

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO
LARANJA 16 COM QUITOSANA E SEUS DERIVADOS.**

ANDRÉA CLAUDIA OLIVEIRA SILVA

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ANDRÉA CLAUDIA OLIVEIRA SILVA

ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO LARANJA 16 COM
QUITOSANA E SEUS DERIVADOS

Maceió – AL

2017

ANDRÉA CLAUDIA OLIVEIRA SILVA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO LARANJA 16 COM
QUITOSANA E SEUS DERIVADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutora na área de Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu
Galdino

Maceió – AL

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586e Silva, Andréa Claudia Oliveira.

Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16 com quitosana e seus derivados / Andréa Claudia Oliveira Silva. – 2017.

163 f. : il.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 156-163.

1. Adsorção. 2. Corante RL16. 3. Quitosana. 4. Nanopartículas. I. Título.

CDU: 544



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA




BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

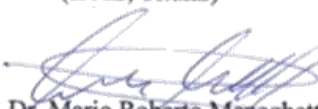
FOLHA DE APROVAÇÃO

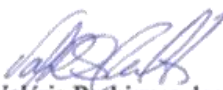
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **ANDREA CLAUDIA OLIVEIRA SILVA** intitulada: **“ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO LARANJA 16 COM QUITOSANA E SEUS DERIVADOS”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 18 de Janeiro de 2017, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB, na Universidade Federal de Alagoas.


COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Fabiane Caxico de Abreu Galdino
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.ª Dr.ª Iara Barros Valentim
(IFAL, Titular)


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.ª Dr.ª Valéria Rodrigues dos Santos Malta
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Lucas Meili
(PPGEQ/UFAL)

**Aos meus pais Marizete Maria de Oliveira e
Milton Luiz Silva Filho pelo apoio incondicional
Dedico.**

AGRADECIMENTOS

À Deus por me proporcionar esta oportunidade, sabedoria e discernimento.

Aos meus pais, Marizete Maria de Oliveira e Milton Luiz Silva Filho, irmã, Adriana Carla Oliveira Silva, namorado, Suervy Canuto de Oliveira Souza, por todo apoio, incentivo e participação aos estudos.

À Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino, pela orientação, tanto ao trabalho, quanto ao decorrer do curso de doutorado. Agradecer não apenas pela orientadora, mas pelo exemplo de pessoa que certamente não é apenas a mim, mas aos que estão ao seu redor, agradecer por ser uma referência de pessoa e excelente profissional.

Aos meus amigos de laboratório do grupo LEMAN e LEQUI pelo apoio, amizade e por tornar procedimentos experimentais cansativos em momentos agradáveis. Especialmente ao meu “irmão”, Angladis Vieira Delfino por participar efetivamente no trabalho, sem medir esforços a cada ajuda que precisei no laboratório e por me representar na UFAL quando não pude estar presente.

Aos colegas do curso, que contribuíram com sua amizade e incentivo para a realização deste trabalho.

Aos amigos do trabalho no Instituto Federal do Rio Grande do Norte, campus Nova Cruz, pelo apoio e incentivo para conclusão deste trabalho.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL): Prof. D^o Mario Roberto Meneghetti e Luis Carlos Ferreira Oliveira.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro;

“O importante e o bonito do mundo é isso: que as pessoas não estão sempre iguais, ainda não foram terminadas, mas que elas vão sempre mudando. Afinam e desafinam” (Guimarães Rosa)

RESUMO

A remoção de corantes em efluentes industriais tem recebido enorme atenção, devido ao aumento da conscientização e ao maior rigor das leis ambientais. A adsorção é uma das técnicas empregada com sucesso para remoção efetiva da cor. Pesquisas vêm sendo direcionadas para o tipo de adsorventes em uso. Neste trabalho, utilizou-se quitosana e seus derivados por modificação física e química. Os adsorventes além da quitosana (Q), obtidos por modificação da mesma foram, Quitosana reticulada com Glutaraldeído (QG), Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Álcool (EQGA), Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Estufa (EQGE), Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQGL), Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em NaOH reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂ – NaOHGL) e Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em gel reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂ – gelGL). Os materiais produzidos foram caracterizados e informações importantes mostram a diferença entre os materiais, apesar de serem essencialmente quitosana. O corante utilizado no presente trabalho foi o corante Reativo Laranja 16 (RL16). As melhores condições para a adsorção deste corante foram obtidas, mediante ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. Para os ensaios cinéticos, o tempo de equilíbrio foi em torno de 200 min para os adsorventes. O percentual de remoção do corante RL16 foi em torno de 83% e 99%, com exceção do EQGA que chegou a atingir um mínimo de 13%. Quanto ao modelo cinético, foram estudados a cinética de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, estando todos os adsorventes enquadrados na cinética de pseudosegunda ordem, além da análise por difusão intrapartícula, confirmando a influência de mais de um fator na adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados experimentais, estando os materiais QG, EQGA e EQGE ajustados para isoterma Langmuir e Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL ajustados para isoterma Freundlich. Em relação as diferentes formas de secagem das esferas de quitosana produzidas, o método por liofilização apresentou a melhor remoção do corante em estudo, inclusive comparando com a quitosana pura e a quitosana reticulada com glutaraldeído. Desta forma, ao comparar os adsorventes liofilizados observa-se uma maior eficiência para EQnAuSiO₂ – gelGL na remoção do corante, com uma capacidade máxima de adsorção de 5000 mgg⁻¹ a 25 °C. De acordo com as informações termodinâmicas, o processo adsorativo é endotérmico para QG, EQGA e EQGE, sendo exotérmico para Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL. As informações de entalpia são corroboradas pelos dados de energia livre indicando processo espontâneo para Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL, e não espontâneo para QG, EQGA e EQGE. Os resultados obtidos mostram que o adsorvente seco por liofilização contendo nanopartículas de ouro com incorporação de sílica à temperatura ambiente são as melhores condições, segundo os dados deste trabalho para a remoção do corante RL16 podendo este ser empregado como alternativa para o tratamento dos efluentes aquosos da indústria têxtil.

Palavras-chave: Adsorção, Corante RL16, Quitosana, Nanopartículas.

ABSTRACT

Removal of dyes in industrial effluents has received attention due to increased awareness and stricter environmental laws. Adsorption is one of the techniques successfully employed for effective removal of color. Research has been directed to the type of adsorbent in use. In this work, we used chitosan and its derivatives by physical and chemical modification. The adsorbents in addition to Chitosan (Q) obtained by modification were chitosan crosslinked with Glutaraldehyde (QG), Chitosan Ball crosslinked with Glutaraldehyde dried Alcohol (EQGA), Chitosan Ball crosslinked with Glutaraldehyde dried Greenhouse (EQGE) Chitosan ball crosslinked with glutaraldehyde dried by lyophilization (EQGL), Chitosan Ball with gold nanoparticles incorporated on silica inserted NaOH crosslinked with Glutaraldehyde dried by lyophilization (EQnAuSiO₂ - NaOHGL) and Chitosan Ball with gold nanoparticles incorporated on silica inserted into crosslinked gel with Glutaraldehyde dried by lyophilization (EQnAuSiO₂ - gelGL). The materials produced were characterized and important information showing the difference between materials, although they are essentially chitosan. The dye used in this work was the dye Reactive Orange 16 (RO16). The best conditions for the adsorption of the dye were obtained by kinetic tests, and thermodynamic equilibrium. For kinetic assays, the equilibration time was about 200 min for the adsorbents. The removal percentage of RL16 dye was around 83% and 99%, with the exception of EQGA which reached a minimum of 13%. As for the kinetic model, we studied the kinetics of pseudo first order and pseudosegunda order, with all adsorbents framed in the kinetics of pseudosegunda order, further on the analysis by intraparticle diffusion, confirming the influence of more than one factor in the adsorption. The Langmuir and Freundlich model were used to fit the experimental data, with the QG materials, EQGA and EQGE adjusted to Langmuir isotherm and Q, EQGL, EQnAuSiO₂ - NaOHGL and EQnAuSiO₂ - gelGL adjusted to Freundlich isotherm. Regarding the various forms of drying the chitosan beads produced, the method by lyophilization presented better removal of the dye under study, including comparing with pure chitosan and chitosan crosslinked with glutaraldehyde. Thus, by comparing the lyophilized adsorbents observed greater efficiency EQnAuSiO₂ - gelGL in the removal of the dye with a maximum adsorption capacity of 5000 mgg⁻¹ at 25 °C. According to the thermodynamic information, the adsorptive process is endothermic for QG, EQGA and EQGE being exothermic to Q, EQGL, EQnAuSiO₂ - NaOHGL and EQnAuSiO₂ - gelGL. The enthalpy are supported by the free energy data indicating spontaneous process for Q, EQGL, EQnAuSiO₂ - NaOHGL and EQnAuSiO₂ - gelGL, and not spontaneous QG, EQGA and EQGE. The results show that the dry sorbent by lyophilization containing gold nanoparticles with incorporation silica at room temperature are the best conditions, according to the data of this work for the removal of dye RO16 can this be used as an alternative for the treatment of wastewater from textile industry.

Keywords: Adsorption, Dye RO16, Chitosan, Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Gráfico do consumo mundial de fibras têxteis (milhões de toneladas). Fonte: Adaptado de IMEI, 2013 apud BEZERRA, 2014.....	29
Figura 2	Gráficos que mostram a importância e participação do Setor Têxtil e da Indústria de Transformação na economia brasileira. Fonte: Adaptado de ABIT, 2015.....	30
Figura 3	Participação das regiões e estados na Receita Operacional Líquida (ROL) da Indústria Têxtil do Brasil – 2011 (% da ROL). Fonte: Adaptado de IBGE, 2011 apud BEZERRA, 2014.....	32
Figura 4	Esquema do Fluxo Produtivo da Cadeia Têxtil e de Confecção. Fonte: ABIT, 2015; BEZERRA, 2014; Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, 2015.....	33
Figura 5	Gráfico mostrando a comparação em medida de absorvência para a quantidade de efluente liberado pela indústria têxtil e o padrão a ser seguido. Fonte: GUARATINI e ZANONI, 2000; ZANONI e CARNEIRO, 2001.....	36
Figura 6	Estrutura química de um azocorante, grupo reativo vinilsulfona. Fonte: KIMURA, 2001.....	37
Figura 7	Representação da estrutura do corante reativo triazina. Fonte: ROSA, 2009.....	38
Figura 8	Estrutura química do corante reativo laranja 16.....	38
Figura 9	Esquema do processo da adsorção, onde A representa o adsorvato e M (SUP) representa o adsorvente. Fonte: CHAVES, 2009b.....	41
Figura 10	Etapas da cinética de adsorção. Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2014.....	44
Figura 11	Formas possíveis de isotermas de adsorção. Fonte: Adaptado de KIMURA, 2001.....	45
Figura 12	Representação das estruturas planar da (a) celulose, (b) quitina e (c) quitosana. Fonte: CATÃO, 2011; MARUM, 2013.....	55
Figura 13	Esquema da desacetilação da quitina. Fonte: MARUM, 2013.....	59
Figura 14	Representação da reticulação das cadeias de quitosana pela reação com o glutaraldeído. Fonte: Autor, 2017.....	72

Figura 15	Esferas após secagem: (a) liofilizadas; (b) secas à 40°C; (c) secas à álcool. Fonte: Autor, 2017.....	73
Figura 16	Espectro de infravermelho para o adsorvente Q. Fonte: Autor, 2017.....	75
Figura 17	Espectro de infravermelho para o adsorvente QG. Fonte: Autor, 2017...	75
Figura 18	Espectro de infravermelho para o adsorvente EQGA. Fonte: Autor, 2017.....	76
Figura 19	Espectro de infravermelho para o adsorvente EQGE. Fonte: Autor, 2017.....	76
Figura 20	Espectro de infravermelho para o adsorvente EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	77
Figura 21	Comparação dos espectros de infravermelho dos adsorventes. Fonte: Autor, 2017.....	77
Figura 22	Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	78
Figura 23	Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para Q e QG. Fonte: Autor, 2017.....	79
Figura 24	Curvas da análise termogravimétrica (a) ATG, DTG e (b) DTA para Q. Fonte: Autor, 2017.....	80
Figura 25	Curvas da análise termogravimétrica (a) ATG, DTG e (b) DTA para QG. Fonte: Autor, 2017.....	81
Figura 26	Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para QG, EQGA, EQGE e EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	82
Figura 27	Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQGA. Fonte: Autor, 2017.....	83
Figura 28	Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQGE. Fonte: Autor, 2017.....	84
Figura 29	Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	85
Figura 30	(a) Espectro na região do visível e (b) curva de calibração para RL16 em comprimento de onda 495nm variando as concentrações de 1mgL ⁻¹ a 70mgL ⁻¹ . Fonte: Autor, 2017.....	86
Figura 31	Imagens da Quitosana pura por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	87

Figura 32	Imagens da Quitosana reticulada com glutaraldeído (QG) por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	88
Figura 33	Imagens da Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca na Estufa (EQGE) por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	89
Figura 34	Imagens da Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Alcool (EQGA) por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	90
Figura 35	Imagens da Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQGL) por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	91
Figura 36	Capacidade de adsorção (q_e) da matriz adsorvente frente ao corante RL16 em função do pH. Fonte: Autor, 2017.....	92
Figura 37	Efeito do pH na superfície de carga da matriz dos adsorventes de quitosana. Fonte: Autor, 2017.....	93
Figura 38	Gráfico da quantidade adsorvida para o RL16 em concentrações de 1mgL^{-1} a 70mgL^{-1} , em amarelo antes da adsorção e em laranja após adsorção por 4 horas. Fonte: Autor, 2017.....	95
Figura 39	Gráfico da quantidade adsorvida para o RL16 em concentração 5mgL^{-1} em diferentes quantidades em massa de adsorvente após adsorção por 3 horas. Fonte: Autor, 2017.....	96
Figura 40	Cinéticas de adsorção e % adsorção para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL conduzidas em diferentes temperaturas (a) 25°C , (b) 30°C , (c) 35°C e (d) 40°C . Fonte: Autor, 2017.....	97
Figura 41	Gráficos de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas (a) 25°C , (b) 30°C , (c) 35°C e (d) 40°C . Fonte: Autor, 2017.....	100
Figura 42	Gráficos de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas (a) 25°C , (b) 30°C , (c) 35°C e (d) 40°C . Fonte: Autor, 2017.....	102

Figura 43	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente quitosana pura. Fonte: Autor, 2017.....	104
Figura 44	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente QG. Fonte: Autor, 2017.....	105
Figura 45	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente EQGA. Fonte: Autor, 2017.....	106
Figura 46	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente EQGE. Fonte: Autor, 2017.....	106
Figura 47	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	107
Figura 48	Isotermas de equilíbrio de adsorção para o corante RL16 nas temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C nos adsorventes (a) Q, (b) QG, (c) EQGA, (d) EQGE e (e) EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	110
Figura 49	Isotermas de Langmuir para o corante RL16 nas temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C nos adsorventes (a) Q, (b) QG, (c) EQGA, (d) EQGE e (e) EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	112
Figura 50	Isotermas de Freundlich para o corante RL16 nas temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C nos adsorventes (a) Q, (b) QG, (c) EQGA, (d) EQGE e (e) EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	113
Figura 51	Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Langmuir para adsorventes de comportamento (a) exotérmicos Q, EQGL e (b) endotérmicos QG, EQGA, EQGE. Fonte: Autor, 2017.....	120
Figura 52	Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Freundlich para adsorventes de comportamento (a) exotérmicos Q, EQGL e (b) endotérmicos QG, EQGA, EQGE. Fonte: Autor, 2017.....	121
Figura 53	Análise morfológica da superfície do adsorvente EQGE antes do processo de adsorção do corante reativo laranja 16. Fonte: Autor, 2017.	123

Figura 54	Análise morfológica da superfície do adsorvente EQGE após o processo de adsorção do corante reativo laranja 16 a 5mgL^{-1} . Fonte: Autor, 2017.....	124
Figura 55	Análise morfológica da superfície do adsorvente EQGE após o processo de adsorção do corante reativo laranja 16 a 30mgL^{-1} . Fonte: Autor, 2017.....	125
Figura 56	Esquema da interação entre a quitosana reticulada com glutaraldeído e o corante reativo laranja 16. Fonte: Autor, 2017.....	126
Figura 57	Representação da modificação na cadeia de quitosana pela reação com as nanopartículas de ouro incorporadas em sílica. Fonte: Autor, 2017...	127
Figura 58	Representação da reticulação da cadeia de quitosana modificada pela reação com o glutaraldeído. Fonte: Autor, 2017.....	128
Figura 59	Espectro de infravermelho para os adsorventes Q. Fonte: Autor, 2017...	130
Figura 60	Espectro de infravermelho para o adsorvente EQnAuSiO ₂ -NaOHGL. Fonte: Autor, 2017.....	130
Figura 61	Espectro de infravermelho para o adsorvente EQnAuSiO ₂ -gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	131
Figura 62	Comparação dos espectros de infravermelho dos adsorventes. Fonte: Autor, 2017.....	131
Figura 63	Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para Q, EQnAuSiO ₂ -NaOHGL e EQnAuSiO ₂ -gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	132
Figura 64	Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQnAuSiO ₂ -NaOHGL. Fonte: Autor, 2017.....	133
Figura 65	Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQnAuSiO ₂ -gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	134
Figura 66	Imagens da Esfera de Quitosana contendo nano partículas de ouro com sílica incorporada em NaOH reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO ₂ – NaOHGL) por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	136
Figura 67	Imagens da Esfera de Quitosana contendo nano partículas de ouro com sílica incorporada em gel reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO ₂ - gelGL) por Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autor, 2017.....	137

Figura 68	Cinéticas de adsorção e % adsorção para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL conduzidas em diferentes temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40° C. Fonte: Autor, 2017.....	138
Figura 69	Gráficos de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	140
Figura 70	Gráficos de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	142
Figura 71	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente EQnAuSiO ₂ – NaOHGL. Fonte: Autor, 2017.....	143
Figura 72	Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25°C, (b) 30°C, (c) 35°C e (d) 40°C no adsorvente EQnAuSiO ₂ – gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	144
Figura 73	Isotermas de equilíbrio de adsorção para o corante RL16 nas temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C nos adsorventes (a) EQnAuSiO ₂ - NaOHGL, (b) EQnAuSiO ₂ – gelGL. Fonte: Autor, 2017.	145
Figura 74	Isotermas de Langmuir para o corante RL16 nas temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C nos adsorventes (a) EQnAuSiO ₂ - NaOHGL, (b) EQnAuSiO ₂ - gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	146
Figura 75	Isotermas de Freundlich para o corante RL16 nas temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C nos adsorventes (a) EQnAuSiO ₂ - NaOHGL, (b) EQnAuSiO ₂ - gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	146
Figura 76	Gráficos para termodinâmica a partir da Isoterma de Langmuir para adsorventes de comportamento (a) exotérmicos Q e (b) endotérmicos EQGLnAuSiO ₂ – NaOH, EQGLnAuSiO ₂ - gel. Fonte: Autor, 2017.....	150

Figura 77	Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Freundlich para adsorventes de comportamento exotérmicos Q, EQGLnAuSiO ₂ – NaOH, EQGLnAuSiO ₂ – gel. Fonte: Autor, 2017.....	150
Figura 78	Esquema da interação entre a quitosana com nanopartícula e reticulada com glutaraldeído e o corante reativo laranja 16. Fonte: Autor, 2017.....	152

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Características gerais do corante Reativo Laranja 16. Fonte: CARVALHO, 2010; NEŠIC, VELICKOVIC, ANTONOVIC, 2013..	39
Quadro 2	Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L . Fonte: DOTTO et al., 2011.....	48
Quadro 3	Tempo de coleta da solução remanescente na cinética de adsorção. Fonte: Autor, 2016.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Produção mundial de manufaturados têxteis – 2011. Fonte: Adaptado de IEMI, 2013 apud BEZERRA, 2014.....	31
Tabela 2	Capacidade e isoterma de adsorção para adsorventes em diferentes corantes.....	56
Tabela 3	Equipamentos e vidrarias utilizados no trabalho. Fonte: Autor, 2017..	64
Tabela 4	Reagentes utilizados no trabalho. Fonte: Autor, 2017.....	65
Tabela 5	Dados da quantidade de adsorção e % adsorção no tempo de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE, EQGL, EQGLnAuSiO ₂ – NaOH e EQGLnAuSiO ₂ - gel conduzidas em diferentes temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	98
Tabela 6	Dados de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	101
Tabela 7	Dados de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	103
Tabela 8	Dados de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	108
Tabela 9	Dados cinéticos do corante RL16 por diferentes adsorventes. Fonte: Autor, 2017.....	109
Tabela 10	Parâmetros de adsorção de Langmuir e Freundlich para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	115
Tabela 11	Dados de ajuste de isotermas para o corante RL16 por diferentes adsorventes. Fonte: Autor, 2017.....	117
Tabela 12	Valores do parâmetro de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	117

Tabela 13	Valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	117
Tabela 14	Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL. Fonte: Autor, 2017.....	121
Tabela 15	Dados da quantidade de adsorção e % adsorção no tempo de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL conduzidas em diferentes temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	140
Tabela 16	Dados de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	141
Tabela 17	Dados de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	143
Tabela 18	Dados de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C. Fonte: Autor, 2017.....	144
Tabela 19	Parâmetros de adsorção de Langmuir e Freundlich para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C.....	147
Tabela 20	Valores do parâmetro de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C.....	148
Tabela 21	Valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL a temperaturas 25°C, 30°C, 35°C e 40°C.....	149
Tabela 22	Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes Q, EQnAuSiO ₂ – NaOHGL e EQnAuSiO ₂ - gelGL. Fonte: Autor, 2017.....	151

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
Abiquim	Associação Brasileira da Indústria Química
ADMI	American Dye Manufacturers Institute
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATG	Análise Térmica Gravimétrica
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C	Constant partition
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DFZ	DurchsichtFarbZahl
EPA	Environmental Protection Agency
EQGA	Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Álcool
EQGE	Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Estufa
EQGL	Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização
EQnAuSiO ₂ – gelGL	Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em gel reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização
EQnAuSiO ₂ NaOHGL	- Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em NaOH reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização
ETAD	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry
GD	Grau de Desacetilação
H	High affinity
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IMEI	Instituto de Mercado
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L	Langmuir
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mr	Massa relativa

NPAu	Nanopartículas de ouro
PCZ	Ponto de Carga Zero
Q	Quitosana
QG	Quitosana reticulada com Glutaraldeído
RL 16	Reativo Laranja 16
S	Sigmuidal
SUP	Superfície
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
Å	Angstrom
C	Constante relacionada com a resistência à difusão
C_0	Concentração inicial do adsorvato
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
cm	centímetro
g	grama
h	hora
H_2O_2/UV	Peróxido de hidrogênio sob radiação ultravioleta
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem
K_{ads}	Constante de adsorção
K_d	Coefficiente de difusão intrapartícula
K_e	Constante de equilíbrio
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
kg	Kilograma
$kJ mol^{-1}$	Kilojoule por mol
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
$L mg^{-1}$	Litro por miligrama
min	Minuto
m	Massa
m	Metro
mA	Miliampere
mg	Miligrama
$mg g^{-1}$	Miligrama por grama
$mg L^{-1}$	Miligrama por litro
$mg seg^{-1}$	Miligrama por segundo
mL	Mililitro
mL/min	Mililitro por minuto
mol/L	Mol por litro

m/v	Massa por volume
n	Grau de heterogeneidade da superfície
nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Potencial da constante de acidez
q	Capacidade de adsorção
q _e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q _{max}	Quantidade máxima de adsorvato
g. mol ⁻¹	Gramas por mol
λ máx.	Comprimento de onda máximo
R ²	Coefficiente de determinação
R _L	Parâmetro de equilíbrio
rpm	Rotação por minuto
t	Tempo
<i>t</i>	Tonelada
T	Temperatura
Torr	Torricelli
μL	Microlitro
μm	Micrometro
μV	Microvolt
UV/Vis	Ultravioleta no visível
v	Número de onda
V	Volume
ΔG _{ads}	Varição da energia de Gibbs
ΔH _{ads}	Varição da entalpia
ΔpH	Varição de Potencial hidrogeniônico
ΔS _{ads}	Varição da entropia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	26
2	OBJETIVOS.....	28
2.1	Objetivo geral.....	28
2.2	Objetivos específicos.....	28
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	29
3.1	A indústria têxtil.....	29
3.1.1	Efluentes na indústria têxtil.....	32
3.1.2	Legislação e padrões para lançamento de efluentes contendo corantes e aspecto cor.....	34
3.2	Corantes.....	36
3.2.1	Classificação dos corantes.....	37
3.2.2	Corante Reativo Laranja 16 (RL-16).....	38
3.2.3	Toxicologia dos corantes.....	38
3.3	Processo de adsorção.....	40
3.3.1	Adsorção química.....	41
3.3.2	Adsorção física.....	42
3.3.3	Adsorção em batelada.....	42
3.3.4	Adsorção em leito fixo (coluna).....	42
3.4	Modelagem dos processos de adsorção.....	43
3.4.1	Isotermas de adsorção.....	44
3.4.1.1	Modelo da Isoterma de Langmuir.....	46
3.4.1.2	Modelo de Isoterma de Freundlich.....	48
3.4.2	Cinéticas de Adsorção.....	49
3.4.2.1	Cinética de Pseudoprimeira Ordem.....	49
3.4.2.2	Cinética de Pseudosegunda Ordem.....	50
3.4.2.3	Difusão Intrapartícula.....	51
3.4.3	Termodinâmica da adsorção.....	52
3.5	Materiais adsorventes.....	54
3.5.1	Biopolímero quitosana.....	58
3.5.2	Caracterização de materiais adsorventes.....	61

4	PARTE EXPERIMENTAL.....	64
4.1	Materiais e reagentes.....	64
4.2	Preparação dos adsorventes.....	65
4.2.1	Preparação das Esferas de Quitosana (EQ).....	65
4.2.2	Reticulação das Esferas de Quitosana com Glutaraldeído (EQG).....	66
4.2.3	Secagem das Esferas de Quitosana.....	66
4.3	Caracterização dos adsorventes.....	66
4.4	Curva de calibração do corante Reativo Laranja 16 (RL16).....	67
4.5	Efeito do pH e Ponto Zero de Carga (PZC).....	67
4.6	Estudo de adsorção.....	68
4.7	Experimentos de cinética de adsorção.....	68
4.7.1	Estudo de adsorção em efeito do pH.....	68
4.7.2	Determinação da concentração do adsorvato corante RL16 para o estudo cinético de adsorção.....	68
4.7.3	Escolha da massa ideal do adsorvente.....	69
4.7.4	Obtenção das cinéticas de adsorção para o adsorvente.....	69
4.8	Construção de isotermas de adsorção.....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
	PARTE 1 – Estudo de adsorção do corante RL16 com quitosana pura e quitosana modificada com glutaraldeído, aplicados diferentes métodos de secagem.....	71
5.1	Quitosana e esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído.....	71
5.2	Caracterização das amostras de quitosana e esferas de quitosana.....	73
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	73
5.2.2	Análise Térmica Gravimétrica (ATG).....	78
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
5.3	Curva de calibração do corante Reativo Laranja 16 (RL16).....	86
5.4	Efeito do pH e o Ponto Zero de Carga – PZC.....	92
5.5	Experimentos de cinética de adsorção.....	94

5.5.1	Concentração otimizada do corante RL16 para o estudo cinético de adsorção..	94
5.5.2	Escolha da massa do adsorvente para a cinética do sistema adsorvente do corante RL16.....	95
5.5.3	Estudo de cinética do corante RL16.....	96
5.5.4	Cinética de adsorção do corante RL16.....	99
5.5.4.1	Cinética de pseudoprima ordem.....	99
5.5.4.2	Cinética de pseudosegunda ordem.....	101
5.5.4.3	Difusão intrapartícula.....	102
5.5.5	Isotermas de adsorção.....	108
5.5.6	Aspectos termodinâmicos na adsorção do corante RL16.....	117
5.5.7	Interação entre o corante e os adsorventes de quitosana pura, EQGA, EQGE e EQGL.....	122
	PARTE 2 – Estudo de adsorção do corante RL16 com quitosana pura e quitosana modificada com nanomaterial e secagem por liofilização.....	127
5.6	Quitosana e esferas de quitosana modificadas com nanopartículas e reticuladas com glutaraldeído.....	127
5.7	Caracterização das amostras de quitosana e esferas de quitosana.....	129
5.7.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	129
5.7.2	Análise Térmica Gravimétrica (ATG).....	132
5.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	135
5.8	Experimentos de cinética de adsorção.....	138
5.8.1	Estudo de cinética do corante RL16.....	138
5.8.2	Cinética de adsorção do corante RL16.....	140
5.8.2.1	Cinética de pseudoprima ordem.....	140
5.8.2.2	Cinética de pseudosegunda ordem.....	141
5.8.2.3	Difusão intrapartícula.....	142
5.8.3	Isotermas de adsorção.....	145
5.8.4	Aspectos termodinâmicos na adsorção do corante RL16.....	149
5.8.5	Interação entre o corante e os adsorventes EQnAuSiO ₂ - NaOHGL e EQnAuSiO ₂ – gelGL.....	151

6	CONCLUSÕES.....	154
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	155
	REFERÊNCIAS.....	156

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos, devido a presença de metais tóxicos e compostos orgânicos, traz à tona uma série de problemas ambientais e de caráter público, governamental e social, e atualmente fonte de preocupação, até de forma prioritária de muitos setores industriais.

Vários processos industriais utilizam-se de corantes na confecção dos seus produtos finais, tais processos são encontrados nas indústrias têxteis, de alimentos, plásticos, couro, papel e cosméticos. Na produção mundial de corantes cerca de 10 a 15% são lançados no meio ambiente durante o processo de manufatura dos produtos por não aderir às fibras do tecido (CORRÊA, 2009; MATTAR, 2015).

A indústria têxtil é responsável pela maior parte dos despejos e constitui um problema ambiental, uma vez que apresenta elevada quantidade de carga orgânica e de cor, alterando a qualidade estética dos corpos receptores, sendo muitas vezes o alerta para os órgãos fiscalizadores. Além da poluição visual, as descargas das águas servidas contendo corantes promovem a inibição à vida aquática e à atividade fotossintética, pois ao absorver luz não permitem a penetração da luz solar, e interfere nos processos biológicos próprios do corpo hídrico, e como agravante tem sua grande toxicidade e possível acumulação no meio ambiente (CARVALHO, 2010; KAMMRADT, 2004; OLIVEIRA, 2003, VASQUES et al, 2011).

Os corantes são conhecidos no ramo têxtil devido as suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e estamparia de algodão. Os corantes reativos são os mais comuns porque apresentam vantagens como cores brilhantes, estabilidade na cor e facilidade de aplicação. Eles têm sido um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão, devido à sua reatividade com as fibras e sua estabilidade de cor. Estes corantes são considerados alérgenos e, sob certas condições, alguns são considerados mutagênicos e carcinógenos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A grande diversidade e complexidade desses efluentes aliados às imposições das legislações, as quais exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento para destruir ou imobilizar compostos orgânicos tóxicos, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na eliminação, destoxificação e reaproveitamento de águas industriais.

A adsorção que envolve transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido apresenta-se como um método alternativo no tratamento de efluentes contendo

corantes. Este processo tem demonstrado ser eficaz e econômico no tratamento desses efluentes, mas sua aplicação vem sendo limitada devido ao alto custo dos adsorventes, por isso tem sido necessário a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente.

Carvão ativado é o adsorvente mais utilizado na remoção de cor e no tratamento de efluentes têxteis, pois têm uma boa capacidade de adsorção, a qual é determinada principalmente pela estrutura de seus poros, mas devido ao seu alto custo, seu uso tem sido limitado para aplicação em grande escala.

Geralmente subprodutos de indústrias e agricultura, os quais são produzidos em larga escala e não possuem destinação final adequada, têm sido utilizados como adsorventes, como o bagaço da cana de açúcar, mesocarpo de coco e serragens de madeira, são disponibilizados em grande quantidade e podem ser considerados adsorventes em potencial devido ao seu baixo custo por não receber nenhum tratamento prévio e por suas características físico-químicas (MATOS, 2013).

Neste trabalho utilizamos a quitosana como um material alternativo de baixo custo para o estudo de adsorção. Este biopolímero pode facilmente se dissolver em soluções ácidas, devido à protonação de seus grupos amino, e como alguns rejeitos lançados pela indústria têxtil são ácidos, é importante a modificação da quitosana, que neste trabalho foi realizada por reticulação com glutaraldeído, o que promove à quitosana estabilidade em meio ácido, melhora a sua resistência à degradação química e biológica e aumenta o seu potencial de utilização em processos estáticos e dinâmicos. Portanto, o presente estudo consiste em avaliar a capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana pura e pelas suas esferas modificadas, sendo as esferas submetidas a três processos de secagem.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo principal realizar uma avaliação das melhores condições de remoção do corante Reativo Laranja 16 (RL 16) utilizando a quitosana pura e quitosana modificada, como adsorvente de baixo custo.

2.2 Objetivos específicos

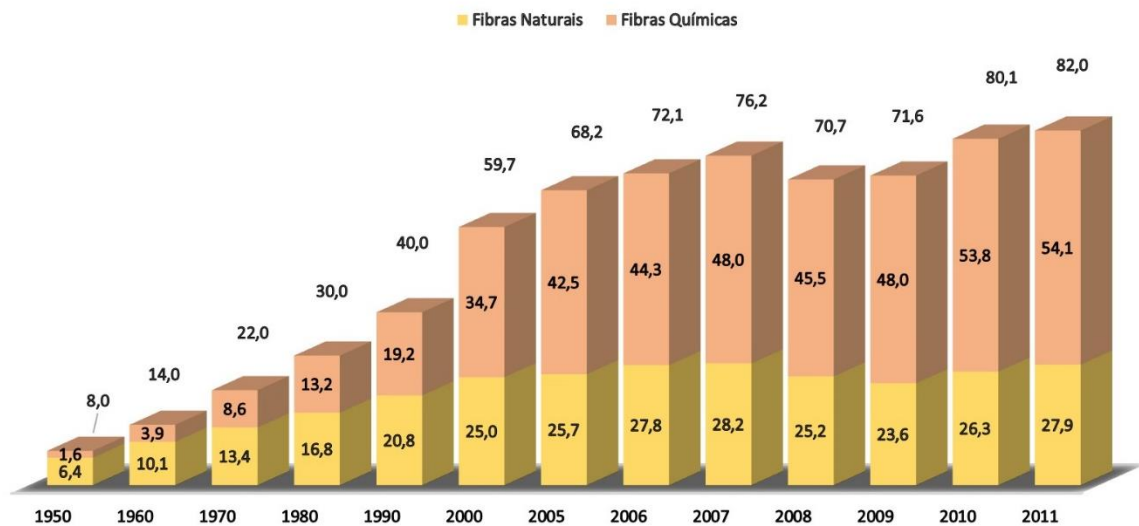
- Preparar quitosana reticulada com glutaraldeído, as esferas de quitosana reticulada com glutaraldeído e as esferas de quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica, reticulada com glutaraldeído.
- Realizar a secagem das esferas, utilizando os métodos de liofilização, em estufa e à álcool.
- Caracterizar os biopolímeros Q, QG, EQGA, EQGE, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), Análise Térmica Gravimétrica (ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Realizar os testes de adsorção em batelada para o corante Reativo Laranja 16, com a quitosana pura e modificada como adsorvente, tais como: determinar o tempo de equilíbrio de adsorção para o sistema, estudar cinéticas de adsorção utilizando as cinéticas de pseudoprimeira ordem, cinéticas de pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula a várias temperaturas, construir isotermas de adsorção e verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich, e determinar parâmetros termodinâmicos relativos à adsorção do corante sobre as superfícies dos materiais utilizados neste trabalho.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A indústria têxtil

A indústria têxtil representa um importante setor da economia brasileira e mundial, tendo experimentado considerável crescimento nos últimos anos. Segundo informações da ABIT (2013), o mercado têxtil e de confecção mundial teve em 2011, o consumo per capita mundial de fibras de 11,8 kg/habitante. A **Figura 1** mostra o aumento no consumo mundial de fibras têxteis no período de 1950 até 2011.

Figura 1 – Gráfico do consumo mundial de fibras têxteis (milhões de toneladas).

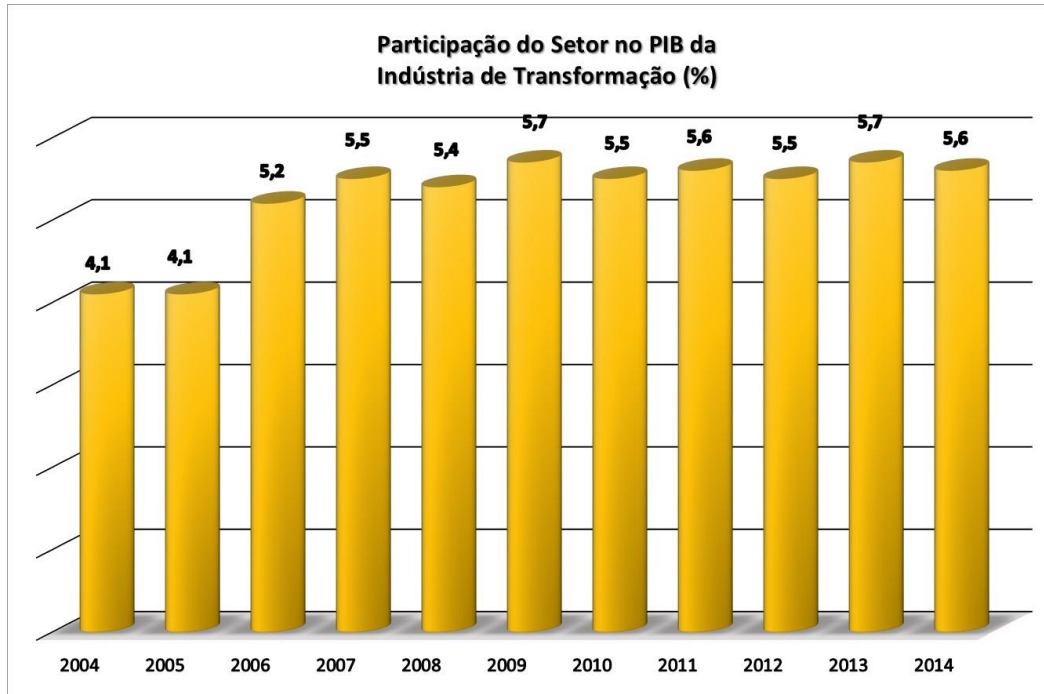


Fonte: Adaptado de IMEI, 2013 apud BEZERRA, 2014.

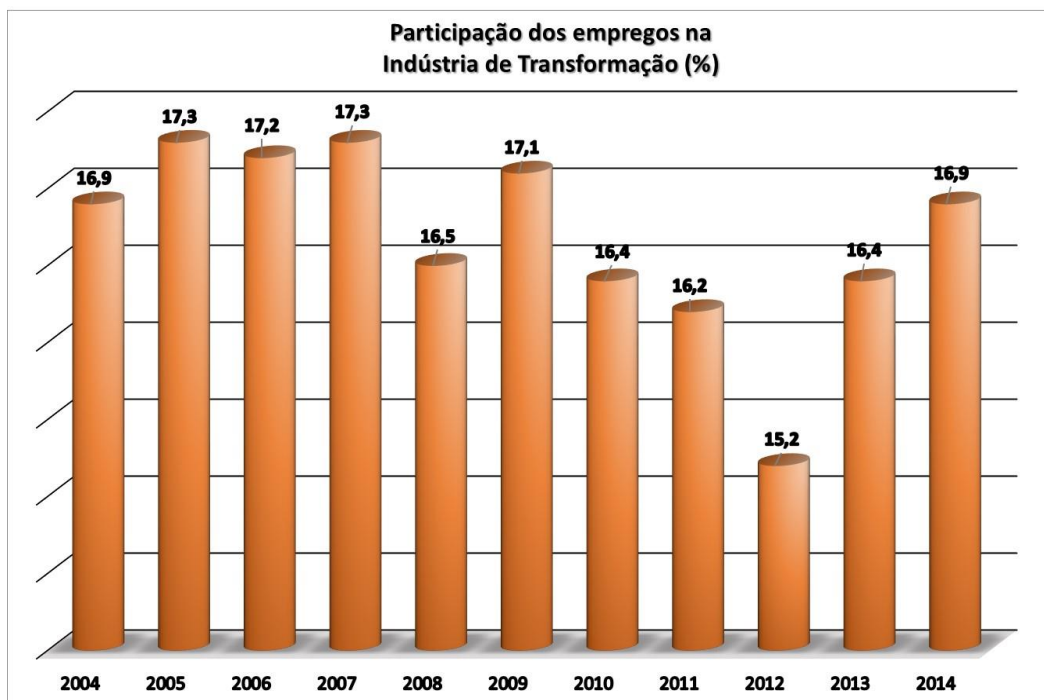
A inserção de milhões de novos consumidores da indústria têxtil, provocada pela melhoria e estabilidade da economia, levou à expansão das importações dos seus produtos manufaturados, e como consequência o estímulo do produtor nacional à modernização do parque produtivo, visando ganhos de competitividade na qualidade e preço, além das ações governamentais de apoio ao produtor brasileiro, dada a importância do nível de empregos no setor (ver **Figura 2**) (ABIT, 2013; MEHLER, 2013).

Segundo a ABIT (2013), o setor têxtil é o 2º maior empregador da indústria de transformação no Brasil, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. O nosso país ocupa a quinta posição entre os maiores produtores de manufaturas têxteis, como pode ser visto na **Tabela 1**.

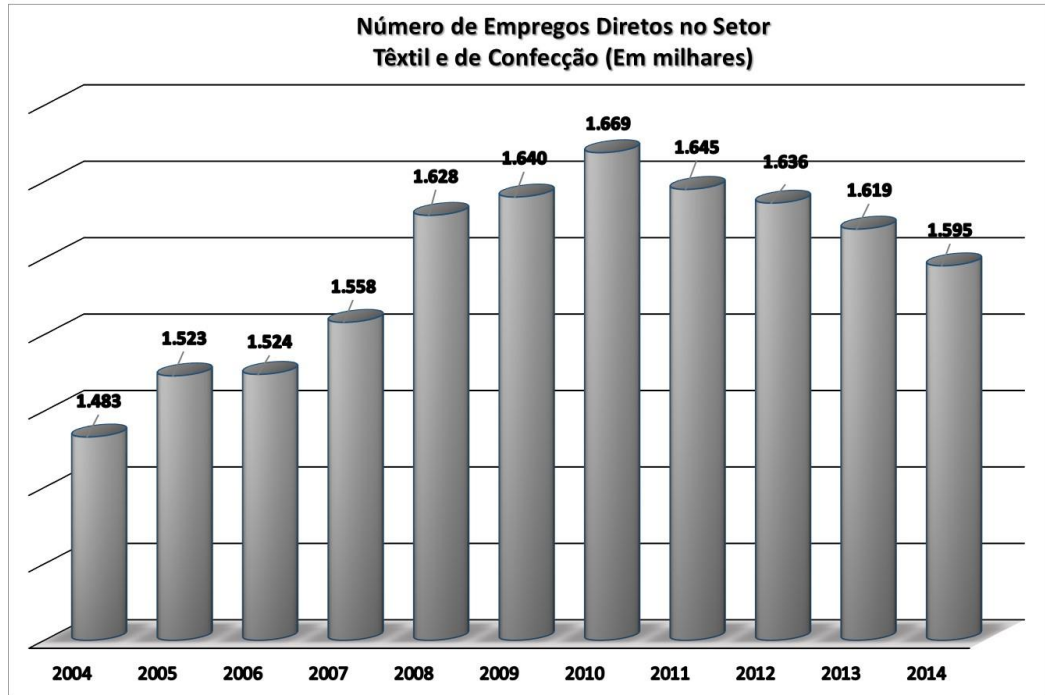
Figura 2 – Gráficos que mostram a importância e participação do Setor Têxtil e da Indústria de Transformação na economia brasileira, (a) participação do setor no PIB da indústria de transformação (%), (b) participação dos empregos na indústria de transformação (%), (c) número de empregos diretos no setor têxtil e de confecção (em milhares).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Adaptado de ABIT, 2015.

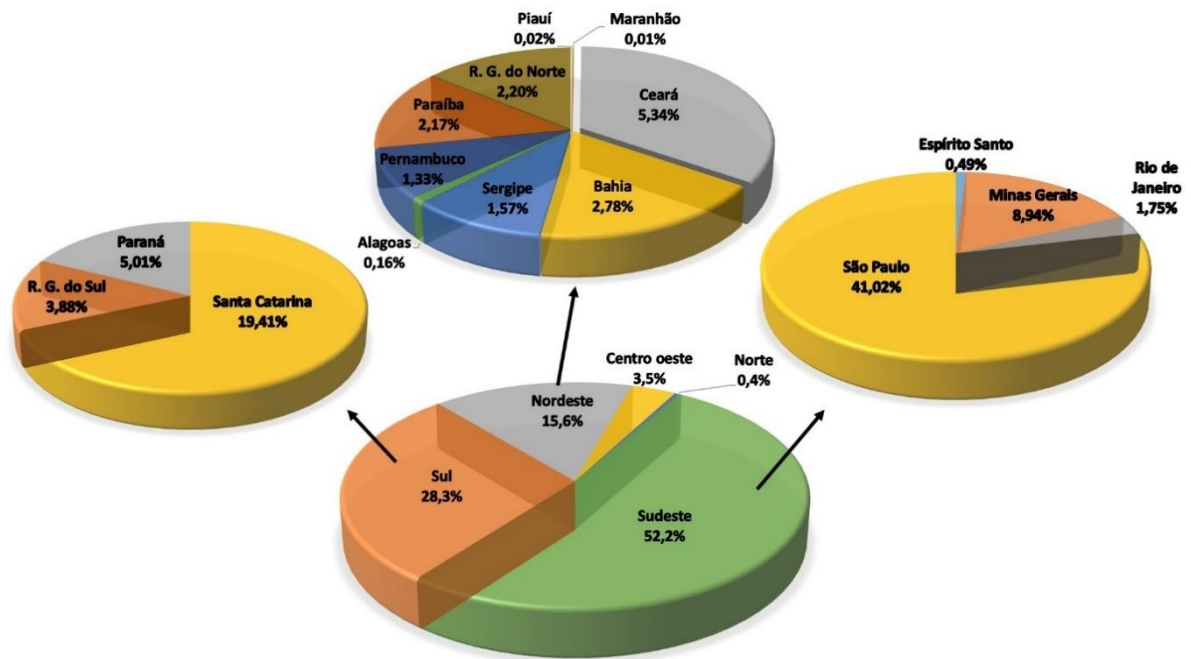
Tabela 1 – Produção mundial de manufaturados têxteis – 2011.

PRODUTOS TÊXTEIS		
País	Produção (1.000t)	% mundial
1.China/Hong Kong	41.461	50,2
2.Índia	5.669	6,9
3.Estados Unidos	4.403	5,3
4.Paquistão	2.996	3,6
5.Brasil	2.011	2,4
6.Indonésia	1.952	2,4
7.Taiwan	1.874	2,3
8.Turquia	1.545	1,9
9.Coreia do Sul	1.483	1,8
10. Tailândia	933	1,1
11.México	759	0,9
12.Bangladesh	663	0,8
13.Itália	636	0,8
14.Rússia	562	0,7
15.Alemanha	448	0,5
Sub-total	67.394	81,6
Outros	15.152	18,4
Total	82.546	100,0

Fonte: Adaptado de IEMI, 2013 apud BEZERRA, 2014.

A Indústria Têxtil brasileira, cuja Receita Operacional Líquida (ROL) de vendas correspondeu a R\$ 40,6 bilhões em 2011, está distribuída em nosso país, de acordo com a **Figura 3** e representada por regiões e estados.

Figura 3 – Participação das regiões e estados na Receita Operacional Líquida (ROL) da Indústria Têxtil do Brasil – 2011 (% da ROL).



Fonte: Adaptado de IBGE, 2011 apud BEZERRA, 2014.

3.1.1 Efluentes na indústria têxtil

Durante todas as etapas de produção do setor têxtil são gerados efluentes líquidos industriais, resíduos sólidos e as emissões atmosféricas, que, sem o devido controle, possuem potencial de geração de impactos ambientais.

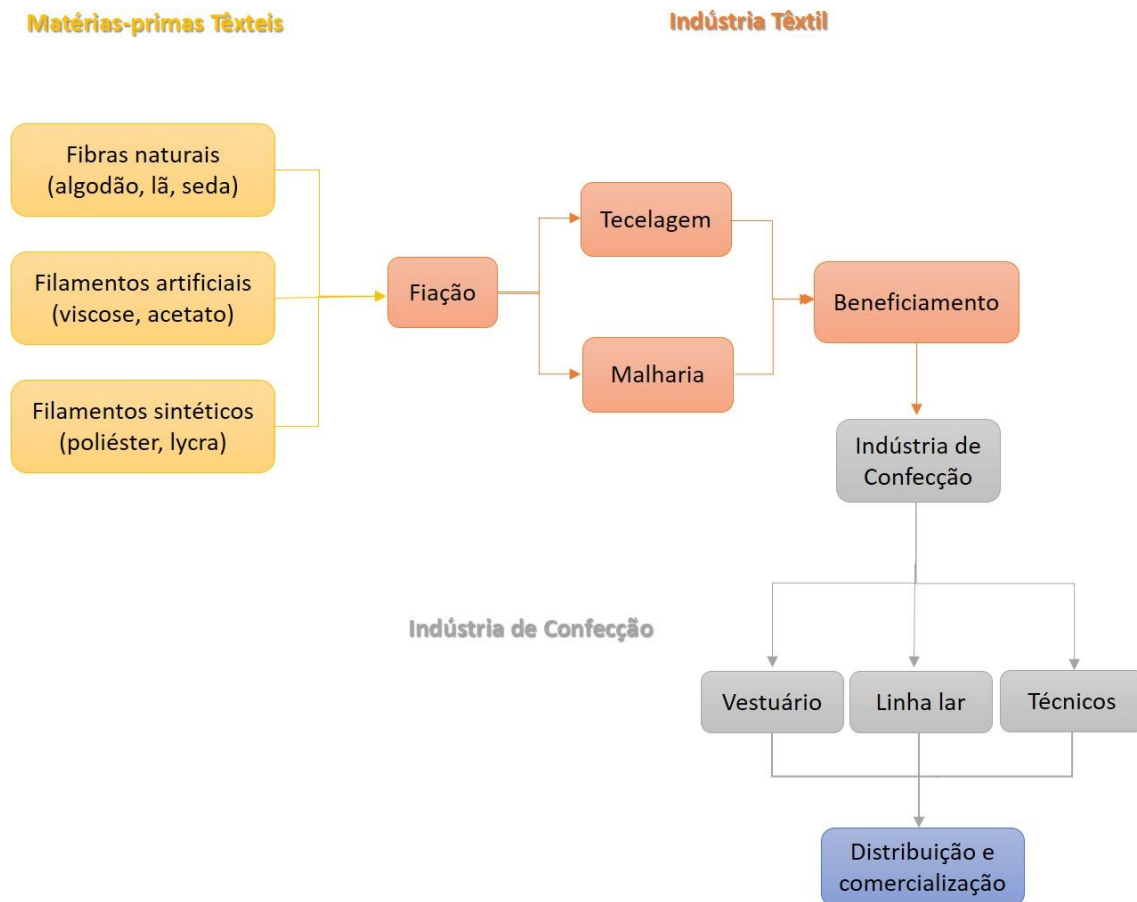
A estrutura da cadeia produtiva e de distribuição têxtil e de confecção engloba desde a produção das fibras têxteis até o produto acabado e confeccionado, incluindo a distribuição e a comercialização. A indústria têxtil propriamente dita constitui uma etapa dessa cadeia, compreendendo a fiação, a tecelagem, a malharia e o beneficiamento, que pode ser simplificado a partir das etapas apresentadas na **Figura 4**, cada etapa necessita do produto gerado na etapa anterior para ocorrer (BEZERRA, 2014; Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, 2015).

Dentre as etapas do processo produtivo deste setor, o beneficiamento têxtil é responsável pelos efluentes líquidos em maior proporção de substâncias contaminantes, pois envolve processos de alvejamento, tingimento, acabamento e estamparia do algodão já fiado e tecido, empregando o maior número de substâncias químicas (Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, 2015; RUTZ, 2008).

Como os efluentes líquidos configuram o principal aspecto ambiental da indústria têxtil, além de ser uma das maiores geradoras destes efluentes, o atual trabalho irá tratar, dentre os

aspectos ambientais inerentes ao processo industrial, os efluentes líquidos. Neste setor industrial, o consumo estimado é de 150 litros de água para produção de 1 kg de tecido, sendo 88% desse volume descartado como efluente líquido e os 12% restantes perdidos por evaporação (Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, 2015).

Figura 4 – Esquema do Fluxo Produtivo da Cadeia Têxtil e de Confeção.



Fonte: ABIT, 2015; BEZERRA, 2014; Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil, 2015.

Atualmente, as questões ecológicas têm mobilizado toda a população. A sociedade de uma maneira geral, têm exigido dos governantes e legisladores maior empenho na manutenção da qualidade de vida. Um dos resultados destes movimentos pode ser observado na atuação de órgãos controladores, tais como EPA, IBAMA, Secretarias de Meio Ambiente e na aplicação de leis ambientais, como o CONAMA, que limitam as descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, rios e lagos.

As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas em sua cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa. Esses efluentes, em sua maioria, apresentam elevadas demandas química e bioquímica de oxigênio, grande

quantidade de sólidos suspensos e coloração bastante acentuada, constituindo um dos efluentes mais complexos e problemáticos a serem tratados. No meio ambiente resulta na diminuição da transparência de água, dificuldade na radiação solar, redução da atividade fotossintética entre outros prejuízos aos organismos aquáticos daquele sistema atingido. (OLIVERIA et al, 2014; MATTAR, COSTA e BELSIÁRIO, 2015).

A cor da água é resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos. A classificação enquanto cor, é: **cor aparente**, que é determinada na amostra, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez; **cor verdadeira**, que é medida, após realizar a remoção do material suspenso (KAMMRADT, 2004).

3.1.2 Legislação e padrões para lançamento de efluentes contendo corantes e aspecto cor

Com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente, foi criado em 1974, um órgão internacional, Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry (ETAD), que fiscaliza a fabricação e o uso de corantes sintéticos, com o propósito de divulgar artigos apontando os potenciais riscos causados por corantes ou pelas substâncias envolvidas na sua produção e degradação. Porém, esse controle ainda é falho (GUARATINI e ZANONI, 2000; ZANONI e CARNEIRO, 2001; ZOLLINGER, 2003).

Os governos costumam estipular padrões para poluentes. A Resolução CONAMA n° 357/2005, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, determina apenas, que os corantes não devem estar perceptíveis pela visão, olfato ou paladar. E em se tratando do parâmetro cor, a Resolução CONAMA n° 430/2011, não fixa valores máximos para cor verdadeira. Mas de acordo com art. 5º, § 2º, se o parâmetro não estiver incluso nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado. Deste modo, os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento.

A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando a fiscalização é realizada.

No Brasil, e em muitos países ou órgãos ambientais locais, utilizam-se apenas padrões descritivos de qualidade de efluente, tais como “não objetável”. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA – não adota valores numéricos de descarte para o

parâmetro cor. Por outro lado, o Estado de Rhode Island estabeleceu um padrão de lançamento de 200 unidades ADMI, e o Estado de Wisconsin tem um padrão de lançamento flexível, na faixa de 225 a 600 unidades ADMI (KAMMRADT, 2004).

Outros países também fazem uso da escala ADMI – American Dye Manufacturers Institute, que utiliza o método espectral para calcular um único valor de cor. O método apresenta duas variações. Na primeira, são utilizadas medições em 3 comprimentos de onda e na segunda, os valores de absorvância são determinados em 31 comprimentos de onda, a partir dos quais se calcula um índice único (KAMMRADT, 2004).

Na Alemanha, o valor limite para lançamento direto ou indireto de efluentes em um corpo hídrico no parâmetro cor, é fixado em termos do coeficiente DFZ (*DurchsichtFarbZahl*), o qual é calculado a partir da absorvância da amostra em três comprimentos de onda: 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). Sendo os padrões de lançamento de DFZ: 7 m^{-1} a 436 nm; 5 m^{-1} a 525 nm; e 3 m^{-1} a 620 nm (KAMMRADT, 2004).

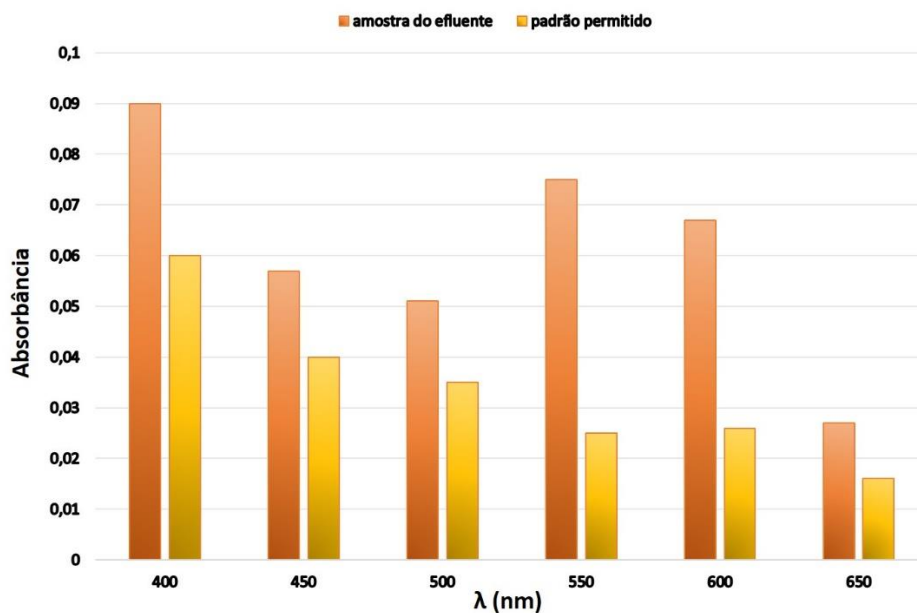
Métodos visuais e espectrofotométricos são os empregados para mensurar a cor de águas e efluentes. A **Figura 5** mostra a comparação entre o padrão a ser seguido, definido na literatura, e uma amostra coletada de um efluente típico de uma indústria têxtil aprovado para descarte. A eficácia da remoção da cor é julgada pela comparação entre a medida de absorvância da amostra do efluente em determinados comprimentos de onda, em relação a um padrão de qualidade que define o grau máximo de coloração permitido em um efluente. O gráfico mostra que mesmo após tratamento, o nível do contaminante no efluente é ainda superior ao permitido. Embora os corantes sejam visíveis em concentrações tão baixas quanto 1 ppm, mudando acentuadamente a coloração dos rios, e com detecção fácil a olho nu, é importante salientar que a técnica espectrofotométrica tem escala de sensibilidade analítica limitada, e pode não ser a forma mais indicada para identificar traços de corantes remanescentes em águas de rejeito (GUARATINI e ZANONI, 2000; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Além de padrões estabelecidos, algumas leis são importantes para garantir a qualidade e reuso da água, como a Lei Ambiental 9605/1998, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas aos responsáveis por atividades prejudiciais ao meio ambiente. E a Lei 9433/97 – Política Nacional de Recursos Hídricos, que com a escassez de recursos hídricos estabelece a cobrança pelo uso da água, o que tem estimulado a prática de reciclagem de água para usos não potáveis e em processos industriais (KAMMRADT, 2004; RESENDE, 2012).

Uma Norma voluntária que regulamenta o uso de produtos químicos danosos nos produtos têxteis, está sendo constituída desde 2013 e atualmente em fase de conclusão, sendo

revisada para consulta nacional. Esta Norma está sendo desenvolvida por um Grupo de Estudo de Produtos Danosos, coordenado pelos Comitês Brasileiros da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), CB – 17 (têxteis e vestuário) e CB-10 (química), com o apoio da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (Abit) e da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim). Dentre a lista de 10 substâncias danosas ao meio ambiente e à saúde, que serão monitoradas estão as Aminas aromáticas/corantes azo e Corantes disperses alergênicos (ABIT, 2015).

Figura 5 – Gráfico mostrando a comparação em medida de absorbância para a quantidade de efluente liberado pela indústria têxtil e o padrão a ser seguido.



Fonte: GUARATINI e ZANONI, 2000; ZANONI e CARNEIRO, 2001.

A Norma ABNT é voluntária, e caso o INMETRO publique alguma Resolução ou Nota Técnica citando o material, ela passará a ser fiscalizada, podendo os produtos que não estiverem de acordo com o documento sofrer sanções e penalidades descritas pelo INMETRO ou ANVISA, dependendo do órgão responsável.

3.2 Corantes

Os corantes são substâncias utilizadas para a coloração de vários substratos, tais como: alimentos, cosméticos, plásticos, substratos têxteis, entre outros. São retidos por adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica ou por constituição de ligações químicas covalentes (ZANONI, 2001; CHAVES, 2009b; VASQUES et al, 2011).

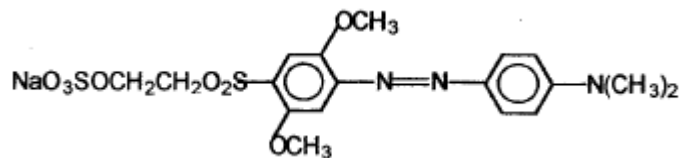
Essas substâncias são caracterizadas pela sua capacidade de absorver luz visível, na faixa de 400 a 700 nm na região do espectro eletromagnético, razão pela qual atribuem cor a diversos materiais (KIMURA,2000; SILVA,2008).

3.2.1 Classificação dos corantes

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual se fixam à fibra têxtil. Os corantes possuem dois grupos principais: **o grupo cromóforo**, responsável pela cor que absorve a luz solar, e **o grupo funcional** que permite a fixação nas fibras do tecido.

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, tais como antraquinona, nitro e azo. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à família dos **azocorantes** (60% dos corantes), que se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos, visto na **Figura 6** (CHAVES, 2009b; VASQUES et al, 2011; ZAONI, 2001).

Figura 6 – Estrutura química de um azocorante, grupo reativo vinilsulfona

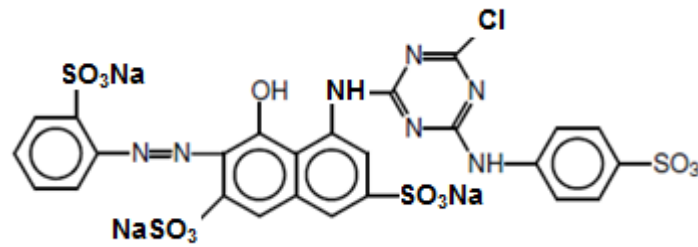


Fonte: KIMURA, 2001.

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação e dentre essas várias classes existentes, destacam-se os reativos, extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis e mais utilizados em nível mundial, por formarem ligações covalentes proporcionando boas características de tingimento aos tecidos, solidez e estabilidade química. Aproximadamente 80% de todos os corantes reativos pertence à classe dos azocorantes (CARVALHO, 2010; MATOS et al, 2013; ZOLLINGER, 2003).

Os corantes reativos são compostos que contém um ou mais grupos químicos capazes de formarem ligações covalentes com um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de substratos, tais como, fibras celulósicas (grupo hidroxila), fibras protéicas (grupos amino, hidroxila e mercaptano) e poliamidas (grupo amino) ver **Figura 7** (KIMURA, 2001; OLIVEIRA, 2003).

Figura 7 – Representação da estrutura do corante reativo triazina.



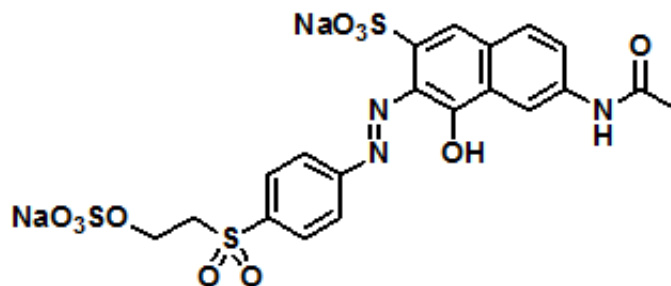
Fonte: ROSA, 2009.

Estes corantes apresentam três problemas fundamentais durante o processo de tingimento: a reação do grupo eletrofílico do corante reativo com a água (hidrólise) compete com a reação de fixação (formação de ligação covalente entre o corante e o substrato têxtil), o corante hidrolisado não reage com a fibra; a afinidade dos corantes reativos deve ser ajustada às condições de aplicação; a solidez à lavagem dos corantes reativos depende da estabilidade da ligação corantes-fibras (OLIVEIRA, 2003).

3.2.2 Corante Reativo Laranja 16 (RL-16)

O corante Reativo Laranja 16 (RL-16) de estrutura química apresentada na **Figura 8**, também conhecido como corante Reativo Remazol Brillhante Laranja 3R, Bezaktiv Laranja V-3R e Bezactive Laranja 16, pertence à família dos corantes azocorantes (**Quadro 1**).

Figura 8 – Estrutura química do corante reativo laranja 16.



Fonte: ROSA, 2009.

3.2.3 Toxicologia dos corantes

Os riscos toxicológicos e ecológicos dos corantes estão baseados principalmente na avaliação em termos de estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício (KIMURA, 2001).

A toxicidade de corantes sintéticos à saúde humana está intrinsecamente relacionada ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias (GUARATINI e ZANONI,2000; MATTAR,2015).

Na inalação destes, as partículas maiores que 7 µm são depositadas nas narinas, garganta, traquéia e brônquios, passando para o aparelho digestivo; e as partículas menores penetram nos pulmões. Em indústrias onde os operários ficam expostos a poeira de corantes derivados de benzidina durante 8 horas, pode resultar numa excreção na urina de 14-24 ppb. Eliminação de 100 ppb aumenta o risco de câncer na bexiga (KIMURA, 2001).

Poucos são os corantes que causam efeitos tóxicos agudos, contudo os efeitos tóxicos crônicos, gerados especialmente por corantes insolúveis em água, apresentam significativa importância, uma vez que esses corantes e seus intermediários demonstram propriedades carcinogênicas e mutagênicas. (GUARATINI e ZANONI, 2000).

O grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. As amins aromáticas parecem estar associadas à etiologia do câncer em órgãos como o fígado, mama, pulmões, esôfago, rins e bexiga, variando o órgão afetado com o tipo de composto (GUARATINI e ZANONI, 2000; MATTAR,2015).

A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas. Os corantes reativos portadores de grupos reativos sulfonatos de alta solubilidade têm sido discutidos como um meio de minimizar sua absorção no organismo. Deve-se lembrar que estes são configurados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais e em organismos vivos constituídos de proteínas e enzimas, por exemplo (KIMURA, 2001).

Quadro 1 – Características gerais do corante Reativo Laranja 16

Corante	Reativo Laranja 16
Nome IUPAC	Ácido 6 - (Acetilamina) - 4 - hidroxí - 3 - [[4 - [[2- (sulfoxi) etil] sulfonil] fenil] azo] - 2 - naftalenossulfônico
Cor Index	17757
Formula química	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$
Massa molecular (g. mol ⁻¹)	617,54
Absorbância – λ máx. (nm)	493
Classe química	Reativo
Cromóforo	Azo (-N=N-)
T _{fusão}	>300°C
T _{tingimento}	50°C

Fonte: CARVALHO, 2010; NEŠIĆ, VELICKOVIC, ANTONOVIC, 2013.

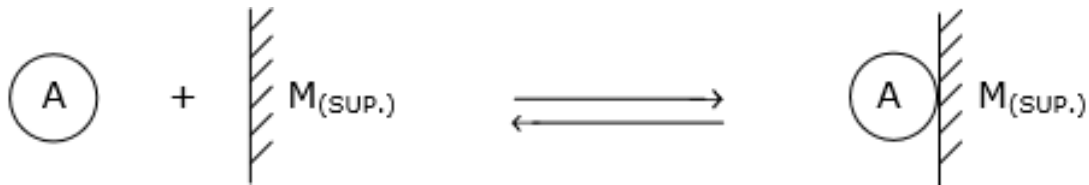
3.3 Processo de adsorção

Visando reduzir os impactos ambientais, muitos estudos são direcionados na remoção de corantes orgânicos no meio aquífero, pois os processos convencionais de tratamento biológico dos efluentes têxteis não são muito eficientes, devido à baixa biodegradabilidade dos corantes. Usualmente, o tipo de tratamento empregado para remoção do corante envolve processos físicos ou químicos, incluindo coagulação, floculação, oxidação avançada H_2O_2/UV , ozonização, troca iônica, irradiação e adsorção. Algumas dessas técnicas de tratamento têm se mostrado eficientes, embora possam ter uma ou outra limitação seja por questões econômicas ou práticas (CHAVES, 2009b; OLIVEIRA et al, 2014; VASQUES, 2011; ZAONI, 2001).

Os processos que envolvem a adsorção no tratamento de efluentes têxteis são bem mais eficazes que os métodos convencionais. É das técnicas físico-químicas mais utilizadas visando a remoção desses corantes de grande potencial poluente e tem sido relatado em vários trabalhos. Sendo um método de custos relativamente moderados em relação as novas técnicas pesquisadas, tendo como vantagem a demanda de pequenas áreas de instalação, menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas, além da possibilidade de uma boa taxa de remoção de corantes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas, simplicidade de operação, a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada, a reutilização e a biodegradabilidade do adsorvente (CHAVES, 2009b; MATOS et al, 2013; OLIVEIRA, 2003).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo fluido-sólido (adsorvato-adsorvente) na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (**Figura 9**). Os **adsorventes** são geralmente sólidos porosos com grande área interna, propiciando assim o fenômeno da adsorção. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (**adsorvato**) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção (ALMEIDA, 2003; CHAVES, 2009b; OLIVEIRA, 2003; VASQUES, 2011). Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de **dessorção**, e de acordo com Bretschneider e Kurfurst (1987) podem ocorrer por diminuição da pressão ou aumento da temperatura do sistema, o que permite a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização.

Figura 9 – Esquema do processo da adsorção, onde A representa o adsorvato e M (SUP.) representa o adsorvente.



Fonte: CHAVES, 2009b.

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm características diferentes em relação aos átomos do interior do sólido, gerando sítios na superfície energeticamente diferentes. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (VASQUES, 2011).

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. O fenômeno da adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida. Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, dois tipos principais de adsorção podem ocorrer: a **adsorção física (fisissorção)** e a **adsorção química (quimissorção)** (CHAVES, 2009b; VASQUES, 2011).

Há dois modos de aplicação do adsorvente que podem ser utilizados para sistemas líquidos em escala industrial. No primeiro, a **adsorção em leito fixo**, o adsorvente granular é mantido fixo sob a forma de um leito poroso através do qual o líquido a tratar sobe ou desce. O segundo método é a **adsorção em batelada**, que consiste em dispersar o adsorvente finamente dividido no líquido a tratar, promovendo simultaneamente uma agitação intensa da suspensão, e em seguida o adsorvente é filtrado (CARVALHO, 2006; OLIVEIRA, 2003).

3.3.1 Adsorção química

A **quimissorção ou adsorção química** ocorre com arranjo de elétrons levando à formação de ligação química entre o adsorvato e as valências livres dos átomos da superfície. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química.

Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução. A interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente, pode ser lenta e irreversível; é um processo possível em ampla variação de temperatura, com calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação e geralmente necessita de uma energia de ativação (altas temperaturas). (ALMEIDA, 2003; CHAVES, 2009b; MELO, 2007; OLIVEIRA, 2003; VASQUES, 2011).

3.3.2 Adsorção física

Se a ligação é fraca, causando uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração de Van der Waals (forças de intensidade fraca ou moderada), comportando-se semelhante à condensação de um vapor ou ainda à liquefação de um gás, a adsorção é conhecida como **adsorção física ou fisissorção**. Em virtude da pequena energia envolvida neste tipo de adsorção, à qual é insuficiente para a quebra das ligações químicas do adsorvato, mantendo a identidade das espécies fisissorvidas, o equilíbrio entre as moléculas do adsorvato e da fase fluida é atingido rapidamente, o qual pode ser invertido com facilidade; é um processo que ocorre, de forma significativa, a baixas temperaturas e sem rearranjo de elétrons.

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (ALMEIDA, 2003; CHAVES, 2009b; MELO, 2007; OLIVEIRA, 2003; VASQUES, 2011).

3.3.3 Adsorção em batelada

Uma massa do adsorvente é selecionada e misturada com um certo volume da solução de um soluto com concentração inicial conhecida. A mistura adsorvente/soluto é agitada e após o equilíbrio de adsorção ser alcançado determina-se a concentração de equilíbrio (residual) do soluto na solução. Relacionando-se a massa (ou mols) do soluto adsorvido no adsorvente, por unidade de massa de adsorvente, obtêm-se a capacidade de adsorção do adsorvente (CARVALHO, 2006).

3.3.4 Adsorção em leito fixo (coluna)

Devido à própria inconveniência e os custos relativamente altos para o transporte contínuo das partículas sólidas, quando se utilizam operações em batelada, é frequentemente utilizada a adsorção em leito fixo. Essa operação é mais econômica e trata-se basicamente de passar a solução através de um leito contendo os sólidos adsorventes. Esta técnica é amplamente

usada e encontra aplicações em diversos campos, como pode exemplos: na descoloração de óleo (vegetais e minerais) e na purificação de proteínas (CARVALHO, 2006).

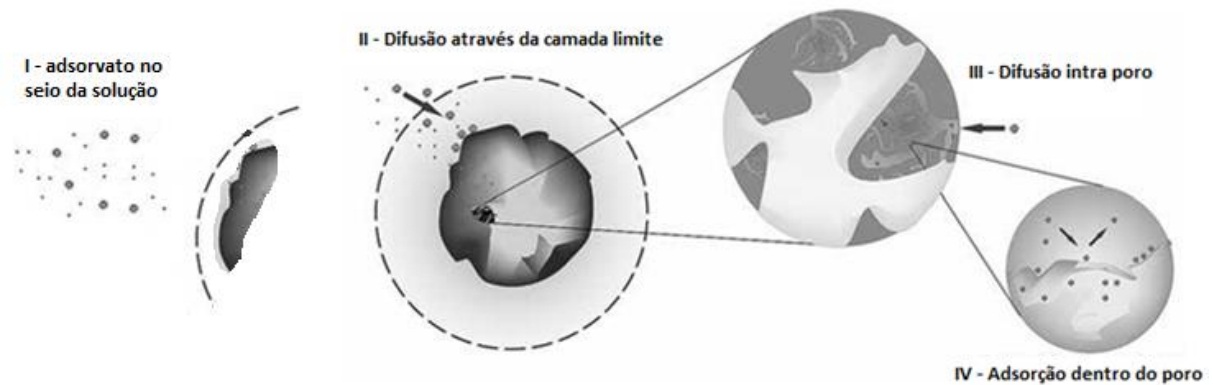
3.4 Modelagem dos processos de adsorção

O processo de adsorção tem uma dinâmica que pode ser interpretada de acordo com o mecanismo difusional ou ainda a partir de um tratamento cinético. O processo de fixação do adsorvato à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, às quais podem controlar o fenômeno global dentro das condições dadas (**Figura 10**).

A adsorção de um soluto sobre um adsorvente necessita de:

- I) **Transporte no seio da solução** envolve o movimento do adsorvato, através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor do adsorvente. Este mecanismo de transporte pode ocorrer ou por processos de difusão ou por agitação da solução.
- II) **Transporte por difusão através da camada limite** corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa ou mecanismo de transferência externa de massa). Esta etapa resulta igualmente de um processo de difusão que pode ser revelado da junção de outros fenômenos (efeito Knudsen por exemplo).
- III) **Transporte entre os poros da partícula** por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros (difusão porosa) e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão superficial). Adsorção propriamente dita (difusão interna ou mecanismo de transferência interna de massa). Esta etapa é muito rápida e não influencia sobre o processo global.
- IV) **Difusão na superfície**, a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro, transferência das regiões de concentrações elevadas até a região de baixa concentração. Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação (NASCIMENTO, 2014; OLIVEIRA, 2013; ROSA, 2009).

Figura 10 – Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2014.

3.4.1 Isotermas de adsorção

Quando um adsorvente é mantido em contato com um fluido contendo um soluto, ocorre adsorção até o equilíbrio ser atingido. Este estado é caracterizado pela relação entre a quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa do adsorvente q_e , como função da concentração de soluto remanescente na fase fluida no equilíbrio C_e , a uma dada temperatura, e é chamada de **Isoterma de Adsorção** (ALMEIDA, 2003; CARVALHO, 2006; OLIVEIRA, 2003; VASQUES, 2011).

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo e indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida, informando a constante de adsorção K_{ads} ;
- uma estimativa da quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície q_{max} ;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Contudo, é preciso saber como obter o valor das variáveis C_e e q , para isso faz-se um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (equação 1):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorvato;

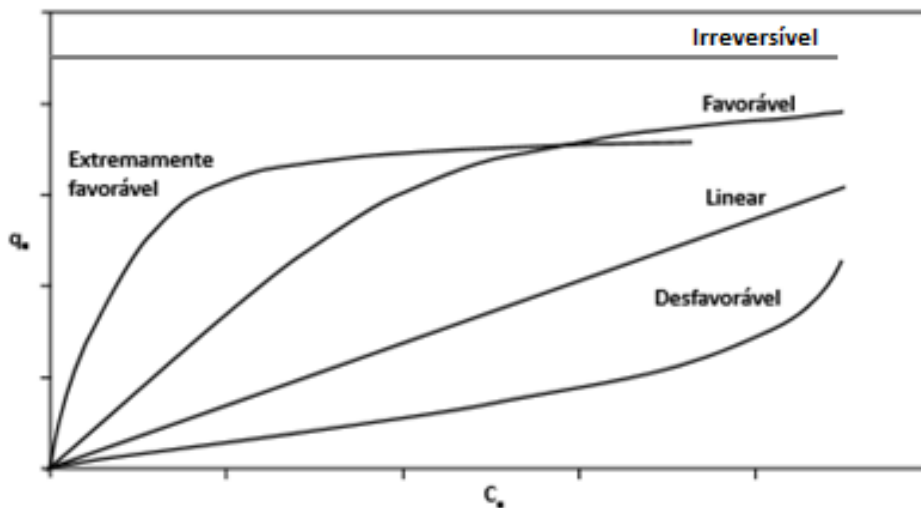
C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

Deste modo, pode-se construir um gráfico dos valores de q versus C_e , gráfico de uma isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante, podendo repetir os testes de batelada, em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar um outro conjunto de dados q versus C_e para cada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na **Figura 11** (CHAVES, 2009b; NASCIMENTO, 2014).

Figura 11 – Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de KIMURA, 2001.

Informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção ao analisar as diversas formas de isotermas, segundo Nascimento, 2014.

- a) **Isoterma linear.** A massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e esta isoterma passa pela origem.

- b) **Isoterma favorável.** A massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.
- c) **Isoterma irreversível.** A massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.
- d) **Isoterma desfavorável.** A massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

O tratamento dos dados de equilíbrio na adsorção, geralmente, começa com a seleção de um modelo adequado de isoterma e evolui para a determinação dos parâmetros ou constantes do modelo escolhido, para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Uma exata descrição matemática da capacidade de adsorção no equilíbrio, mesmo que empírica, é indispensável, pois possibilita a predição de um modelo para um sistema de adsorção e comparação quantitativa do comportamento da adsorção para diferentes adsorventes ou para diversas condições de operação em um mesmo sistema (ALVES, 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

Dentre vários mecanismos e equações propostas podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich e as mais utilizadas são as equações de Langmuir e Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014).

Além disso, os modelos de Langmuir e Freundlich, tem suas maiores utilizações devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato delas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização.

3.4.1.1 Modelo da Isoterma de Langmuir

Este modelo prevê uma representação simples do mecanismo do processo de adsorção, sendo o mais utilizado, e fornece uma expressão matemática relativamente simples. O modelo de Langmuir foi originalmente derivado da adsorção de gás em carvão ativado com as seguintes suposições:

- A superfície contém um número fixo de sítios de adsorção.
- Os sítios têm energia de adsorção equivalente e independente da presença de espécies adsorvidas nas vizinhanças dos sítios.
- As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, somente com um sítio.

- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.
- A adsorção é reversível.

A equação 2, representa a isoterma de Langmuir

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A equação 2 é frequentemente rearranjada na expressão linear para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, K_L e q_{max} .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad \text{(Equação 3)}$$

Conhecendo os valores da interceptação (coeficiente linear), e da inclinação (coeficiente angular) podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros K_L e q_{max} . O ajuste do modelo aos dados experimentais é dado pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão e quanto mais próximo da unidade melhor é o ajuste ao modelo. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_{max} e K_L (CHAKRABORTY, CHOWDHURY e SAHA, 2011; DADA et al., 2012).

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela equação 4. O valor do parâmetro R_L corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção indicando o tipo de isoterma de adsorção (**Quadro 2**).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{(Equação 4)}$$

Sendo,

K_L : constante de equilíbrio de Langmuir (L g^{-1});

C_e : concentração de corante no equilíbrio (mg L^{-1}).

Na adsorção favorável o adsorvato prefere a fase sólida à líquida. Já na adsorção desfavorável há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida.

Quadro 2 - Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L .

R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: DOTTO et al., 2011.

3.4.1.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

Um modelo com características empíricas pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. A equação de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (CARVALHO, 2006; CHAKRABORTY, CHOWDHURY e SAHA, 2011; DADA et al., 2012).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 5)}$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$.

3.4.2 Cinéticas de Adsorção

Os estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficácia da adsorção. No entanto, também é útil investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferência de massa e reações químicas, e modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais (WEBER e MORRIS, 1963; VASQUES, 2011).

Os parâmetros cinéticos fornecem informações para selecionar as condições ótimas de uma futura aplicação do processo de remoção para o dimensionamento de escala piloto e escala industrial (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Todas as informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorvato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. É compreensível que calcular e entender os parâmetros cinéticos seja importante em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Para isso foram sugeridos diversos modelos cinéticos, dentre os quais serão estudados neste trabalho: Cinética de Pseudoprimeira Ordem; Cinética de Pseudosegunda Ordem e Difusão Intrapartícula.

3.4.2.1 Cinética de Pseudoprimeira Ordem

Uma análise simples da cinética de adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido, é realizada pela equação de Lagergren, 1898, uma das primeiras equações, também conhecida como equação cinética pseudoprimeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, à qual é dada pela equação (CHAIRAT et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo1ª ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da equação 7 e aplicando-se condições de contorno: $q_t=0, t=0$; quando $q_t=q_e, t=t$ obtém-se a equação 8.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{(Equação 8)}$$

Os valores de q_1 e k_1 podem ser determinados através do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

3.4.2.2 Cinética de Pseudosegunda Ordem

O modelo de pseudosegunda ordem desenvolvido por Ho e colaboradores também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato e pode ser expresso de acordo com a equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde: k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Integrando a equação 9, obtém-se a equação 10.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad \text{(Equação 10)}$$

Linearizando a equação 10, tem-se a equação 11:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{(Equação 11)}$$

Se a taxa de sorção inicial é:

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{(Equação 12)}$$

Então a equação 11 pode ser representada pela equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{(Equação 13)}$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto (coeficiente linear, $1/kq_e^2$) e da inclinação (coeficiente angular, $1/q_e$) da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudosegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (CARVALHO, FUNGARO e IZIDORO, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.2.3 Difusão Intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão. Se o adsorvato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão (CHAIRAT et al, 2008; NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

De acordo com Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_d) pode ser definido pela equação 14 (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} + C \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min);

k_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

C : uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

O valor de k_d pode ser obtido da inclinação (coeficiente angular) e o valor de C da intersecção (coeficiente linear) da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Porém, esse modelo possui o inconveniente de não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, nas proximidades de $t=0$, pois a equação envolve $t^{1/2}$ (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Na prática, o processo não é simples, pois envolve vários segmentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma etapa de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido à baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

O equilíbrio é alcançado quando q (mg g^{-1}) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem) então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Gráficos não lineares em toda faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula.

3.4.3 Termodinâmica da adsorção

O fluxo de energia entre sistema e vizinhança pode ser empregado com critério de espontaneidade. Quando a energia deixa o sistema este é denominado de exergônicos ($\Delta G < 0$) e, portanto, espontâneo. Contrariamente, quando a energia aporta no sistema ($\Delta G > 0$), o processo é dito endergônico, não espontâneo. Estas observações se prestam ao fenômeno da adsorção, o qual é de natureza físico-química (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

Para uma dada temperatura, ΔG_{ads} pode ser expresso como:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{(Equação 15)}$$

Em que:

ΔH_{ads} e ΔS_{ads} são, respectivamente, as variações líquidas na entalpia e entropia do processo de adsorção.

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico, isto é, ausência de uma tendência do sistema deslocar-se para reagentes ou produtos, assume a seguinte condição: $\Delta G_{ads} = 0$, o que equivale a $\Delta S_{ads} = 0$ (NASCIMENTO et al., 2014; VASQUES, 2011).

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção permite:

- Determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo;
- Se é regido majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica;
- Estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente;
- Fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- Indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de favorecer o entendimento do estudo mecanístico, mas aspectos cinéticos precisam ser considerados.

Os valores para ΔH_{ads} menos negativo que 25 kJ mol^{-1} , podem ser indicativos de uma fisissorção. Quando a entalpia assumir valores suficientes para indicar rompimentos e formação de ligações químicas, isto é, mais negativos que 40 kJ mol^{-1} , a adsorção pode ser de quimissorção. Quanto maior a energia liberada, maior a propensão para formação de ligações químicas entre adsorvente – adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados nestes estudos são: constante de equilíbrio (K_{ads}), variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads}), variação da entalpia (ΔH_{ads}) e variação da entropia (ΔS_{ads}). As equações 16 e 17 relacionam estes parâmetros entre si (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{(Equação 16)}$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_{ads} \quad \text{(Equação 17)}$$

Quando se dispõe de isotermas a diferentes temperaturas, é possível a estimativa dos parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads}). A partir do valor estimado para a K_{ads} , e através da equação de Van't Hoff (equação 16), é possível a confecção do gráfico $\ln K_{ads}$ versus T^{-1} , cujo comportamento linear pode permitir a estimativa direta dos parâmetros termodinâmicos ΔS_{ads} e ΔH_{ads} , a partir dos respectivos coeficientes linear e angular.

Valores negativos para ΔG_{ads} acompanhados de valores positivos para ΔS_{ads} indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos para ΔS_{ads} sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente.

3.5 Materiais adsorventes

Com o avanço tecnológico, a procura de materiais com propriedades que potencializem determinadas funções, tais como características mecânicas, físico-químicas e propriedades funcionais especiais, tem se tornado imprescindível.

Os polímeros naturais e sintéticos, enquadram-se como materiais promissores devido a gama de propriedades que possuem. O uso de polímeros vem a milênios, sendo os naturais os primeiros polímeros, como algodão, madeira (celulose), amido. Desde o primeiro polímero sintetizado em laboratório, o baquelite em 1910, diversos outros polímeros foram sintetizados em laboratório revelando várias possibilidades de novos materiais (CATÃO, 2011; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009).

A maioria desse grupo de polímeros tem origem do petróleo, que é hoje a forma de energia que se esgota mais rapidamente, o que promove a busca de novas fontes de energias, preferencialmente renováveis. Isso coloca os biopolímeros, polímeros naturais e em geral a biomassa, em um patamar interessante, uma vez que têm revelado as mais variadas propriedades e aplicações (CATÃO, 2011).

Dentre os vários biopolímeros encontrados, dois se destacam pela quantidade produzida anualmente. A **celulose**, polímero de sustentação dos vegetais, e a **quitina**, polímero de sustentação dos animais. Ambos são polissacarídeos, ou seja, carboidratos formados pela união de monossacarídeos, que no caso da celulose é a molécula de glicose e no caso da quitina a molécula de acetilglicosamina (CATÃO, 2011).

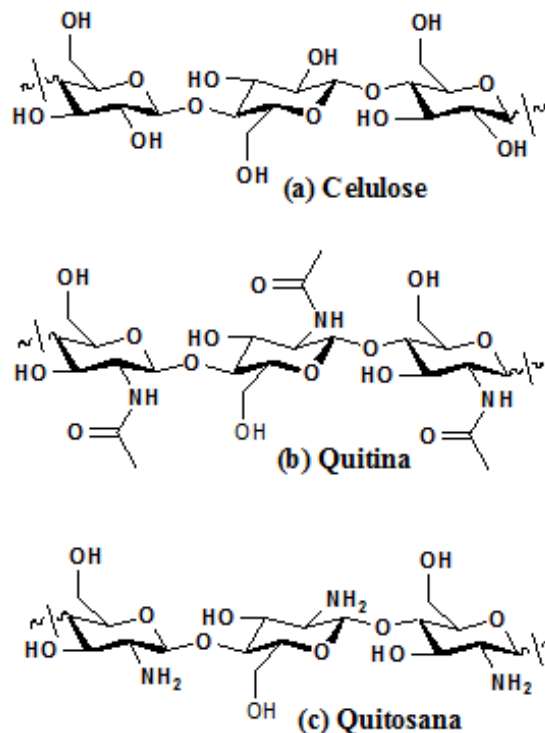
O biopolímero, bastante interessante e alvo de muitos estudos, é um derivado da quitina, o copolímero **quitosana**. A quitosana tem ganho espaço, tanto no meio acadêmico como no meio industrial, em função de ser uma fonte renovável e biodegradável e pelas suas mais variadas propriedades e aplicações. A semelhança entre os três polímeros apresentados é imensa, principalmente entre celulose e quitina, tanto pela sua ocorrência como pelas aplicações. A diferença em suas estruturas (**Figura 12**) está apenas no carbono 2, sendo um grupo hidroxila na celulose, um grupo acetamida na quitina e um grupo amino na quitosana

(CATÃO, 2011; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009). O diferencial da quitina e quitosana para outros polissacarídeos é que ambos contêm átomos de nitrogênio, o que reflete a grande diversidade de derivados e de aplicações (CATÃO, 2011).

Na remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção, vários adsorventes têm sido empregados, tais como carvão ativado, sílica, lã, alumina, peneiras moleculares, argila ativada, serragem e, mais recentemente, quitina e quitosana já mencionados (KIMURA et al., 2000). A **tabela 2** mostra o uso de adsorventes para alguns corantes e o seu desempenho, indicando a quantidade adsorvida e a isoterma ajustada.

O carvão ativado tem sido grande fonte de pesquisa nessa área, pois apresenta características adequadas para a implementação em escala industrial devido a sua grande propriedade na remoção das cores do efluente, baixa reatividade térmica, resistência a grandes variações de pH no meio e capacidade de regeneração, mas seu custo é elevado, por isso pesquisas recentes têm investigado a capacidade adsorviva de materiais de baixo custo (CARVALHO, 2010; MATOS, 2013; OLIVEIRA, 2003; VASQUES et al, 2011).

Figura 12 – Representação das estruturas planar da (a) celulose, (b) quitina e (c) quitosana



Fonte: CATÃO, 2011; MARUM, 2013.

Tabela 2 – Capacidade e isoterma de adsorção para adsorventes em diferentes corantes.

Adsorvente	Corante	Isoterma	q _e (mg.g ⁻¹)	Referência
Casca de amendoim	Vermelho neutro	Langmuir	37,50	HAN et al, 2008
Hidrogel de quitosana	Vermelho congo	Langmuir	223,20	CHATTERJEE et al, 2009
Quitosana	Rubi Dianix	Langmuir	316,45	CHAVES et al, 2009a
Quitosana	Turquesa Remazol	Langmuir	245,10	CHAVES et al, 2009a
Quitosana	Verde Indantrene	Langmuir	381,68	CHAVES et al, 2009a
Quitosana	Vermelho Remazol	Langmuir	418,41	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/pirocatecol	Rubi Dianix	Langmuir	311,53	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/pirocatecol	Turquesa Remazol	Langmuir	245,10	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/pirocatecol	Verde Indantrene	Langmuir	373,13	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/pirocatecol	Vermelho Remazol	Langmuir	418,41	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/girassol	Rubi Dianix	Langmuir	294,12	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/girassol	Turquesa Remazol	Langmuir	267,38	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/girassol	Verde Indantrene	Langmuir	384,62	CHAVES et al, 2009a
Quitosana/girassol	Vermelho Remazol	Langmuir	456,62	CHAVES et al, 2009a
Zeólita Sintética (ZM-2)	Reativo laranja 16	Langmuir	1,14	CARVALHO, FUNGARO e IZIDORO, 2010
Pó de Serragem de Muracatiara	Reativo laranja 16	Freundlich	9,01	MATOS et al., 2010
Pó de Serragem de Angico	Reativo laranja 16	Freundlich	10,85	MATOS et al., 2010
Lodo residual têxtil	Reativo laranja 16	Langmuir	81,30	VASQUES et al, 2011
Lodo residual têxtil	Reativo vermelho 2	Langmuir	53,48	VASQUES et al, 2011
Lodo residual têxtil	Reativo vermelho 141	Langmuir	78,74	VASQUES et al, 2011
Quitosana em pó	Ácido azul 9	Langmuir	210,00	DOTTO e PINTO, 2011
Quitosana em pó	Amarelo 3	Langmuir	295,00	DOTTO e PINTO, 2011
Folha de abacaxi em pó	Básico verde 4	----	54,60	CHOWDHURY, CHAKRABORTY e SAHA, 2011
Filme de quitosana	Tartrazina	----	413,80	RÊGO et al, 2013
Filme de quitosana	Amaranto	----	278,30	RÊGO et al, 2013
Quitosana/zeólita A	Reativo laranja 16	Langmuir	305,80	NEŠIC, VELICKOVIC e ANTONOVIC, 2013
Híbrido Quitosana-Polianilina / ZnO	Reativo laranja 16	Langmuir	476,20	PANDISELVI e THAMBIDURAI, 2013
Zeólita natural	Laranja 2	Freundlich	8,13	JIN et al, 2014
Zeólita/brometo de hexadeciltrimetilamônio	Laranja 2	Freundlich	38,96	JIN et al, 2014
Levedura de Cerveja Residual	Reativo laranja 16	Langmuir	340,00	KIM, LEE e CHO, 2015

Esfera de quitosana/3-aminopropil trietoxissilano	Reativo azul 4	Freundlich	433,77	VAKILI et al, 2015
Quitosana /sepiolita/epicloridrina	azul de metileno	Freundlich	40,98	MARRAKCHI et al, 2016
Quitosana /sepiolita/epicloridrina	Reativo laranja 16	Freundlich	190,96	MARRAKCHI et al, 2016
Quitosana com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ / oxido de grafeno	Alizarina amarelo R	Langmuir	14,82	GUL et al, 2016
Quitosana com nanopartículas de Fe ₃ O ₄ / oxido de grafeno	Violeta de metila	Langmuir	17,66	GUL et al, 2016
esferas de quitosana /Hexadecilamina/3-aminopropil trietoxissilano	Reativo azul 4	Freundlich	468,80	VAKILI et al, 2017
Filme de quitosana reticulada com epicloridrina	Reativo laranja 16	Langmuir	356,50	JAWAD, ISLAM e HAMEED, 2017
Quitosana	Verde malaquita	Langmuir	166,00	SUBRAMANI e THINAKARAN, 2017
Quitosana	Vermelho reativo	Langmuir	1250,00	SUBRAMANI e THINAKARAN, 2017
Quitosana	Amarelo direto	Langmuir	250,00	SUBRAMANI e THINAKARAN, 2017

Fonte: autor, 2017.

Embora alguns produtos agrícolas tenham sido usados como adsorventes de baixo custo como fibras celulósicas, semente de girassol, polpa de maçã, palha de trigo, eucalipto, turfa nativa, bagaço de cana, eles contêm cargas negativas de celulose, as quais repelem os corantes aniônicos. E mesmo podendo ser modificados em baixas condições de pH para reduzir a repulsão dos íons, isso significa um alto custo para o ajuste do meio da solução (VASQUES, 2008; KIMURA, 2001).

Deste modo, o desenvolvimento de adsorventes alternativos de baixo custo têm sido o foco de pesquisas recentes e para o adsorvente ser comercialmente importante deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, como resistência mecânica, perda de carga, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros) (OLIVEIRA, 2003; VASQUES, 2008).

3.5.1 Biopolímero quitosana

A quitosana apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas, o que o insere em um conjunto de biomoléculas de grande interesse para pesquisadores de diversos ramos da ciência, uma vez que derivados de quitosana obtidos por meio dessas transformações

demonstram diversas aplicações biotecnológicas, biomédicas e farmacêuticas, pois apresenta características importantes, tais como biocompatibilidade, hidrofiliçidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade, além de não apresentar toxicidade (CARVALHO, 2010; GONSALVES et al., 2011; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; KIMURA, 2001; OLIVEIRA, 2003; VASQUES et al, 2011).

A história deste biopolímero data do século XIX, quando Rouget isolou este biopolímero, em 1859, pelo aquecimento da quitina em solução concentrada de hidróxido de potássio, resultando na sua desacetilação. Este copolímero que ocorre naturalmente na parede celular de alguns fungos, é geralmente obtido pela reação de desacetilação parcial da quitina, que através da hidrólise ácida ou alcalina dos grupos acetamida (-NHCOCH₃) da quitina estes são transformados em grupos amino (-NH₂) (CAMPANA FILHO, 2001; KIMURA, 2001; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; LIMA, 2013; POON, WILSON e HEADLEY, 2014).

A hidrólise alcalina é a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos, pois em condição ácida há a susceptibilidade das ligações glicosídicas à hidrólise ácida. A metodologia utilizada na preparação da quitosana interfere em sua massa relativa (Mr) que está compreendida entre 10⁴ e 10⁶ g mol⁻¹ (CAMPANA FILHO, 2001; GONSALVES et al., 2011; KIMURA, 2001; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009).

Quitina, derivada da palavra grega *khitón*, que significa carapaça ou revestimento de proteção, é um polímero natural encontrado em exoesqueleto de diversos invertebrados, tais como crustáceos, insetos e moluscos, e na parede celular de algumas algas, fungos e leveduras, mas se faz presente principalmente em exoesqueletos de camarão, lagosta e caranguejo, produtos advindos da indústria pesqueira. A quitina é separada de outros componentes da carapaça por um processo químico que envolve as etapas de desmineralização e desproteinização das carapaças com soluções diluídas de HCl e NaOH, seguida de descoloração com KMnO₄ e ácido oxálico (KIMURA, 2001; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; LIMA, 2013; ROSA, 2009; YAMAURA, 2014).

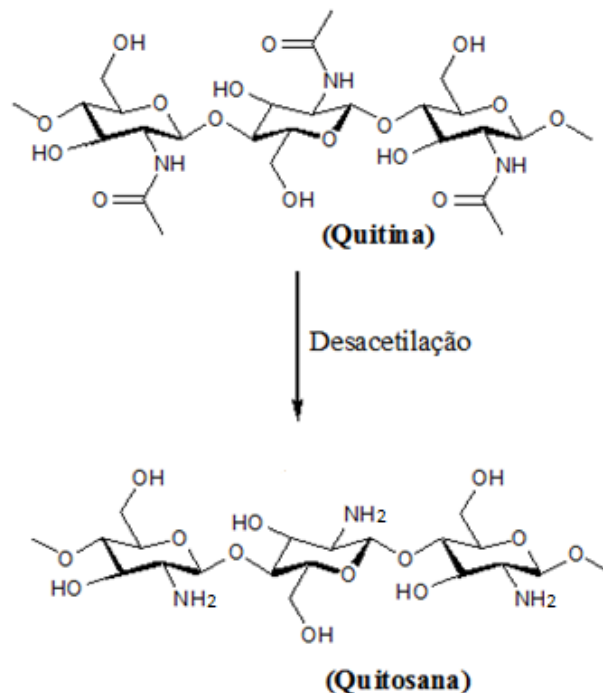
Quitina e quitosana são constituídas pelas unidades monoméricas de β -(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e β -(1→4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicopirranose. Entretanto os polímeros diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade. Na estrutura da quitina, predominam unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, é insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, devido a sua rígida estrutura cristalina oriunda de ligações hidrogênio intra e intermoleculares, sendo o maior fator limitante

da sua utilização, enquanto que quitosana, que é predominantemente formada por unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranoose, é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos (**ver Figura 13**) (CAMPANA FILHO, 2001; GONSALVES et al., 2011; KIMURA, 2001; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; LIMA, 2013; POON, WILSON e HEADLEY, 2014).

O grau de desacetilação (GD) é uma propriedade química que expressa o conteúdo médio de unidades de GlcN nas cadeias desse biopolímero e exerce influência sobre algumas de suas propriedades, tais como, hidrofobicidade, capacidade de reticulação na presença de determinados agentes de entrecruzamento, solubilidade e viscosidade de suas soluções (GONSALVES et al., 2011).

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 proporcionar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (KIMURA et al., 1999; KIMURA et al., 2000; ROSA, 2009).

Figura 13 – Esquema da desacetilação da quitina



Fonte: MARUM, 2013.

A quitosana atua como uma base fraca, apresentando pKa de grupos amino nas unidades de GlcN dentre 6,3 e 7,2. O valor do pKa tende a diminuir com o aumento do GD e alguns processos de reticulação tendem a alterar levemente o valor da constante de acidez. Uma característica singular da quitosana, dentre todos os biopolímeros naturais, é o maior caráter catiônico, uma vez que a maioria dos polissacarídeos animais ou vegetais apresenta caráter neutro (celulose, dextrana, amido) ou aniônico (alginato, carragenina, xantana). Em adição, algumas funções particulares da quitosana estão diretamente relacionadas a seu caráter eletrolítico. Dessa forma o biopolímero passou a ser classificado como um polieletrólito catiônico, devido aos grupos amino livres da quitosana protonados ($-\text{NH}_3^+$), o que facilita sua solvatação em água, após dissolução em meio ácido (GONSALVES et al., 2011).

A quitosana pode facilmente ser modificada por processos químicos ou físicos. A presença de um alto porcentual de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica permite inúmeras modificações químicas, tais como imobilização de agentes quelantes, quaternização, carboxilação, acilação, sulfonação, amidação, formação de complexo polieletrólítico. Este biopolímero pode ser modificado fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua grande versatilidade em ser preparado em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colméias, fibras e fibras ocas. Estas modificações podem ser usadas para controlar a reatividade do polímero ou melhorar suas propriedades adsorptivas (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; ROSA, 2009).

Alguns efluentes têxteis são descartados em meio fortemente ácido, limitando o uso da quitosana como adsorvente na remoção de corantes, devido a sua tendência de solubilização. Soluções aquosas ácidas protonam os grupos NH_2 da cadeia polimérica, produzindo um polycation e a mútua repulsão entre cadeias do polycation, determinam a dissolução do polímero.

Muitos dos métodos disponíveis na literatura para obtenção de derivados estruturais da quitosana promovem a reticulação das cadeias poliméricas desse biopolímero, estratégia que confere às quitosanas modificadas propriedades atraentes, tais como, maior resistência à dissolução em meio ácido, menor hidrofília, geração de estruturas poliméricas densas ou porosas e redução da reatividade química do material preparado. Frente a essas novas propriedades, aplicações mais específicas podem ser vinculadas à quitosana: fabricação de resinas para extração em fase sólida de íons metálicos, corantes e poluentes orgânicos, desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos e construção de biossensores baseados na imobilização de enzimas ou de células vivas em filmes de quitosana reticulada

(GONSALVES et al., 2011; KIMURA et al., 1999; KIMURA et al., 2000; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; POON, YOUNUS, WILSON, 2014).

A reticulação das cadeias poliméricas de quitosana, processo também denominado de reação de entrecruzamento, é um tipo de modificação química que visa unir suas cadeias poliméricas, ou ainda, ligar suas cadeias às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas. Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais da quitosana e alguns reagentes reticulantes. No caso da quitosana, os sítios mais reativos são os grupos amino e hidroxila das unidades de glicosamina e N-acetilglicosamina (GONSALVES et al., 2011).

Além dos entrecruzamentos permanentes, reticulações via interações físicas (iônicas) também são possíveis. Nesses processos, atrações eletrostáticas fortes passam a ocorrer entre as regiões catiônicas da quitosana (grupos amino protonados: $-\text{NH}_3^+$) e os sítios aniônicos de um agente de entrecruzamento com essa característica particular. Apesar do mecanismo reacional simples e procedimento experimental realizado em etapa única, o mesmo demonstra menor estabilidade, já que é muito sensível a alterações do pH e da força iônica do meio, tornando o processo de reticulação reversível (GOY, et al., 2004; GONSALVES et al., 2011).

Agentes de reticulação são substâncias que apresentam baixa massa molar e grupos funcionais reativos capazes de permitir a formação de ligações inter ou intracadeias poliméricas. Esses agentes podem ser adicionados diretamente na solução de quitosana (homogêneo), ou adicionado após a formulação do suporte (matrizes ou esferas) (heterogêneo). Com a função de aumentar a estabilidade química e a resistência mecânica da quitosana, temos como alguns agentes reticulantes, glutaraldeído, glioxal, formaldeído, epícloridrina, etilenoglicol diglicidil éter, tripolifosfato, ácido sulfúrico (GOY, et al., 2004; GONSALVES et al., 2011; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; MARUM, 2013).

Ao se empregarem aldeídos monofuncionais (formaldeído) ou bifuncionais (glioxal e glutaraldeído) como agentes de entrecruzamento, a reticulação ocorre via adição nucleofílica da amina da quitosana à carbonila dos agentes. A reação de eliminação subsequente produz as correspondentes aldíminas ou bases de Schiff (GOY, et al., 2004; GONSALVES et al., 2011).

3.5.2 Caracterização de materiais adsorventes

A área de análise e caracterização de materiais tem crescido bastante devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo.

Dependendo das solicitações a que este material ou sistema será submetido, a caracterização poderá abranger a avaliação de propriedades mecânicas, elétricas, bioatividade, eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas e até mesmos a combinação de duas ou mais destas propriedades. Esta caracterização de propriedades visa principalmente estimar o desempenho no período de “vida útil” do material, minimizando a possibilidade de degradação e falhas indesejáveis durante a utilização do produto.

Na etapa de preparação, a caracterização tem por objetivo a confirmação de propriedades físico-químicas, tais como: área superficial e distribuição de poro através de adsorção de gases; verificação de mudança nas cargas superficiais do material por potencial zeta ou potencial de carga zero; estabilidade térmica dos materiais adsorventes por análises termométricas; incorporação de determinado grupo funcional ativo como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; determinação de cristalinidade e identificação de fases por técnicas de difração; verificação da topologia do material adsorvente por microscopia eletrônica. Após a etapa de adsorção, é importante a verificação de como o adsorvato interage com o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Neste trabalho a caracterização do material será realizada por medidas de IVTF, MEV e TGA, técnicas estas que serão abordadas neste tópico.

A importância dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é importante para ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção. Através da **análise de infravermelho** é possível identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético, situada entre a região do visível e a região de micro-ondas. As regiões do infravermelho mais utilizadas na caracterização de adsorvente é o infravermelho médio que está situado no intervalo de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 \mu\text{m}$ a 25 m em termo de comprimento de onda). Nesta faixa, ocorrem mudanças nas energias vibracionais e rotacionais das moléculas, gerando um espectro (NASCIMENTO, 2014).

A **microscopia eletrônica de varredura (MEV)** é uma técnica de caracterização que utiliza feixe de elétrons. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, podem fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra sólida, formando uma imagem tridimensional. Através da topografia do material, é possível verificar a homogeneidade do material e a formação de poros (NASCIMENTO, 2014).

As **análises térmicas** é um conjunto de técnicas que tem por objetivo verificar o perfil de degradação do material no qual pode ser acompanhado o tempo e a temperatura. Importantes parâmetros termodinâmicos também podem ser obtidos desta análise, como transição de fases e até acompanhamento de reações químicas. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. A análise termogravimétrica também tem por objetivo obter informações sobre a estabilidade da estrutura do material para determinada aplicação. Por exemplo, adsorventes para uso em meio líquido, em que não são usadas grandes temperaturas, não requerem grande resistência, mas adsorventes que serão usados para separação de gases ou catálise devem ser termicamente estáveis. As curvas deste tipo de análise são análise térmica gravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTG) (NASCIEMENTO, 2014).

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, os ensaios foram realizados em batelada, utilizando-se volume fixo de solução a ser tratado e foram observadas as propriedades adsorptivas da quitosana e suas formas modificadas frente ao corante Reativo Laranja 16. Nesta etapa do trabalho serão apresentados os materiais que foram utilizados e a metodologia empregada para avaliar a eficiência dos adsorventes em estudo na remoção do corante.

4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água deionizada obtida pelo sistema Millipore Milli-Q. As **tabelas 3 e 4** mostram os materiais e reagentes utilizados nos experimentos.

Tabela 3 – Equipamentos e vidrarias utilizados no trabalho

Equipamentos e Vidrarias	
Equipamento/Vidraria	Informações
Bomba Peristáltica	Watson Marlow SCI, 403U/C8 50 rpm
Agitador magnético	---
Shaker	Incubadora (shaker) Marconi MA-420
Liofilizador	Terroni LD 1500.
Estufa	Tecnal TE 394/1 250 °C
Dessecador	---
Balança Analítica	Mettler Toledo AG245
Espectrofotômetro	FEMTO Espectrofotômetro 700 Plus
Espectroscópio de Infravermelho com Transformada de Fourier FTIR	Shimadzu 02239, IRPrestige – 21.
Analizador Termogravimétrico (ATG)	termobalança shimadzu DTG-60H.
Microscópio Eletrônico de Varredura MEV	Shimadzu, SSX-550 Superscan.
Metalizador	Sanyu Electron, Quick Coater SC-701.
Erlenmeyer	125 mL
Béquer	250 mL, 1000 mL
Balão volumétrico	500 mL, 1000 mL
Funil Buchner	---
kitassato	---
Placa de petri	---

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 4 – Reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	
Composto Químico	Marca
Quitosana GD 85%	TCI
Ácido Acético Glacial (CH ₃ COOH) 99,7%	VETEC
Hidróxido de Sódio micropérolas (NaOH) 98%	VETEC
Álcool Etilico	VETEC
Corante Reativo Laranja 16 50% (C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃)	Sigma-Aldrich
Glutaraldeído 50% (C ₅ H ₈ O ₂)	VETEC
Água destilada	---
Fita de pH universal	---
Nanopartícula de ouro incorporada em sílica (nAuSiO ₂)	Laboratório GCAR

Fonte: Autor, 2017.

4.2 Preparação dos adsorventes

- a) Quitosana (Q)
- b) Quitosana reticulada com Glutaraldeído (QG)
- c) Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Estufa (EQGE)
- d) Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Álcool (EQGA)
- e) Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQGL)
- f) Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em NaOH reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂-NaOHGL)
- g) Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em gel reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂-gelGL)

4.2.1 Preparação das Esferas de Quitosana (EQ)

O método adotado para a formulação das esferas é conhecido como coagulação, onde uma solução ácida de quitosana é gotejada em uma solução básica forte (NaOH). Ao entrar em contato com a solução coagulante (NaOH), a gota da solução de quitosana começa a se solidificar em forma de esferas. A uniformidade e a geometria regular, depende da altura da queda da gota, em relação a superfície do coagulante, da velocidade do fluxo, da agitação mecânica e da viscosidade da solução. Se a solução de quitosana, apresentar uma densidade menor do que a solução coagulante, a geometria da gota irá sofrer deformações, apresentando uma geometria oval e não esférica.

A quitosana (1,5 g) foi misturada em 100 mL de ácido acético 1% (m/v) sob agitação até completa dissolução, em torno de 2 h. A solução viscosa de 1,5% obtida foi gotejada através de uma ponteira de pipeta (capacidade de 200 µL) com auxílio de uma bomba peristáltica (à

qual suga a solução e pela ação de ar comprimido que “interrompe” o fluxo, promove a formação das esferas) sobre um banho contendo solução de NaOH $2,0 \text{ molL}^{-1}$ sob agitação a 10 rpm. As esferas gelificadas foram lavadas com água destilada até meio neutro testando-se com fita de pH universal a água de lavagem. Em seguida as esferas neutras foram secas a temperatura ambiente.

As esferas com nanopartículas de ouro foram produzidas por dois métodos de inserção do nanomaterial:

1) EQnAuSiO₂-NaOHGL

As nanopartículas foram inseridas na solução alcalina, na qual a solução viscosa foi gotejada para a formação da esfera.

2) EQnAuSiO₂-gelGL

As nanopartículas foram inseridas na solução viscosa, à qual foi gotejada na solução alcalina para a formação da esfera.

Para as duas metodologias, a relação quantitativa das nanopartículas foi de 50 mg para cada 100 mL da solução, na qual o nanomaterial foi inserido.

4.2.2 Reticulação das Esferas de Quitosana com Glutaraldeído (EQG)

O mecanismo de ativação com glutaraldeído irá reagir com os grupos NH₂ da quitosana formando uma rede polimérica. As esferas úmidas foram transferidas e colocadas em contato com uma solução de glutaraldeído 1 % (m/v) para a reticulação, sendo a mistura mantida por 24 horas sob temperatura ambiente. O material foi lavado com água destilada para retirar o excesso do agente reticulante.

4.2.3 Secagem das Esferas de Quitosana

As esferas foram divididas em três frações para obtenção de dados comparativos, sendo então secas por 3 métodos, (1) na estufa a 40°C por 12 horas; (2) à álcool em um dessecador por sucção à bomba por 12 horas; (3) por liofilização durante 24 horas.

4.3 Caracterização dos adsorventes

As esferas após a secagem juntamente com a quitosana pura e reticulada, foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) para identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção, Termogravimetria (TG) para avaliar o comportamento térmico dos adsorventes, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar a morfologia e possíveis alterações com as modificações química e física dos adsorventes.

A análise para identificação de grupamentos nos adsorventes por caracterização de FTIR, foi realizada com pastilhas de KBr, as quais foram feitas utilizando uma prensa hidráulica e pastilhador. As análises foram realizadas na Central Analítica – Instituto de Química e Biotecnologia – UFAL.

A análise termogravimétrica foi realizada na faixa de temperatura de 25-800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma atmosfera dinâmica (50 mL/min) de nitrogênio. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Óptica e Nanoscopia – Instituto de Física – UFAL.

A estrutura física do material, foi determinado empregando-se um microscópio eletrônico de varredura, mas primeiramente as amostras foram metalizadas com ouro, sob corrente de 10 mA durante 8 minutos, em seguida micrografadas e analisadas. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Óptica e Nanoscopia – Instituto de Física – UFAL.

4.4 Curva de calibração do corante Reativo Laranja 16 (RL16)

O RL16 tem o grupo azo como cromóforo (**Figura 8**). O comprimento de onda de absorção do corante a 495 nm, comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$), foi escolhido para avaliar a quantidade restante de corante não adsorvido (solução remanescente) monitorando o processo de adsorção no espectrofotômetro UV/Vis. A curva de calibração da solução aquosa foi realizada seguindo a lei de Lambert-Beer, com concentrações na faixa de 1 a 70 mg L⁻¹ do corante.

4.5 Efeito do pH e Ponto Zero de Carga (PZC)

A otimização do pH para adsorção do corante RL16 em soluções aquosas frente aos adsorventes, foi realizado a partir do estudo de carga de superfície da matriz adsorvente em dependência do pH da solução. Esta medida decorre pela quitosana ser muito susceptível ao pH, uma vez que em soluções muito ácidas esta pode ser dissolvida e em meio alcalino não apresenta boa capacidade de adsorção.

A isoterma de carga de superfície foi obtida por meio do método de batelada com a variação do pH da solução. Inicialmente amostras de 50 mg das esferas de quitosana foram suspensas em 50,0 mL de uma solução de KCl 0,1 molL⁻¹, com os pH's (pH inicial) variando de 1,0 a 13,0, previamente ajustadas pela adição de solução de HCl 0,1 molL⁻¹ e NaOH 0,1 molL⁻¹. As suspensões foram mecanicamente agitadas durante 24 horas, em uma mesa agitadora a 80 rpm e temperatura de 25 °C. Após o contato de 24 horas, as soluções foram separadas por filtração e alíquotas dos sobrenadantes teve novamente o pH (pH final) analisado.

A diferença entre o pH inicial (pH_0) e final (pH_f) resulta em dados como $\Delta pH = pH_0 - pH_f$, que foram plotados em função do pH_0 , e do ponto de interseção resultando na curva com $\Delta pH = 0$ é encontrando o valor de pH do ponto zero de carga (pH_{PCZ}).

4.6 Estudo de adsorção

A partir dos experimentos em batelada, relevantes informações de equilíbrio, cinética e termodinâmica são obtidas, as quais são fundamentais para descrição do processo de adsorção. Todos os experimentos foram realizados em um shaker com controle de agitação e temperatura.

Alguns parâmetros operacionais devem ser considerados, como tipo e quantidade do adsorvente, concentração do soluto, pH, volume da solução a ser tratada, velocidade de agitação, temperatura e tempo de contato, os quais todos foram avaliados. OS três primeiros parâmetros foram otimizados para dar início ao estudo de adsorção, o volume da solução e velocidade de agitação foram pré-estabelecidos, 20 mL e 200 rpm, respectivamente, já os demais parâmetros são variáveis que fazem parte da avaliação do processo adsorptivo.

4.7 Experimentos de cinética de adsorção

Para a realização dos experimentos de cinética fez-se o uso de erlenmeyers de 125 mL, de preferência fechados durante o estudo de adsorção, contendo uma massa fixa de adsorvente. A esses erlenmeyers foi adicionado um volume fixo de solução contendo o adsorvato numa determinada concentração e pH, sob temperatura e agitação constantes.

4.7.1 Estudo de adsorção em efeito do pH

Nos ensaios de adsorção em efeito do pH foram suspensos 50 mg das EQ em 20 mL de uma solução aquosa de corante RL16 em concentração de 300 mg L^{-1} , nos pHs de 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0. As suspensões foram mecanicamente agitadas em uma mesa agitadora a 80 rpm por tempo pré-estabelecido de 120 min, em seguida filtradas e as quantidades remanescentes do corante foram quantificadas por espectroscopia de UV/Vis, a partir do comprimento de onda 495 nm estabelecido.

4.7.2 Determinação da concentração do adsorvato corante RL16 para o estudo cinético de adsorção.

A avaliação das concentrações para a otimização do sistema cinético adsorptivo, foi realizada por comparação das absorvâncias das soluções antes e após a adsorção do corante RL16 na esfera de quitosana. As concentrações avaliadas foram as mesmas concentrações usadas para a curva de calibração, sendo estas 1, 5, 10, 30, 50 e 70 mg L^{-1} . Sendo estabelecido fixo 50 mg do adsorvente, 20 mL da solução do adsorvato, sob agitação a 200rpm durante um

período de 4 h. Após o tempo pré-estabelecido as suspensões foram filtradas e as quantidades remanescentes do corante foram quantificadas por espectroscopia de UV/Vis.

4.7.3 Escolha da massa ideal do adsorvente.

A verificação da quantidade do adsorvente foi realizada com massas de 5, 10, 15, 20,25, 30, 35, 40 e 45 mg em contato com 20 mL da solução do corante RL16 a 5 mgL⁻¹, sob agitação mecânica em 200 rpm durante 3 h. Após esse período de adsorção, as suspensões foram filtradas e as quantidades remanescentes do corante foram quantificadas por espectroscopia de UV/Vis.

4.7.4 Obtenção das cinéticas de adsorção para o adsorvente

As cinéticas são importantes para determinação do tempo no qual as amostras atingirão o equilíbrio de adsorção.

Para a construção das cinéticas foram utilizados os parâmetros otimizados. Adicionou-se 40 mg de adsorvente à 20 ml de solução de adsorvato com concentração de 5 mgL⁻¹ em “erlenmeyers” de 125 ml e a suspensão foi agitada a 200 rpm. O pH da amostra de corante RL16 em solução já se encontra em pH ideal 4. O experimento foi realizado para temperaturas de 25, 30, 35 e 40 °C. Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise, até que o equilíbrio fosse atingido. E a concentração da solução remanescente foi determinada através de espectrofotometria UV-vis.

O estudo cinético foi realizado em triplicata e para cada tempo de coleta usado um erlenmeyer. A coleta da solução remanescente foi realizada durante 7 h em 12 tempos, de acordo com o **quadro 3**.

Quadro 3 – Tempo de coleta da solução remanescente na cinética de adsorção.

Coleta	Tempo de coleta
1	15 min
2	30 min
3	45 min
4	1 h
5	1 h 30 min
6	2 h
7	2 h 30 min
8	3 h
9	4 h
10	5 h
11	6 h
12	7 h

Fonte: Autor, 2017.

A eficiência de adsorção foi calculada pela equação 23:

$$R = \frac{100 (C_0 - C_e)}{C_0}$$

Equação 23

Onde:

R: eficiência de adsorção (%)

C_0 : concentração inicial de corante RL16 (mgL^{-1})

C_e : concentração de corante RL16 no tempo de equilíbrio (mgL^{-1})

A quantidade do corante RL16 adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a equação 1.

4.8 Construção de isotermas de adsorção

Com o objetivo de conhecer a eficiência do adsorvente, foram determinadas as isotermas de adsorção. Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido, é possível construir as isotermas de adsorção (C_e - quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mgL^{-1}) versus q_e - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mgg^{-1})) para diferentes condições de operação.

Para realização de estudo de isotermas de adsorção, o procedimento foi semelhante ao estudo de cinética. A diferença é que no experimento de cinética, estudou-se o tempo de equilíbrio (a concentração do adsorvato e a massa do adsorvente foram fixas), no experimento de isoterma, a concentração do soluto é que variou.

As isotermas de adsorção foram determinadas através dos ensaios em batelada para a faixa de concentração de 1 a 70 mgL^{-1} , adicionando-se 20 mL de solução de RL16 em 40 mg de do adsorvente e submetendo a suspensão a agitação de 200 rpm por um intervalo de tempo pré-estabelecido pelos ensaios cinéticos, 300 min. Estas soluções já se encontram em pH ideal 4,0. O experimento foi realizado para temperaturas de 25, 30, 35 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada erlenmeyer foram retiradas e quantificadas mediante a leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis. Os dados experimentais da variação de q_e (mgg^{-1}) em função de C_e (mgL^{-1}) foram ajustados pelos modelos de Langmuir (equação 3) e Freundlich (equação 6).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção do corante RL16 presentes em solução aquosa, utilizando adsorventes de quitosana. Para remoção do corante foi verificada a influência de parâmetros como: modificação química da quitosana, diferença no método de secagem das esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e variação de temperatura.

Os resultados e discussão serão apresentados em duas partes:

PARTE 1 – Estudo de adsorção do corante RL16 com quitosana pura e quitosana modificada com glutaraldeído, aplicados diferentes métodos de secagem.

- Quitosana (Q)
- Quitosana reticulada com Glutaraldeído (QG)
- Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Estufa (EQGE)
- Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Álcool (EQGA)
- Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQGL)

PARTE 2 – Estudo de adsorção do corante RL16 com quitosana pura e quitosana modificada com nanomaterial e secagem por liofilização.

- Quitosana (Q)
- Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em NaOH reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂-NaOHGL)
- Esfera de Quitosana com nanopartículas de ouro incorporadas em sílica inseridas em gel reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂-gelGL)

PARTE 1

Estudo de adsorção do corante RL16 com quitosana pura e quitosana modificada com glutaraldeído, aplicados diferentes métodos de secagem.

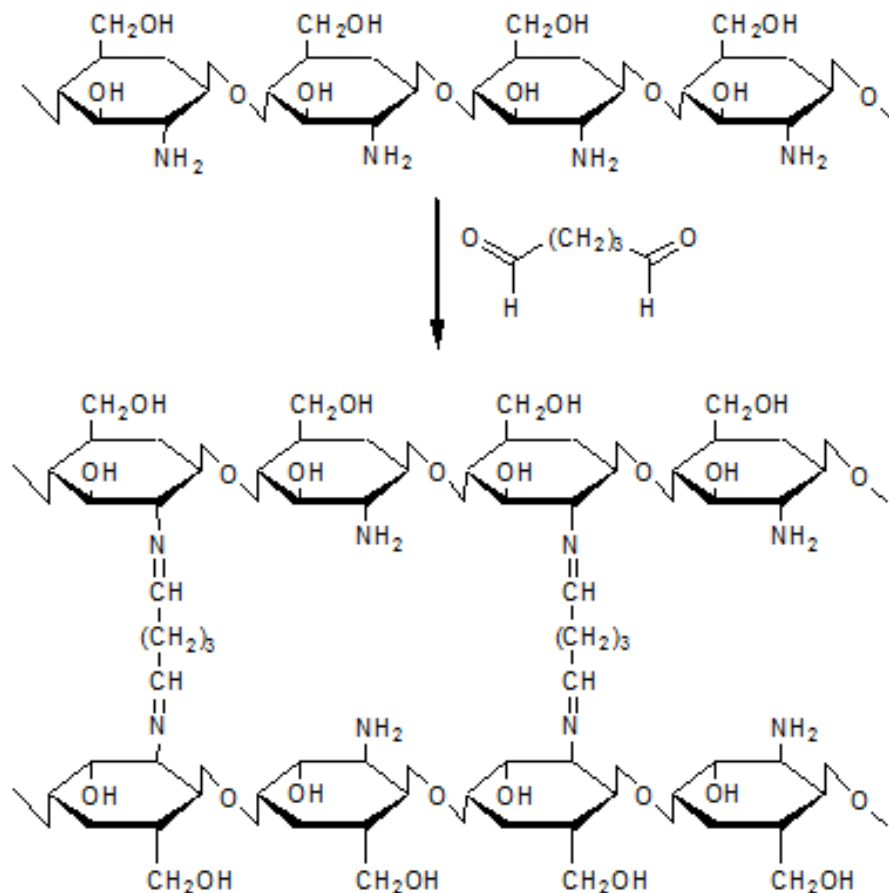
5.1 Quitosana e esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

A modificação por reticulação no polímero, faz com que as esferas apresentem maior resistência mecânica, por exemplo quando está sob agitação, além da diminuição da solubilidade da quitosana, aumentando o uso do polímero no estudo da dependência do pH e do tempo de contato na adsorção do corante reativo Laranja 16.

A quitosana e suas esferas reticuladas com glutaraldeído são resultantes da formação de ligações covalentes entre grupos amino das cadeias do polímero e as funções aldeído do agente de reticulação, conforme a **Figura 14**.

A interação da quitosana com solventes polares é fortemente induzida pelos dipolos OH e NH₂ permanentes da molécula, ao se modificar esses dipolos, por exemplo, através de uma reação química tem-se a alteração dessa interação. A presença de ligações cruzadas impede que as moléculas ligadas sejam separadas por ação do solvente, resultando em diminuição da solubilidade. As ligações intermoleculares da quitosana modificada faz com que ocorra um arranjo das cadeias poliméricas, de modo que estas formem uma rede tridimensional. Com essa perda de mobilidade a capacidade de expansão é prejudicada diminuindo a taxa de relaxamento das cadeias poliméricas, sendo responsável pela insolubilidade em meio ácido.

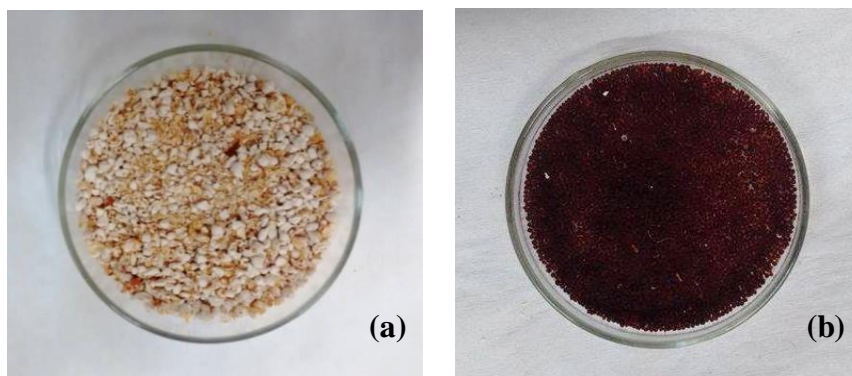
Figura 14 – Representação da reticulação das cadeias de quitosana pela reação com o glutaraldeído.



5.2 Caracterização das amostras de quitosana e esferas de quitosana

Após a secagem em estufa à 40 °C e à álcool, as esferas mostram-se com uma coloração avermelhada. Já as esferas liofilizadas apresentam-se em cor esbranquiçadas, como mostra a **Figura 15**.

Figura 15 – Esferas após secagem: (a) liofilizadas; (b) seca à 40 °C e secas à álcool.



Fonte: Autor, 2017.

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

O espectro de absorção na região do infravermelho de uma molécula revela grupos funcionais que são capazes de absorverem determinadas frequências da irradiação infravermelha. As regiões do infravermelho mais utilizadas na caracterização de adsorvente é o infravermelho médio que está situado no intervalo de número de onda de 4000 – 400 cm^{-1} .

As **Figuras 16, 17, 18, 19 e 20** mostram os espectros de infravermelho para Q, QG, EQGA, EQGE, EQGL. 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 da Q, as bandas de absorção 3329 cm^{-1} são muito intensas devido às vibrações de estiramento OH, NH₂ e da água, estando sobrepostas entre si, enquanto em 2924 cm^{-1} corresponde a vibração de estiramento C-H em -CH e -CH₂. As bandas em 1645 e 1581 cm^{-1} referem-se ao estiramento C=O da amida secundária, devido aos grupos acetilados residuais da quitina e às vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária. A banda em 1375 cm^{-1} atribui-se à vibração de intensidade pequena C-H do grupo CH₃ referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, pois a

quitosana não está completamente desacetilada. A banda em 1024 cm^{-1} origina o estiramento vibracional C-O de álcool primário.

Os espectros de infravermelho para os demais adsorventes em estudo, apresentam as mesmas absorções da quitosana, as bandas se situam entre $3800 - 2800\text{ cm}^{-1}$, com grande intensidade, devido às vibrações do estiramento OH, água adsorvida e estiramento C-H.

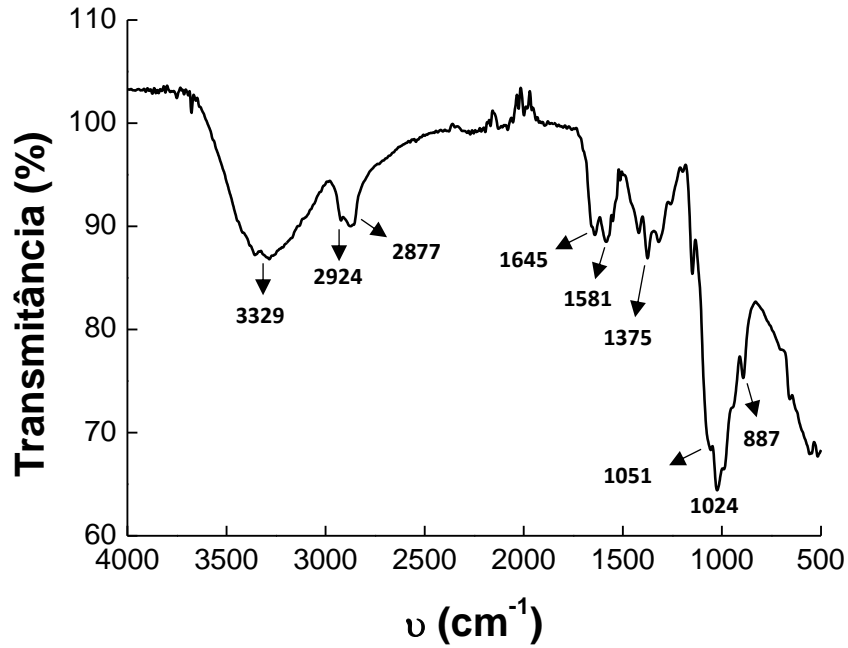
As absorções mais significativas ocorrem entre $1700-1300\text{ cm}^{-1}$; e as bandas da amida originária da quitina situam-se em $1649, 1589$ e 1371 cm^{-1} para QG; $1654, 1564, 1380\text{ cm}^{-1}$ para EQGA; $1662, 1570, 1371\text{ cm}^{-1}$ para EQGE; $1670, 1560, 1375\text{ cm}^{-1}$ para EQGL; $1654, 1568, 1377\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros dos materiais de quitosana mostram as mesmas bandas de absorção com diferença em suas intensidades, mostrando a modificação da quitosana pura. Tomando como exemplo o espectro de Q, a banda em 1581 cm^{-1} , atribuída ao grupo amino poderá predominar sobre a banda 1645 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O de amida secundária, pois a quitosana não é 100% desacetilada. Essa predominância não ocorre para os materiais reticulados, por exemplo, no espectro de EQGA (Figura 19) pode-se observar a diminuição na intensidade da banda, que ocorre na região de 1570 cm^{-1} , em relação a banda que ocorre na região de 1662 cm^{-1} , a qual aumenta sua intensidade no espectro. Tal fato confirma a ocorrência da reação de reticulação que acontece entre glutaraldeído e o grupo amino da quitosana para a formação de um grupo imino que corresponde, no espectro de infravermelho, a região de $1689-1471\text{ cm}^{-1}$ (SILVERTEIN, BASSLER e MORRIL, 1994), nesse caso, podendo estar sobreposto a banda de amida secundária, o que explica o aumento da banda em 1662 cm^{-1} quando comparada a aquela em 1570 cm^{-1} .

Outra diferença, ainda tomando como exemplo EQGA é o aumento da intensidade da banda na região 2929 cm^{-1} que corresponde á vibração de estiramento C-H, possivelmente, da molécula adicionada (glutaraldeído) que se encontra ligando as cadeias poliméricas. Essa banda para os demais adsorventes, estão nas seguintes regiões, para QG 2947 cm^{-1} , EQGE 2939 cm^{-1} , EQGL 2937 cm^{-1} .

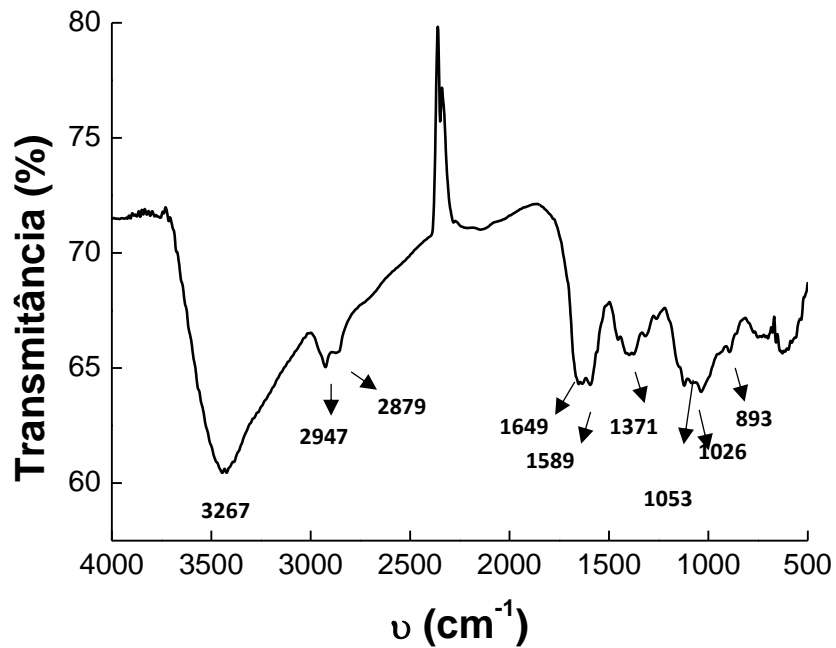
A **figura 21** mostra a sobreposição dos espectros de infravermelho para comparação dos adsorventes e estes confirmam a reticulação com glutaraldeído através do aumento na intensidade da banda de estiramento C-H e surgimento da banda de imina formada.

Figura 16 – Espectro de infravermelho para o adsorvente Q.



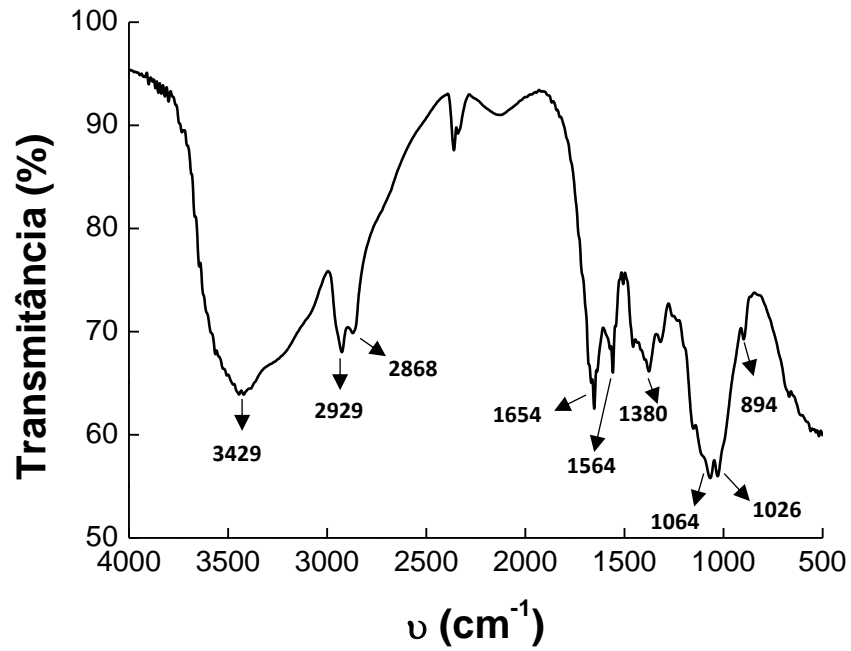
Fonte: Autor, 2017.

Figura 17 – Espectro de infravermelho para o adsorvente QG.



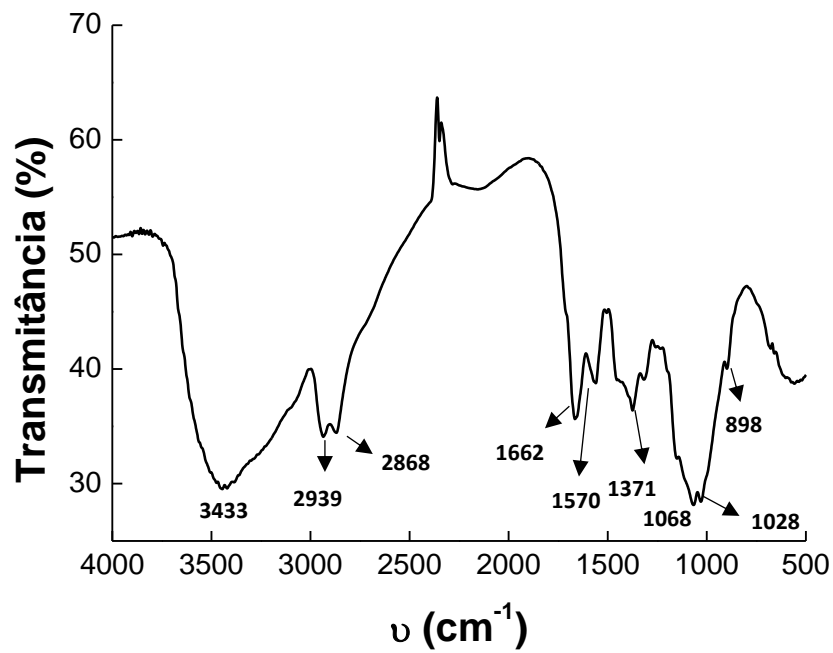
Fonte: Autor, 2017.

Figura 18 – Espectro de infravermelho para o adsorvente EQGA.



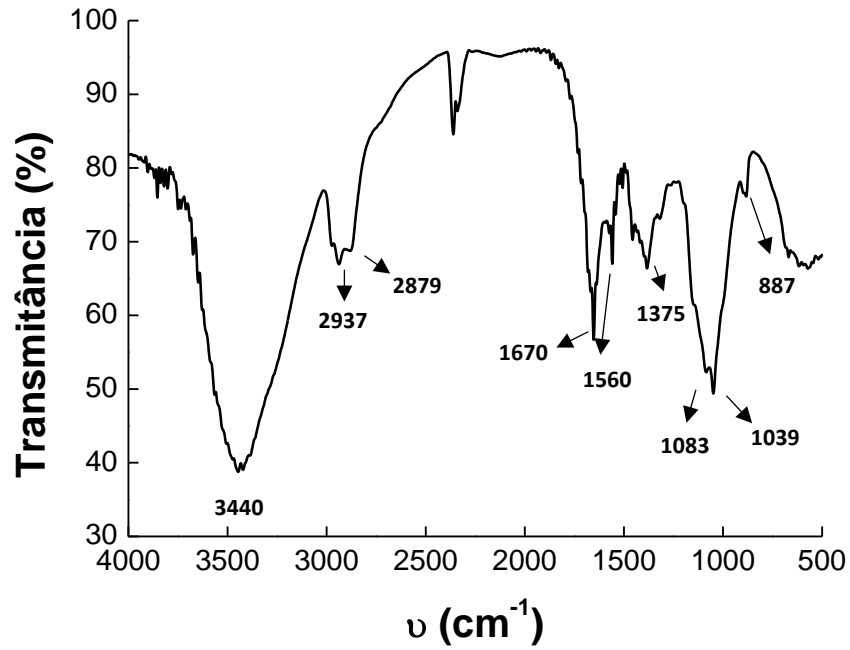
Fonte: Autor, 2017.

Figura 19 – Espectro de infravermelho para os adsorventes EQGE.



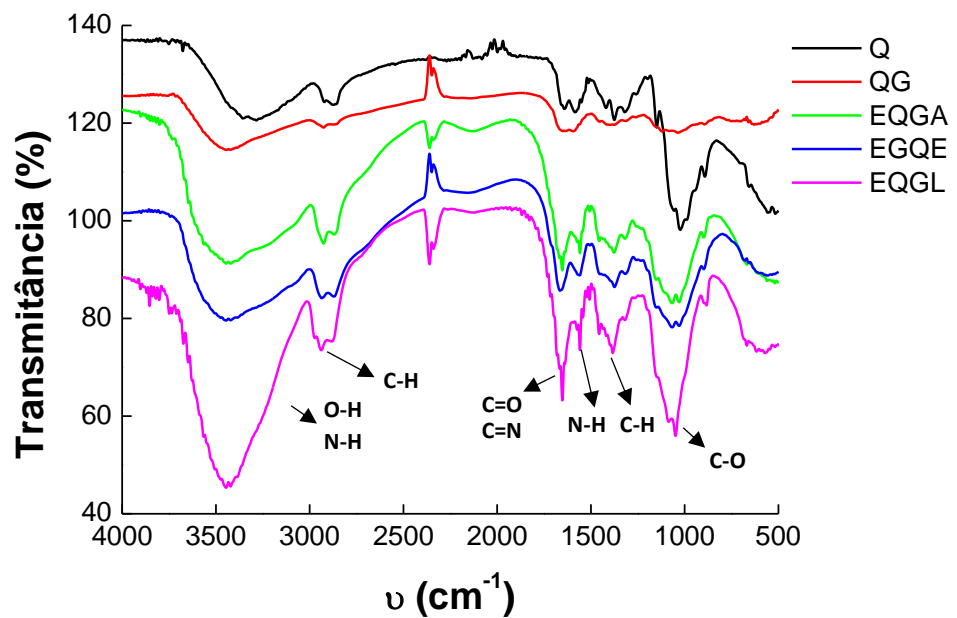
Fonte: Autor, 2017.

Figura 20 – Espectro de infravermelho para o adsorvente EQGL.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 21 – Comparação dos espectros de infravermelho dos adsorventes.



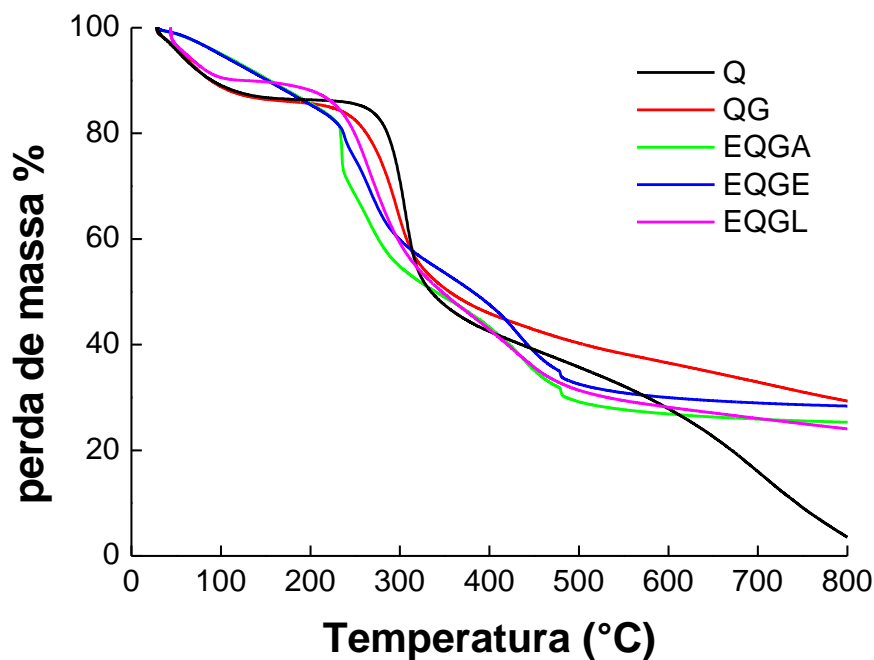
Fonte: Autor, 2017.

5.2.2 Análise Térmica Gravimétrica (ATG)

A análise de TG permite acompanhar a perda de massa de uma amostra enquanto se varia a temperatura. O comportamento térmico da quitosana e das formas modificadas QG, EQGA, EQGE, e EQGL, no intervalo de 25° C a 800 °C e na atmosfera N₂ são apresentadas nas **Figura 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29**. Para melhor visualização das etapas de perda de massa, as respectivas curvas da derivada DTG estão inseridas em cada figura. Curvas de DTA também são apresentadas para caracterizar qualitativamente alguns processos.

A **figura 22** mostra que as temperaturas de degradação dos materiais foram menores que as temperaturas de degradação da quitosana pura, indicando a diminuição da estabilidade térmica da quitosana na formulação dos demais adsorventes evidenciando uma diferença estrutural. Este comportamento pode ser atribuído à introdução de novos grupos funcionais, indicando a influência dos grupamentos e uma possível interação entre as fases que desestabiliza a quitosana. Os materiais produzidos ainda mostram que a perda em massa não ocorre em 100%, como pode ser observado para a quitosana.

Figura 22 – Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL.



Fonte: Autor, 2017.

A **figura 23** mostra que a temperatura e perda de massa em desidratação é a mesma para Q e QG, por outro lado, a temperatura de degradação do polímero em QG foi menor que a temperatura de degradação da quitosana pura, indicando menor estabilidade térmica de QG.

Conforme as **figuras 24 e 25**, no termograma da quitosana observa-se três etapas em perda de massa e para QG duas etapas em perda de massa. A primeira etapa, compreendida entre 28°C e 150 °C para Q e QG corresponde ao processo de desidratação do polímero com perda em massa de 13%. Na segunda etapa, entre as temperaturas de 230 °C e 380 °C para Q e 200 °C e 400 °C para QG a decomposição acontece principalmente por desacetilação e despolimerização dos compostos com perda em massa de 37% e 40%, respectivamente. Já a terceira etapa em temperaturas de 650 °C a 740 °C para Q é atribuída a degradações correspondentes aos resíduos finais do polímero com percentual de 12% em perda de massa. Os gráficos DTA mostram para Q e QG que na primeira etapa se tem um processo de desidratação indicado por uma transição endotérmica, seguida de etapas química de decomposição mostrada por uma transição exotérmica.

Figura 23 – Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para Q e QG.

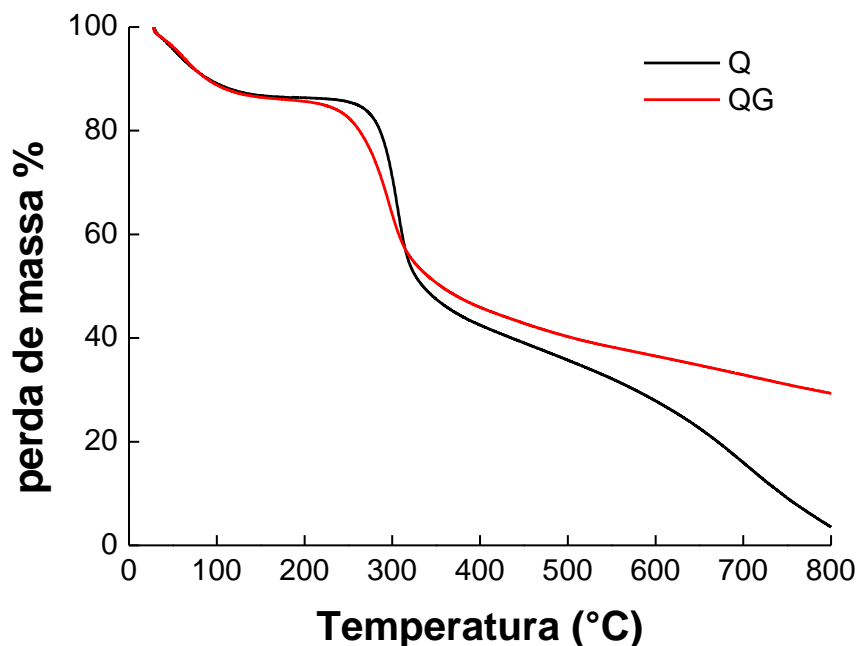
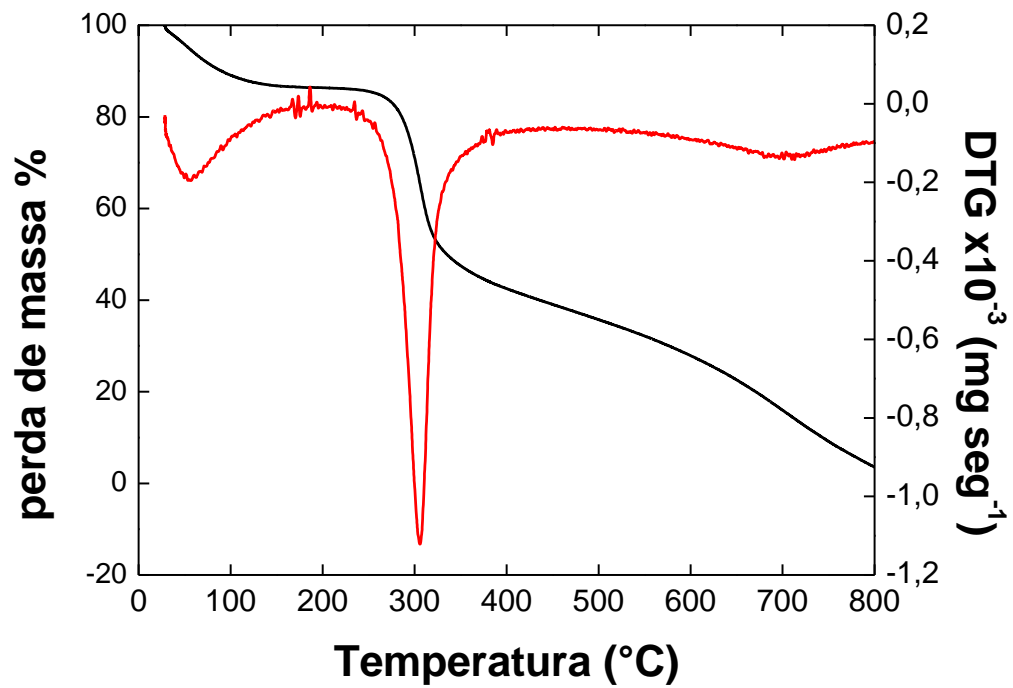
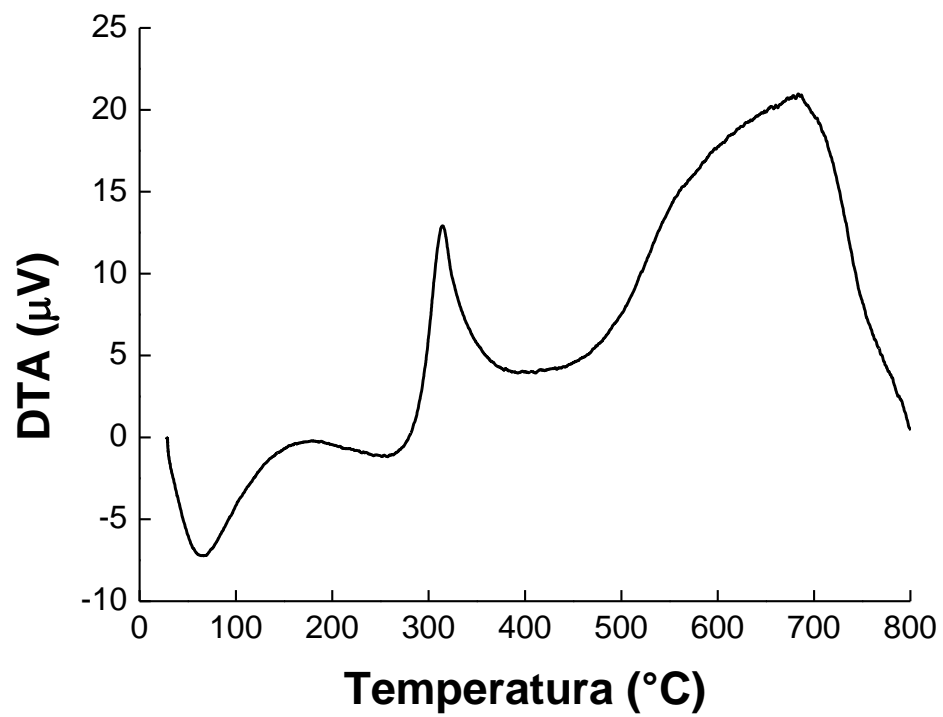


Figura 24 – Curvas da análise termogravimétrica (a) ATG, DTG e (b) DTA para Q.

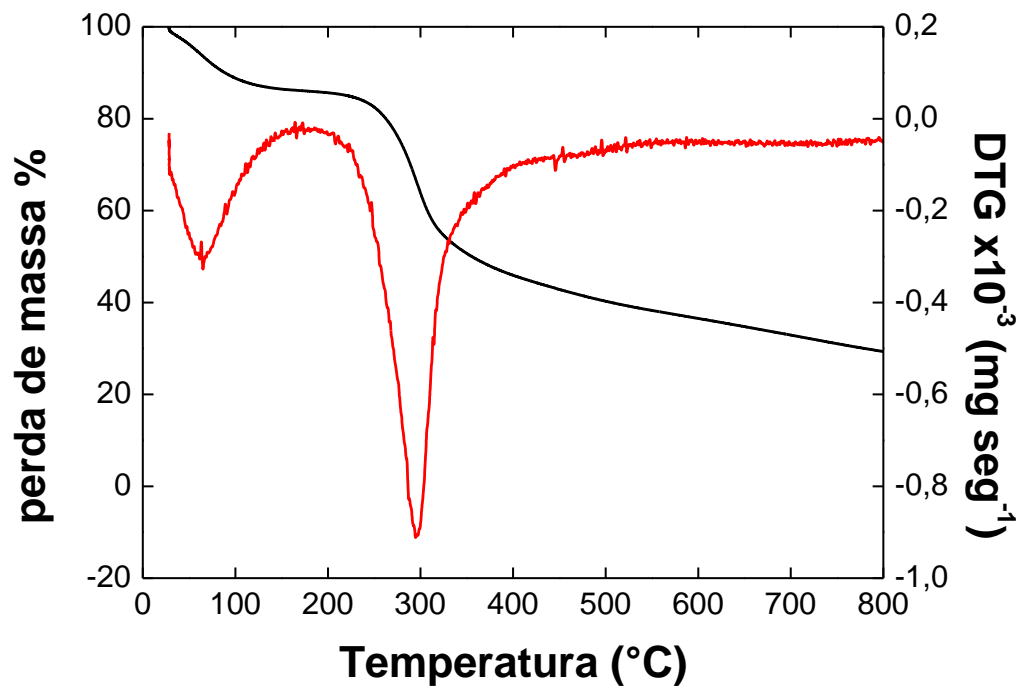


(a)

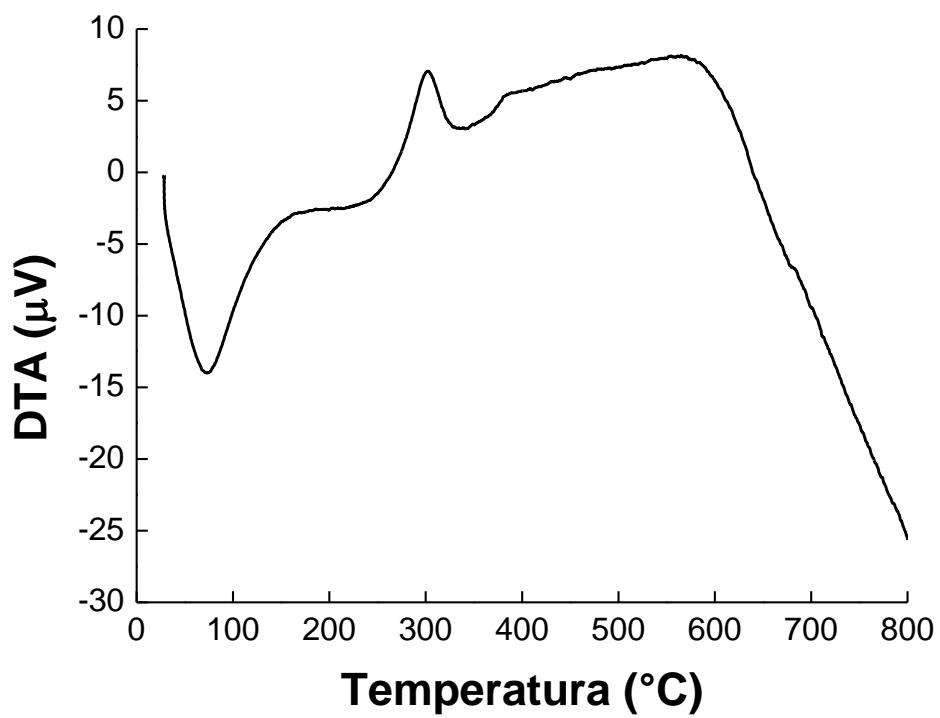


(b)

Figura 25 - Curvas da análise termogravimétrica (a) ATG, DTG e (b) DTA para QG.



(a)



(b)

A **figura 26** mostra um intervalo maior na temperatura de desidratação dos polímeros EQGA e EQGE em relação a QG, provavelmente pela presença de ácido acético nas esferas, por outro lado para EQGL há uma menor perda em massa de desidratação. Outra observação são etapas a mais no processo de degradação dos materiais EQGA, EQGE e EQGL.

Nas **figuras 27, 28 e 29** as curvas termogravimétricas para EQGA, EQGE e EQGL mostram-se semelhantes para o material seco a álcool e na estufa com cinco etapas de degradação, sendo observado para o material liofilizado apenas três etapas em todo processo. A primeira etapa com perda em massa de 15% para EQGA e EQGE em um intervalo de 28 °C e 200 °C é referente ao processo de eliminação de voláteis, esta mesma etapa para EQGL ocorre no intervalo de 45 °C e 120 °C, com perda em 10% de massa. A segunda etapa compreendida entre 210 °C e 248 °C e a terceira etapa entre 248 °C e 310 °C para EQGA e EQGE apresentam uma perda em massa de 16% e 8%, e 15% e 17%, respectivamente, que se refere à degradação da cadeia polimérica. Essas mesmas etapas para EQGL compreendem de 190 °C a 350 °C com perda de massa de 39% e de 390 °C e 465 °C, sendo 10% em perda de massa. A etapa 4 (393 °C a 472 °C) com 12% e 13% para EQGA e EQGE em perda de massa, a etapa 5 (472 °C a 493 °C) com 3% em perda de massa é atribuída a degradações correspondentes aos resíduos finais do polímero. Os gráficos DTA mostram para EQGA, EQGE e EQGL que na primeira etapa se tem um processo de desidratação indicado por uma transição endotérmica, seguida de etapas química de decomposição mostrada por uma transição exotérmica.

Figura 26 – Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para QG, EQGA, EQGE e EQGL.

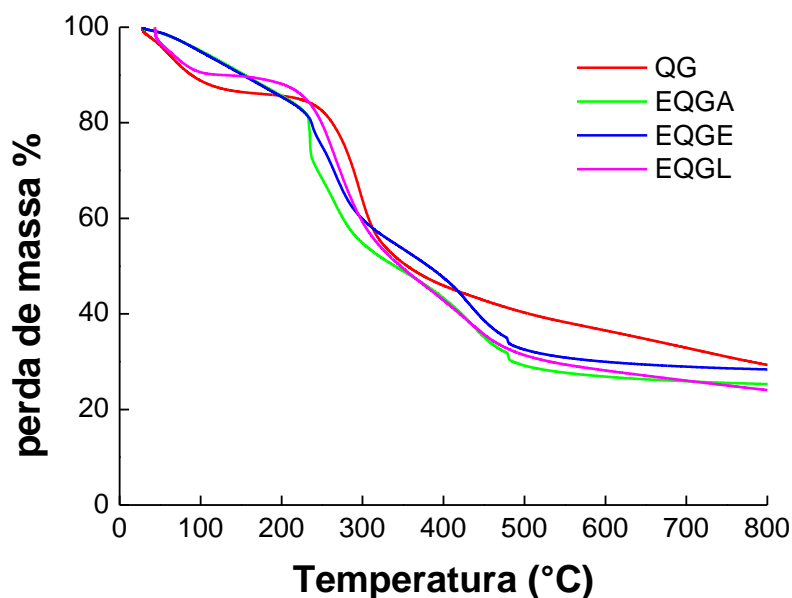
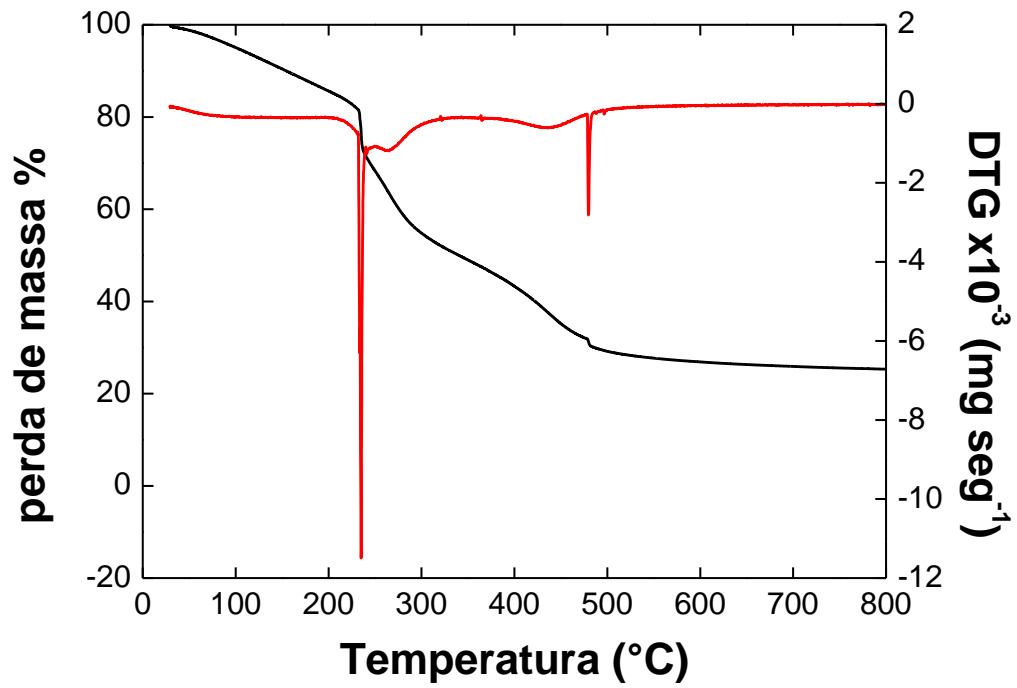
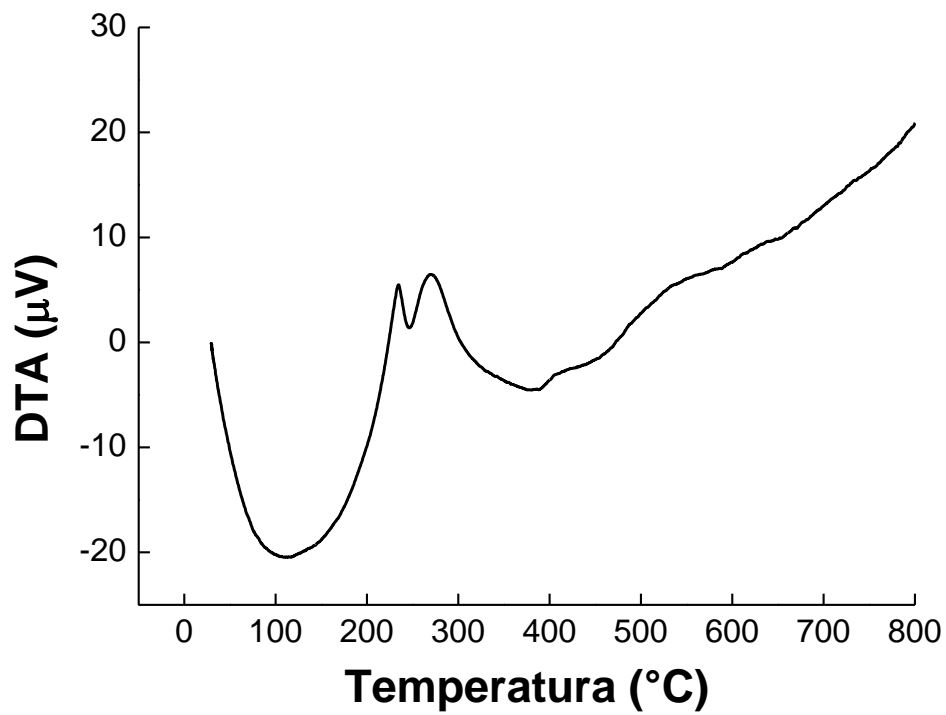


Figura 27 – Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQGA.

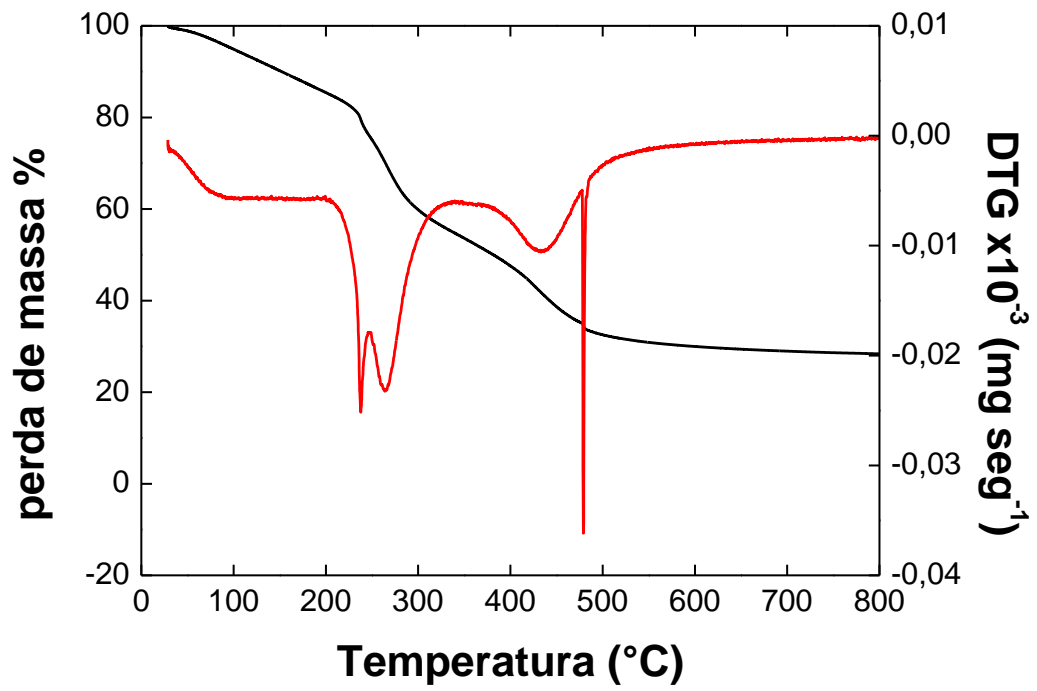


(a)

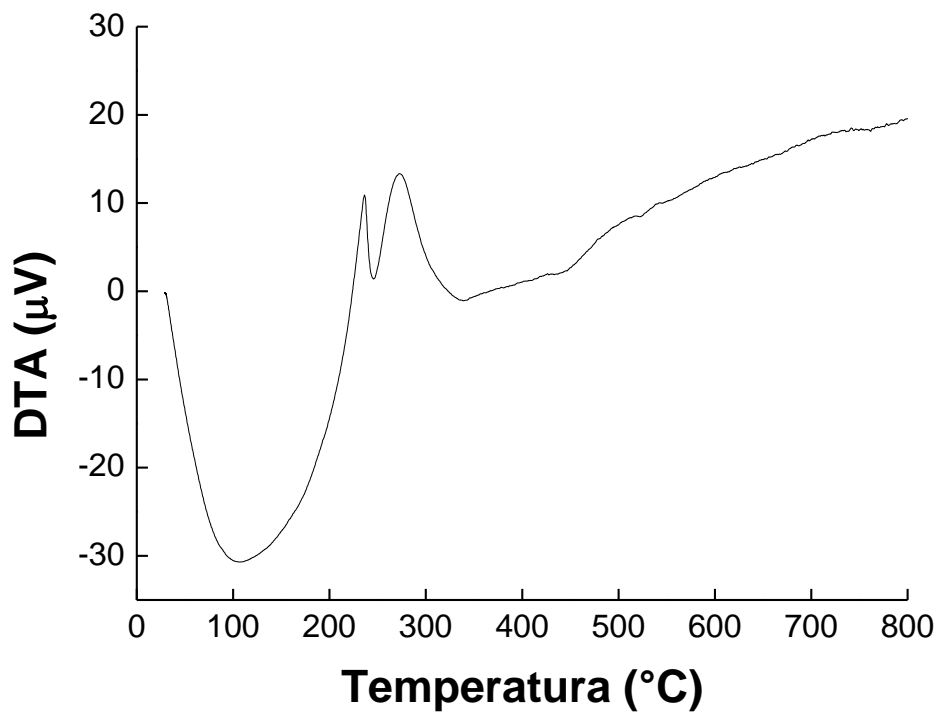


(b)

Figura 28 – Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQGE.

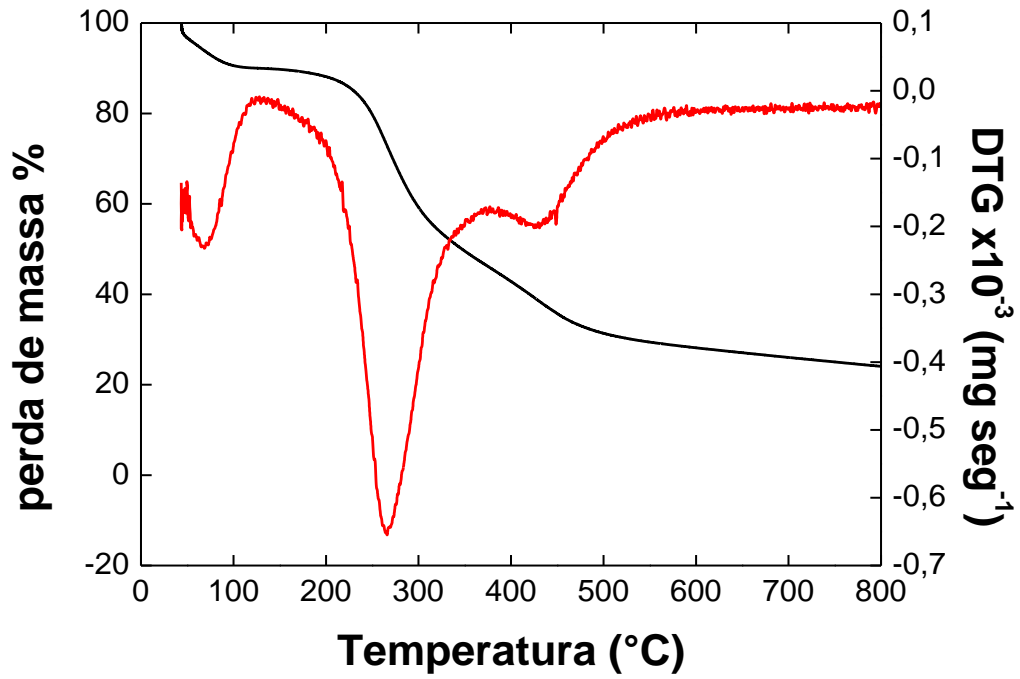


(a)

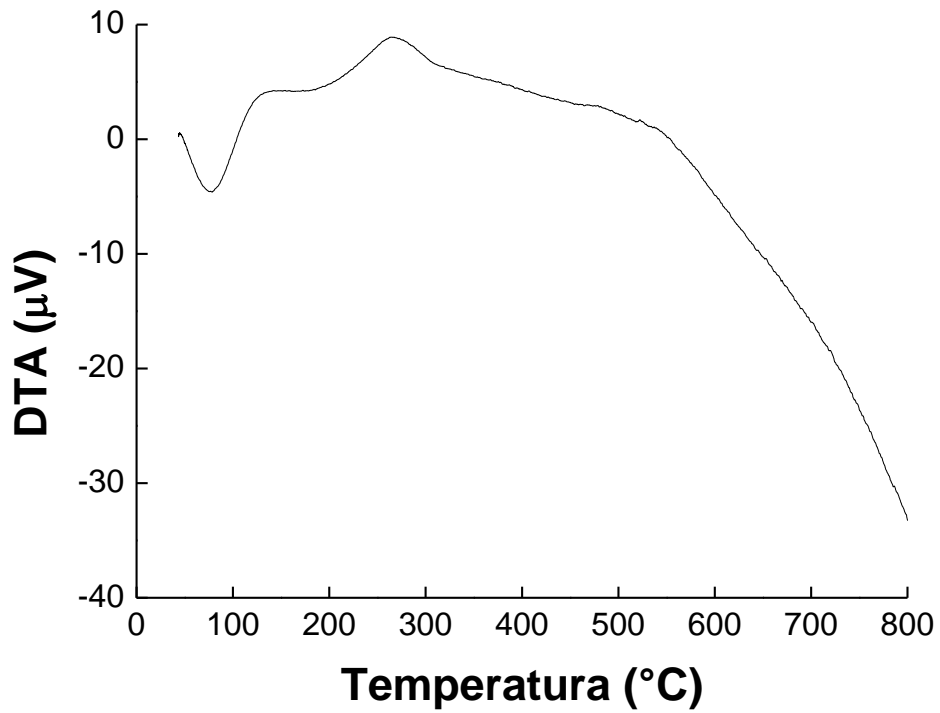


(b)

Figura 29 – Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQGL.



(a)



(b)

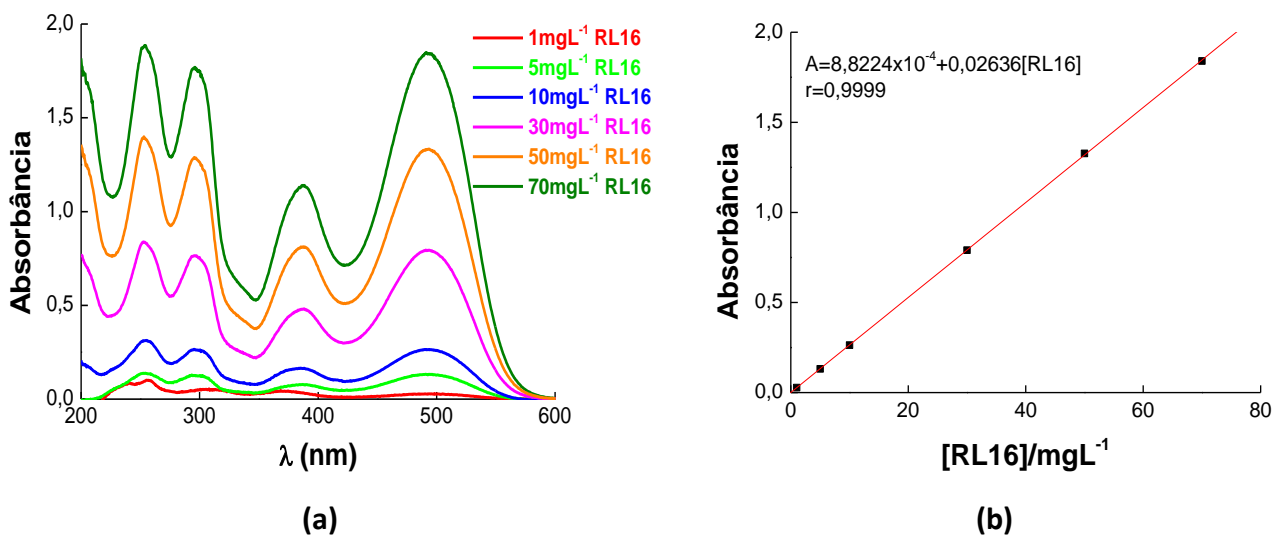
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos adsorventes foram estudadas por técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados são mostrados nas **Figuras 31, 32, 33, 34 e 35**, nota-se pequenos grânulos e filamentos com tamanhos irregulares para a quitosana pura, esta à qual se apresenta em formato de escama, além de uma superfície rugosa (**Figura 31**). Após a reticulação houve uma alteração nítida na superfície tornando-a mais uniforme com aglomerados de partículas esféricas, prováveis do agente reticulador (**Figura 32**). Tratando-se das amostras de esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído (**Figuras 33, 34 e 35**), visualmente há uma semelhança morfológica entre estas amostras, que diferenciam entre si pelo método de secagem. Porém, fica claro em todas as imagens que se trata de sólidos bastante rugosos.

5.3 Curva de calibração do corante Reativo Laranja 16 (RL16)

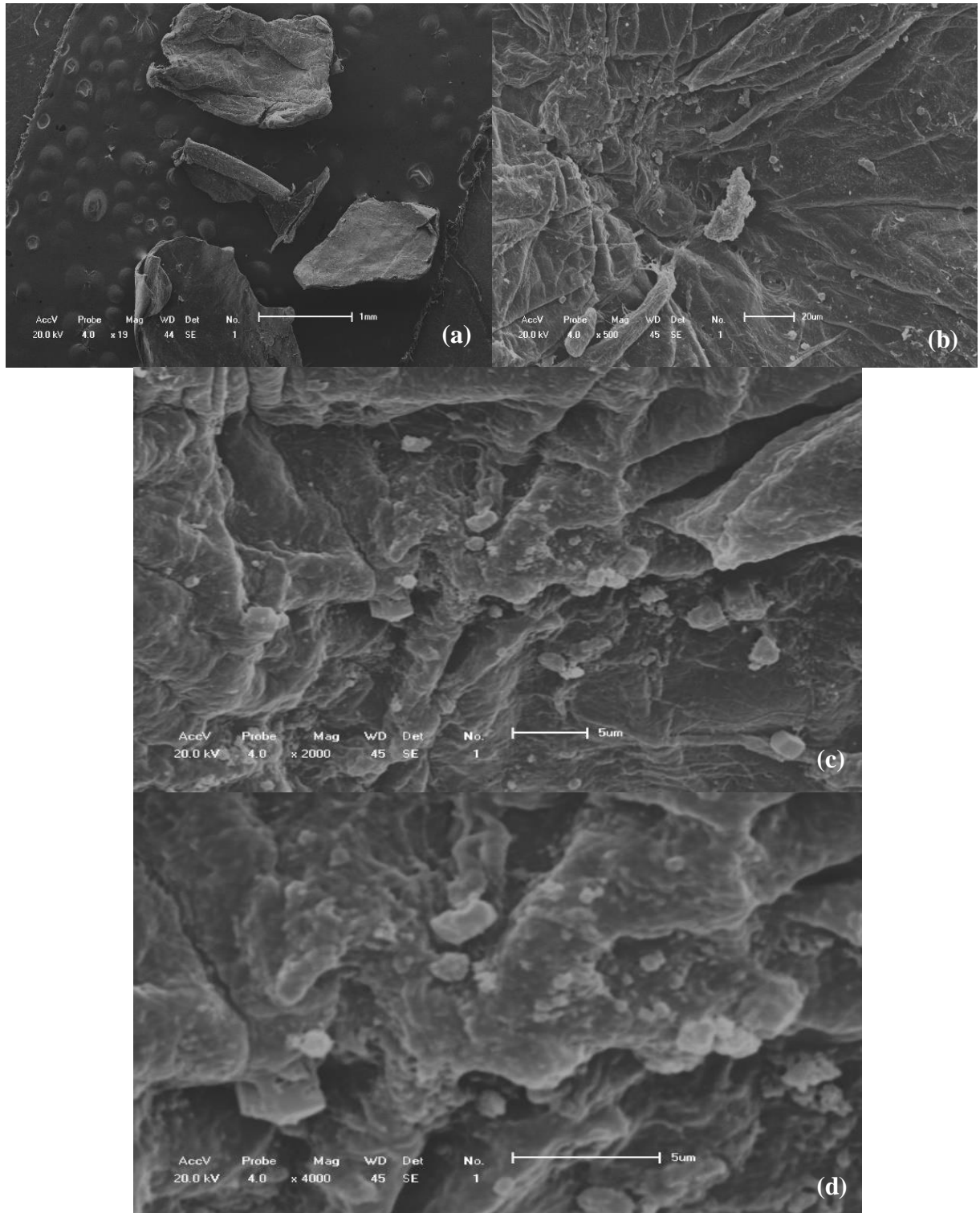
Conforme o comprimento de onda de absorção do corante RL16 selecionado, 495 nm, a curva de calibração da solução aquosa, variando concentrações de 1 a 70 mg L⁻¹ do corante, foi monitorada por espectrofotometria UV/Vis. O coeficiente de correlação e a equação da curva de calibração, foi 0,9999 e $A = 8,224 \times 10^{-4} + 0,02636 [\text{corante}]$, respectivamente, como mostra a **Figura 30**.

Figura 30 – (a) Espectro na região do visível e (b) curva de calibração para RL16 em comprimento de onda 495 nm variando as concentrações de 1 mgL⁻¹ a 70 mgL⁻¹.



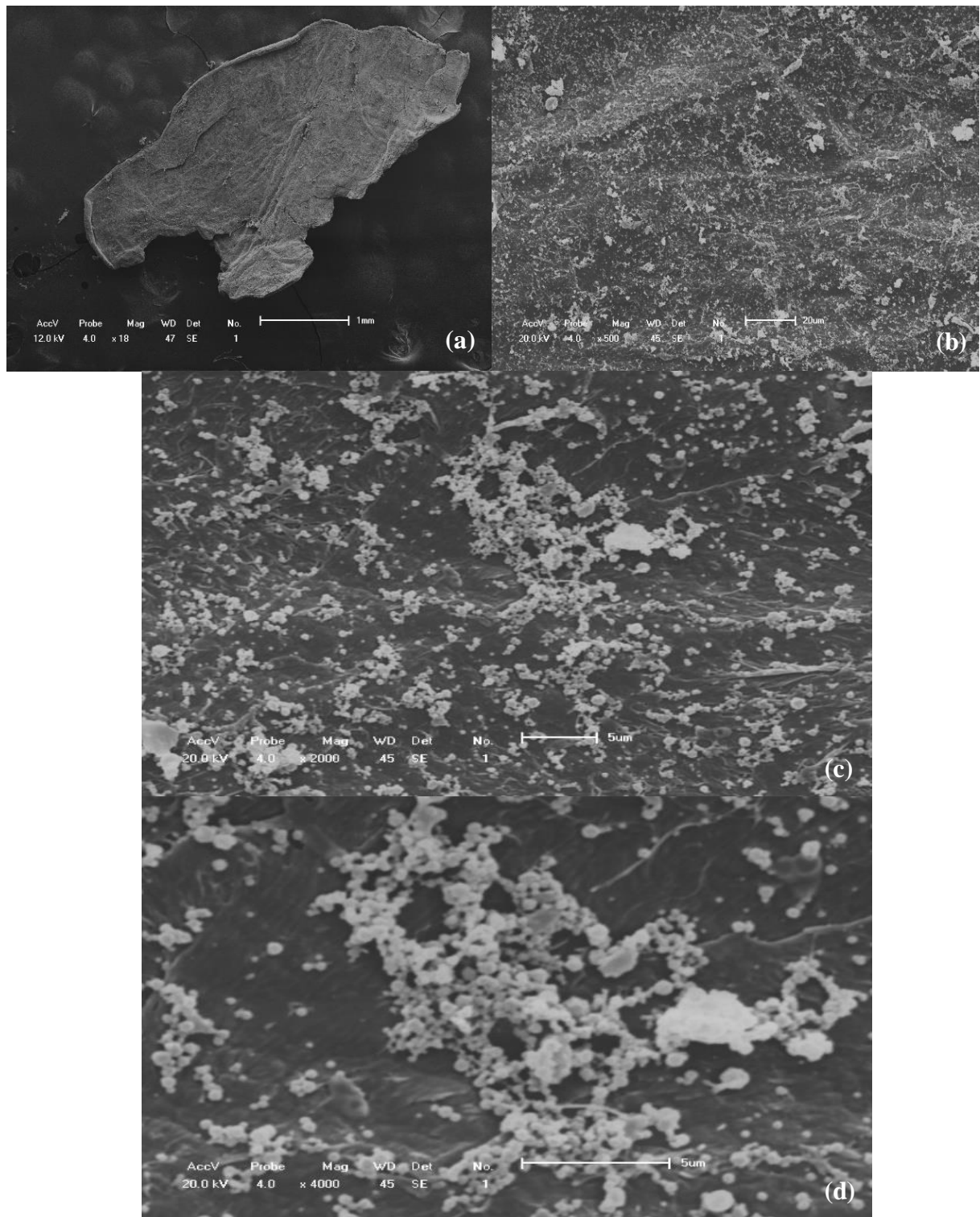
Fonte: Autor, 2017.

Figura 31 – Imagens da Quitosana pura por Microscopia Eletrônica de Varredura.



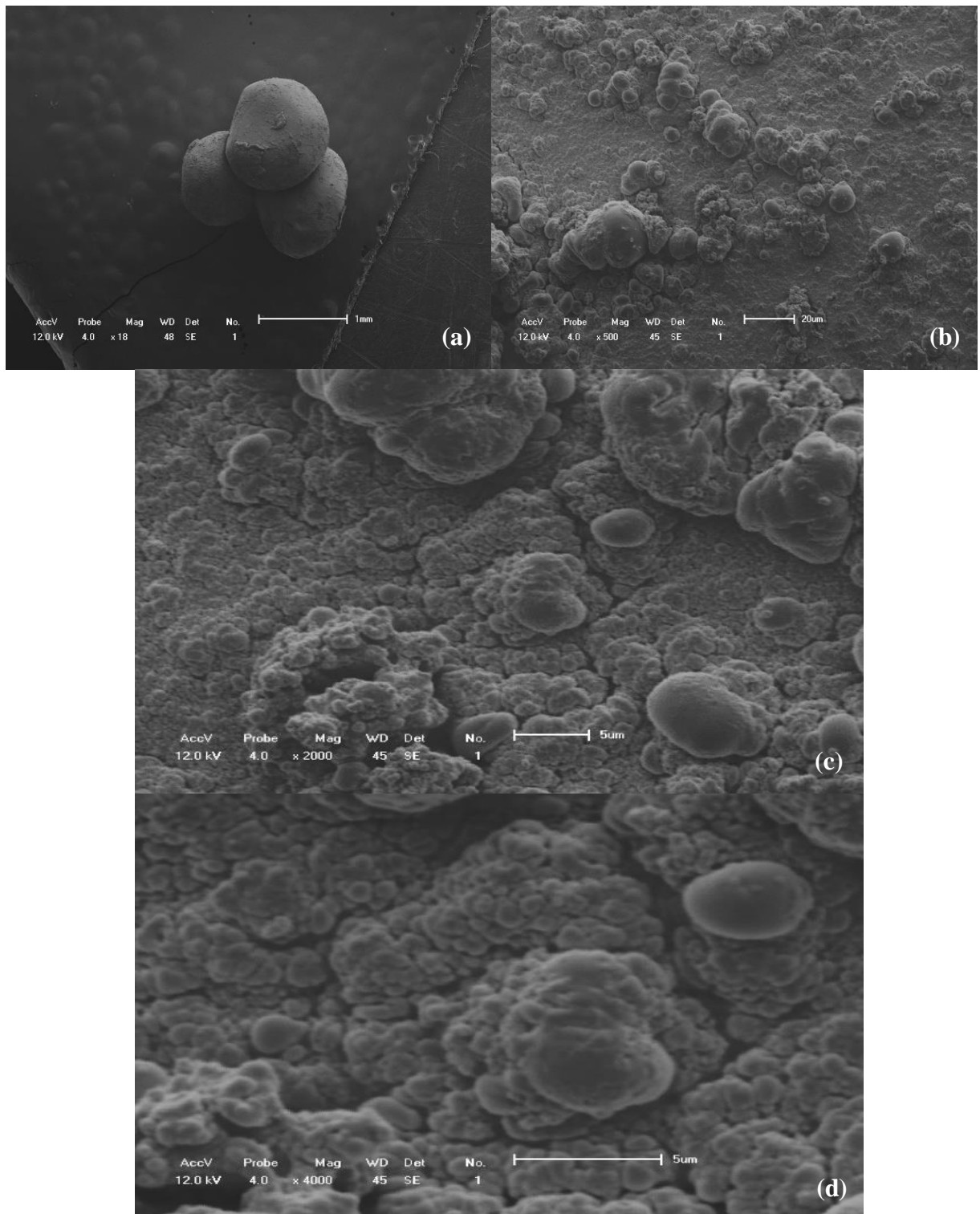
Fonte: Autor, 2017.

Figura 32 – Imagens da Quitosana reticulada com glutaraldeído (QG) por Microscopia Eletrônica de Varredura.



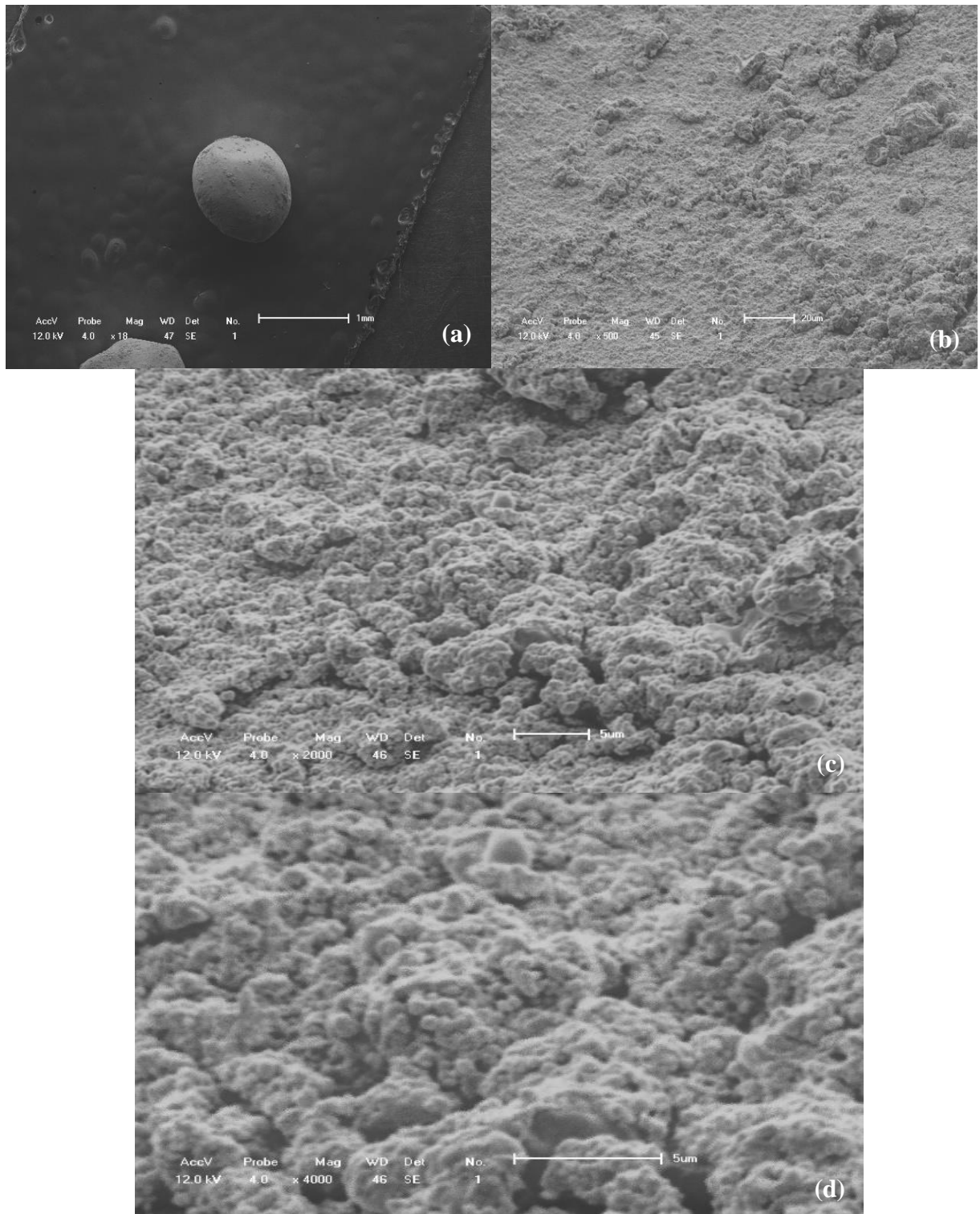
Fonte: Autor, 2017.

Figura 33 – Imagens da Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca na Estufa (EQGE) por Microscopia Eletrônica de Varredura.



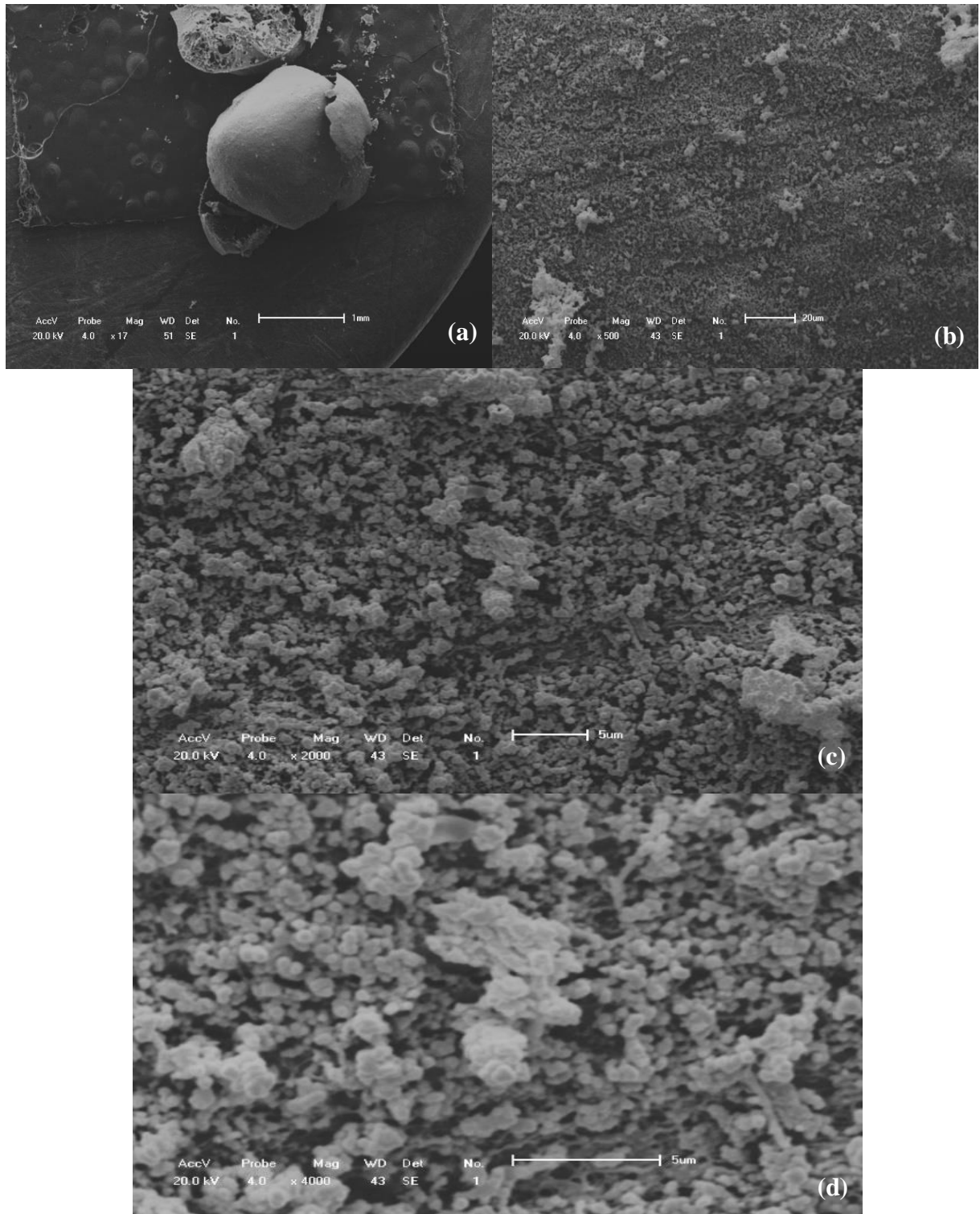
Fonte: Autor, 2017.

Figura 34 - Imagens da Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca à Alcool (EQGA) por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 35 – Imagens da Esfera de Quitosana reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQGL) por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Autor, 2017.

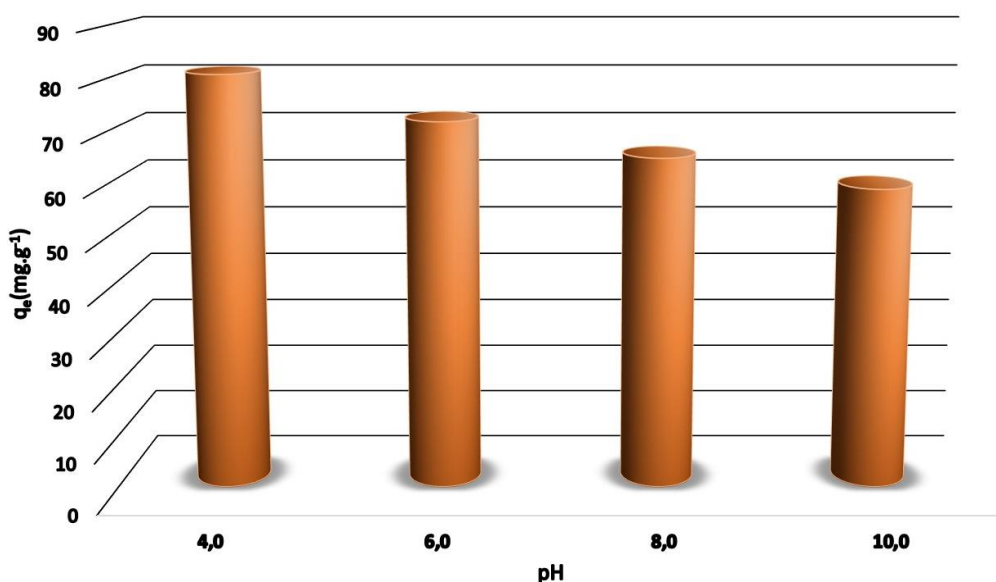
5.4 Efeito do pH e o Ponto Zero de Carga – PZC

Os mecanismos de adsorção envolvendo materiais de origem biológica ainda não são completamente compreendidos, pois envolvem vários processos de captura das espécies adsorptivas. Em geral, aceita-se que a superfície de um biossorbente tem um importante papel no mecanismo de captura de espécies químicas (MIMURA et al, 2010).

Estes mecanismos, de forma geral, envolvem grupos superficiais que em meio aquoso podem atuar na captura e retenção das espécies iônicas ou moleculares. Tais grupos podem ser modificados em meio aquoso pela variação do pH, o que afeta o processo de adsorção (GUILARDUCI et al, 2006).

Neste sentido, foi realizado estudo preliminar do comportamento ácido-base no processo de adsorção, em meio aquoso. A **Figura 36** mostra a avaliação do efeito do pH na adsorção do corante RL16 em quitosana e suas formas modificadas. O pH foi variado entre 4,0 e 10,0 tendo no pH 4,0 o maior valor de q_e (capacidade de adsorção). Resultados semelhantes nessas condições, em que a diminuição do pH aumentava a adsorção, foram observados em outros trabalhos na literatura utilizando corantes reativos aniônicos e adsorventes de baixo custo (CHAVES, et al, 2009a; AMIN et al. 2008; KIMURA, 1999; ROBINSON, CHANDRAN, NIGAM, 2002; ROSA, 2009).

Figura 36 – Capacidade de adsorção (q_e) da matriz adsorvente frente ao corante RL16 em função do pH.

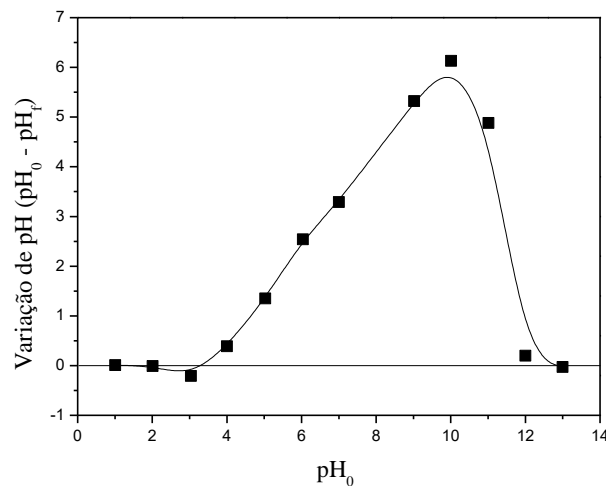


Fonte: Autor, 2017.

Os maiores valores de q_e em valores baixos de pH são explicados pelo fato de que as moléculas do corante aniônico RL16 (**Figura 8**) são carregadas negativamente em solução aquosa (NETPRADIT, THIRAVETYAN, TOWPRAYOON, 2004), enquanto que os sítios de adsorção da quitosana em menor pH tem aumentado o número de cargas positivas. A quitosana possui grupos funcionais como ácidos carboxílicos, hidroxilas e amins os quais, em condições ácidas, são protonados, possibilitando a interação entre as diferentes cargas de adsorvente e adsorvato. A quitosana adquire uma carga positiva que, por atração eletrostática, liga-se aos corantes carregados negativamente.

A fim de comprovar este comportamento na superfície dos adsorventes de quitosana em função do pH, foi realizado estudo preliminar do comportamento ácido-base da superfície desses adsorventes, em meio aquoso, através da determinação do PZC. O resultado pode ser observado na **Figura 37**.

Figura 37 – Efeito do pH na superfície de carga da matriz dos adsorventes de quitosana.



Fonte: Autor, 2017.

O patamar na região de pH 3,5 caracteriza o efeito tampão da superfície, o qual foi considerado o PZC da matriz da quitosana. Em soluções com pH abaixo do PZC, a quitosana apresenta predominância de carga superficial positiva e em pH acima do PZC, a carga superficial líquida será negativa. Este comportamento pode ser explicado com base na competição entre os íons H^+ e OH^- com os adsorvatos. Pode-se observar que a superfície da quitosana absorvem ânions, a exemplo do corante RL16, favoravelmente a pH baixo, devido à presença de íons H^+ em sua superfície, enquanto que, a superfície é ativa para adsorção de cátions, em pH mais altos, devido à deposição de íons OH^- em sua superfície.

Com isso, a adsorção do corante aniônico RL16, presente em solução na forma negativa será favorecida no pH em que espécies positivas predominem na superfície da matriz da quitosana, neste caso em pH ácidos.

No pH 4,0, a superfície da quitosana possui a maior parte de seus grupos superficiais com cargas positivas, o que favorece a absorção física de espécies como corantes aniônicos.

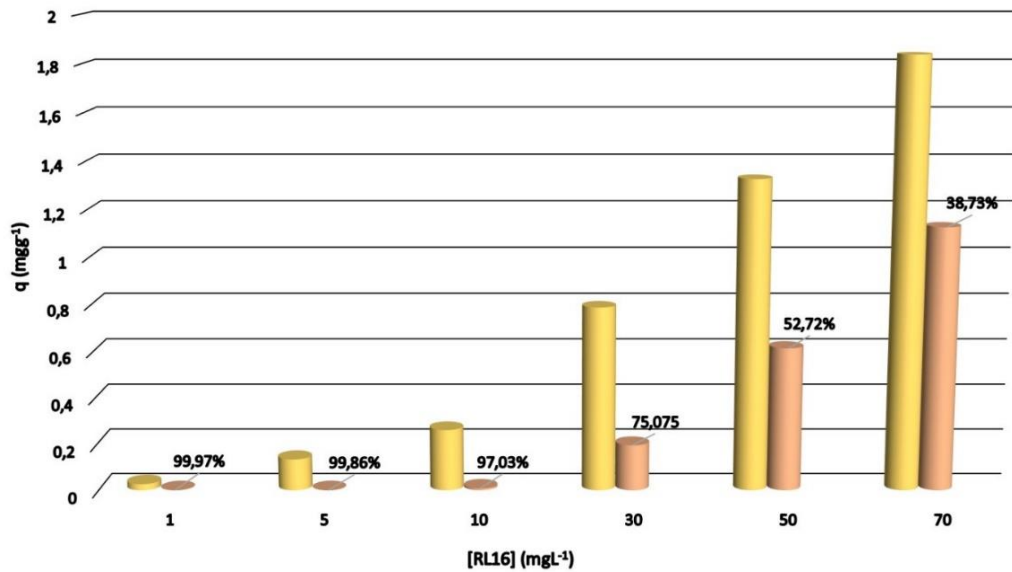
Outra informação importante obtida dos resultados do estudo de especiação é a de que o corante RL16 está presente no meio aquoso na forma de ânions, como consequência, a adsorção destes íons dependerá da presença de grupos catiônicos na superfície do bioissorvente. Considerando que a superfície da quitosana apresentou um PZC igual a 3,4; deve-se esperar que para valores de pH muito menores que este os grupos superficiais ionizáveis estarão protonados gerando uma carga líquida positiva que pode causar a atração entre a superfície e as moléculas do corante em solução, favorecendo assim a adsorção. Ao contrário, para valores de pH mais altos, predomina a presença de grupos com carga negativa na superfície do bioissorvente, desfavorecendo a aproximação do corante aniônico.

5.5 Experimentos de cinética de adsorção

5.5.1 Concentração otimizada do corante RL16 para o estudo cinético de adsorção.

A quantidade de adsorção para a remoção do corante é altamente dependente da concentração inicial do corante. O efeito da concentração inicial do corante depende da relação imediata entre a sua concentração e os locais disponíveis em uma superfície adsorvente. Em geral, a porcentagem de remoção do corante diminui com um aumento na sua concentração inicial, o que pode ser devido à saturação da adsorção na superfície do adsorvente. Por outro lado, com o aumento inicial em concentração do corante há um aumento na quantidade adsorvida. Desta forma, **a figura 38** mostra os dados de quantidade adsorvida para as diferentes concentrações de RL16, e no tempo de adsorção decorrido as soluções de concentrações 1 mgL^{-1} e 5 mgL^{-1} apresentaram quase 100% de adsorção e visualmente solução límpida. A concentração de 5 mgL^{-1} foi selecionada para avaliar o processo adsortivo para não haver saturação rápida do adsorvente e por questões ambientais, diminuir os resíduos na realização do estudo. Neste ponto, a concentração de 1 mgL^{-1} não foi escolhida por apresentar valor muito pequeno de absorvância, antes do processo de saturação. Adicionalmente, outras concentrações não foram selecionadas como ideal para evitar a rápida saturação, apesar de mostrar maior capacidade de adsorção.

Figura 38 – Gráfico da quantidade adsorvida para o RL16 em concentrações de 1 a 70 mgL⁻¹, em amarelo antes da adsorção e em laranja após adsorção por 4 horas.

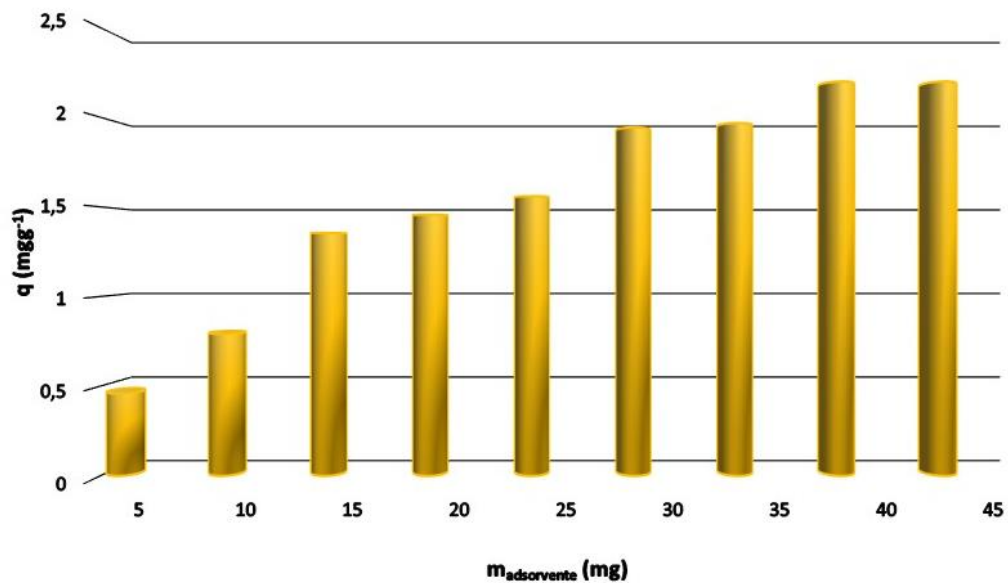


Fonte: Autor, 2017.

5.5.2 Escolha da massa do adsorvente para a cinética do sistema adsorvente do corante RL16.

A dosagem do adsorvente é um parâmetro importante no processo para determinar a capacidade de um adsorvente para uma dada quantidade de adsorvente nas condições de funcionamento. A quantidade de 40 mg foi estabelecida como massa ideal para este estudo de adsorção, por apresentar maior quantidade adsorvida, como era de se esperar, a maior remoção foi obtida com uma quantidade maior em massa de adsorvente, pois a quantidade de sítios de adsorção na superfície do adsorvente vai aumentar, de acordo com o aumento do montante do adsorvente. Entretanto, é observado que a quantidade de 45 mg, apesar de ser maior que a dosagem escolhida, adsorve na mesma magnitude o adsorvato RL16. Esse comportamento é notável em massas menores com diferença de 5mg entre si, adsorvem na mesma magnitude, como é mostrado na **figura 39**. O efeito da dosagem do adsorvente dá uma ideia para a capacidade de adsorção de um corante para ser adsorvido com a menor quantidade de adsorvente, de modo a reconhecer a capacidade de um corante a partir de um ponto de vista econômico.

Figura 39 – Gráfico da quantidade adsorvida para o RL16 em concentração 5 mgL^{-1} em diferentes quantidades em massa de adsorvente após adsorção por 3 horas.



Fonte: Autor, 2017.

5.5.3 Estudo de cinética do corante RL16

A cinética de adsorção do corante sobre materiais adsorventes é pré-requisito para escolher as melhores condições de funcionamento para o processo em larga escala. O estudo da cinética de adsorção ilustra como a taxa de adsorção de solutos controla o tempo de residência do adsorvato na interface solução.

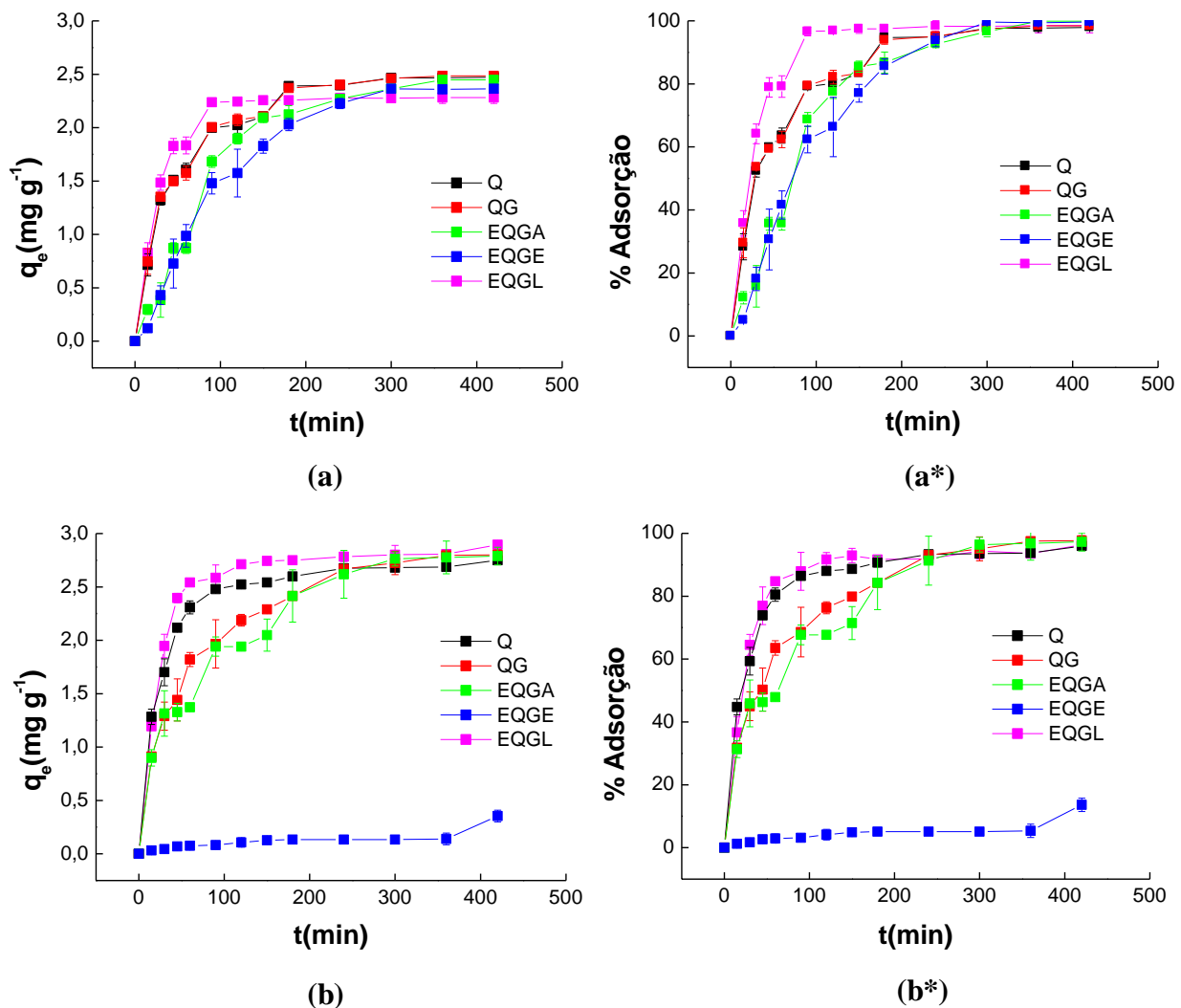
O estudo da variação da concentração em função do tempo possibilitou verificar o tempo necessário para que o material adsorvesse mais corante.

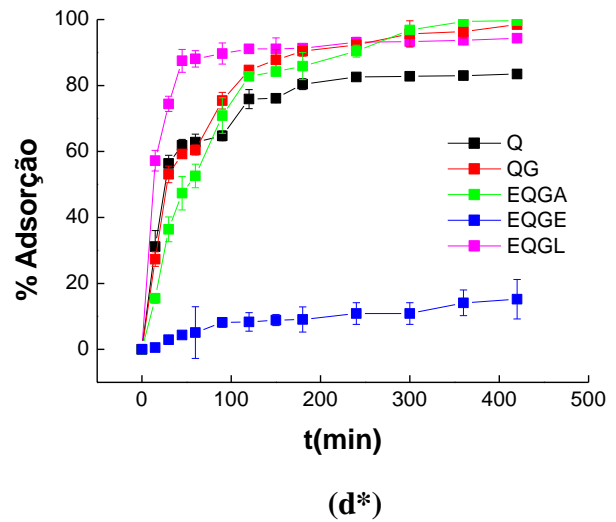
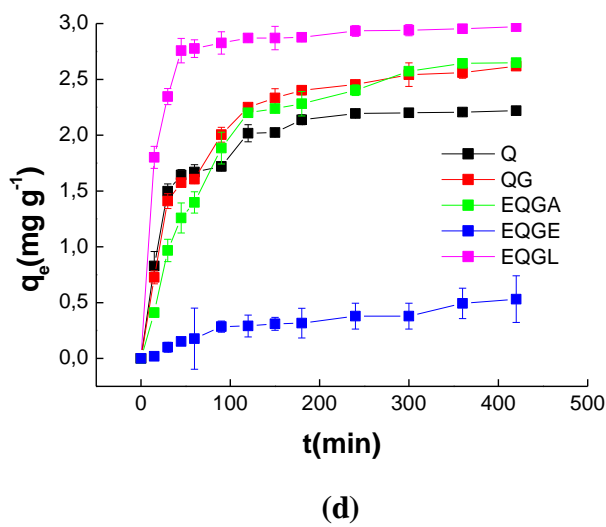
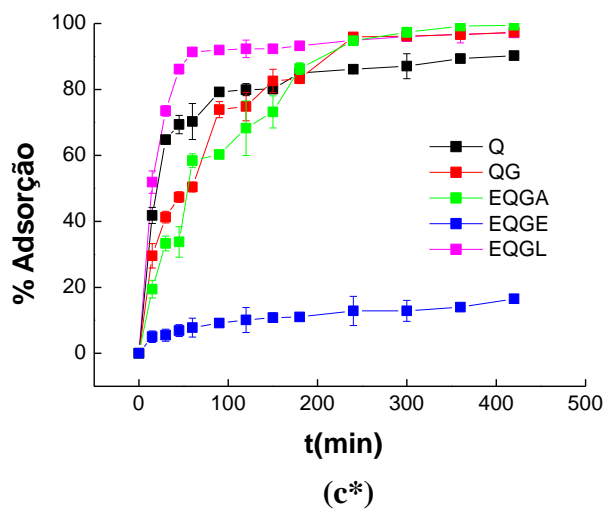
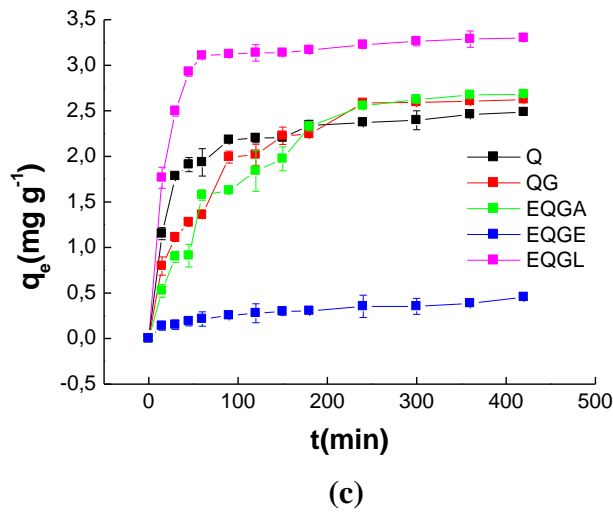
Os experimentos foram conduzidos empregando uma concentração de 5 mgL^{-1} e para cada faixa de tempo foram realizadas 3 leituras no espectrofotômetro da concentração remanescente após adsorção, destas leituras, foi então obtido valores da capacidade de adsorção e através da média das leituras, produzido os gráficos apresentados na **Figura 40**. Nesse estudo, pode-se verificar que em um tempo de aproximadamente 200 min ocorreu o valor máximo da capacidade de adsorção. O tempo escolhido para a isoterma de adsorção foi de 300 min, garantindo assim, que o sistema permaneça em equilíbrio.

As curvas cinéticas mostram que o equilíbrio de adsorção foi alcançado muito rapidamente para o adsorvente EQGL à medida em que se eleva a temperatura, chegando a 60min para o tempo de equilíbrio, além de aumentar a capacidade adsorvativa e se sobressair consideravelmente em relação aos demais adsorventes, provavelmente por possuir sítios mais energéticos. Ao contrário da EQGE em que reduz significativamente a adsorção quando há a

mesma alteração em temperatura. Conforme as informações sobre as cinéticas comparativas para o corante RL16 para os adsorventes Q, QG, EQGE, EQGA e EQGL conduzidas em diferentes temperaturas apresentadas na **tabela 5**, o adsorvente EQGE diminui sua eficiência em cerca de 86% na quantidade adsorvida mediante o aumento de temperatura. Enquanto a quitosana pura diminui a sua capacidade adsorvente com a variação crescente em temperatura. Os adsorventes QG, EQGA e EQGL não apresentam uma mudança notável e nem variações em uma ordem crescente ou decrescente em função da mudança de temperatura. A remoção rápida do adsorvato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que os adsorventes são eficientes.

Figura 40 – Cinéticas de adsorção e % adsorção para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL conduzidas em diferentes temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40° C.





() quantidade adsorvida (*) % adsorção.

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 5 – Dados da quantidade de adsorção e % adsorção no tempo de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL conduzidas em diferentes temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Adsorvente	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	q _e	%adsorção	q _e	%adsorção	q _e	%adsorção	q _e	%adsorção
Q	2,4722	97,9083	2,7504	95,9517	2,4848	90,2715	2,2192	83,5012
QG	2,4848	98,4091	2,8009	97,7163	2,6239	97,3371	2,6176	98,4886
EQGA	2,4469	99,9088	2,7883	97,2751	2,6808	99,4480	2,6492	99,6780
EQGE	2,3647	99,6395	0,3541	13,6136	0,4552	16,5383	0,5311	15,2077
EQGL	2,2825	98,5388	2,8958	96,3417	3,3004	97,1428	2,9717	94,3106

Fonte: Autor, 2017.

A literatura mostra alguns resultados para adsorção do corante RL16 em diferentes adsorventes e estão apresentados na **Tabela 9**. De acordo com os dados, segundo Matos e colaboradores (2010), a aplicação do pó de serragem de muracatiara e angico como adsorventes mostram um tempo de equilíbrio de 90 minutos. A zeólita sintética (ZM-2) usada por Carvalho, Fungaro e Izidoro (2010) alcança o estado de equilíbrio em 120 minutos.

KIMURA, et al (1999) utilizou microesfera de quitosana reticulada com glutaraldeído e seca em acetona como adsorvente e o tempo de equilíbrio foi de 1440 minutos. Neste trabalho, adsorventes semelhantes foram estudados, especialmente, a esfera de quitosana reticulada com glutaraldeído e seca em álcool (EQGA), que apresentou um tempo de equilíbrio de 300 minutos.

A maioria dos trabalhos de adsorção para corantes e em especial para o corante RL16, os estudos são realizados em pH ácido, uma vez que as superfícies dos adsorventes possuem a maior parte de seus grupos superficiais com cargas positivas, o que favorece a adsorção física de espécies como corantes aniônicos. Entretanto, Pandiselvi e Thambidurai (2013) utilizaram o híbrido quitosana - polianilina / ZnO como adsorvente do corante RL16 em pH neutro e obtiveram um tempo de equilíbrio de 50 min.

5.5.4 Cinética de adsorção do corante RL16

Os experimentos de cinética além de encontrar o tempo em que ocorre o equilíbrio de adsorção, teve o objetivo de avaliar a etapa que controla o processo de adsorção. Três modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais, sendo eles, o modelo de pseudoprima ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula. Uma boa correlação dos dados cinéticos comprova o possível mecanismo cinético de adsorção na fase sólida.

5.5.4.1 Cinética de pseudoprima ordem

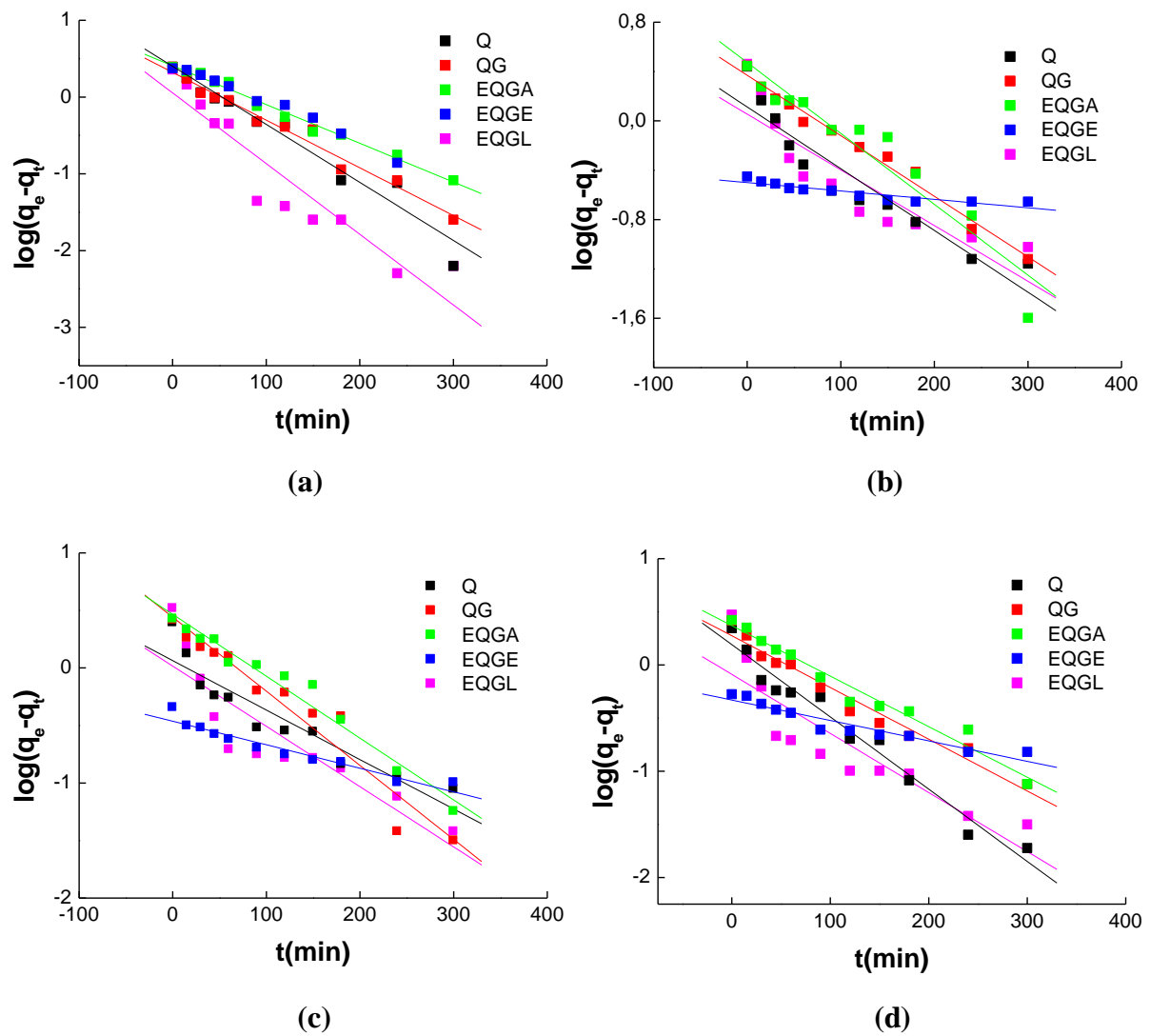
As linearizações empregando o modelo de pseudoprima ordem são ilustradas na **Figura 41** e se observa inclinação semelhante dos gráficos para os adsorventes em todas as temperaturas, com exceção do adsorvente EQGE à temperatura de 25 °C, que se apresenta em discrepância às demais linearizações, conseqüentemente um q_e calculado bem distinto ao q_e dos demais adsorventes, com valor de 17,9846 mgg^{-1} , como pode ser observado na **tabela 6**.

Os dados da **tabela 6** mostram que há uma diferença entre os valores de q_e calculado e q_e experimental para os adsorventes, exceto para EQGA, que apesar dos valores próximos em todas as temperaturas, não é representado pelo modelo cinético de pseudoprima ordem, pois os

valores de coeficiente de determinação R^2 para este adsorvente na cinética de pseudosegunda ordem é mais próximo de 1, como é mostrado na **tabela 7**.

Genericamente, os valores de q_e calculado, q_e experimental e k_1 para os adsorventes não apresentam relação padrão de aumento ou diminuição em seus valores em função da alteração crescente de temperatura.

Figura 41 – Gráficos de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 6 – Dados de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Cinética de Pseudoprimeira ordem				
25 °C	k_1 (min ⁻¹)	q_e calc (mg g ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	R ²
Q	0,0173	2,5142	2,4722	0,9691
QG	0,0143	2,0965	2,4848	0,9758
EQGA	0,0117	2,5562	2,4469	0,9858
EQGE	0,0117	2,7077	2,3647	0,9935
EQGL	0,0212	1,1308	2,2825	0,8870
30 °C				
Q	0,0115	1,2972	2,7504	0,8888
QG	0,0113	2,3453	2,8009	0,9842
EQGA	0,0134	2,9730	2,7883	0,9178
EQGE	0,0014	0,3164	0,3541	0,8251
EQGL	0,0104	0,1339	2,8958	0,7861
35 °C				
Q	0,0099	1,1577	2,4848	0,8769
QG	0,0147	2,7618	2,6239	0,9430
EQGA	0,0122	2,9221	2,6808	0,9701
EQGE	0,0046	0,3441	0,4552	0,9294
EQGL	0,0119	1,0385	3,3004	0,7916
40 °C				
Q	0,0157	1,5520	2,2193	0,9692
QG	0,0111	1,8802	2,6176	0,9665
EQGA	0,0108	2,3448	2,6492	0,9699
EQGE	0,0044	0,4679	0,5311	0,9144
EQGL	0,0126	0,8158	2,9717	0,7929

Fonte: Autor, 2017.

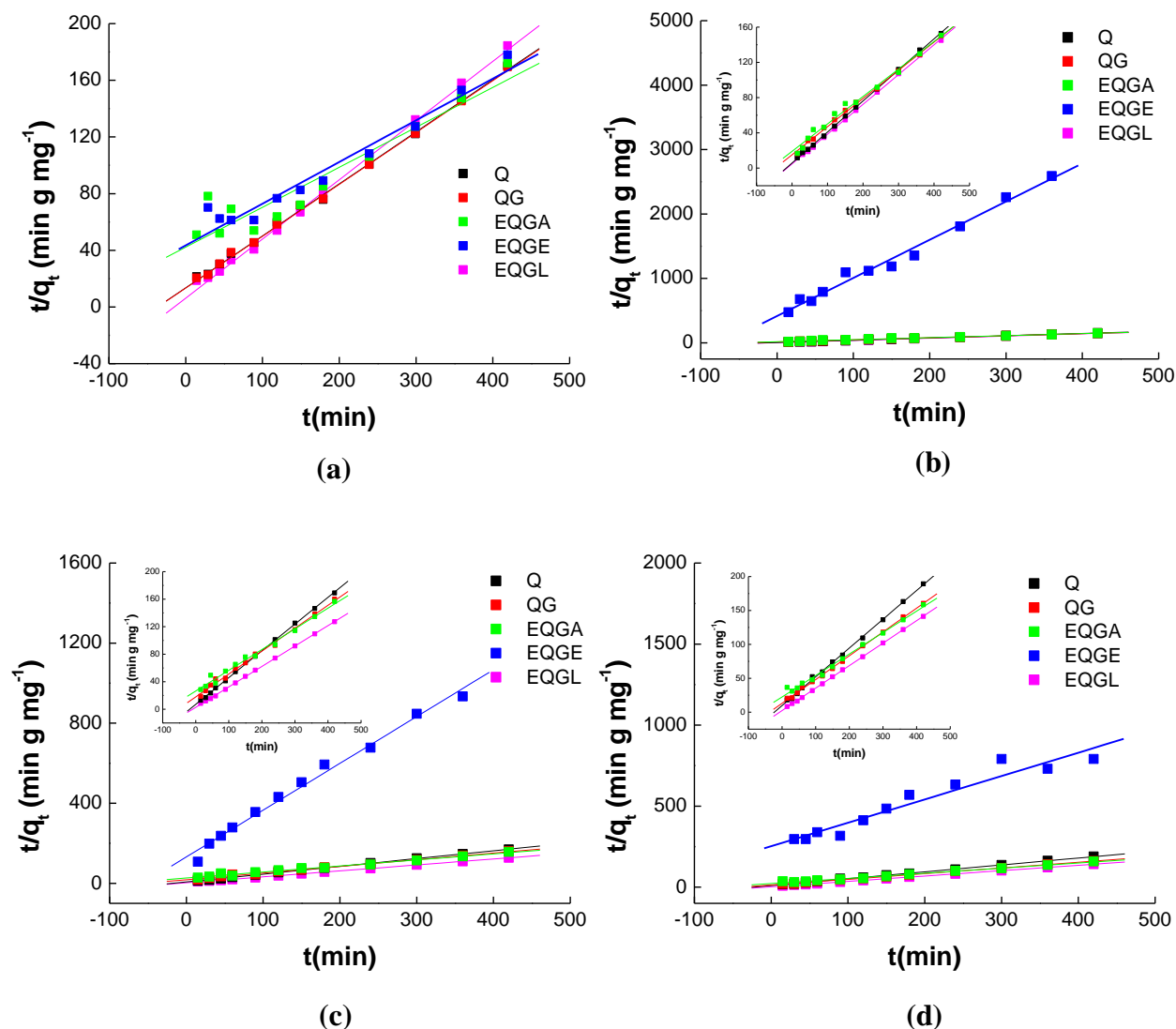
5.5.4.2 Cinética de pseudosegunda ordem

As linearizações empregando o modelo de pseudosegunda ordem são apresentadas na **Figura 42**. Generalizando, os gráficos forneceram excelentes linearidades e o modelo cinético de pseudosegunda ordem se ajustou aos dados experimentais em todos os adsorventes, ao comparar os valores experimentais de q_e com os valores obtidos do coeficiente angular da reta observa-se valores próximos, além dos valores para R² estarem próximos de 1 em relação aos valores de pseudoprimeira ordem (ver **tabela 7**).

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R²) e pelos q_e calculados vs os q_e obtidos experimentalmente para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Os resultados mostraram que o modelo de pseudosegunda ordem se ajustou melhor para os dados experimentais dos adsorventes estudados.

O modelo cinético de segunda ordem tem sido aplicado com sucesso para a descrição da cinética de adsorção de uma variedade de corantes no processo de adsorção envolvendo quitosana (CHAVES et al., 2009; NAIR et al., 2014; CHO et al., 2015 e LIU et al., 2015).

Figura 42 – Gráficos de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C.



Fonte: Autor, 2017.

5.5.4.3 Difusão intrapartícula

O modelo baseado em difusão foi testado porque os modelos de cinética anteriormente apresentados não propoem o mecanismo de adsorção. Para um sistema de adsorção utilizando como adsorvente um sólido poroso, o processo de adsorção pode ser dividido em quatro etapas, já citados no trabalho: (1) migração do adsorvato a partir da solução para a camada limite em torno das partículas adsorventes, (2) a difusão a partir da camada limite à superfície externa - poros (difusão externa), (3) difusão do adsorvato para dentro dos poros - estrutura interna do adsorvente (difusão intrapartícula), e (4) o adsorvato é adsorvido sobre os sítios de adsorção no interior (GAO, 2014).

Tabela 7 – Dados de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Cinética de Pseudosegunda ordem					
25 °C	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q_e calc (m _g g ⁻¹)	q_e exp (m _g g ⁻¹)	R ²
Q	0,0099	0,0735	2,7255	2,4722	0,9981
QG	0,0099	0,0739	2,7337	2,4848	0,9984
EQGA	0,0056	0,0705	3,5474	2,4469	0,9090
EQGE	0,0019	0,0219	3,3979	2,3647	0,9778
EQGL	0,0281	0,1609	2,3929	2,2825	0,9979
30 °C					
Q	0,0216	0,1740	2,8385	2,7504	0,9997
QG	0,0068	0,0664	3,1259	2,8009	0,9980
EQGA	0,0051	0,0526	3,2113	2,7883	0,9886
EQGE	0,0840	0,0024	0,1689	0,3541	0,9927
EQGL	0,0241	0,2111	2,9594	2,8958	0,9991
35 °C					
Q	0,0214	0,1413	2,5700	2,4848	0,9994
QG	0,0062	0,0559	3,0039	2,6239	0,9949
EQGA	0,0034	0,0375	3,3200	2,6808	0,9879
EQGE	0,0415	0,0076	0,4278	0,4552	0,9943
EQGL	0,0318	0,3607	3,3681	3,3004	0,9997
40 °C					
Q	0,0185	0,1027	2,3563	2,2193	0,9987
QG	0,0094	0,0764	2,8514	2,6176	0,9988
EQGA	0,0045	0,0449	3,1596	2,6492	0,9923
EQGE	0,0082	0,0039	0,6934	0,5311	0,9649
EQGL	0,0468	0,4256	3,0157	2,9717	0,9998

Fonte: Autor, 2017.

As **Figuras 43, 44, 45, 46 e 47** mostram que as linhas do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ não passam pela origem, indicando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outras etapas de interação devem estar atuando simultaneamente. Para os adsorventes Q, QG, EQGA e EQGE, as **Figuras 43, 44, 45 e 46**, respectivamente, mostram que há 3 linearidades. A primeira porção é atribuída à difusão do corante da solução para a superfície externa do adsorvente, **difusão da camada limite**. A segunda porção é descrita como fase de adsorção gradual, em que a **difusão intrapartícula** é a etapa limitante. A terceira parte é atribuída ao estágio final de equilíbrio para o qual a difusão intrapartícula começou a diminuir devido a baixa concentração de corante na solução.

Os três processos controlam em algum grau a velocidade de adsorção das moléculas, mas apenas um é a velocidade limitante, o qual é o processo de adsorção mais lento representado pela menor inclinação da reta. Conforme a **tabela 8**, pode-se observar que a difusão de massa para a superfície exterior do adsorvente, que começou no início do processo, foi o mais rápido com um curto período de adsorção de 60 minutos. A segunda porção se refere a difusão para dentro dos poros com um período de adsorção de 120 minutos e o terceiro processo representa um estado de equilíbrio de adsorção. Isto implica que a difusão intrapartícula das moléculas do

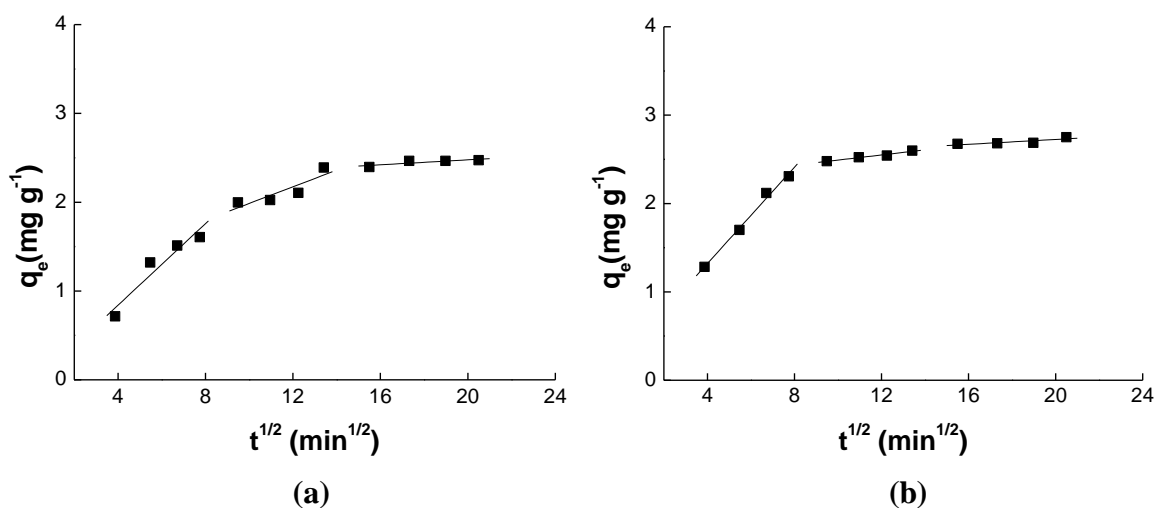
corante foi o passo limitante no processo de adsorção nos adsorventes, particularmente em períodos de contato longos. (CHEUNG, SZETO, MCKAY,2007).

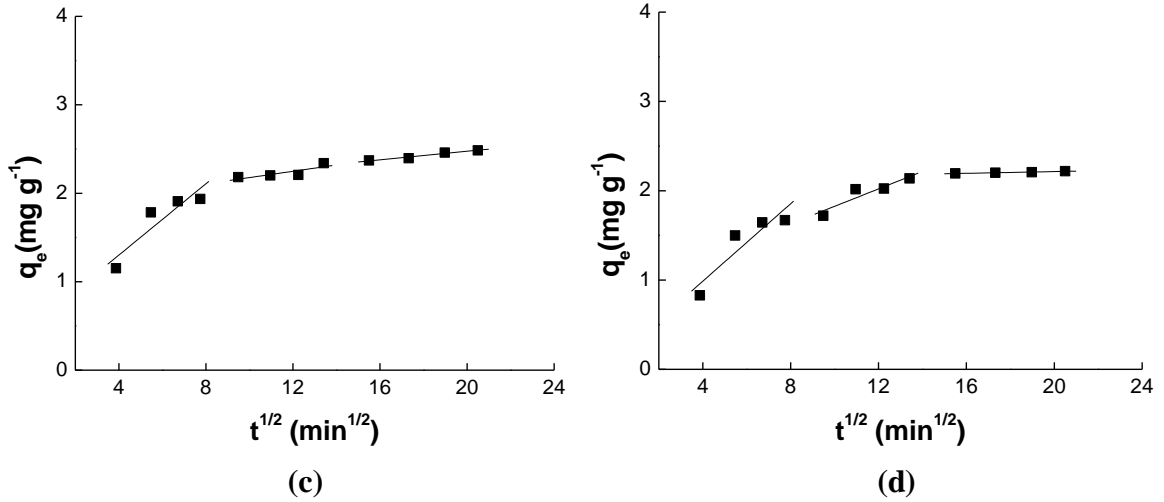
Para o adsorvente EQGL, conforme a **figura 47**, observa-se duas linearidades, onde a primeira porção linear representa a adsorção rápida com um período de adsorção de 60 minutos e indica que a difusão exterior está envolvida na fase inicial de adsorção. A segunda porção linear corresponde ao estágio de adsorção gradual por difusão intrapartícula, que leva um tempo de 360 minutos. Assim, pode-se dizer que o processo de adsorção foi controlado pela difusão externa e difusão interna em conjunto, mas é provável que a difusão interna predomina sobre a transferência externa de massa.

A velocidade de adsorção pode ser limitada por alguns fatores importantes, sendo alguns deles o tamanho da molécula de adsorvato, concentração do adsorvato e a sua afinidade com o adsorvente, o coeficiente de difusão do corante na fase em massa, a distribuição do tamanho do poro do adsorvente.

Além da velocidade de adsorção, estudo de difusão intrapartícula mostra uma constante relacionada com a resistência à difusão, C , onde seus valores dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite, e de acordo com os resultados apresentados na **tabela 8**, nota-se que o adsorvente EQGA é o material de maior resistência à difusão, devido ao alto valor de C nas diferentes temperaturas. Por outro lado, QG é o material que é menos afetado pelo efeito da camada limite. A relação do aumento de temperatura com o efeito da camada limite mostra em geral que a resistência à difusão também aumenta.

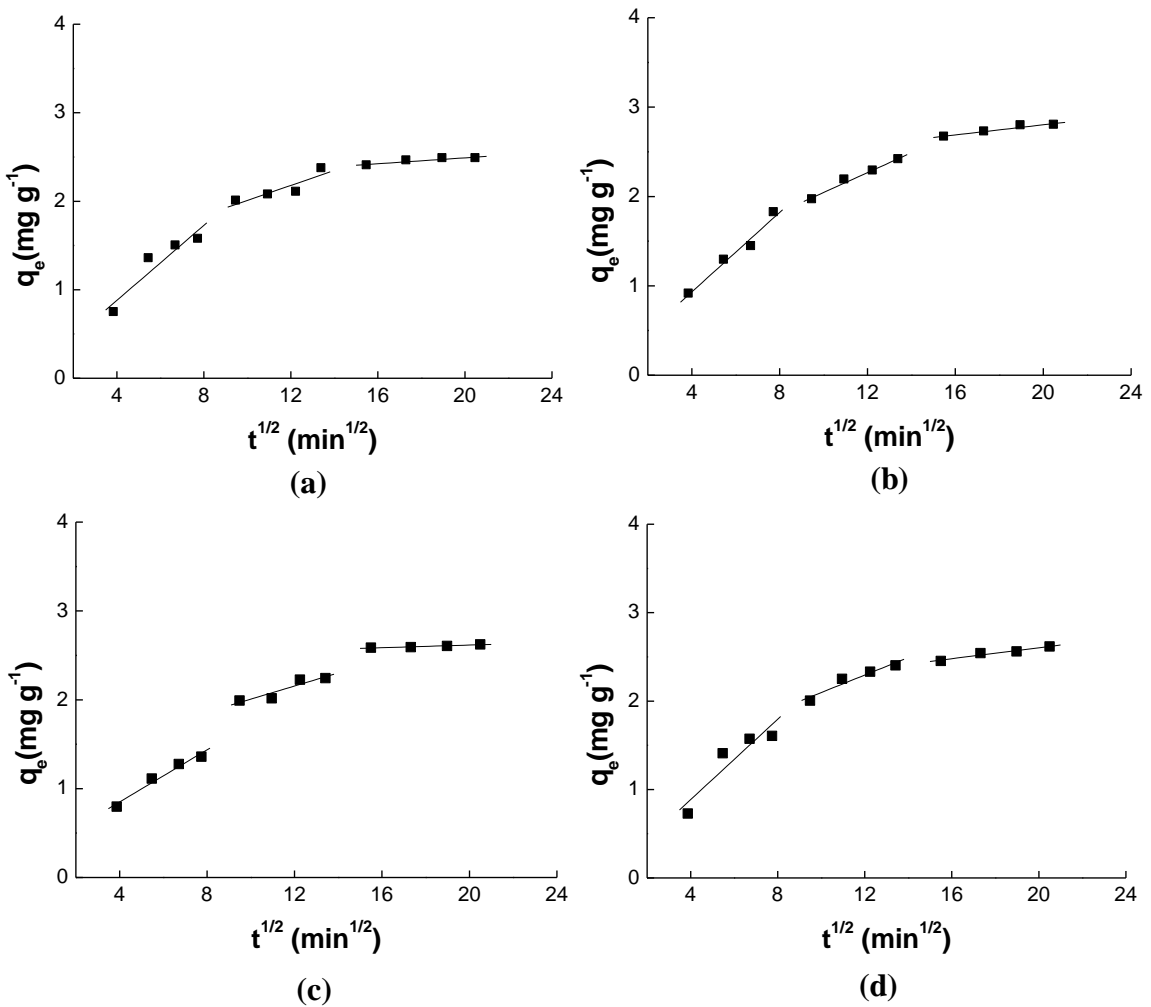
Figura 43 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente quitosana pura.





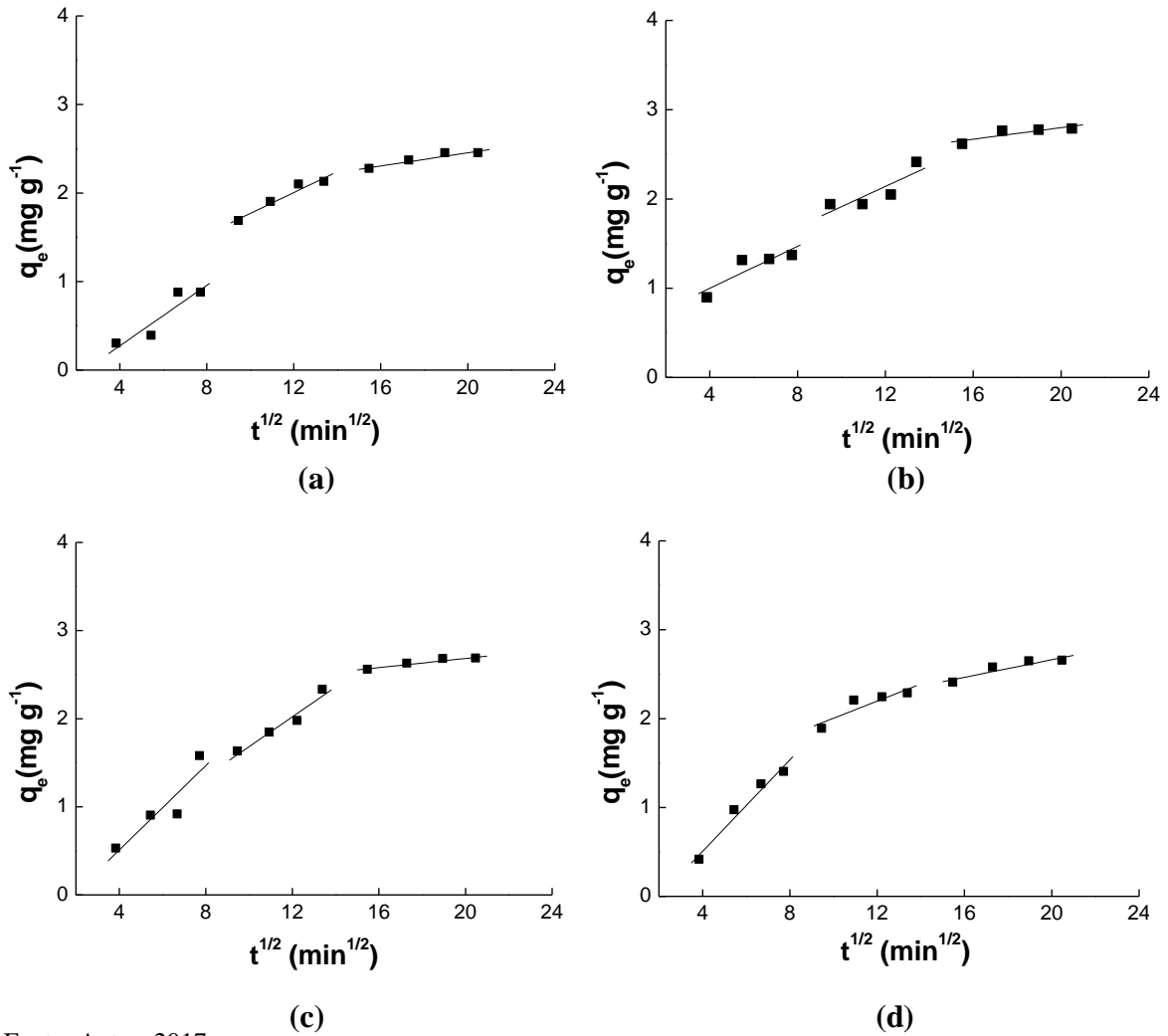
Fonte: Autor, 2017.

Figura 44 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente QG.



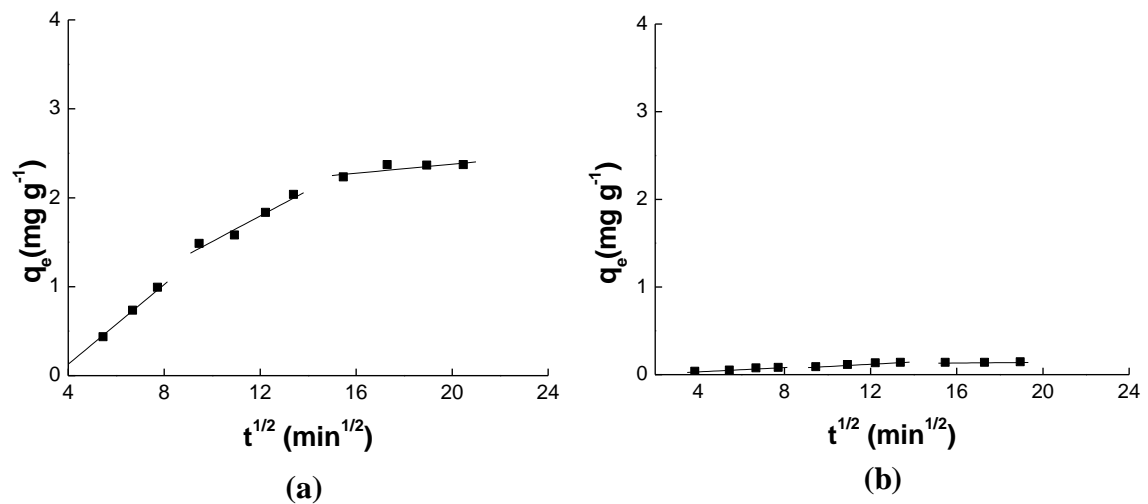
Fonte: Autor, 2017.

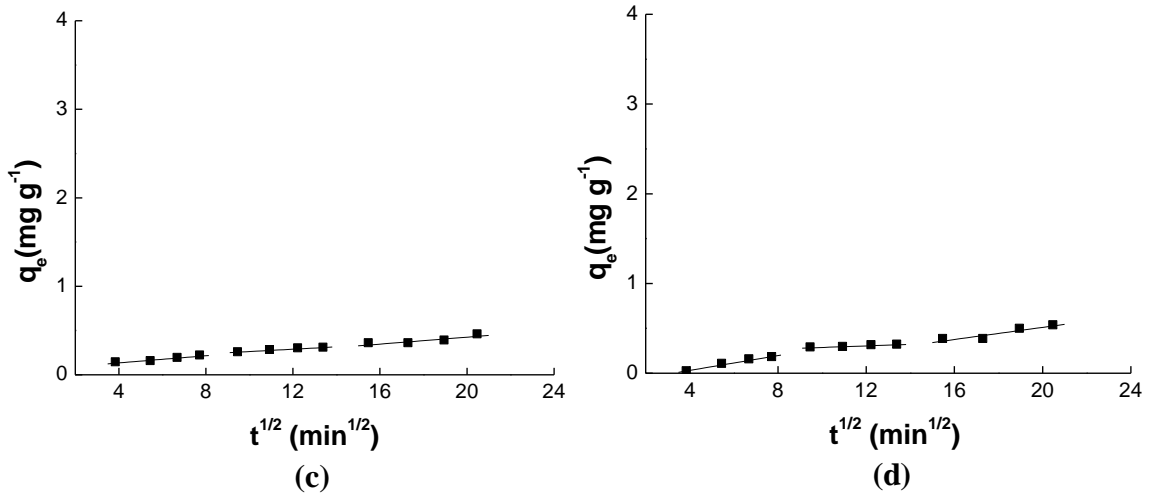
Figura 45 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente EQGA.



Fonte: Autor, 2017.

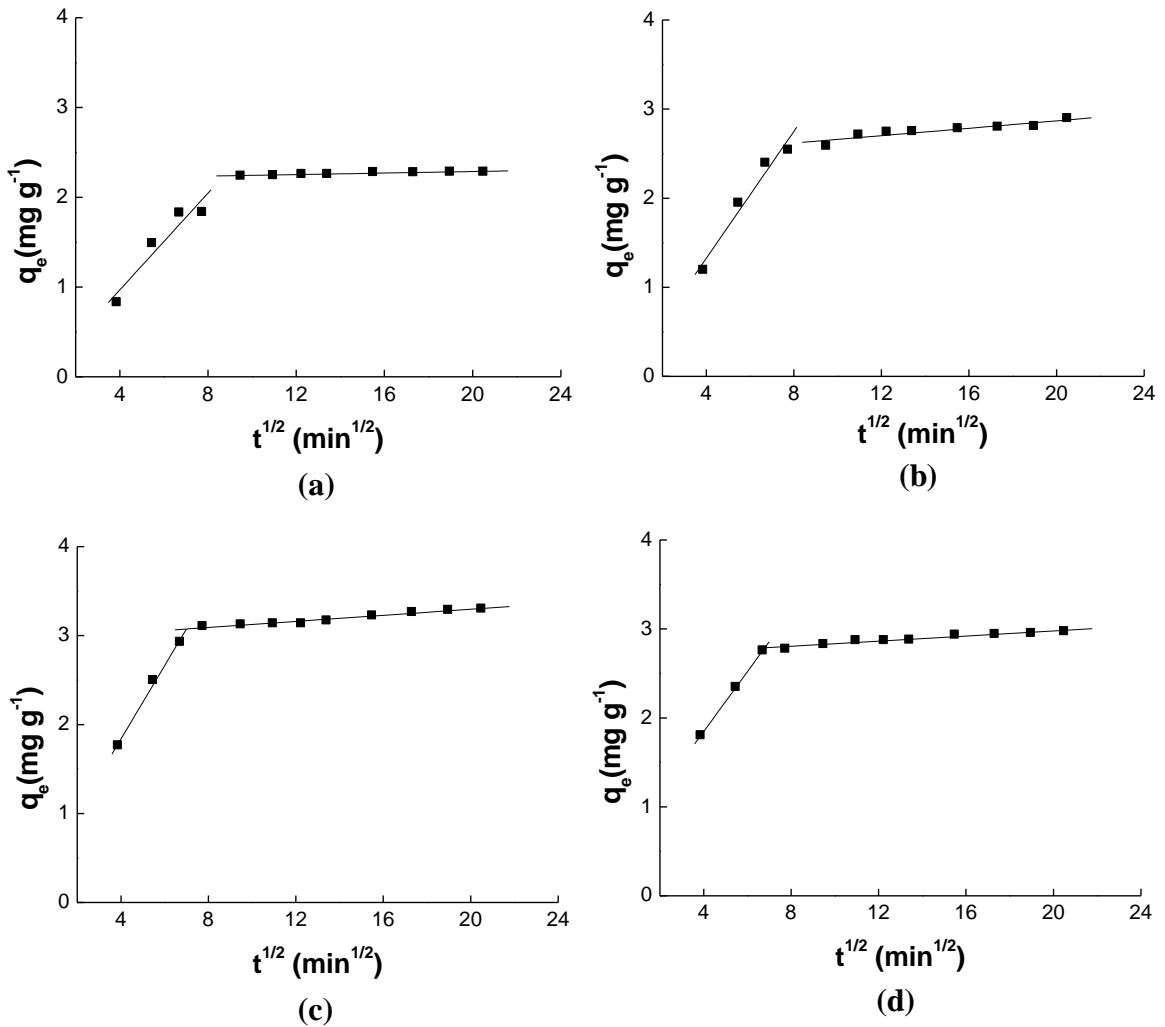
Figura 46 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente EQGE.





Fonte: Autor, 2017.

Figura 47 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente EQGL.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 8 – Dados de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Difusão intrapartícula							
25 °C	C (mg g ⁻¹)	k _{d1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₁ ²	k _{d2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₂ ²	k _{d3} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₃ ²
Q	0,0790	0,2298	0,9149	0,0937	0,7767	0,0140	0,7027
QG	0,0306	0,2121	0,8846	0,0847	0,7951	0,0166	0,8506
EQGA	0,4111	0,1711	0,8532	0,1177	0,9471	0,0373	0,9064
EQGE	0,7670	0,2239	0,9959	0,1441	0,9156	0,0254	0,6353
EQGL	0,1116	0,2697	0,9059	0,0043	0,9158	---	---
30 °C							
Q	0,2305	0,2726	0,9917	0,0288	0,9591	0,0137	0,7048
QG	0,0406	0,2227	0,9704	0,1113	0,9822	0,0283	0,9381
EQGA	0,5295	0,1174	0,7802	0,1135	0,7280	0,0322	0,7564
EQGE	0,0176	0,0122	0,9562	0,0132	0,9619	0,0018	0,7244
EQGL	0,0999	0,3562	0,9621	0,0208	0,8406	---	---
35 °C							
Q	0,4939	0,2017	0,8328	0,0357	0,6937	0,0242	0,9635
QG	0,2629	0,1468	0,9686	0,0737	0,9624	0,0075	0,9332
EQGA	0,4499	0,2397	0,8379	0,1695	0,9486	0,0261	0,9224
EQGE	0,0536	0,0202	0,9359	0,0132	0,9619	0,0197	0,7899
EQGL	0,1875	0,4126	0,9946	0,0171	0,9634	---	---
40 °C							
Q	0,1186	0,2169	0,8387	0,0976	0,8565	0,0049	0,9508
QG	0,0234	0,2273	0,8519	0,0989	0,9779	0,0309	0,9508
EQGA	0,5248	0,2576	0,9671	0,0964	0,8099	0,0494	0,8576
EQGE	0,1342	0,0414	0,9806	0,0087	0,9488	0,0339	0,8685
EQGL	0,4984	0,3368	0,9998	0,0143	0,9409	---	---

Fonte: Autor, 2017

A literatura apresenta alguns estudos com corantes em alguns adsorventes. Vários trabalhos mostram que a adsorção de corantes desta natureza sobre a quitosana segue o modelo de pseudosegunda ordem, como a maioria dos adsorventes aqui apresentados. A **Tabela 9** confirma que para o corante RL16 a cinética de adsorção é de pseudosegunda ordem majoritariamente.

5.5.5 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é fundamental para o entendimento do mecanismo de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a relação de equilíbrio do adsorvato no adsorvente e na solução. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa máxima da capacidade de adsorção.

Todos os experimentos foram conduzidos em batelada até o tempo de equilíbrio obtido pelos ensaios cinéticos, para o corante RL16, com os adsorventes em diferentes temperaturas.

A **Figura 48** ilustra as curvas de concentração fase sólida (q_e) versus a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) para o corante RL16 sobre os adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL.

Tabela 9 – Dados cinéticos do corante RL16 por diferentes adsorventes.

Adsorvente	Parâmetros para o estudo de adsorção	t _{equilíbrio} (min)	Q _m adsorvida (mg g ⁻¹)	Modelo cinético	Referência
Microesfera de Quitosana Reticulada com Glutaraldeído e Seca em Acetona.	C ₀ = 70 mgL ⁻¹ de corante; 100 mg de adsorvente; T=25 °C; pH=2.	1440	70	Difusão intrapartícula k _d = 15,34 mg g ⁻¹ h ^{-1/2}	KIMURA, et al, 1999
Quitosana Reticulada com Glutaraldeído	C ₀ = 700 mgL ⁻¹ de corante; 50 mg de adsorvente; T=25 °C; pH=2.	1440	-	-	KIMURA, et al, 2000
Sal de Amônio Quaternário Reticulado (SQQR)	C ₀ = 1000 mgL ⁻¹ ; 100 mg adsorvente; T=25 °C; pH= 4	1140	890	Pseudo 2 ordem k ₂ = 2,70x10 ⁻⁵ g mg ⁻¹ min ⁻¹	ROSA et al., 2008
Pó de Serragem de Muracatiara	C ₀ = 50 mgL ⁻¹ ; 100 mg adsorvente; T=25 °C; pH= 1	90	2,08	Pseudo 2 ordem k ₂ = 1,68 x10 ⁻¹ g mg ⁻¹ min ⁻¹	MATOS et al., 2010
Pó de Serragem de Angico	C ₀ = 50 mgL ⁻¹ ; 100 mg adsorvente; T=25 °C; pH= 1	90	2,74	Pseudo 2 ordem k ₂ = 1,76 x10 ⁻¹ g mg ⁻¹ min ⁻¹	MATOS et al., 2010
Zeólita Sintética (ZM-2)	C ₀ = 5 mgL ⁻¹ ; 250 mg adsorvente; T=25 °C; pH= 5	120	4,74	Pseudo 2 ordem k ₂ = 18,3 g mg ⁻¹ min ⁻¹	CARVALHO, FUNGARO e IZIDORO, 2010
Quitosana/Zeólita A	C ₀ = 30 mg L ⁻¹ ; 15mg adsorvente; T=25°C; pH= 6	4800	30,3	Pseudo 2 ordem k ₂ = 2,5x10 ⁻³ g mg ⁻¹ h ⁻¹	NEŠIĆ, VELICKOVIC e ANTONOVIC, 2013
Levedura de Cerveja Residual	C ₀ = 500 mgL ⁻¹ 700 mg adsorvente T=25 °C pH=3	120	74,10	Pseudo 2 ordem k ₂ = 8,9x10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ min ⁻¹	KIM, LEE e CHO, 2014
Híbrido Quitosana - Polianilina / ZnO	C ₀ = 50 mgL ⁻¹ 100 mg adsorvente T=30 °C pH=7	50	293,46	Pseudo 2 ordem k ₂ = 4,4x10 ⁻³ g mg ⁻¹ min ⁻¹	PANDISELVI e THAMBIDURAI, 2013
Quitosana /sepiolita/ epicloridrina	C ₀ = 25 mgL ⁻¹ 200 mg adsorvente T=30 °C pH=3	1800	11,71	Pseudo 2 ordem k ₂ = 3,8x10 ⁻³ g mg ⁻¹ min ⁻¹	MARRAKCHI et al, 2016
Filme de quitosana reticulada com epicloridrina	C ₀ = 25 mgL ⁻¹ 100 mg adsorvente T=27 °C pH=4	2400	21,78	Pseudo 2 ordem k ₂ = 3,0x10 ⁻² g mg ⁻¹ min ⁻¹	JAWAD, ISLAM e HAMEED, 2017

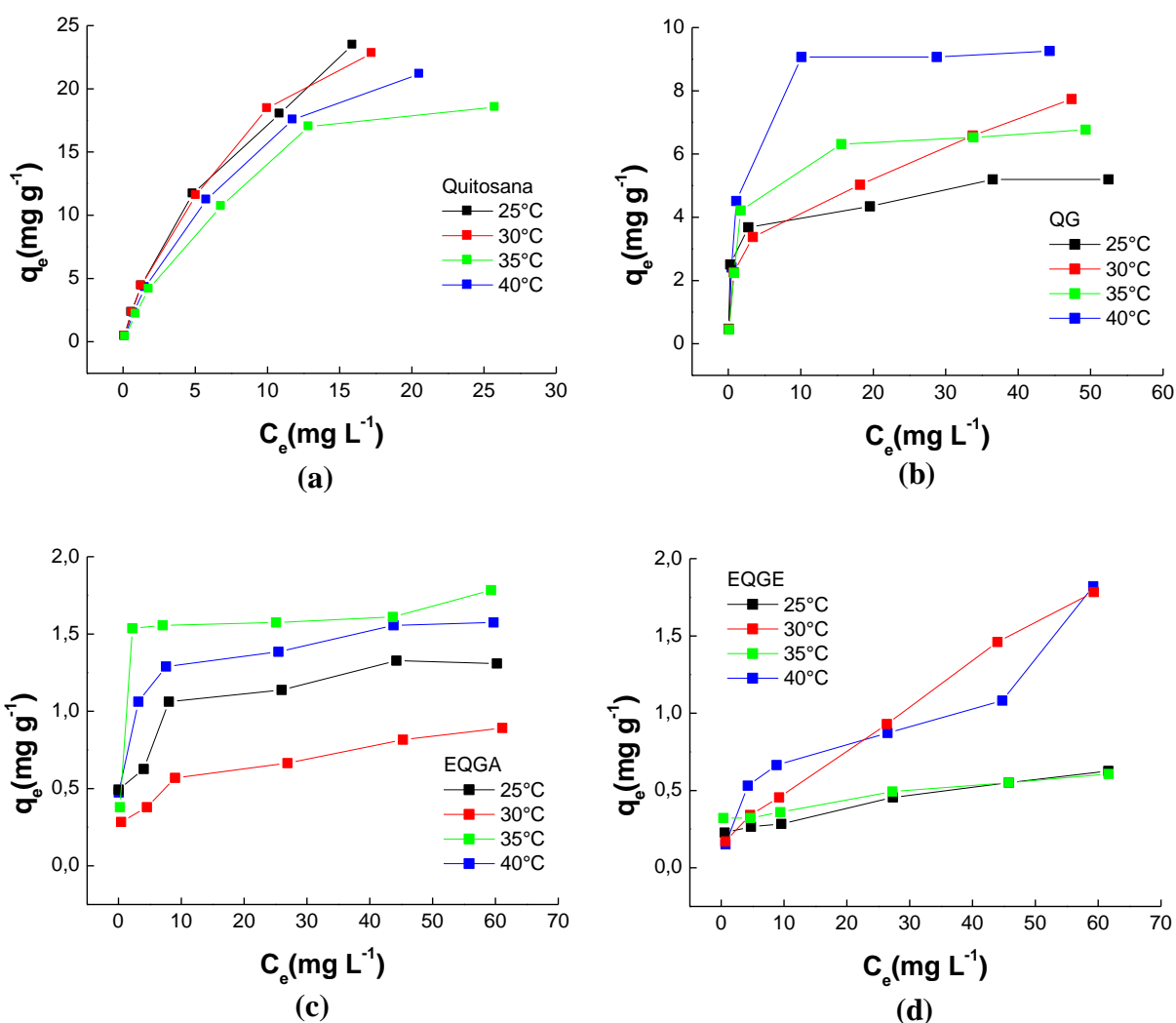
Fonte: Autor, 2017.

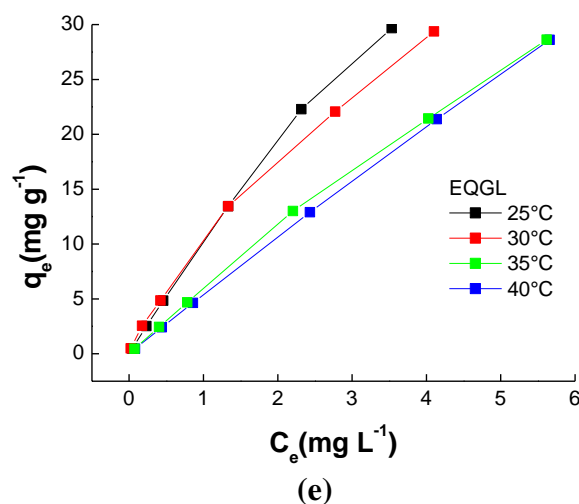
Essas isotermas mostram perfil para dois tipos das isotermas de solutos orgânicos, segundo Giles et al (1960), sendo uma delas, **isotermas do tipo L** (de Langmuir), caracterizadas pela inclinação não linear e côncava com relação à abscissa, mostrando que quanto mais sítios de sólido são preenchidos maior é a dificuldade de preencher sítios vagos

por outras moléculas de soluto e isto quer dizer que as moléculas do soluto são adsorvidas em camadas ocorrendo adsorção horizontalmente e há fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente. Os adsorventes com esta característica de isoterma são Q, QG e EQGA para todas as temperaturas avaliadas.

A outra classificação é representada por **curvas do tipo C** (“constant partition”), possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante e caracterizam uma partição entre o soluto e o adsorvente, os poros do suporte apresentam moléculas ‘flexíveis’ tendo regiões com diferentes graus de cristalinidade, o soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente e devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma interação mais forte, isto é verificado por causa da geometria molecular do adsorvente dentro da região cristalina. Dentre os adsorventes para este tipo de isotermas estão EQGL e EQGE em todas as temperaturas. As isotermas da classe C e L se apresentam muito próximas, podendo ser consideradas, em muitos casos do mesmo tipo (GILES et al,1960).

Figura 48 – Isotermas de equilíbrio de adsorção para o corante RL16 nas temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C nos adsorventes (a) Q, (b) QG, (c) EQGA, (d) EQGE e (e) EQGL.





Fonte: Autor, 2017.

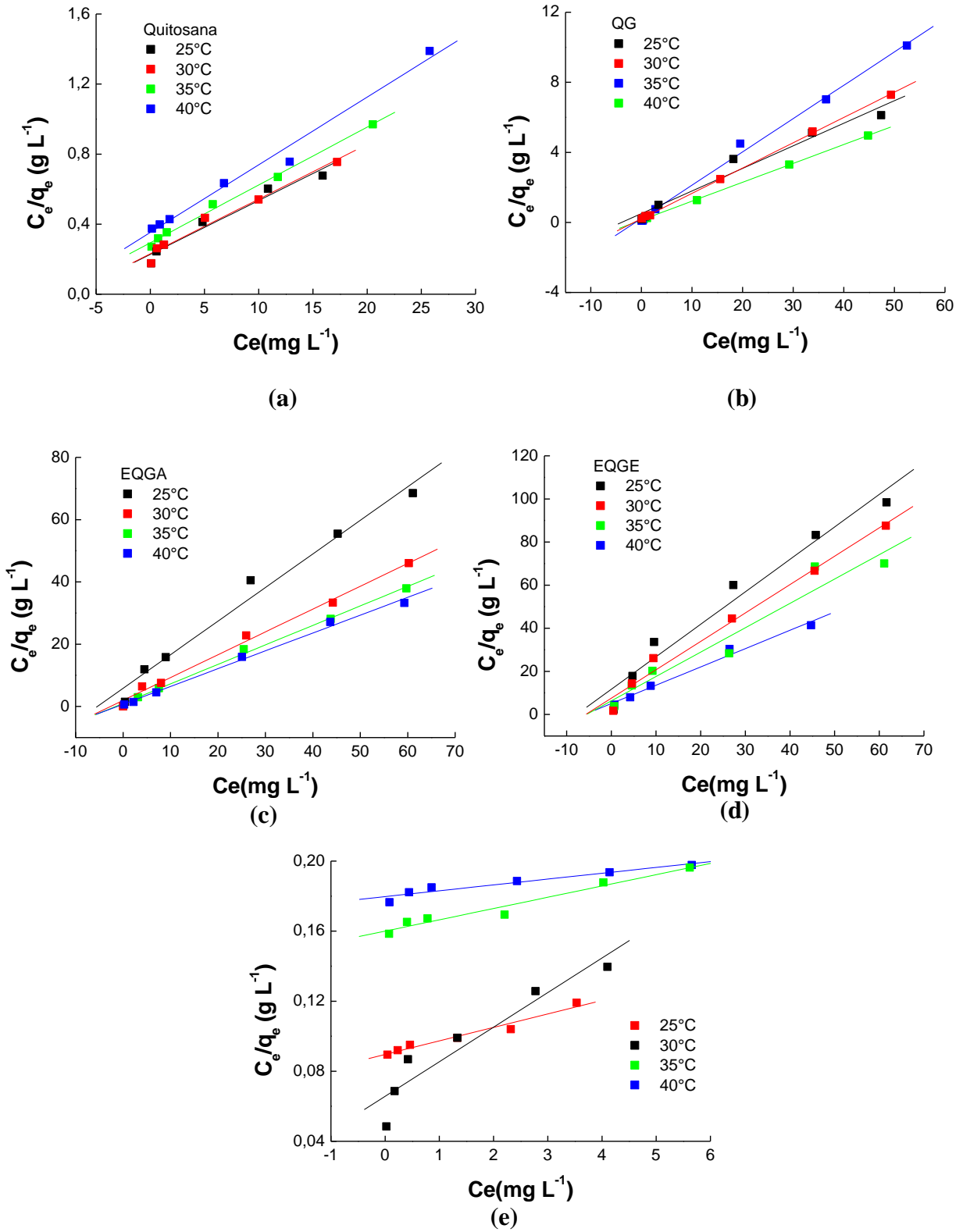
Para interpretação dos dados de adsorção, dentre os diferentes modelos de adsorção, foram empregados os modelos de isotermas Langmuir e Freundlich. A equação de Langmuir tornou-se muito atrativa, pois fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. A isoterma de Freundlich, mesmo sem uma base teórica, é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção.

A isoterma de Langmuir assume uma monocamada e 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 descreve sistemas de adsorção em multicamadas e é aplicada à superfície heterogênea, onde se considera que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície.

A **figura 49** ilustra a linearização das isotermas de adsorção de Langmuir para o corante RL16 em temperaturas diferentes. O gráfico de C_e/q_e versus C_e fornece como coeficiente angular $1/q_{\max}$ e coeficiente linear $1/K_L q_{\max}$. E para as isotermas de Freundlich, as linearizações são apresentadas na **Figura 50** para o corante RL16 em temperaturas diferentes. Este gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ fornece como coeficiente angular $1/n$ e coeficiente linear $\log K_F$.

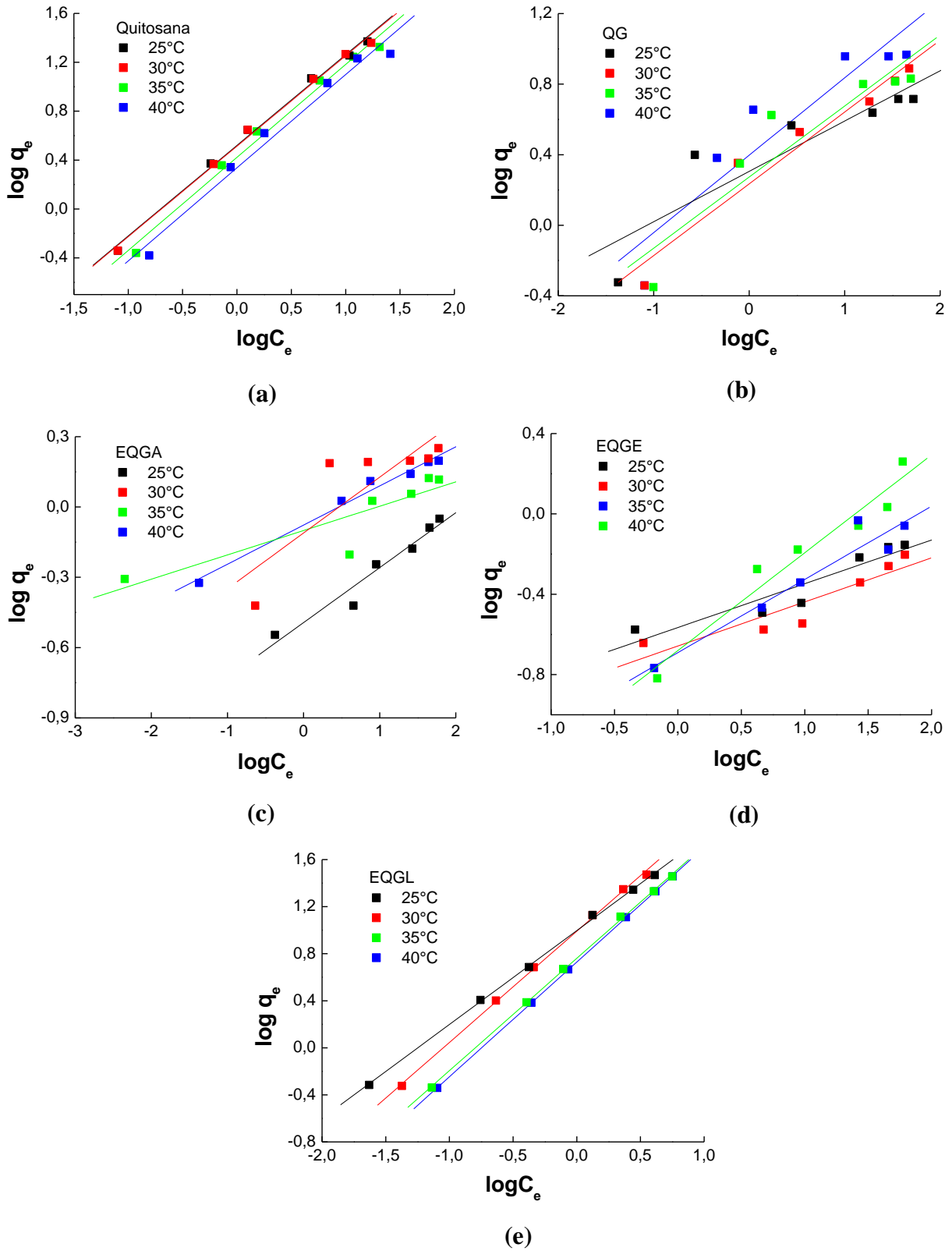
Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na **tabela 10**, as constantes de Langmuir (q_{\max} , capacidade máxima de adsorção e K_L , constante de adsorção), as constantes de Freundlich (n , grau de heterogeneidade da superfície e K_F , constante de adsorção) e R^2 obtidos para o corante RL16.

Figura 49 – Isotermas de Langmuir para o corante RL16 nas temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C nos adsorventes (a) Q, (b) QG, (c) EQGA, (d) EQGE e (e) EQGL.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 50 – Isotermas de Freundlich para o corante RL16 nas temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C nos adsorventes (a) Q, (b) QG, (c) EQGA, (d) EQGE e (e) EQGL.



Ao avaliar os parâmetros obtidos, verificou-se que os adsorventes apresentaram comportamentos diferentes mediante a alteração de temperatura. Tomando como base alguma semelhança entre os adsorventes, seja o formato ou não de esfera, a ausência ou presença do reticulador, o método de secagem das esferas, não foi observado um padrão de aumento ou diminuição nos parâmetros. Ainda dentro dos parâmetros obtidos, tendo como base os coeficientes de correlação, pode-se averiguar a qual modelo de isoterma o adsorvente se enquadrou no estudo de adsorção para o corante RL16.

No modelo de isoterma Langmuir, à medida em que a temperatura aumenta, para Q, q_{\max} e K_L diminuem. Por outro lado, para EQGA e EQGE esses parâmetros aumentam. O adsorvente QG mostra que há um decréscimo em q_{\max} e um acréscimo em K_L . Para o biopolímero, EQGL, com o aumento de temperatura, há um aumento em q_{\max} , e uma diminuição em K_L .

Na isoterma de Freundlich, os adsorventes Q e EQGL quando sujeitos ao aumento de temperatura, n e K_F diminuem. Já os biopolímeros QG e EQGE têm um aumento nesses parâmetros. Com o aumento de temperatura, k_F aumenta para EQGA, mas o valor de n tem uma alternância, diminuindo e aumentando, nesta ordem.

Os melhores coeficientes de correlação informam o modelo de isoterma representativo para os adsorventes, e desta forma, o modelo de Langmuir representa QG, EQGA e EQGE, e o modelo de Freundlich é adequado para os adsorventes Q e EQGL.

O efeito da temperatura é um parâmetro físico - químico significativo no processo e os resultados mostram que a temperatura tem influência na adsorção do corante RL16. De modo geral, a adsorção aumenta com o aumento da temperatura, e este comportamento é observado para os adsorventes QG, EQGA e EQGE, conforme os dados do modelo de Langmuir há um aumento em K_L , e isto se deve ao aumento da solubilidade da molécula do corante RL16 e também o seu potencial químico, pois um aumento na temperatura promove um aumento na difusividade da molécula do corante e, conseqüentemente, por um aumento na velocidade de adsorção. Além do aumento de mobilidade das moléculas do corante se tem o acréscimo do número de sítios ativos de adsorção, devido ao inchaço dos poros do material. Este comportamento frente ao aumento da temperatura, indica que o processo adsorptivo é endotérmico.

Para os adsorventes Q e EQGL, de acordo com os dados de Freundlich, verifica-se que o aumento da temperatura é seguido por uma redução na capacidade de adsorção, tendo em vista a diminuição nos valores de K_F , indicando que o processo é exotérmico. O aumento da temperatura diminui a força de adsorção entre as espécies do corante e os sítios ativos na

superfície do adsorvente, como resultado de diminuir a quantidade de adsorção. Isto sugere que 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. Um aumento na temperatura leva a um aumento na velocidade inicial de adsorção do corante pelos adsorventes, porém diminui a capacidade total de adsorção. Há de se ressaltar que o processo de adsorção não é usualmente operado a altas temperaturas devido ao custo.

Tabela 10 – Parâmetros de adsorção de Langmuir e Freundlich para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Isotermas						
	Langmuir			Freundlich		
25 °C	K_L (Lmg ⁻¹)	q_{max} (mgg ⁻¹)	R^2	K_F (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})	n	R^2
Q	0,1356	32,4675	0,9626	3,3166	1,3517	0,9949
QG	0,2535	7,7639	0,9672	1,7175	2,4564	0,9459
EQGA	0,1854	0,9267	0,9809	0,3211	4,2644	0,9482
EQGE	0,1287	0,6639	0,9641	0,2039	2,7442	0,9260
EQGL	0,3007	50,6329	0,8968	9,9266	1,2522	0,9996
30 °C						
Q	0,1352	32,0513	0,9739	3,2636	1,3515	0,9943
QG	0,6787	6,9204	0,9997	1,8758	2,4697	0,8574
EQGA	0,3757	1,3644	0,9933	0,7748	4,2017	0,7234
EQGE	0,1738	0,7595	0,9921	0,2088	2,0538	0,9482
EQGL	0,0859	129,8701	0,9626	9,7971	1,0579	0,9989
35 °C						
Q	0,1124	30,3030	0,9849	2,6418	1,3142	0,9881
QG	0,8127	9,5238	0,9996	2,0202	3,5038	0,8121
EQGA	0,6410	1,5964	0,9972	0,7932	9,6339	0,7912
EQGE	0,1799	0,8841	0,9623	0,2199	4,5558	0,9737
EQGL	0,0400	156,2500	0,9605	5,7650	1,0469	0,9994
40 °C						
Q	0,1094	25,9067	0,9948	2,1727	1,3115	0,9763
QG	0,8494	5,2576	0,9955	2,4946	2,2789	0,8602
EQGA	1,2113	1,9139	0,9948	0,8373	5,9916	0,9835
EQGE	12,9140	1,7639	0,8052	0,2719	4,5893	0,9377
EQGL	0,0184	303,0303	0,9313	5,3555	1,0221	0,9999

Fonte: Autor, 2017.

Os dados da **Tabela 10** para o ajuste de Langmuir mostra que para o adsorvente Q, a melhor condição de adsorção é a 25 °C, uma vez que apresenta valores para q_{max} na magnitude de 32,5 mgg⁻¹, já para os adsorventes QG, EQGA, EQGE e EQGL, a melhor condição adsortiva é a temperatura superior a 25 °C, especialmente para as esferas liofilizadas que apresentam um aumento considerável, tendo esse aumento uma variação para os seguintes valores 50,6329 mgg⁻¹, 129,8701 mgg⁻¹, 156,2500 mgg⁻¹, 303,0303 mgg⁻¹.

Ao analisar e comparar os dados de q_{max} , a quitosana pura se sobressai em relação a sua forma reticulada e sua forma física modificada, sendo as esferas de quitosana reticulada com glutaraldeído secas em estufa e a álcool. Por outro lado, a secagem das esferas de quitosana

reticulada com glutaraldeído se mostra mais eficiente por liofilização, com valores consideravelmente superiores.

A literatura mostra que o valor de q_{\max} em sistemas de adsorção de corantes por quitosana pode variar entre 50 e 2500 mgg^{-1} . Conforme, PICCIN et al. (2009) a adsorção de azobenzeno FD & C Red N ° 40 a partir da quitosana mostrou q_{\max} de 326,03 mgg^{-1} ; WONG et al. (2004) observaram para os corantes ácido verde 25, ácido laranja 10, ácido laranja 12, ácido vermelho 18, ácido vermelho 73, q_{\max} de 645,1 mgg^{-1} , 922,9 mgg^{-1} , 973,3 mgg^{-1} , 6932 mgg^{-1} , 728,2 mgg^{-1} respectivamente em quitosana. Annadurai, LING e LEE (2008) obteve q_{\max} de 130 mgg^{-1} para Remazol Black 13 em quitosana. Hu et al. (2006) mostram nanopartículas de quitosana com poder de adsorção na magnitude de 2103,6 mgg^{-1} para o ácido verde 27. WU, TSENG e JUANG (2000) trabalharam com quitosana e esfera de quitosana obtendo 398 mgg^{-1} e 1037 mgg^{-1} , respectivamente.

Os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos para o corante RL16 proposto por este trabalho podem ser comparados com os valores apresentados na literatura e alguns trabalhos estão apresentados na **Tabela 11**. De acordo com KIMURA et al. (2000) o adsorvente quitosana reticulada com glutaraldeído mostra uma capacidade adsortiva de 1613 mgg^{-1} , já no presente trabalho este biossorvente não apresentou um bom desempenho no processo de adsorção, visto que apresentou q_{\max} de 9,5238 mgg^{-1} . No trabalho de CARVALHO, FUNGARO e IZIDORO (2010) as condições de análise de adsorção estão na mesma magnitude, e a zeólita usada como adsorvente no estudo adsortivo destes autores apresentou q_{\max} de 1,14 mgg^{-1} , capacidade adsortiva inferior aos adsorventes avaliados no presente estudo. MATOS et al. (2010) realizou estudos usando como adsorvente, pó de serragem de muracatiara e angico, sendo q_{\max} de 9,01 mgg^{-1} e 10,85 mgg^{-1} , respectivamente, desta forma os adsorventes aqui estudados mostraram uma interação adsorvato-adsorvente mais intensa.

Quando aplicado os modelos de três parâmetros de Freundlich, o ajuste aos dados experimentais também foi otimizado. Nesse caso, n , que representa o grau de heterogeneidade da superfície, apresenta valores de $n \neq 1$, como pode ser observado na **Tabela 10**, o que sugere que a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Quanto maior o valor de n maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção indicando a presença de sítios muito energéticos na superfície. Este fato também sugere um cooperativismo positivo, isto é, a adsorção do composto é favorecido com o aumento da concentração, mostrando que em concentrações mais elevadas, pode não ocorrer saturação da superfície. Os valores de $1/n$ variam entre 0 e 1, a **Tabela 13** mostra valor $1/n < 1$, o que indica o quanto a superfície é

heterogênea em relação a energia de ligação dos sítios de adsorção. Quanto mais próximo de zero estiver o valor de $1/n$, mais energeticamente heterogênea é a superfície adsorvente. Quando $n=1$, $1/n$ também será 1 e assim todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir.

A literatura mostra que os adsorventes para o corante RL16 em sua maior parte se ajustam ao modelo de Langmuir, conforme a **Tabela 11** o que não é observado neste trabalho, que mostra o modelo de Freundlich ajustado para alguns adsorventes.

Tabela 11 – Dados de ajuste de isotermas para o corante RL16 por diferentes adsorventes.

Adsorvente	Isoterma	q_{\max} adsorvida (mg g^{-1})	n	Referência
Microesfera de Quitosana Reticulada com Glutaraldeído e Seca em Acetona.	Langmuir	-	-	KIMURA, et al, 1999
Quitosana Reticulada com Glutaraldeído	Langmuir	1613	-	KIMURA, et al, 2000
Sal de Amônio Quaternário Reticulado (SQQR)	Langmuir	1060	-	ROSA et al., 2008
Pó de Serragem de Muracatiara	Freundlich	9,01	3,37	MATOS et al., 2010
Pó de Serragem de Angico	Freundlich	10,85	2,53	MATOS et al., 2010
Zeólita Sintética (ZM-2)	Langmuir	1,14	2,55	CARVALHO, FUNGARO e IZIDORO, 2010
Quitosana/zeólita A	Langmuir	305,8	0,69	NEŠIĆ, VELICKOVIC e ANTONOVIC, 2013
Levedura de Cerveja Residual	Langmuir	340	1,51	KIM, LEE e CHO, 2014
Híbrido Quitosana - Polianilina / ZnO	Langmuir	476,2	0,84	PANDISELVI e THAMBIDURAI, 2013
Quitosana /sepiolita/ epicloridrina	Freundlich	190,96	1,73	MARRAKCHI et al, 2016
Filme de quitosana reticulada com epicloridrina	Langmuir	356,50	0,54	JAWAD, ISLAM e HAMEED, 2017

Fonte: Autor, 2017.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio (R_L). Esses resultados para o corante RL16 nos adsorventes foram todos obtidos no intervalo de $0 < R_L < 1$, confirmando assim que as isotermas são favoráveis em todas condições de temperatura, como é mostrado na **tabela 12**.

Os valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície ($1/n$) podem demonstrar se o processo de adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável, e para

os adsorventes são apresentados os valores de $1/n$ na **Tabela 13**, sendo assim o processo de adsorção favorável, visto que todos os valores de $1/n$ se apresentam na faixa de 0 a 1.

Na adsorção favorável o adsorvato prefere a fase sólida à líquida. A massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Tabela 12 – Valores do parâmetro de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Adsorvente	R _L			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Q	0,3168	0,3004	0,3024	0,2619
QG	0,0768	0,0290	0,0269	0,0219
EQGA	0,0811	0,0423	0,0255	0,0137
EQGE	0,1119	0,0838	0,0812	0,0013
EQGL	0,4478	0,7672	0,8165	0,9057

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 13 – Valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície para o corante RL16 nos adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Adsorvente	1/n			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Q	0,7398	0,7399	0,7609	0,7625
QG	0,4071	0,4049	0,2854	0,4388
EQGA	0,2345	0,2379	0,1038	0,1669
EQGE	0,3644	0,4869	0,2195	0,2719
EQGL	0,7986	0,9453	0,9552	0,9784

Fonte: Autor, 2017.

5.5.6 Aspectos termodinâmicos na adsorção do corante RL16

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) e variação da entropia (ΔS). Esses parâmetros foram calculados usando o coeficiente de equilíbrio termodinâmico obtido com as diferentes temperaturas e concentrações, conforme os modelos de Langmuir e Freundlich, e a avaliação desses parâmetros forneceram discernimento dos possíveis mecanismos de adsorção.

As **Equações 16 e 17** mostram a equação de van' Hoff para cálculo da entalpia e entropia e a equação da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) usada para calcular a

espontaneidade da adsorção, respectivamente. A estimativa dos parâmetros termodinâmicos ΔS_{ads} e ΔH_{ads} foi possível pela regressão linear $\ln K_{\text{ads}}$ em função de T^{-1} , através dos coeficientes linear e angular, como mostrado nas **Figura 51 e 52**.

A contribuição da entalpia relaciona-se com as interações (físicas e químicas) do sistema, sejam elas: adsorvente/solvente, adsorvato/solvente, adsorvente/adsorvato. E as atrações eletrostáticas, interações de natureza π , água de coordenação, ligação de hidrogênio e reações de troca iônica entre as moléculas do corante e estrutura dos adsorventes, são consideradas. De acordo com o modelo de isoterma, o qual o adsorvente foi ajustado, a entalpia de adsorção para o corante RL16 em Q foi de $-22,8645 \text{ kJmol}^{-1}$, QG foi de $59,5288 \text{ kJmol}^{-1}$, EQGA foi de $95,6435 \text{ kJmol}^{-1}$, EQGE foi de $278,9378 \text{ kJmol}^{-1}$ e EQGL foi de $-36,9001 \text{ kJmol}^{-1}$, como mostrado na **Tabela 14**.

O sinal positivo obtido para as entalpias de adsorção em QG, EQGA e EQGE indicam adsorção de natureza endotérmica, onde o calor é absorvido durante o processo de adsorção, nestes casos a capacidade de adsorção aumentou à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos foi aumentada. Já o sinal negativo obtido para as entalpias de adsorção em Q e EQGL indicam adsorção de natureza exotérmica, sendo o calor liberado durante o processo de adsorção, e a capacidade de adsorção diminuiu à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos aumentou. De acordo com os dados de entalpia para o processo de quimissorção e fisissorção, segundo Machado, 2011 e Crini e Badot, 2008, concluir pelo baixo valor de entalpia obtido para quitosana pura, -23 kJmol^{-1} , é possível que a adsorção seja de natureza física a qual ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Valores de entalpia para QG, 60 kJmol^{-1} , EQGA, 96 kJmol^{-1} , EQGE, 279 kJmol^{-1} , EQGL, -37 kJmol^{-1} sugere pelo valor energético a presença de ligações químicas entre o corante e o adsorvente, ou seja, adsorção por quimissorção.

Os valores estimados para as entropias mostram uma dependência com a temperatura. A entropia de adsorção evidencia as mudanças na organização estrutural e energética do sistema. Valores positivos para ΔS sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente e isto se observa para QG ($0,1905 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$), EQGA ($0,3071 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$) e EQGE ($0,9045 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$). Os valores negativos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção, caso para os adsorventes Q ($-0,0663 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$) e EQGL ($-0,1042 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$).

O fato da variação de entropia representar um aumento na desordem do processo deve estar associada com a hidratação da superfície do material. A adsorção de polânions hidratados

dentro da rede do polímero hidrofílico desorganizaria inevitavelmente as moléculas de água. As 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 ganham maior grau de liberdade, isso porque cada molécula do corante pode substituir mais de uma molécula de água previamente adsorvida, o que, por si só, já representa a diminuição da ordem e também a esfera de hidratação é quebrada durante o processo, o que leva a um aumento na entropia e, portanto, ser esse o termo que influencia espontaneidade da adsorção.

Na **Tabela 14** pode-se observar valores negativos de ΔG para Q (de $-2,9706 \text{ kJmol}^{-1}$ a $-2,0194 \text{ kJmol}^{-1}$), EQGL (de $-5,6869 \text{ kJmol}^{-1}$ a $-4,3672 \text{ kJmol}^{-1}$) indicando que a adsorção do corante RL16 foi um processo espontâneo e favorável, portanto, exergônico. Estes dados confirmam o fenômeno espontâneo já relatado pela entalpia exotérmica para estes adsorventes. Além disso, o aumento de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas e mostra que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Os valores das energias de Gibbs para os adsorventes QG (de $3,4004 \text{ kJmol}^{-1}$ a $0,4248 \text{ kJmol}^{-1}$), EQGA (de $4,1756 \text{ kJmol}^{-1}$ a $-0,4989 \text{ kJmol}^{-1}$) e EQGE (de $8,1156 \text{ kJmol}^{-1}$ a $-6,6578 \text{ kJmol}^{-1}$) mostram um processo endergônico na adsorção do corante RL16, confirmando uma adsorção não espontânea já mostrado nos dados de ΔH informando natureza endotérmica.

Os valores de ΔH , ΔS e ΔG para QG, EQGA e EQGE se mostram positivos afirmando processo não espontâneo, para Q, EQGL, os valores de ΔH , ΔS e ΔG foram negativos, sendo o processo espontâneo.

Figura 51 – Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Langmuir para adsorventes de comportamento (a) exotérmicos Q, EQGL e (b) endotérmicos QG, EQGA, EQGE.

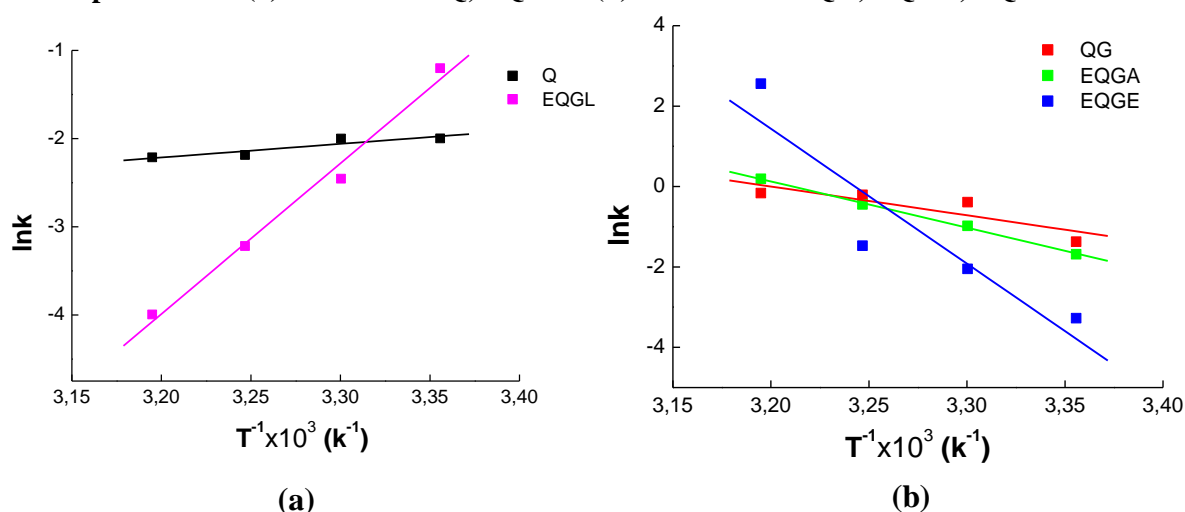
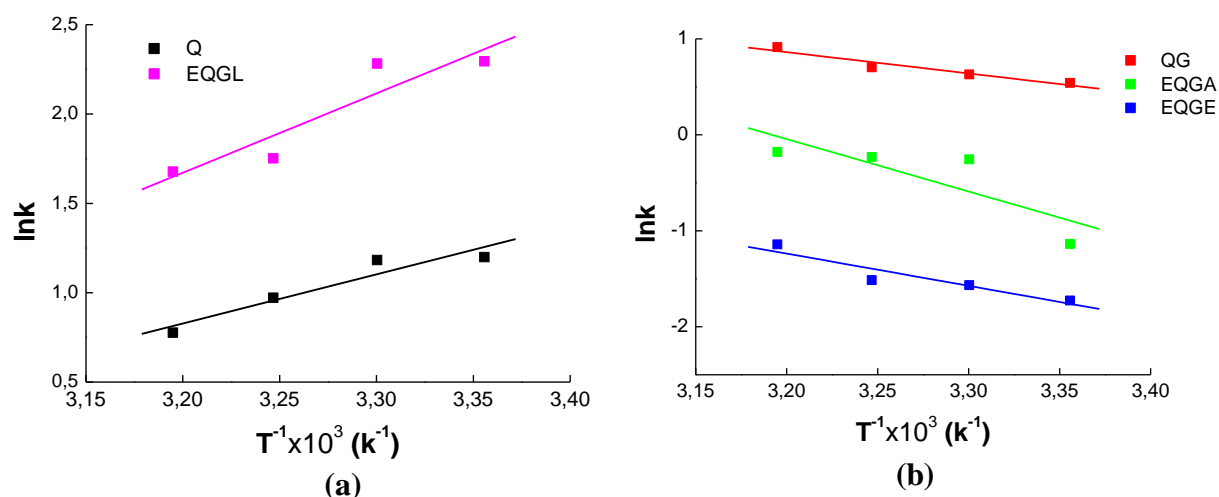


Figura 52 – Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Freundlich para adsorventes de comportamento (a) exotérmicos Q, EQGL e (b) endotérmicos QG, EQGA, EQGE.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes Q, QG, EQGA, EQGE e EQGL.

Parâmetros termodinâmicos					
T (K)	K	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ k ⁻¹)	R ²
Q					
298	3,3166	-2,9706	-22,8645	-0,0663	0,9068
303	3,2636	-2,9799			
308	2,6418	-2,4878			
313	2,1727	-2,0194			
QG					
298	0,2535	3,4004	59,5288	0,1905	0,8721
303	0,6787	0,9764			
308	0,8127	0,5311			
313	0,8494	0,4248			
EQGA					
298	0,1854	4,1756	95,6435	0,3071	0,9979
303	0,3757	2,4663			
308	0,6410	1,1389			
313	1,2113	-0,4989			
EQGE					
298	0,1287	8,1156	278,9378	0,9045	0,8444
303	0,1738	5,1652			
308	0,1799	3,7737			
313	12,914	-6,6578			
EQGL					
298	9,9266	-5,6869	-36,9001	-0,1042	0,8527
303	9,7971	-5,7492			
308	5,7650	-4,4861			
313	5,3555	-4,3672			

Fonte: Autor, 2017.

5.5.7 Interação entre o corante e os adsorventes de quitosana pura, QG, EQGA, EQGE e EQGL.

A adsorção do corante RL 16 pelos adsorventes quitosana revelou que alguns fatores são determinantes no equilíbrio, tais como a natureza do sólido (sítios ativos e distribuição dos poros), a natureza do adsorvato, pH do meio, temperatura e tempo de contato.

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção, e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. A quitosana foi escolhida para este estudo devido a sua alta capacidade adsortiva com corantes, o que se deve a protonação dos grupos aminos da quitosana em solução ácida, facilitando a interação eletrostática com as cargas negativas do corante. Interação esta que pode ser observada pela mudança morfológica da superfície do adsorvato após contato com o corante, mostrado nas **Figuras 54, 55 e 56**.

A escolha em formato esférico do adsorvente deu-se para melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo, além de aspectos não apresentados neste trabalho, mas como probabilidade de continuidade do projeto, como otimização de empacotamento em reatores e dispositivos de filtração. Um outro ponto importante para o adsorvente é a sua estabilidade no processo adsortivo, e a quitosana em pH baixo pode se dissolver, deste modo a reticulação das suas cadeias foi realizada com glutaraldeído para torna-la mais estável, e para facilitar a sua recuperação. A técnica de secagem também se mostrou relevante, quando é possível o aumento de porosidade e uniformidade nos adsorventes EQGE, EQGA, EQGL, conforme as imagens morfológicas.

Os estudos cinéticos mostraram que a adsorção é influenciada por mais de um processo, sendo o modelo cinético de pseudosegunda ordem ajustado para os adsorventes estudados, e a difusão intrapartícula confirma que a velocidade de adsorção é influenciada por mais de uma etapa com o processo rápido por difusão externa, a etapa limitante sendo a difusão interna, e com um estado de equilíbrio observado apenas para quitosana pura, QG, EQGE e EQGA. O adsorvente EQGL não atinge o estado de equilíbrio ao realizar o estudo por difusão intrapartícula.

As isotermas de adsorção tiveram modelo de Langmuir ajustado para QG, EQGE e EQGA e modelo de Freundlich ajustado para Q e EQGL, além disso mostram a estimativa máxima da capacidade de adsorção dos adsorventes, e ao comparar os processos de secagem é observado um acréscimo na quantidade adsorvida para EQGA, EQGE e EQGL, nesta ordem. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de

pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. Para o corante RL16 em pH 4, seus grupos sulfonatos $-\text{SO}_3^-$ interagem com os grupos amino livres da quitosana, que estão protonados na forma de $-\text{NH}_3^+$. Deste modo foi realizado estudo do efeito do pH e ponto de carga zero (PCZ). A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, e neste trabalho foi observado processo exotérmico para alguns adsorventes, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas foram favoráveis à adsorção, para Q e EQGL. Embora a velocidade e a extensão da adsorção tenham sido afetadas positivamente a altas temperaturas para QG, EQGA e EQGE mostrando um processo endotérmico. As informações de espontaneidade e não espontaneidade são mostradas pela energia de Gibbs indicando o processo como endergônico e exergônico.

Na **figura 53** é apresentada a possível interação da quitosana reticulada com o corante RL16. O corante reativo empregado neste trabalho é um corante aniônico fornecido na forma sódica, enquanto os adsorventes possuem como sítio principal de adsorção o grupo $-\text{NH}_3^+$ considerado um grupo fortemente básico. Portanto, o principal mecanismo de adsorção entre o corante e o adsorvente é uma interação iônica entre os grupos sulfonatos (SO_3^-) dos corantes e os sítios NH_3^+ do adsorvente.

Figura 53 – Esquema da interação entre a quitosana reticulada com glutaraldeído e o corante reativo laranja 16.

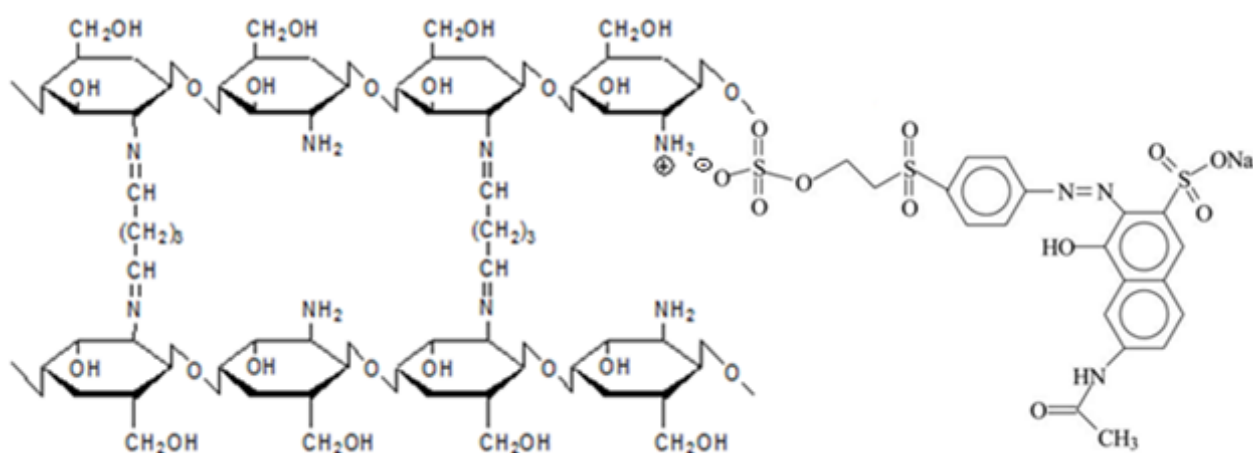
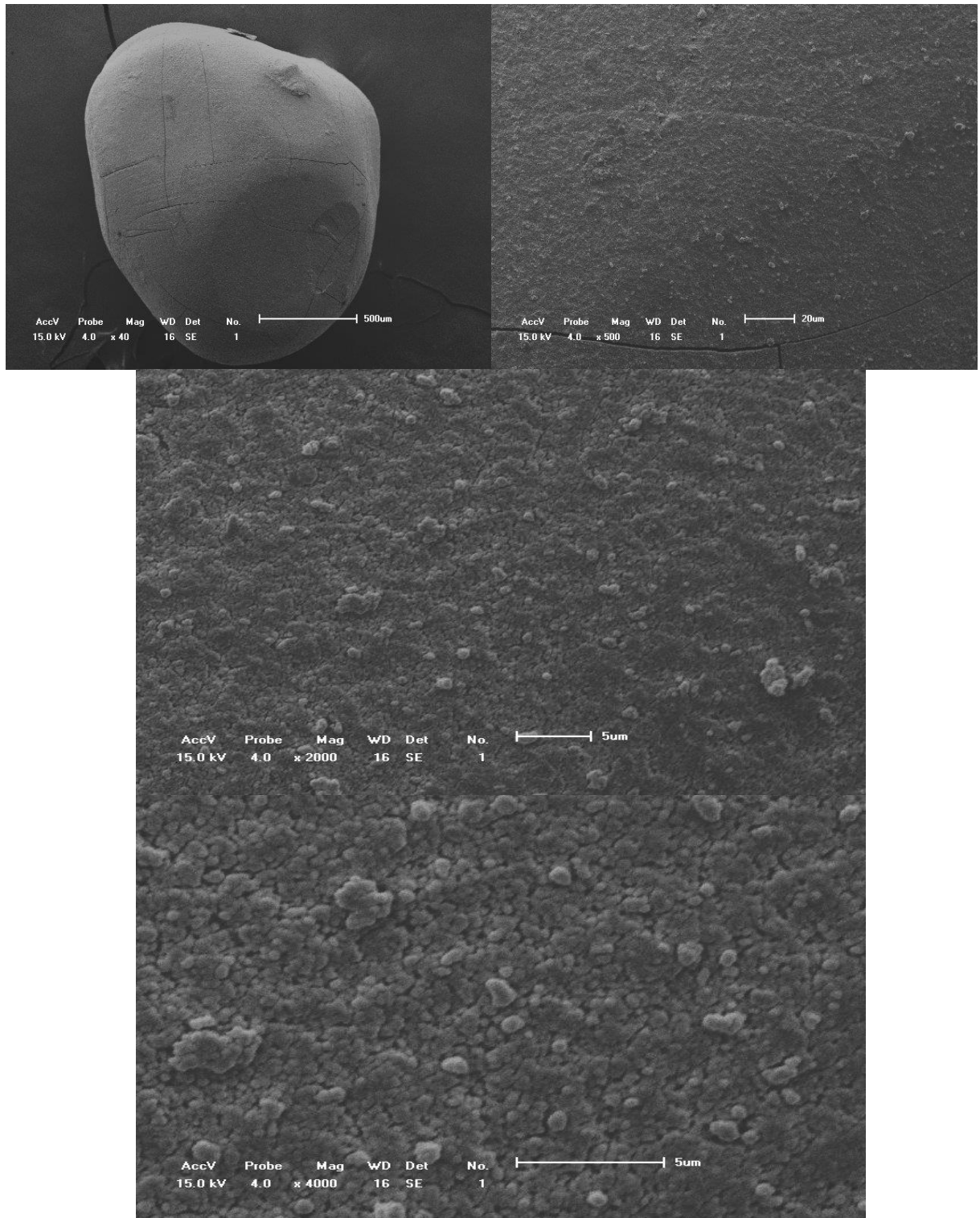
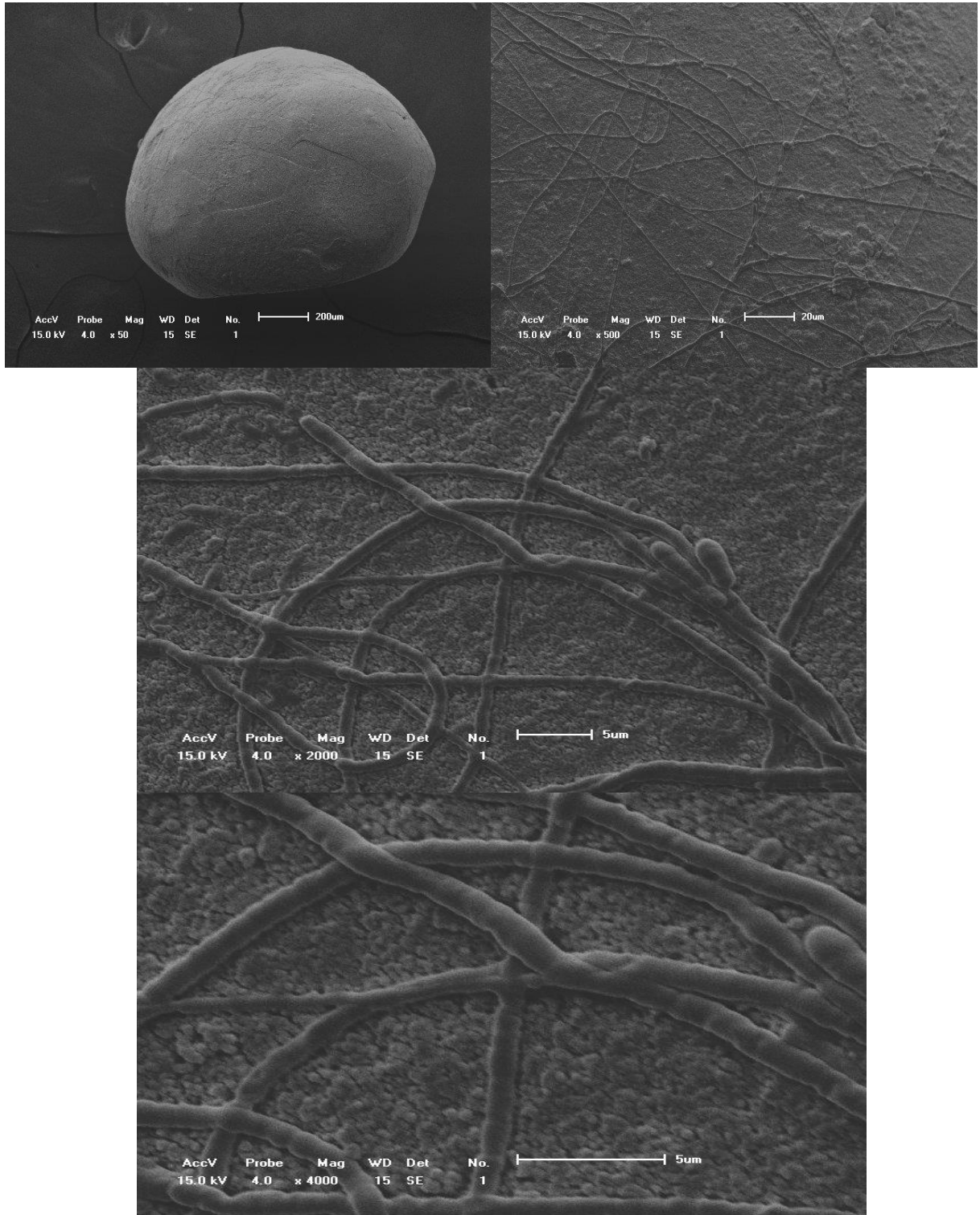


Figura 54 – Análise morfológica da superfície do adsorvente EQGE antes do processo de adsorção do corante reativo laranja 16.



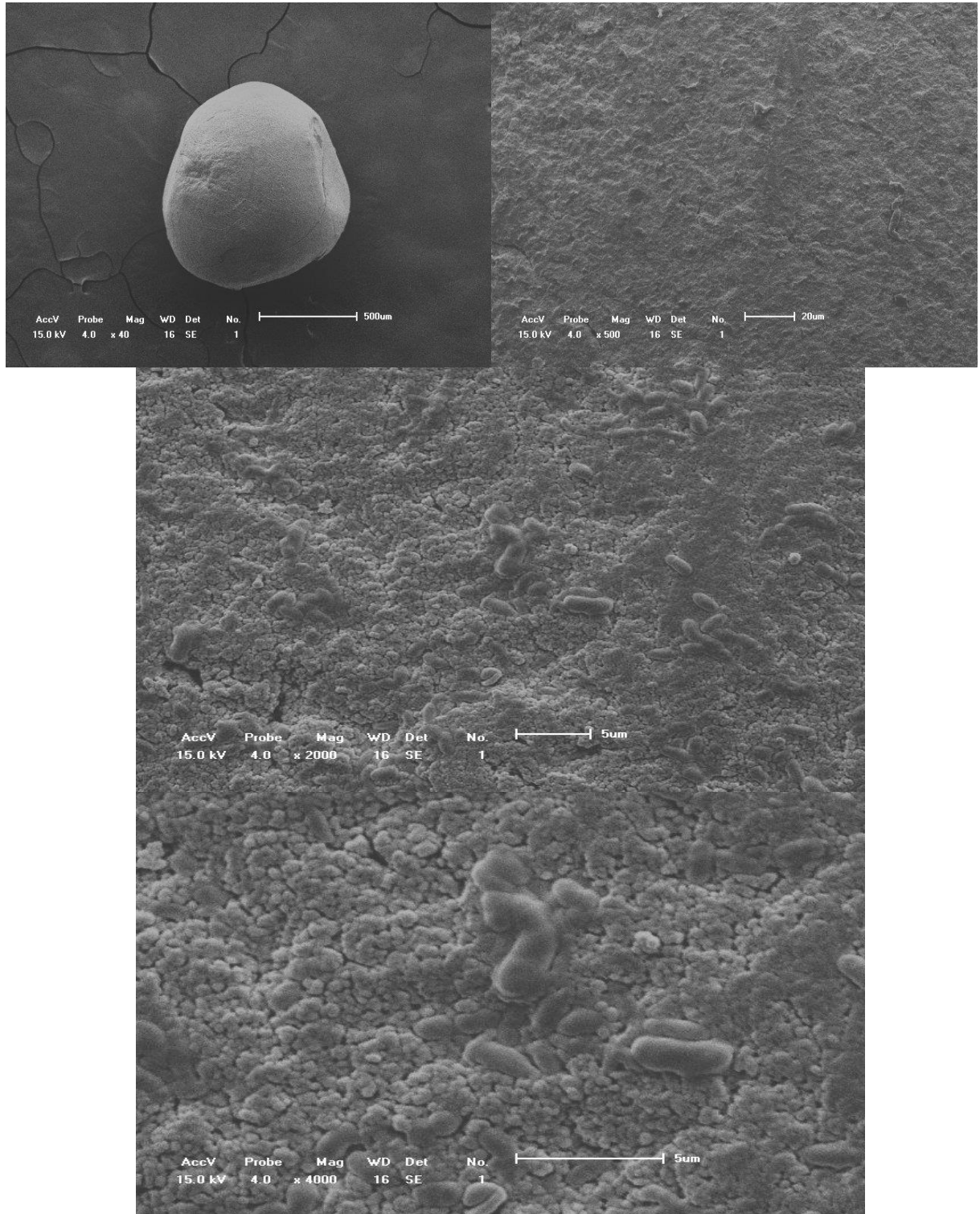
Fonte: Autor, 2017.

Figura 55 – Análise morfológica da superfície do adsorvente EQGE após o processo de adsorção do corante reativo laranja 16 a 5 mgL^{-1} .



Fonte: Autor, 2017.

Figura 56 – Análise morfológica da superfície do adsorvente EQGE após o processo de adsorção do corante reativo laranja 16 a 30 mgL^{-1} .



Fonte: Autor, 2017.

PARTE 2

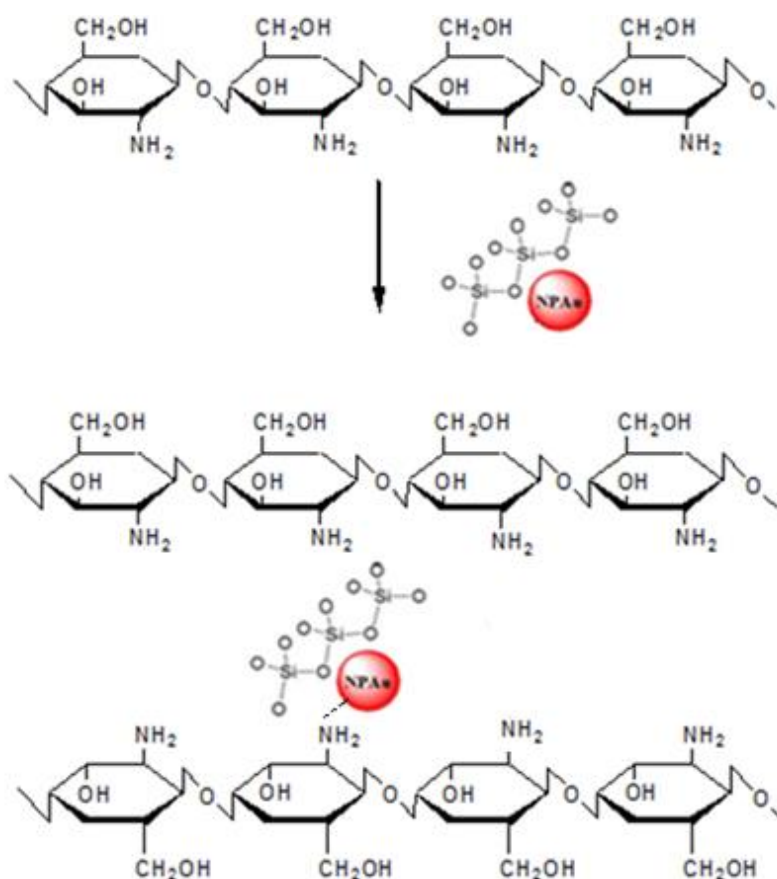
Estudo de adsorção do corante RL16 com quitosana pura e quitosana modificada com nanomaterial e secagem por liofilização.

5.6 Quitosana e esferas de quitosana modificadas com nanopartículas e reticuladas com glutaraldeído

A modificação do polímero com NPAu, ocorre provavelmente por coordenação com o grupamento amino, de acordo com a **figura 57**, e sugere aumento no número de sítios adsortivos para o corante RL16, podendo este interagir por ligações coordenadas, além da possível interação dos hidrogênios do grupo amino com os oxigênios do grupamento silano.

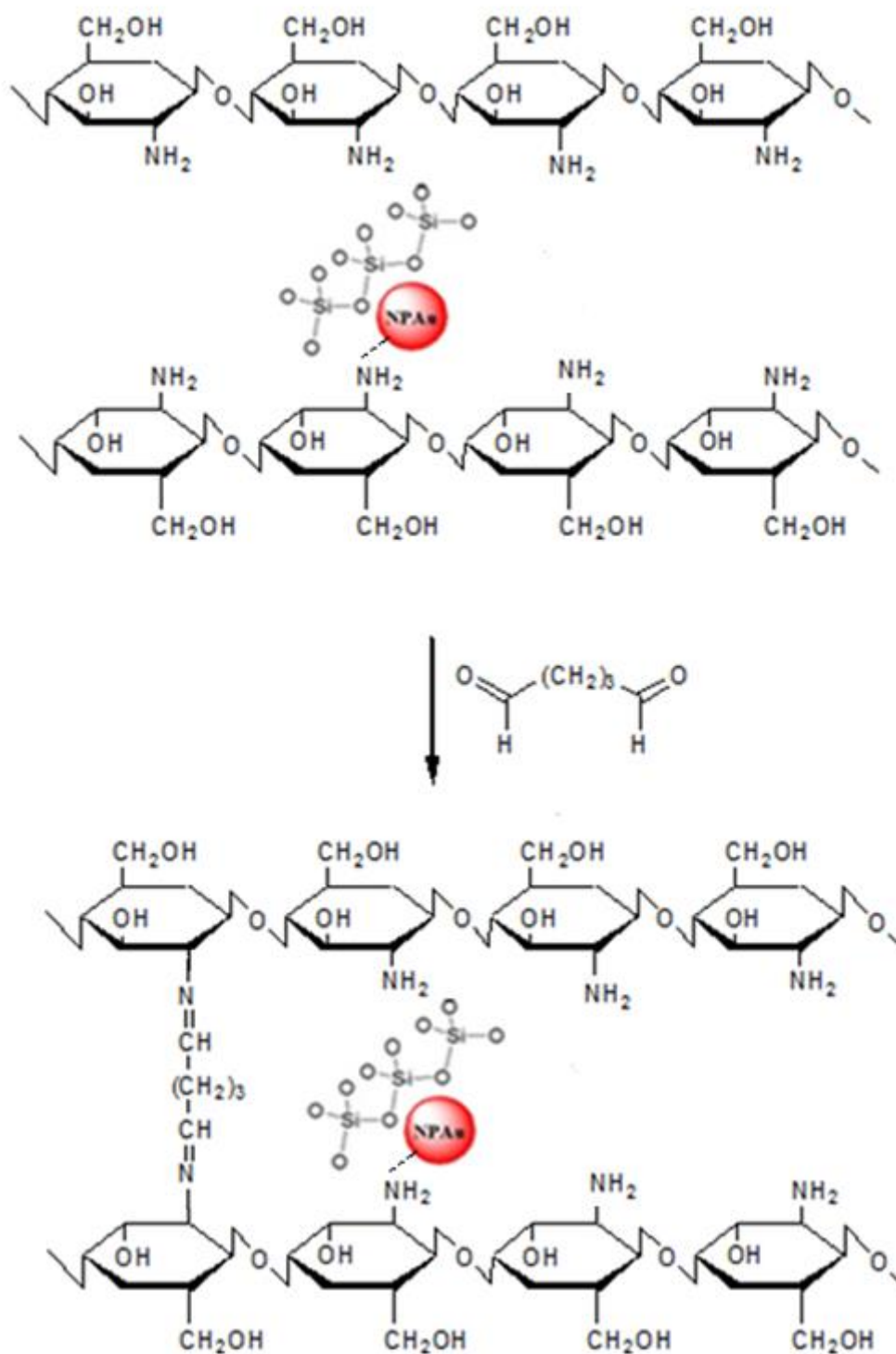
Como já discutido no trabalho, a reticulação aumenta a resistência mecânica e diminui a solubilidade da quitosana, através da formação de ligações covalentes entre grupos amino das cadeias do polímero e as funções aldeído do agente de reticulação, conforme a **Figura 58**.

Figura 57 – Representação da modificação na cadeia de quitosana pela reação com as nanopartículas de ouro incorporadas em sílica.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 58 – Representação da reticulação da cadeia de quitosana modificada pela reação com o glutaraldeído.



Fonte: Autor, 2017.

5.7 Caracterização das amostras de quitosana e esferas de quitosana

As esferas de quitosana modificadas com nanomaterial e glutaraldeído foram secas por liofilização, pois dentre os métodos de secagem já estudados na parte 1 do trabalho este mostrou os melhores resultados adsorptivos.

5.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

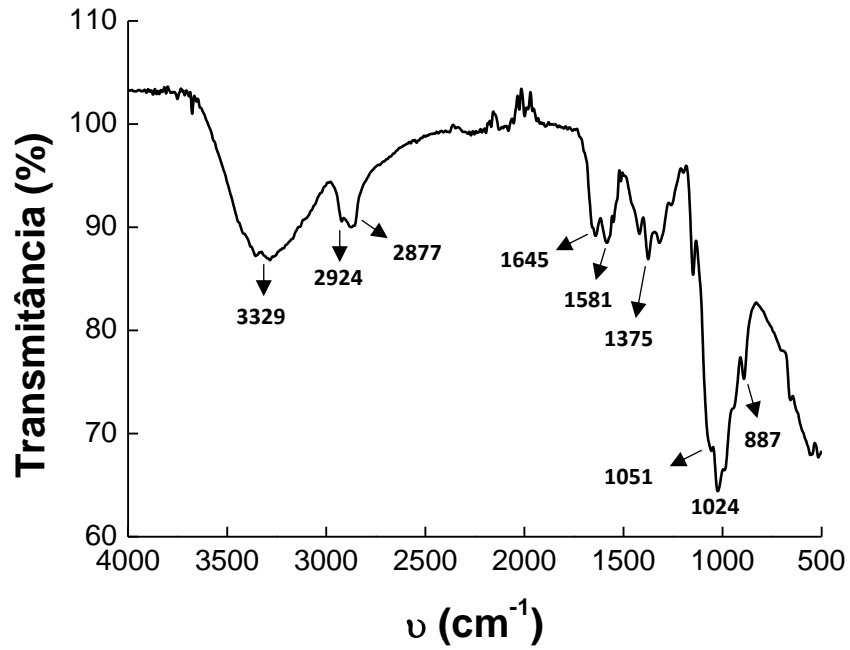
As **Figuras 59, 60, e 61** mostram os espectros de infravermelho para Q, EQnAuSiO₂-NaOHGL e EQnAuSiO₂-gelGL. E como principais grupos característicos da quitosana o C-NH₂ de amina primária, C-OH de álcool primário e um pouco de C=O originário do grupo acetamido da quitina.

Os espectros de infravermelho para os adsorventes, apresentam, as bandas de absorção entre 3800 – 2800 cm⁻¹, com grande intensidade, devido às vibrações do estiramento OH, água adsorvida e estiramento C-H.

As absorções mais significativas ocorrem entre 1700-1300 cm⁻¹; e as bandas da amida originária da quitina situam-se em 1645, 1581, 1375 cm⁻¹ para Q (**Figura 59**), 1654, 1568, 1377 cm⁻¹ para EQnAuSiO₂-NaOHGL (**Figura 60**) e 1664, 1564, 1379 cm⁻¹ para EQnAuSiO₂-gelGL (**Figura 61**).

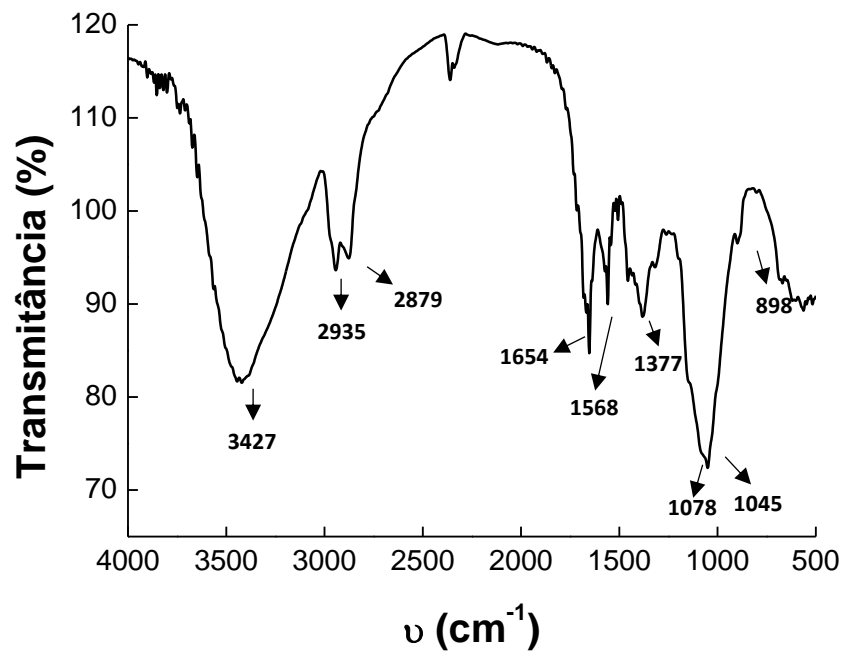
Os espectros dos materiais de quitosana mostram as mesmas bandas de absorção com diferença em suas intensidades, mostrando a modificação da quitosana pura, como se observa na **Figura 62**, a sobreposição dos espectros de infravermelho para comparação dos adsorventes, confirmam a reticulação com glutaraldeído através do aumento na intensidade da banda de estiramento C-H e surgimento da banda de imina. Além do aumento da intensidade da banda na região 2924 cm⁻¹ que corresponde á vibração de estiramento C-H, possivelmente, da molécula de glutaraldeído que se encontra ligando as cadeias poliméricas. Essa banda para EQnAuSiO₂-NaOHGL está em 2935 cm⁻¹, e para EQnAuSiO₂-gelGL em 2937 cm⁻¹.

Figura 59 – Espectro de infravermelho para os adsorventes Q.



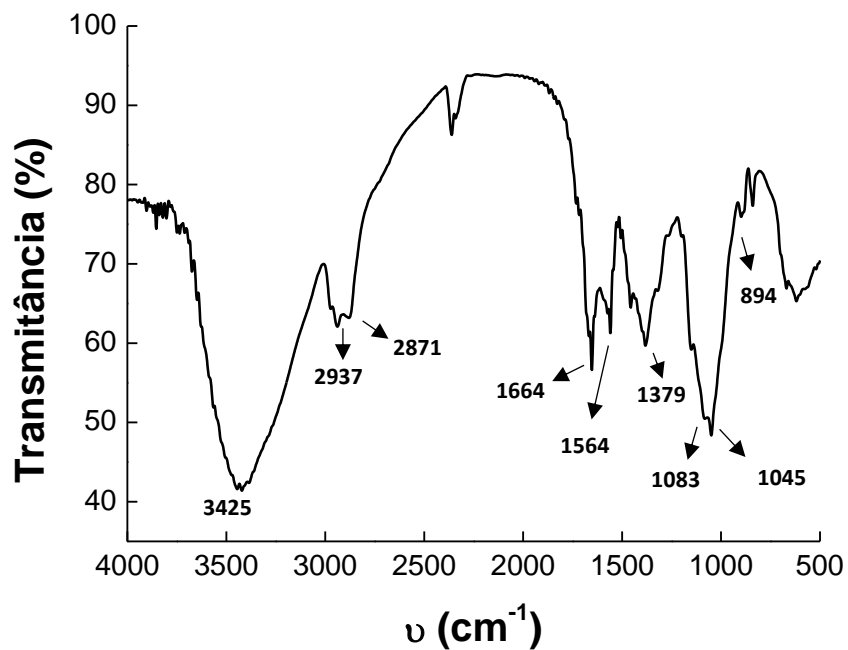
Fonte: Autor, 2017.

Figura 60 – Espectro de infravermelho para o adsorvente EQnAuSiO₂-NaOHGL.



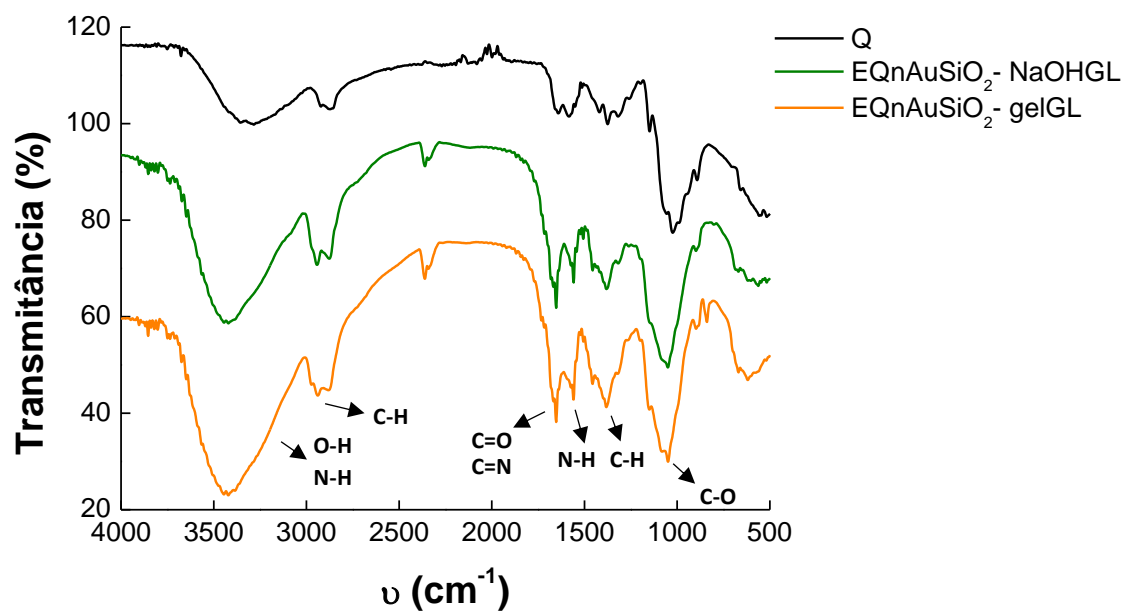
Fonte: Autor, 2017.

Figura 61 – Espectro de infravermelho para o adsorvente EQnAuSiO₂-gelGL.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 62 – Comparação dos espectros de infravermelho dos adsorventes



Fonte: Autor, 2017.

5.7.2 Análise Térmica Gravimétrica (ATG)

O comportamento térmico da quitosana e das formas modificadas EQnAuSiO₂-NaOHGL e EQnAuSiO₂-gelGL, no intervalo de 25 °C a 800 °C e na atmosfera N₂ são apresentadas nas **Figuras 63, 64 e 65**. Para melhor visualização das etapas de perda de massa, as respectivas curvas da derivada DTG estão inseridas em cada figura. Curvas de DTA também são apresentadas para caracterizar qualitativamente alguns processos.

A **figura 63** mostra que as temperaturas de degradação dos materiais foram menores que as temperaturas de degradação da quitosana pura, além de diversas perda em massa em temperaturas diferentes, indicando a diminuição da estabilidade térmica da quitosana na formulação dos demais adsorventes evidenciando uma diferença estrutural. Este comportamento pode ser atribuído à introdução de novos grupos funcionais, indicando a influência dos grupamentos e uma possível interação entre as fases que desestabiliza a quitosana.

Figura 63 – Comparação das curvas da análise termogravimétrica, ATG para Q, EQnAuSiO₂-NaOHGL e EQnAuSiO₂-gelGL.

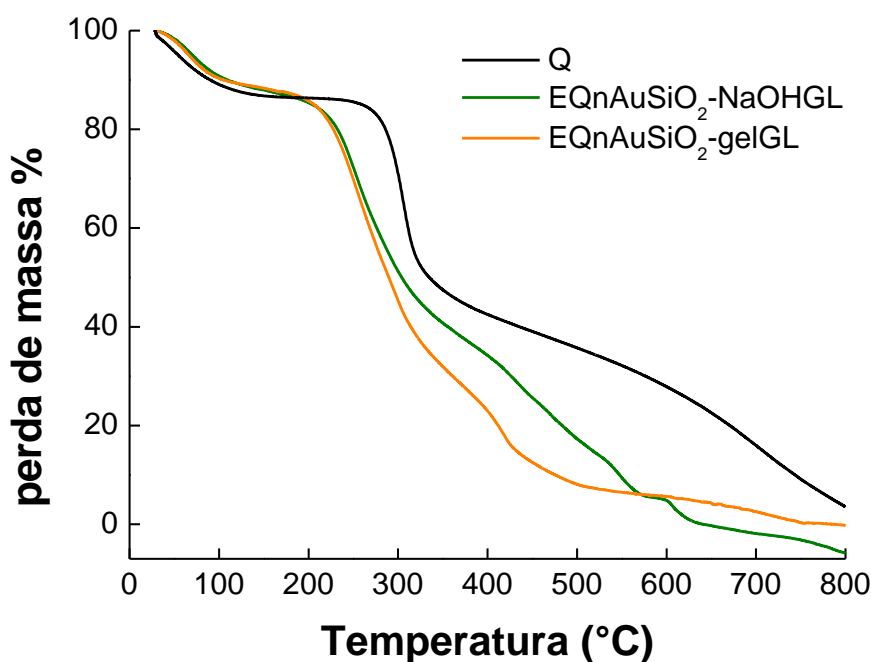
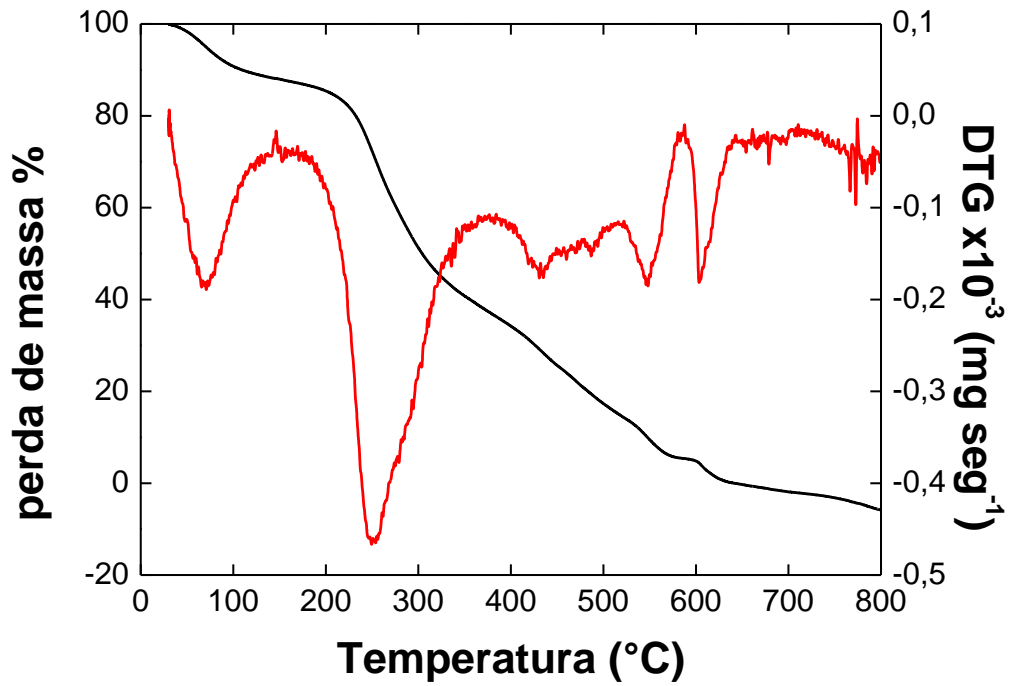
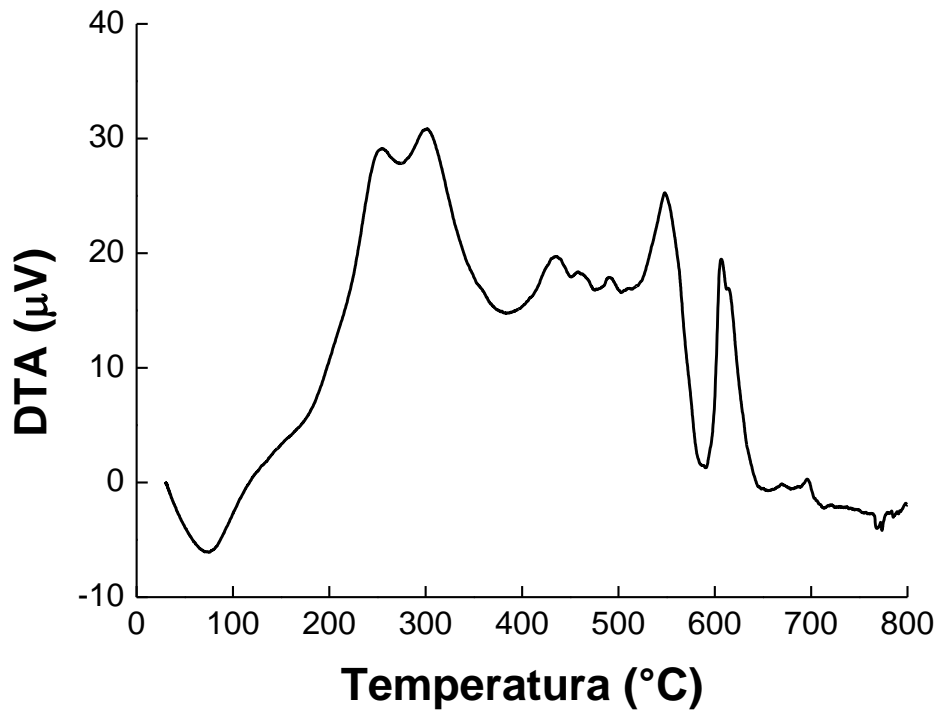
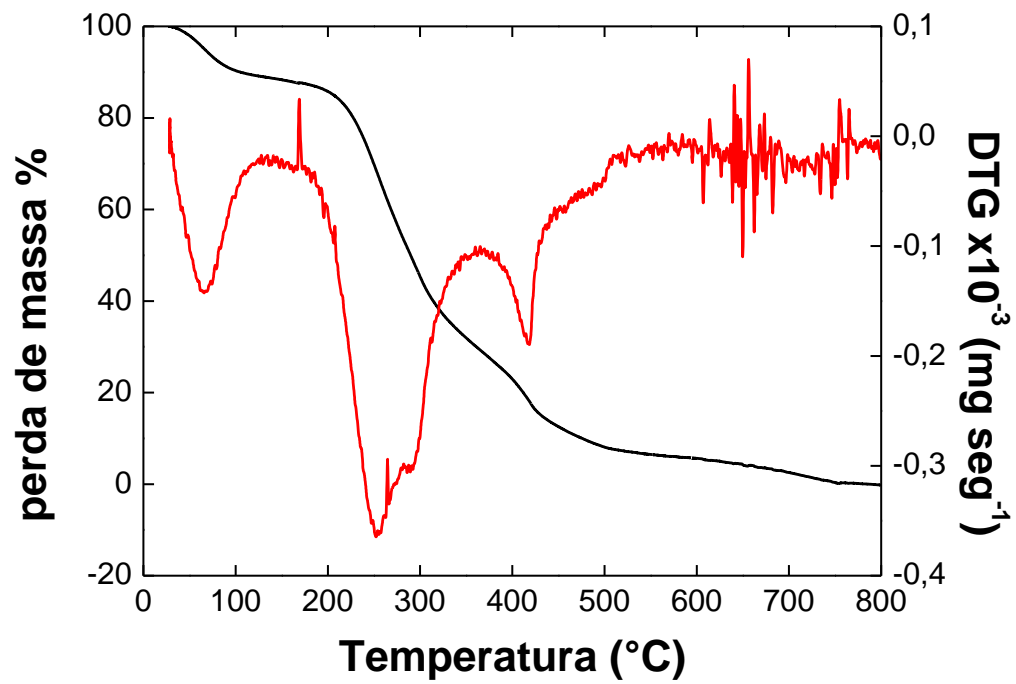


Figura 64 – Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQnAuSiO₂-NaOHGL.

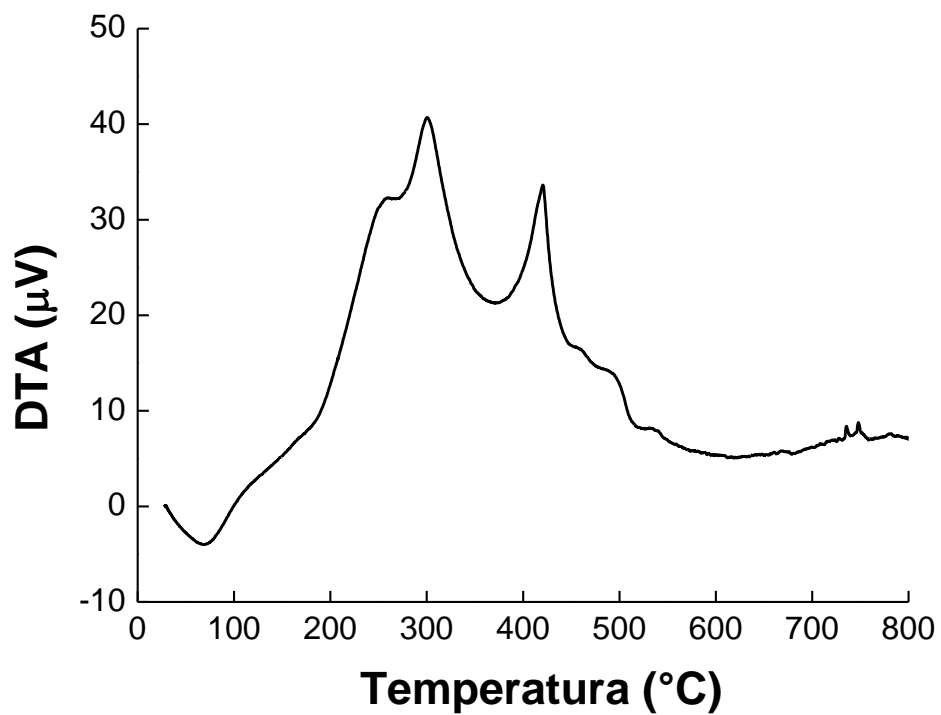
(a)



(b)

Figura 65 – Curvas da análise termogravimétrica, ATG, DTG e DTA para EQnAuSiO₂-gelGL.

(a)



(b)

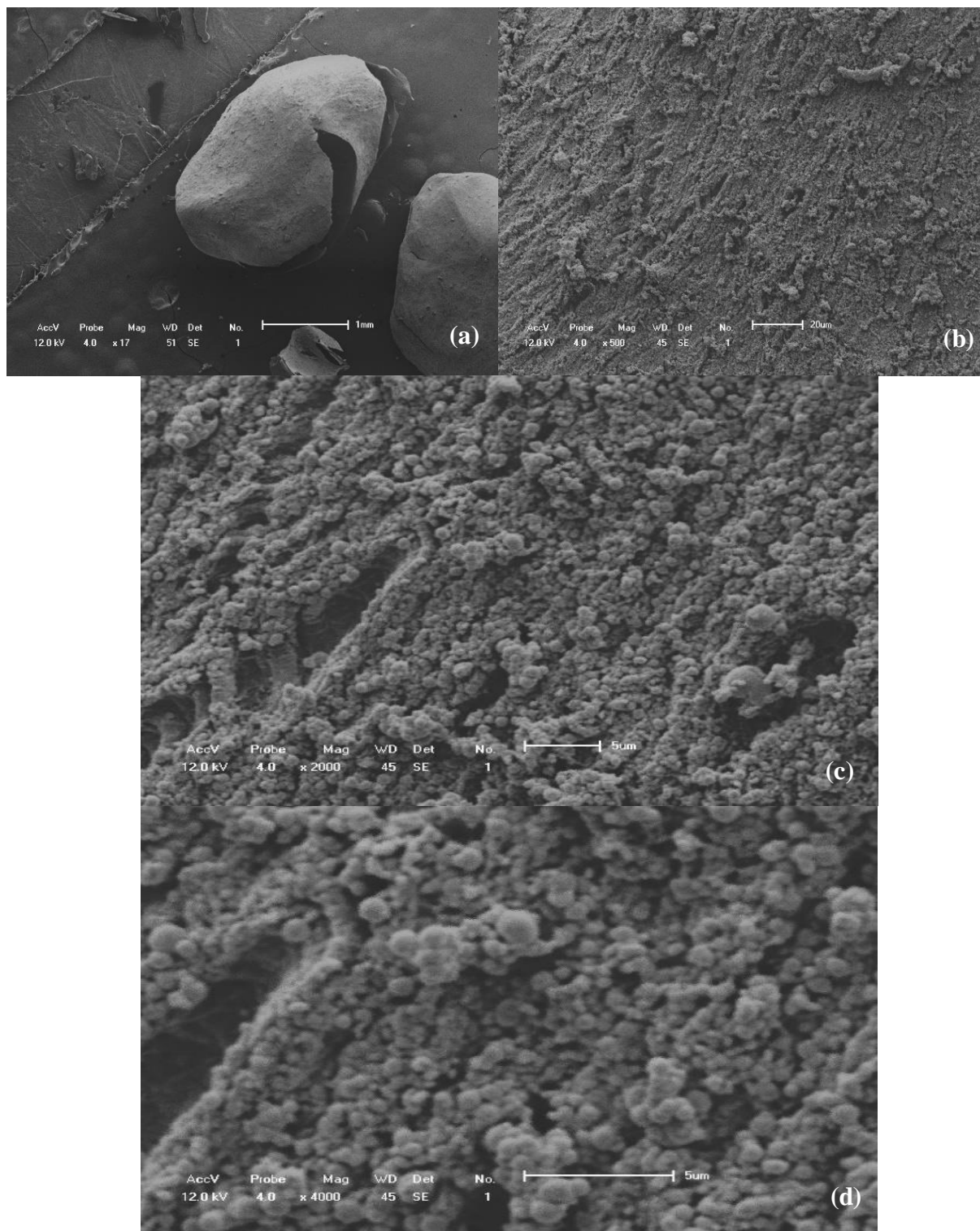
Fonte: Autor, 2017.

De acordo com as **figuras 24, 64 e 65**, os biossorventes quitosana, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL se mostram semelhantes por três etapas iniciais de degradação. Sendo a primeira etapa referente a dessolvatação dos polímeros compreendida entre 28 °C e 150 °C para Q com perda em massa de 13% e no intervalo de 45 °C e 120 °C, com uma perda em 10% de massa para os materiais contendo nanopartículas. Na segunda etapa, entre as temperaturas de 230 °C e 380 °C para Q, a decomposição acontece principalmente por desacetilação e despolimerização dos compostos com perda em massa de 37%, sendo de 190 °C a 350 °C com perda de massa de 47% e 54%, para os materiais modificados, seguida da terceira etapa em temperaturas de 650 °C a 740 °C para Q, a qual é atribuída a degradações dos resíduos finais do polímero com percentual de 12% em perda de massa, e no intervalo de 390 °C e 465 °C, sendo 12% e 15% em perda de massa, respectivamente, para EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL, que se atribui a perda de massa do material polimérico. Para EQnAuSiO₂ – NaOHGL ocorrem mais duas etapas, uma quarta etapa no intervalo de 420 °C e 580 °C, e uma quinta etapa entre 590 °C e 640 °C, com perda em massa de 26% e 4,8%. Os gráficos DTA mostram para Q, EQGLnAuSiO₂ – NaOH e EQGLnAuSiO₂ – gel que na primeira etapa se tem um processo de desidratação indicado por uma transição endotérmica, seguida de etapas química de decomposição mostrada por uma transição exotérmica e transição por alteração de linha base.

5.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

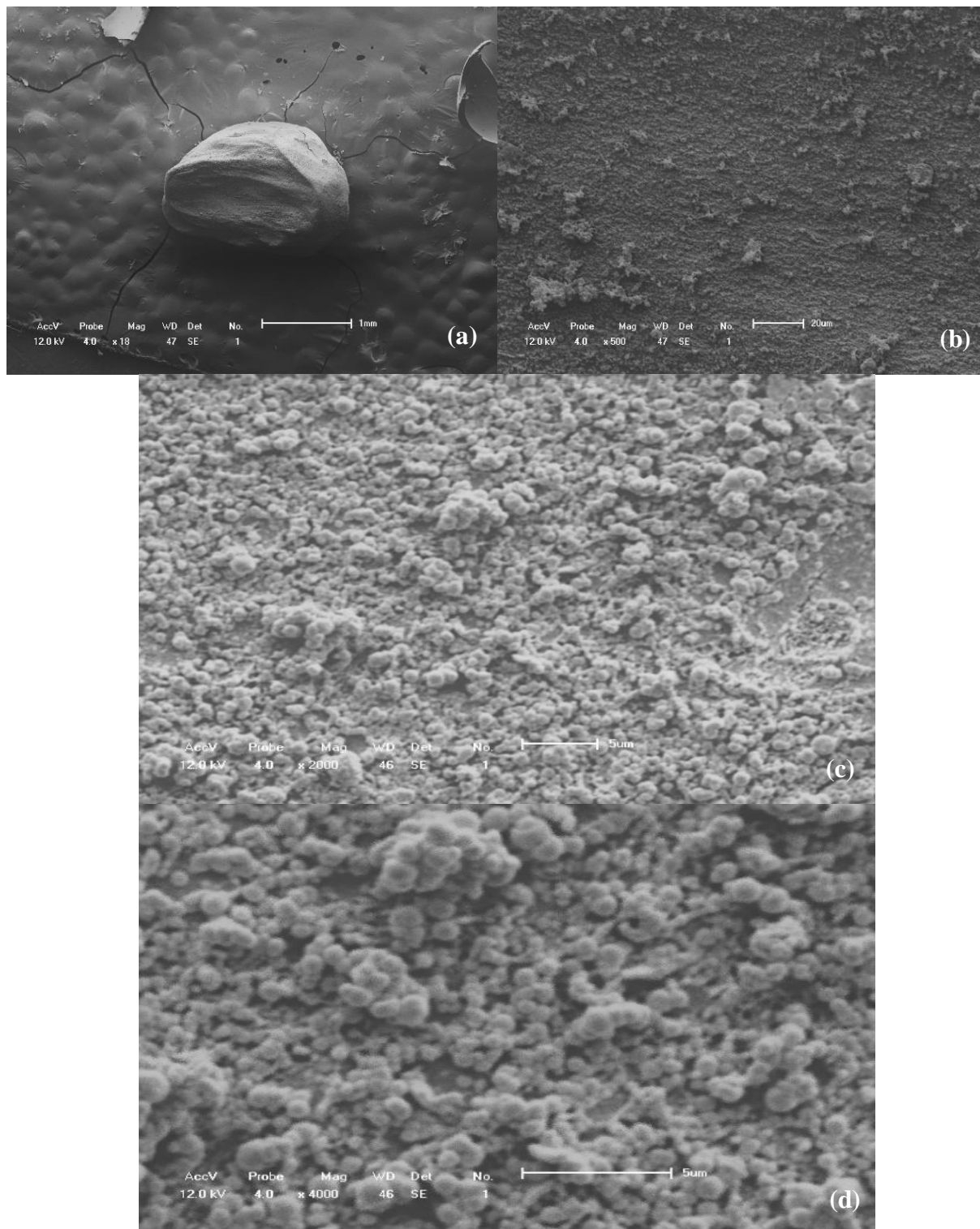
As características morfológicas dos adsorventes foram estudadas por técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e os resultados para EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL são mostrados nas **Figuras 66 e 67**. As descrições morfológicas para quitosana pura já foram abordadas e a **Figura 31**, mostra pequenos grânulos e filamentos com tamanhos irregulares, além de uma superfície rugosa. As amostras de esferas de quitosana com incorporação de nanopartículas de ouro sílica e reticuladas com glutaraldeído mostram se tratar de sólidos bastante porosos e uma superfície com numerosos aglomerados de partículas esféricas.

Figura 66 – Imagens da Esfera de Quitosana contendo nano partículas de ouro com sílica incorporada em NaOH reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂ – NaOHGL) por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 67 – Imagens da Esfera de Quitosana contendo nano partículas de ouro com sílica incorporada em gel reticulada com Glutaraldeído seca por Liofilização (EQnAuSiO₂ - gelGL) por Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Autor, 2017.

5.8 Experimentos de cinética de adsorção

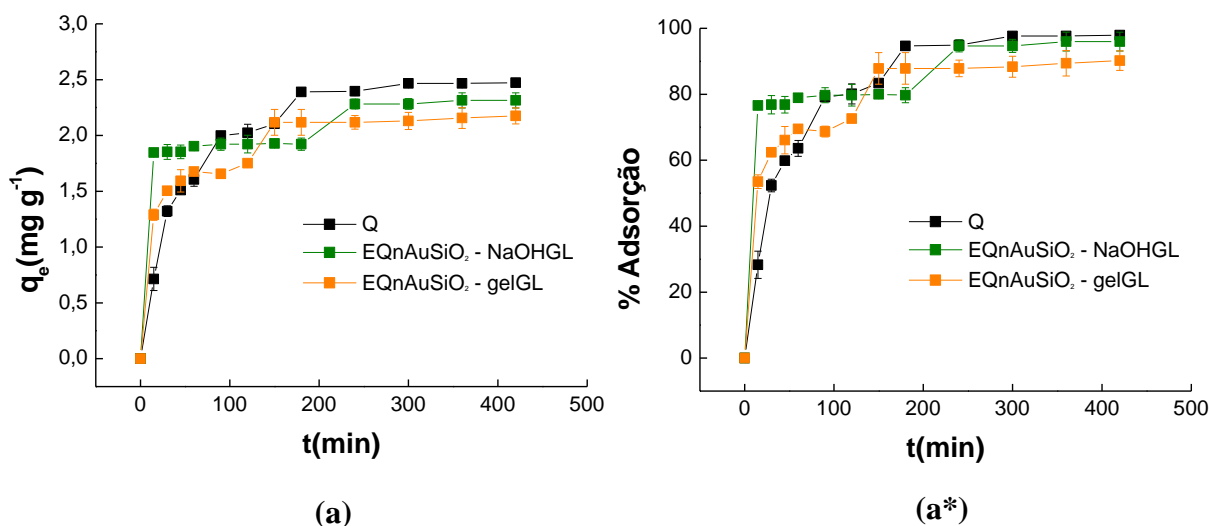
5.8.1 Estudo de cinética do corante RL16

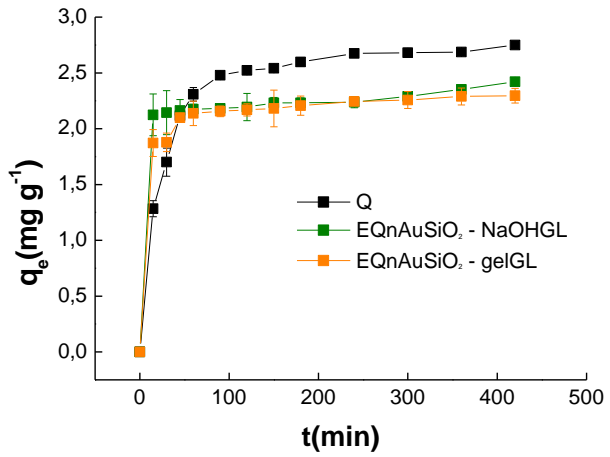
O estudo da cinética de adsorção que varia a concentração em função do tempo possibilitou verificar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio.

Os experimentos foram conduzidos empregando uma concentração de 5 mgL^{-1} e para cada faixa de tempo foram realizadas 3 leituras no espectrofotômetro da concentração remanescente após adsorção, destas leituras, foi então obtido valores da capacidade de adsorção e através da média das leituras, produzido os gráficos apresentados na **Figura 68**. O tempo escolhido para a isoterma de adsorção foi de 300 minutos, garantindo assim, que o sistema permaneça em equilíbrio.

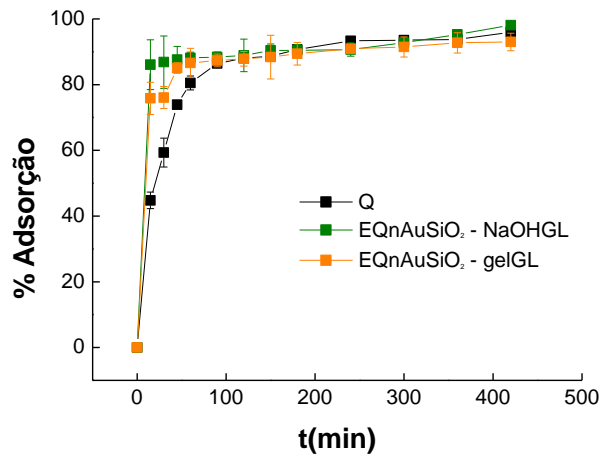
As curvas cinéticas do corante RL16 para os adsorventes Q, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL conduzidas em diferentes temperaturas mostram dados que estão apresentados na **tabela 15**, o adsorvente Q e EQnAuSiO₂ – gelGL diminui e aumenta a sua capacidade adsortiva, respectivamente, com a variação crescente em temperatura, enquanto o EQnAuSiO₂ – NaOHGL não apresenta mudança notável e nem variações em uma ordem crescente ou decrescente em função da mudança de temperatura.

Figura 68 – Cinéticas de adsorção e % adsorção para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL conduzidas em diferentes temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C.

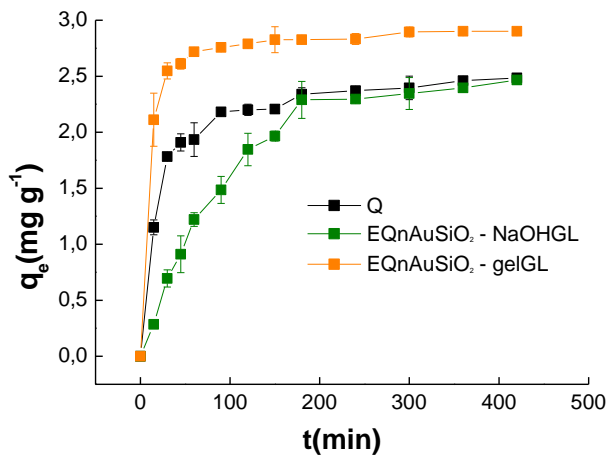




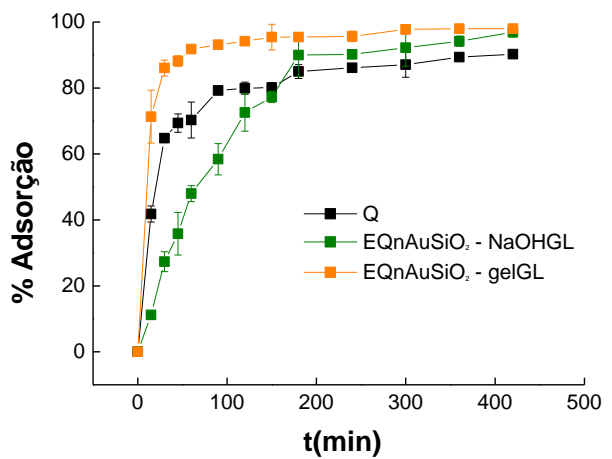
(b)



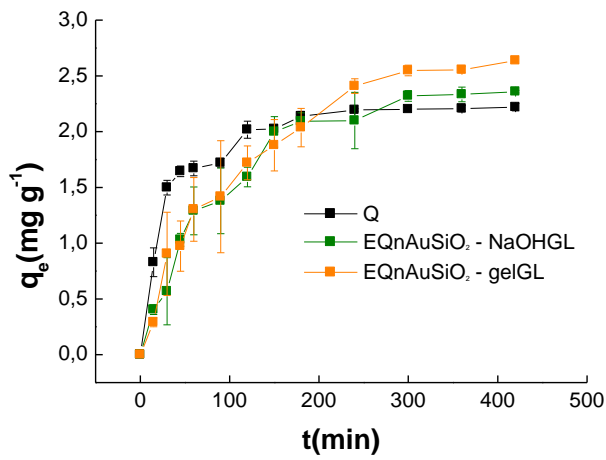
(b*)



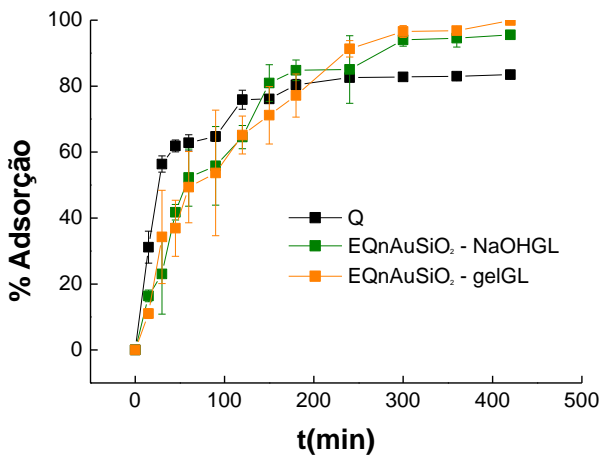
(c)



(c*)



(d)



(d*)

() quantidade adsorvida (*) % adsorção.

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 15 – Dados da quantidade de adsorção e % adsorção no tempo de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂- NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL conduzidas em diferentes temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Adsorvente	25 °C		30 °C		35 °C		40 °C	
	q _e	%adsorção	q _e	%adsorção	q _e	%adsorção	q _e	%adsorção
Q	2,4722	97,9083	2,7504	95,9517	2,4848	90,2715	2,2192	83,5012
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	2,3141	95,9740	2,4089	98,1162	2,4658	96,9297	2,3584	95,5545
EQnAuSiO ₂ - gelGL	2,1750	90,2051	2,2951	92,9927	2,9021	98,0029	2,6366	99,9154

Fonte: Autor, 2017.

5.8.2 Cinética de adsorção do corante RL16

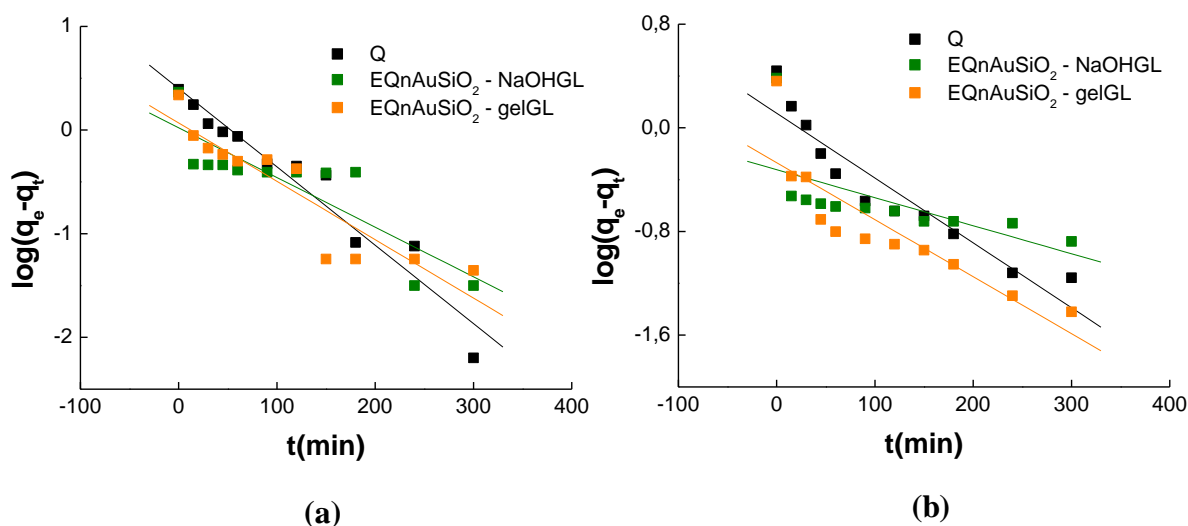
Os experimentos de cinética além de encontrar o tempo de equilíbrio, avalia o mecanismo do processo de adsorção e para ajustar os dados experimentais, foram estudados o modelo de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula. A correlação dos dados cinéticos comprova o possível mecanismo cinético de adsorção na fase sólida.

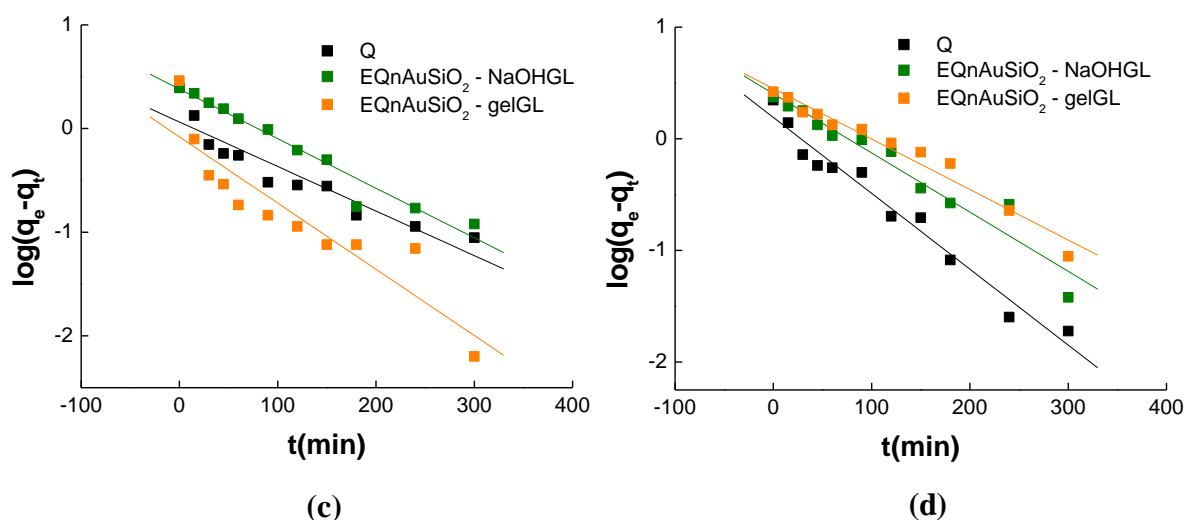
5.8.2.1 Cinética de pseudoprimeira ordem

As linearizações empregando o modelo de pseudoprimeira ordem são ilustradas na **Figura 69** e se observa inclinação semelhante dos gráficos para os adsorventes em todas as temperaturas.

Os dados da **tabela 16** mostram que há uma diferença entre os valores de q_e calculado e q_e experimental para os adsorventes. Esses parâmetros e os valores de k₁ não apresentam relação padrão de aumento ou diminuição em seus valores em função da alteração crescente de temperatura.

Figura 69 – Gráficos de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂- NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL a temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C.





Fonte: Autor, 2017.

Tabela 16 – Dados de Cinética de pseudoprimeira ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

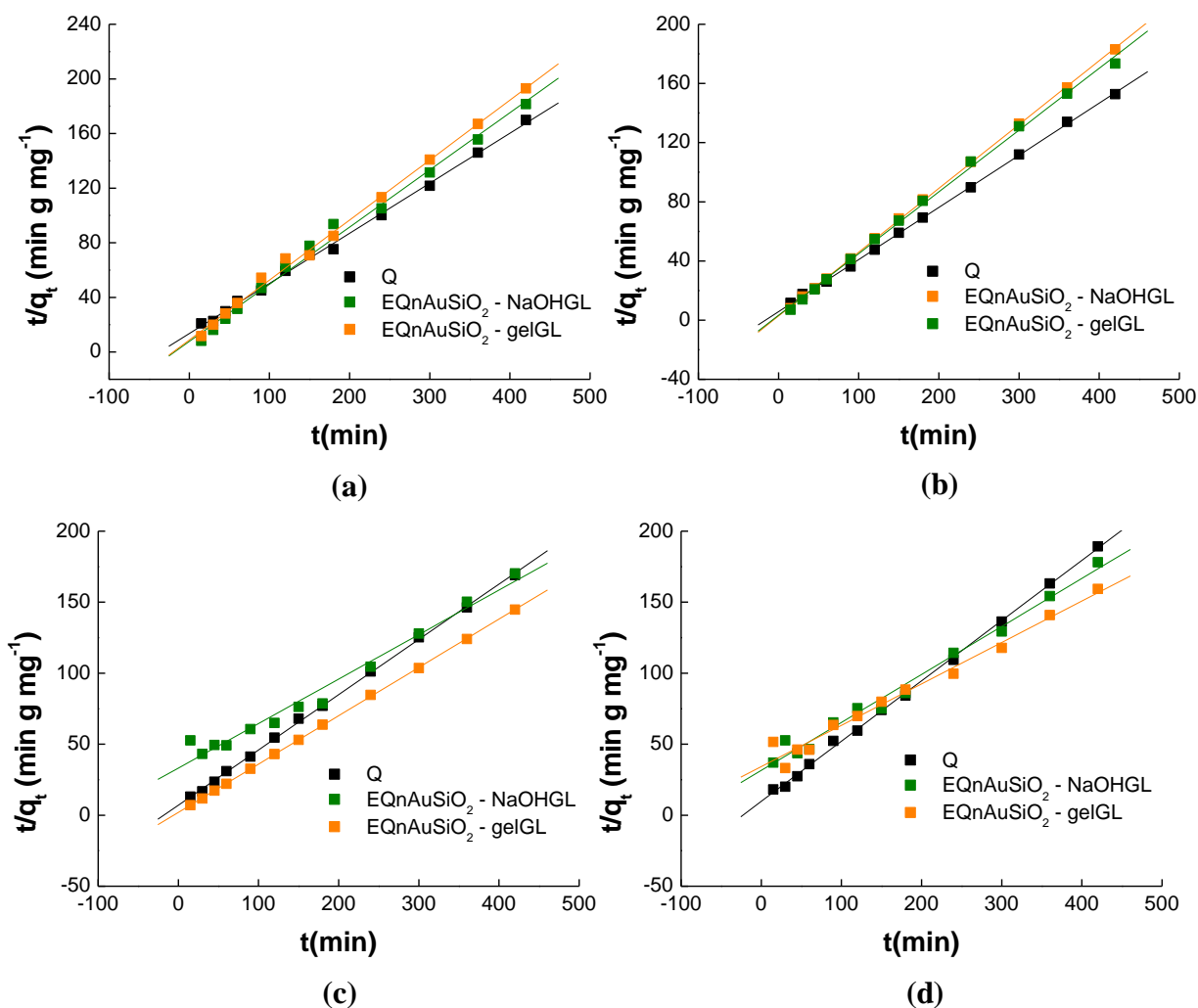
Cinética de Pseudoprimeira ordem				
25 °C	k_1 (min ⁻¹)	q_e calc (mg g ⁻¹)	q_e exp (mg g ⁻¹)	R ²
Q	0,0173	2,5142	2,4722	0,9691
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0111	1,0507	2,3141	0,7525
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0129	1,1711	2,1750	0,8462
30 °C				
Q	0,0115	1,2972	2,7504	0,8888
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0048	0,4754	2,4216	0,4044
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0101	0,5383	2,2951	0,7508
35 °C				
Q	0,0099	1,1577	2,4848	0,8769
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0110	2,4038	2,4658	0,9571
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0145	0,8309	2,9021	0,8376
40 °C				
Q	0,0157	1,5520	2,2193	0,9692
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0122	2,5334	2,3584	0,9422
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0104	2,8190	2,6366	0,9656

Fonte: Autor, 2017.

5.8.2.2 Cinética de pseudosegunda ordem

As linearizações empregando o modelo de pseudosegunda ordem são apresentadas na **Figura 70**. Os gráficos forneceram excelentes linearidades e a cinética de adsorção para os adsorventes Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL se ajustou ao modelo cinético de pseudosegunda ordem ao comparar os valores experimentais e teóricos de q_e . Para estes adsorventes, os valores para R² estão próximos de 1 em relação aos valores de pseudoprimeira ordem (ver **tabela 17**).

Figura 70 – Gráficos de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂- NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL a temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C.



Fonte: Autor, 2017.

5.8.2.3 Difusão intrapartícula

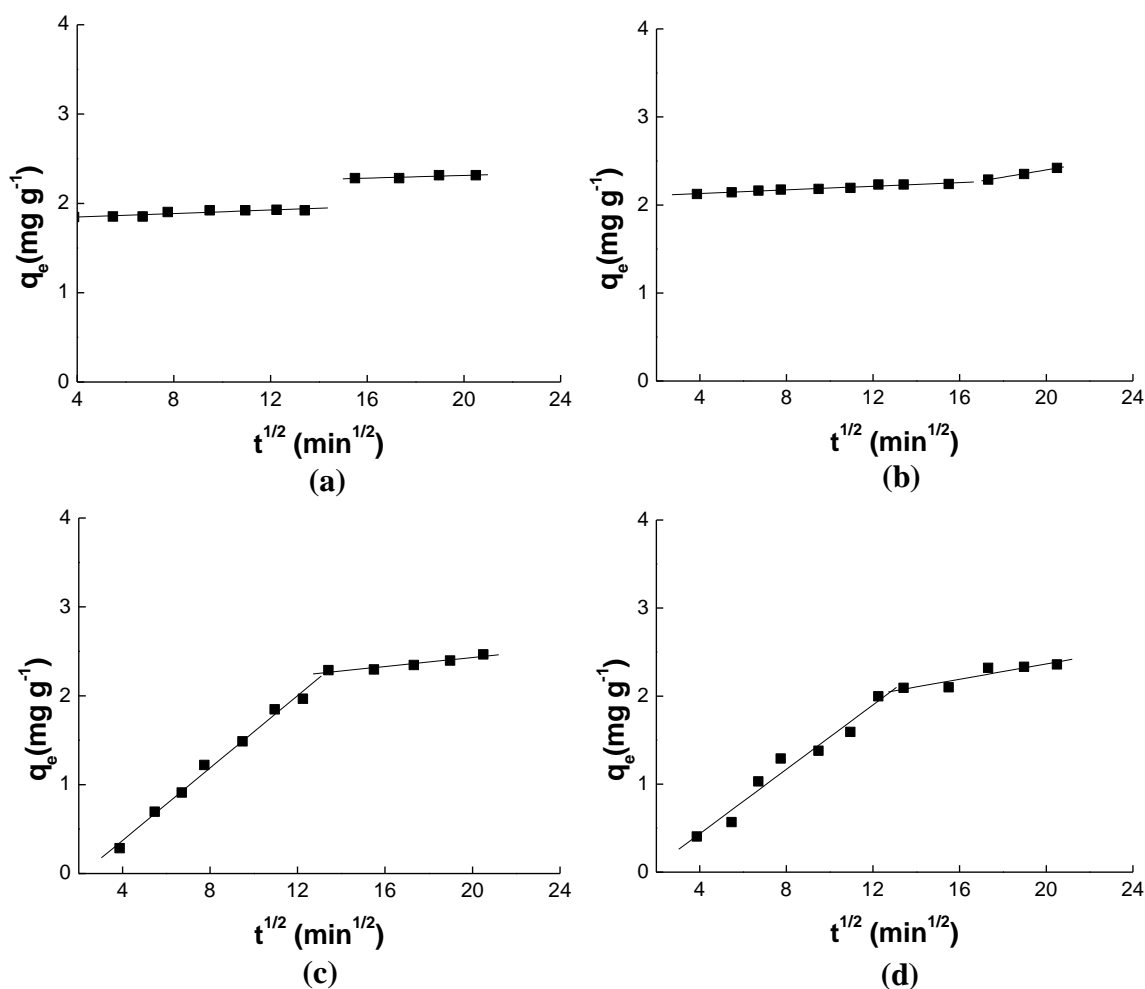
As **Figuras 71 e 72** mostram que as linhas do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ não passam pela origem, indicando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente. Observa-se que há duas linearidades, onde a primeira representa a adsorção rápida ou adsorção na superfície externa e a segunda, o estágio de adsorção gradual por difusão intrapartícula. Para os dois adsorventes com nanomaterial nota-se uma variação de tempo para a adsorção externa e interna quando muda a temperatura. A **tabela 18** mostra que o valor de C com o primeiro aumento de temperatura também aumenta indicando que é maior o efeito da camada limite, quando a temperatura continua a elevar há uma diminuição em C diminuindo a resistência à difusão.

Tabela 17 – Dados de Cinética de pseudosegunda ordem para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂- NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Cinética de Pseudosegunda ordem					
25 °C	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e calc (mgg ⁻¹)	q _e exp (mgg ⁻¹)	R ²
Q	0,0099	0,0735	2,7255	2,4722	0,9981
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0227	0,1295	2,3883	2,3141	0,9924
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0219	0,1135	2,2769	2,1750	0,9967
30 °C					
Q	0,0216	0,1740	2,8385	2,7504	0,9997
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0533	0,3059	2,3958	2,4216	0,9981
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0657	0,3530	2,3180	2,2951	0,9996
35 °C					
Q	0,0214	0,1413	2,5700	2,4848	0,9994
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0029	0,0295	3,1908	2,4658	0,9769
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0579	0,5003	2,9394	2,9021	0,9999
40 °C					
Q	0,0185	0,1027	2,3563	2,2193	0,9987
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,0036	0,0315	2,9595	2,3584	0,9866
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,0025	0,0294	3,4317	2,6366	0,9793

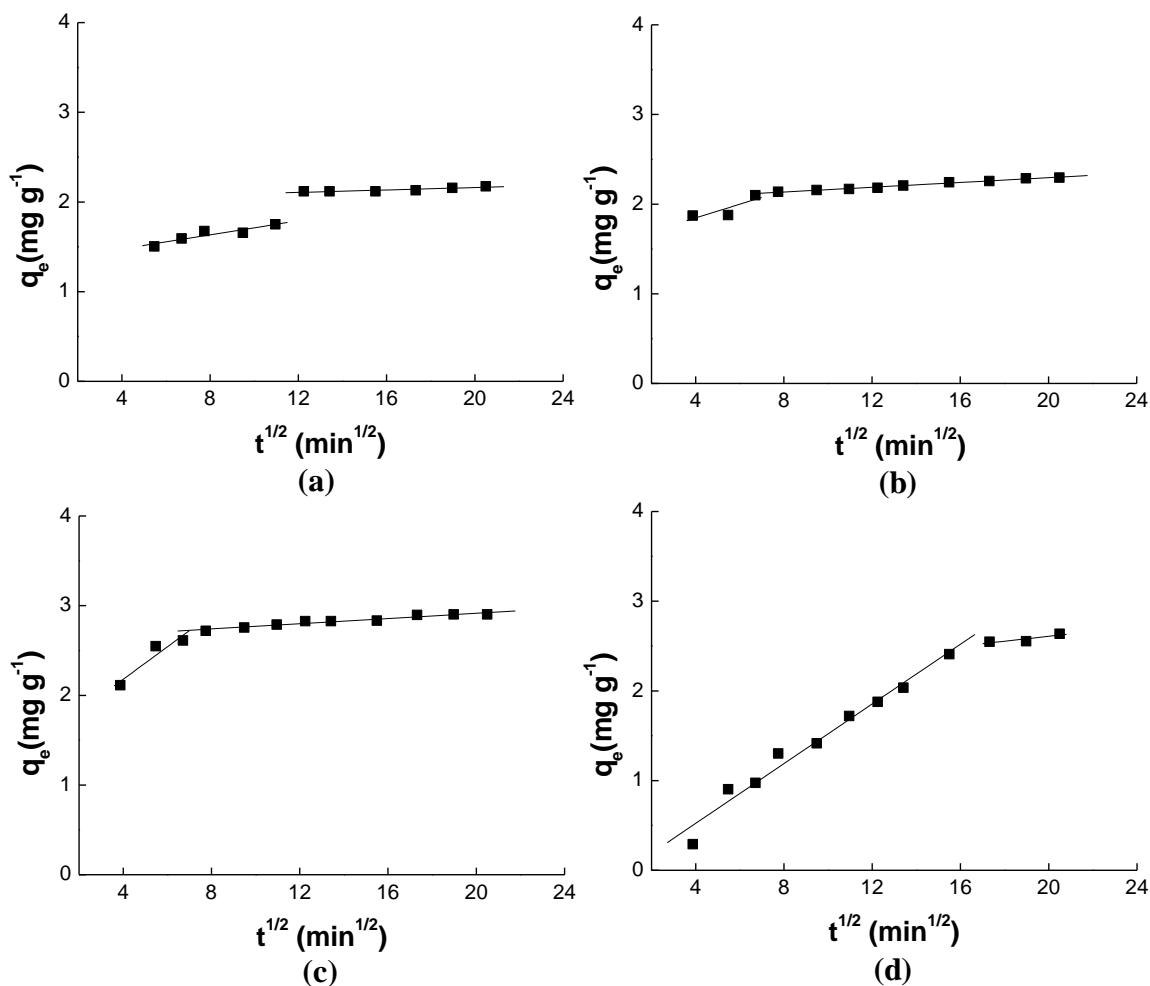
Fonte: Autor, 2017.

Figura 71 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente EQnAuSiO₂ – NaOHGL.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 72 – Gráficos de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nas temperaturas (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 35 °C e (d) 40 °C no adsorvente EQnAuSiO₂ – gelGL.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 18 – Dados de Difusão intrapartícula para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Difusão intrapartícula							
25 °C	C (mg g ⁻¹)	k _{a1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₁ ²	k _{a2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₂ ²	k _{a3} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ₃ ²
Q	0,0790	0,2298	0,9149	0,0937	0,7767	0,0140	0,7027
EQnAuSiO ₂ -NaOHGL	1,8077	0,0098	0,8187	0,0076	0,7966	---	---
EQnAuSiO ₂ - gelGL	1,3188	0,0393	0,8559	0,0068	0,8242	---	---
30 °C							
Q	0,2305	0,2725	0,9917	0,0288	0,9591	0,0137	0,7048
EQnAuSiO ₂ -NaOHGL	2,0891	0,0103	0,9563	0,0418	0,9973	---	---
EQnAuSiO ₂ - gelGL	1,5399	0,0765	0,8942	0,0133	0,9867	---	---
35 °C							
Q	0,4939	0,2017	0,8328	0,0357	0,6937	0,0242	0,9635
EQnAuSiO ₂ -NaOHGL	0,4416	0,2036	0,9901	0,0253	0,9112	---	---
EQnAuSiO ₂ - gelGL	1,4554	0,1809	0,9391	0,0145	0,9391	---	---
40 °C							
Q	0,1186	0,2169	0,8387	0,0976	0,8565	0,0049	0,9508
EQnAuSiO ₂ -NaOHGL	0,2964	0,1830	0,9592	0,0436	0,8414	---	---
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,1431	0,1665	0,9727	0,0275	0,7837	---	---

Fonte: Autor, 2017.

5.8.3 Isotermas de adsorção

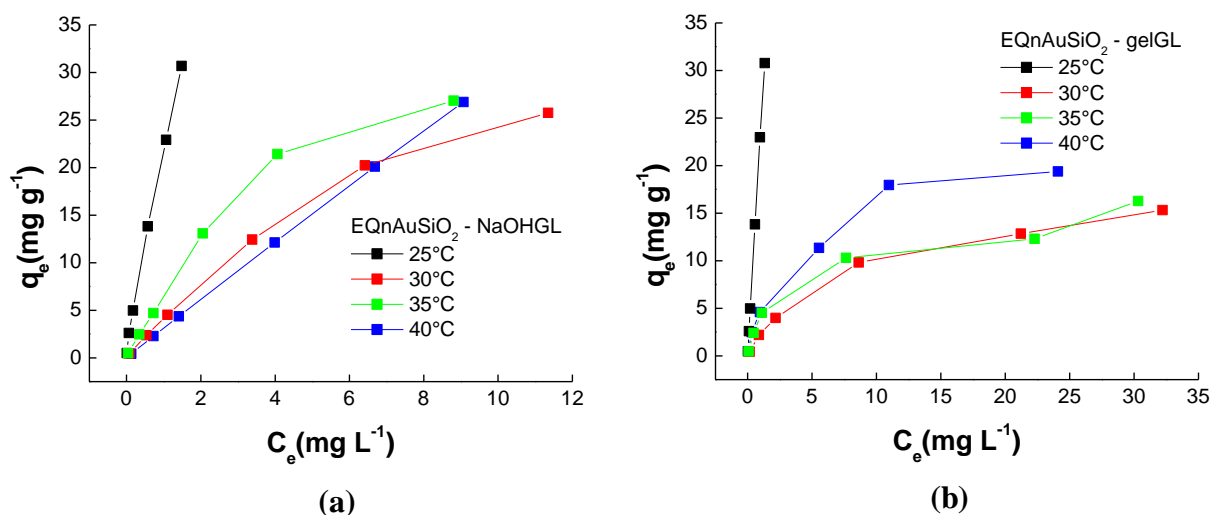
As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente adsorverá as impurezas presentes e fornece uma estimativa máxima da capacidade de adsorção. Todos os experimentos foram conduzidos em batelada até o tempo de equilíbrio, para o corante RL16, com os adsorventes em estudo e em diferentes temperaturas.

A **Figura 73** ilustra as curvas de concentração fase sólida (q_e) versus a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) para o corante RL16 sobre os adsorventes EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL.

Essas isotermas mostram feição para dois tipos das isotermas, **isotermas do tipo L**, caracterizadas pela inclinação não linear e côncava com relação à abscissa, e para EQnAuSiO₂ – NaOHGL este comportamento está para as temperaturas de 30 °C e 35 °C, e para EQnAuSiO₂ – gelGL para 30 °C, 35 °C e 40 °C. As **curvas do tipo C**, possuem um início linear e se mostra para EQnAuSiO₂ – NaOHGL para as temperaturas de 25 °C e 40 °C e para EQnAuSiO₂ – gelGL a 25 °C.

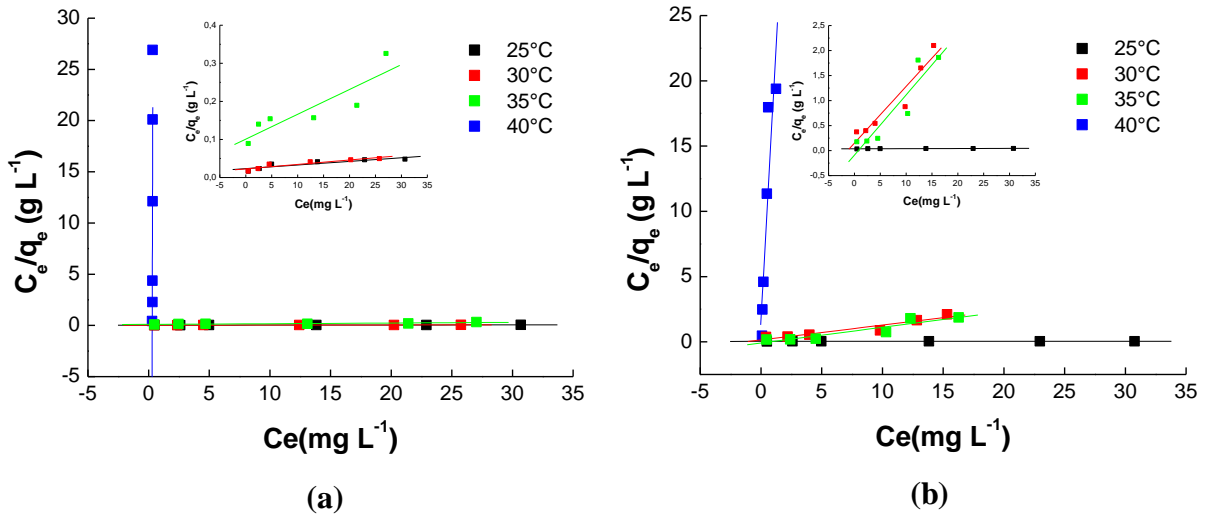
Para interpretação dos dados de adsorção foram empregados os modelos de isotermas Langmuir e Freundlich. A **figura 74** ilustra a linearização das isotermas de adsorção de Langmuir para o corante RL16 em temperaturas diferentes. O gráfico de C_e/q_e versus C_e fornece como coeficiente angular $1/q_{\max}$ e coeficiente linear $1/K_L \cdot q_{\max}$. E para as isotermas de Freundlich, as linearizações são apresentadas na **Figura 75** para o corante RL16 em temperaturas diferentes. Este gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ fornece como coeficiente angular $1/n$ e coeficiente linear $\log K_F$.

Figura 73 – Isotermas de equilíbrio de adsorção para o corante RL16 nas temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C nos adsorventes (a) EQnAuSiO₂ - NaOHGL, (b) EQnAuSiO₂ - gelGL.



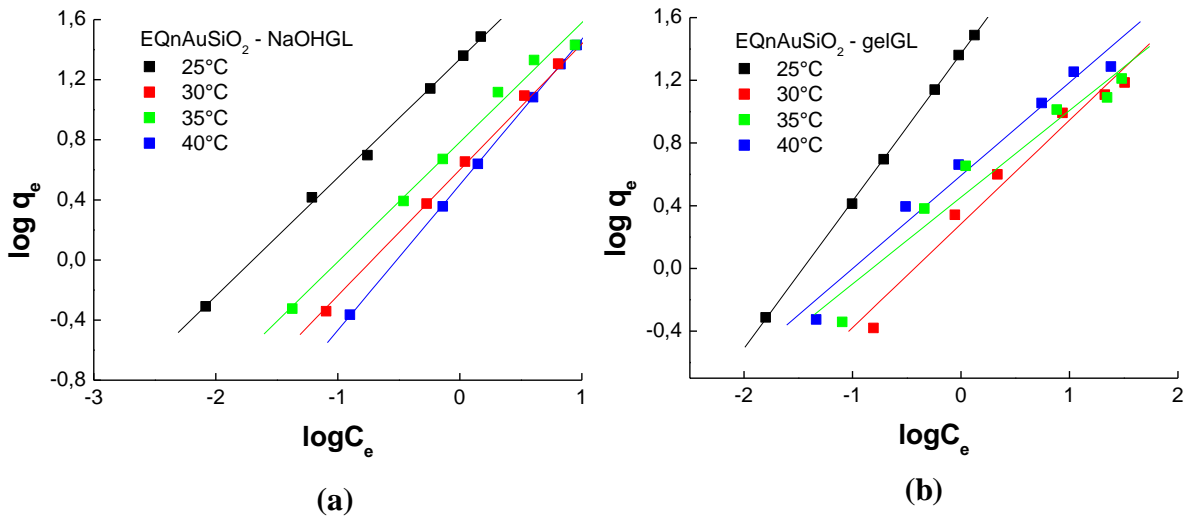
Fonte: Autor, 2017.

Figura 74 – Isotermas de Langmuir para o corante RL16 nas temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C nos adsorventes (a) EQnAuSiO₂ - NaOHGL, (b) EQnAuSiO₂ - gelGL.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 75 – Isotermas de Freundlich para o corante RL16 nas temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C nos adsorventes (a) EQnAuSiO₂ - NaOHGL, (b) EQnAuSiO₂ - gelGL.



Fonte: Autor, 2016.

Os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na **tabela 19**, as constantes de Langmuir (q_{max} , capacidade máxima de adsorção e K_L , constante de adsorção), as constantes de Freundlich (n , grau de heterogeneidade da superfície e K_F , constante de adsorção) e R^2 obtidos para o corante RL16.

Tabela 19 – Parâmetros de adsorção de Langmuir e Freundlich para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Isotermas						
25 °C	Langmuir			Freundlich		
	K _L (Lmg ⁻¹)	q _{max} (mgg ⁻¹)	R ²	K _F (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})	n	R ²
Q	0,1356	32,4675	0,9626	3,3166	1,3517	0,9949
EQnAuSiO ₂ –NaOHGL	0,0385	1111,1111	0,8173	21,7120	1,2682	0,9985
EQnAuSiO ₂ – gelGL	0,0055	5000,0000	0,6792	23,4585	1,0637	0,9998
30 °C						
Q	0,1352	32,0513	0,9739	3,2636	1,3515	0,9943
EQnAuSiO ₂ –NaOHGL	0,0526	833,3333	0,8527	6,0842	1,2569	0,9898
EQnAuSiO ₂ – gelGL	0,7574	8,8261	0,9122	3,9165	1,6849	0,9730
35 °C						
Q	0,1124	30,3030	0,9849	2,6418	1,3142	0,9881
EQnAuSiO ₂ –NaOHGL	0,0645	153,8462	0,7806	3,9875	1,1977	0,9956
EQnAuSiO ₂ – gelGL	1,3352	8,3126	0,8661	2,8451	1,8077	0,9402
40 °C						
Q	0,1094	25,9067	0,9948	2,1727	1,3115	0,9763
EQnAuSiO ₂ –NaOHGL	3,4226	0,0019	0,6266	3,1681	1,0328	0,9999
EQnAuSiO ₂ – gelGL	10,7053	0,0592	0,8212	1,9235	1,5122	0,9689

Fonte: Autor, 2017.

No modelo de isoterma Langmuir, à medida em que a temperatura aumenta, para Q, q_{max} e K_L diminuem. Os adsorventes EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂– gelGL mostram que há um decréscimo em q_{max} e um acréscimo em K_L. Na isoterma de Freundlich, os adsorventes Q, e EQnAuSiO₂– NaOHGL quando sujeitos ao aumento de temperatura, n e K_F diminuem. Já EQnAuSiO₂– gelGL K_F diminui e n aumenta.

Os melhores coeficientes de correlação informam o modelo de isoterma representativo para os adsorventes, e o modelo de Freundlich é adequado para os adsorventes Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂– gelGL. Para estes adsorventes verifica-se que o aumento da temperatura é seguido por uma redução na capacidade de adsorção, indicando que o processo é exotérmico.

Os dados da **Tabela 19** para o ajuste de Langmuir mostra que para os adsorventes Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂– gelGL a melhor condição de adsorção é a 25 °C, uma vez que estes apresentam valores da magnitude de 32,5 mgg⁻¹, 1111,1 mgg⁻¹ e 5000,0 mgg⁻¹, respectivamente.

Ao analisar os dados de q_{max} para quitosana pura e compará-los com a sua forma modificada com nanomaterial se mostra a eficiência no processo adsorativo, visto que a temperatura ambiente EQnAuSiO₂– NaOHGL mostra q_{max} de 1111,1 mgg⁻¹ e EQnAuSiO₂– gelGL q_{max} de 5000,0 mgg⁻¹, tendo a Q q_{max} de 32,5 mgg⁻¹. Um comportamento importante é observado, os adsorventes com presença do nanomaterial decaem consideravelmente os valores

de q_{\max} , especialmente no adsorvente com o nanomaterial impregnado durante a produção do gel, este que apresentou a melhor capacidade de adsorção diante a todas as condições do estudo de adsorção e dentre todos os adsorventes avaliados, com valor de q_{\max} de $5000,0 \text{ mgg}^{-1}$.

Os valores de capacidade máxima de adsorção obtidos para o corante RL16 proposto por este trabalho com aplicação de nanomaterial podem ser comparados com os valores apresentados na literatura e alguns trabalhos estão apresentados na **Tabela 11**.

Quando aplicado o modelo de Freundlich, o ajuste aos dados experimentais também foi otimizado. Nesse caso n , que representa o grau de heterogeneidade da superfície, apresenta valores de $n \neq 1$, como pode ser observado na **Tabela 19**, o que sugere que a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Os valores de $1/n$ variam entre 0 e 1, a **Tabela 21** mostra valor $1/n < 1$, o que indica o quanto a superfície é heterogênea em relação a energia de ligação dos sítios de adsorção. Quanto mais próximo de zero estiver o valor de $1/n$, mais energeticamente heterogênea é a superfície adsorvente. Quando $n=1$, $1/n$ também será 1 e assim todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de parâmetro de equilíbrio (R_L). Esses resultados para o corante RL16 nos adsorventes foram todos obtidos no intervalo de $0 < R_L < 1$, confirmando assim que as isotermas são favoráveis em todas condições de temperatura, conforme é mostrado na **tabela 20**.

Os valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície ($1/n$) podem demonstrar se o processo de adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável, e para os adsorventes são apresentados os valores de $1/n$ na **Tabela 21**, sendo assim o processo de adsorção favorável, visto que todos os valores de $1/n$ se apresentam na faixa de 0 a 1.

Tabela 20 – Valores do parâmetro de equilíbrio para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂- NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Adsorvente	R_L			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Q	0,4638	0,3004	0,2619	0,3024
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,9459	0,6262	0,6378	0,0312
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,9927	0,0394	0,0241	0,0039

Fonte: Autor, 2017.

Tabela 21 – Valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície para o corante RL16 nos adsorventes Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL a temperaturas 25 °C, 30 °C, 35 °C e 40 °C.

Adsorvente	1/n			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Q	0,7398	0,7399	0,7609	0,7625
EQnAuSiO ₂ - NaOHGL	0,7885	0,7956	0,8349	0,9682
EQnAuSiO ₂ - gelGL	0,9401	0,5935	0,5532	0,6613

Fonte: Autor, 2017.

5.8.4 Aspectos termodinâmicos na adsorção do corante RL16

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos ΔS_{ads} e ΔH_{ads} foi possível pela regressão linear $\ln K_{ads}$ em função de T^{-1} , através dos coeficientes linear e angular, como mostrado nas **Figura 76 e 77**.

De acordo com o modelo de isoterma, o qual o adsorvente foi ajustado, a entalpia de adsorção para o corante RL16 em Q foi de $-22,8645 \text{ kJmol}^{-1}$, EQnAuSiO₂– NaOHGL foi de $-96,6296 \text{ kJmol}^{-1}$, EQnAuSiO₂– gelGL foi de $-133,1020 \text{ kJmol}^{-1}$, como mostra a **Tabela 22**.

O sinal negativo obtido para as entalpias de adsorção em Q, EQnAuSiO₂– NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL, indicam adsorção de natureza exotérmica, sendo o calor liberado durante o processo de adsorção, e a capacidade de adsorção diminuiu à medida que a temperatura dos ensaios adsorptivos aumentou. De acordo com os dados de entalpia, o valor de entalpia obtido para quitosana pura, -23 kJmol^{-1} , sugere adsorção de natureza física, forças de atração, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Valores de entalpia para EQnAuSiO₂– NaOHGL, -97 kJmol^{-1} , EQnAuSiO₂– gel GL, -133 kJmol^{-1} , sugerindo pelo valor energético a presença de ligações químicas entre o corante e o adsorvente, ou seja, adsorção por quimissorção.

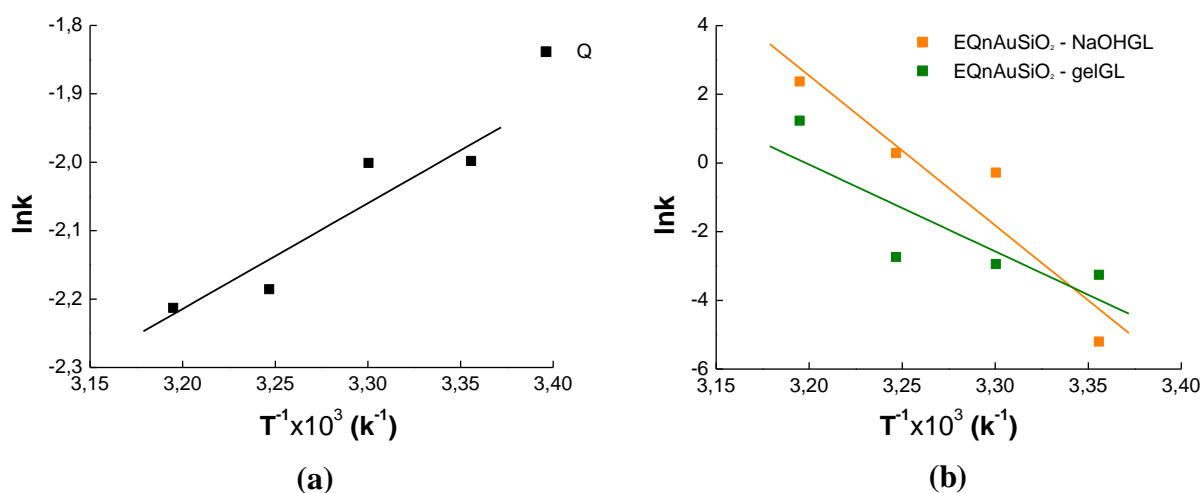
Os valores estimados para as entropias mostram uma dependência direta com a temperatura. Valores positivos para ΔS sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente e isto se observa para EQnAuSiO₂- gelGL ($423,4026 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$). Os valores negativos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção, caso para os adsorventes Q ($-66,2848 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$) e EQnAuSiO₂– NaOHGL ($-300,9824 \text{ J mol}^{-1} \text{ k}^{-1}$).

Na Tabela 21 pode-se observar valores negativos de ΔG para Q (de $-2,9706 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-2,0194 \text{ kJ mol}^{-1}$), EQnAuSiO₂– NaOHGL (de $-7,6261 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-3,0009 \text{ kJ mol}^{-1}$) e EQnAuSiO₂- gelGL (de $-7,8178 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-1,0763 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicando que a adsorção do corante RL16 foi um processo espontâneo e favorável, portanto, exergônico. Estes dados

confirmam o fenômeno espontâneo já relatado pela entalpia exotérmica para estes adsorventes. Além disso, o aumento de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas e mostra que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato.

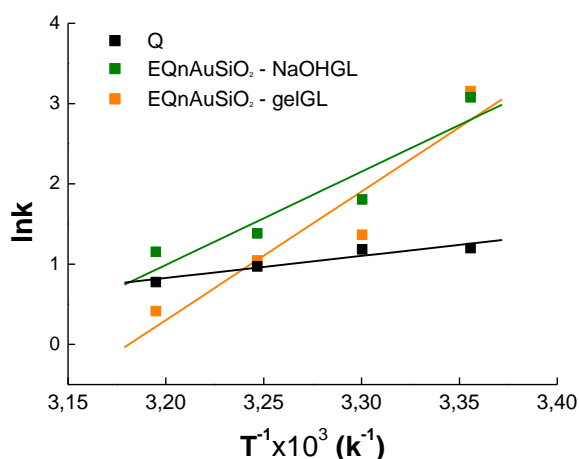
Os valores de ΔH , ΔS e ΔG para Q, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL foram negativos, sendo o processo espontâneo. Nestes casos, os valores negativos de ΔH e ΔS sugerem que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de ΔG .

Figura 76 – Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Langmuir para adsorventes de comportamento (a) exotérmicos Q e (b) endotérmicos EQnAuSiO₂ – NaOHGL, EQnAuSiO₂ – gelGL.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 77 – Gráfico para termodinâmica a partir da Isoterma de Freundlich para adsorventes de comportamento exotérmicos Q, EQnAuSiO₂ – NaOHGL, EQnAuSiO₂ – gelGL.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 22 – Parâmetros termodinâmicos para os adsorventes Q, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂- gelGL.

Parâmetros termodinâmicos					
T (K)	k	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ k ⁻¹)	R ²
Q					
298	3,3166	-2,9706	-22,8645	-0,0663	0,9068
303	3,2636	-2,9799			
308	2,6418	-2,4878			
313	2,1727	-2,0194			
EQnAuSiO₂ - NaOHGL					
298	21,7120	-7,6261	-96,6296	-0,3009	0,8769
303	6,0842	-4,5491			
308	3,9875	-3,5421			
313	3,1681	-3,0009			
EQnAuSiO₂ - gelGL					
298	23,4585	-7,8178	-122,0308	-0,3866	0,8885
303	3,9165	-3,4393			
308	2,8451	-2,6776			
313	1,9235	-1,7024			

Fonte: Autor, 2017.

5.8.5 Interação entre o corante e os adsorventes EQnAuSiO₂ - NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL

Como já mencionado, alguns fatores, tais como a natureza do sólido, a natureza do adsorvato, pH do meio, temperatura e tempo de contato são determinantes no equilíbrio de adsorção do corante RL 16.

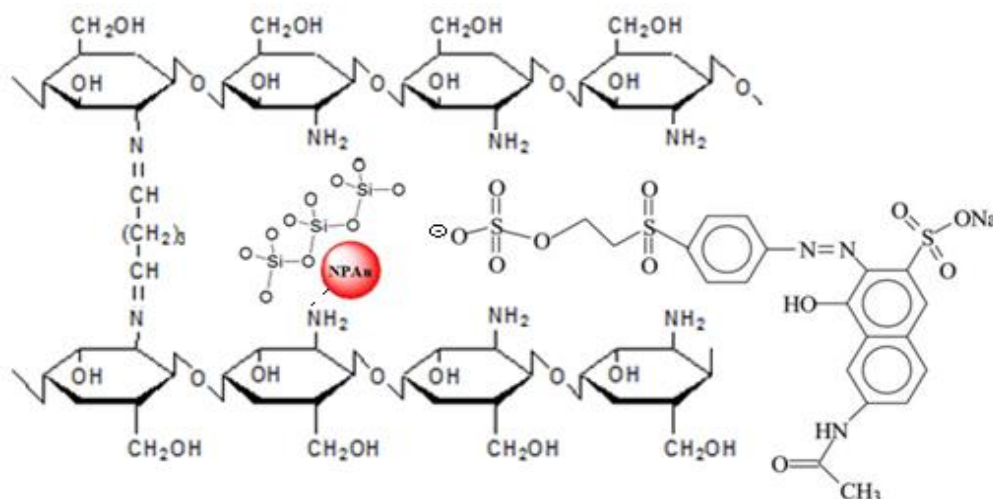
Os estudos cinéticos mostraram a influência de mais de um processo na adsorção, sendo o modelo cinético de pseudosegunda ordem ajustado para os adsorventes estudados, e a difusão intrapartícula confirma que a velocidade de adsorção é influenciada por mais de uma etapa com o processo rápido por difusão externa, a etapa limitante sendo a difusão interna, e assim como o adsorvente EQGL não é observado um estado de equilíbrio ao realizar o estudo por difusão intrapartícula.

A quitosana e suas modificações físicas e químicas têm mostrado alta capacidade adsorptiva com corantes e com ajuste da isoterma de Freundlich. Baixas temperaturas favoreceram a adsorção para os adsorventes Q, EQnAuSiO₂ - NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL. Para estes adsorventes as informações de espontaneidade mostradas por processo exotérmico através da entalpia, foram corroboradas pela energia de Gibbs indicando o processo como exergônico.

Na **figura 78** é apresentada a interação da quitosana com nanopartícula e reticulada, com o corante RL16. O corante reativo empregado neste trabalho é um corante aniônico fornecido na forma sódica, enquanto os adsorventes possuem como sítio principal de adsorção o grupo - NH₃⁺ considerado um grupo fortemente básico, e a nanopartícula. Portanto, o principal

mecanismo de adsorção entre o corante e o adsorvente é uma interação iônica entre os grupos sulfonatos (SO_3^-) dos corantes e os sítios NH_3^+ do adsorvente, e ligação covalente do SO_3^- com o Au (ouro).

Figura 78 – Esquema da interação entre a quitosana com nanopartícula e reticulada com glutaraldeído e o corante reativo laranja 16.



Fonte: Autor, 2017.

Os adsorventes preparados neste trabalho para adsorção do corante reativo laranja 16 foram caracterizados para averiguação de mudanças físicas e químicas e avaliados por ensaios cinéticos, isoterma e termodinâmicos para investigar o mecanismo de adsorção.

O espectro de IVTF dos materiais produzidos em relação a quitosana pura mostraram que a banda em aproximadamente 1650 cm^{-1} aumenta em relação a banda em torno de 1560 cm^{-1} , devido a formação de um grupo imino presente na faixa de $1689\text{-}1471\text{ cm}^{-1}$. Além do aumento da intensidade da banda na região 2930 cm^{-1} que corresponde a vibração de estiramento C-H. Ambas mudanças se devem a adição de glutaraldeído nas cadeias poliméricas.

As curvas termogravimétricas mostram a diminuição da estabilidade térmica da quitosana na formulação dos adsorventes evidenciando uma diferença estrutural. Este comportamento pode ser atribuído à introdução de novos grupos funcionais, seja o reticulador ou nanopartículas, indicando a influência dos grupamentos e uma possível interação entre as fases que desestabiliza a quitosana.

As imagens da superfície dos materiais por MEV evidenciam se tratar de sólidos bastante porosos, e as esferas de quitosana contendo nanopartículas de ouro incorporada em sílica também mostram bastante porosidade.

Conforme os dados termodinâmicos, QG, EQGA e EQGE indicam adsorção de natureza endotérmica, e o sinal negativo obtido para as entalpias de adsorção em Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL mostram adsorção exotérmica. Os valores energéticos de entalpia mostram adsorção de natureza física para quitosana pura e para os demais materiais QG, EQGA, EQGE, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL, EQnAuSiO₂ – gelGL, além de interações físicas há possivelmente contribuições de interações químicas. Valores positivos de ΔS para QG, EQGA, EQGE sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente. Os valores negativos de ΔS indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção, e observado para os adsorventes Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL. Os valores negativos de ΔG para Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL indicando que a adsorção do corante RL16 foi um processo espontâneo e favorável. Os valores das energias de Gibbs para os adsorventes QG, EQGA e EQGE mostram um processo não espontâneo.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo da remoção do corante RL16 através do processo de adsorção utilizando materiais com quitosana como adsorvente, Q, QG, EQGA, EQGE, EQGL, EQnAuSiO₂ - NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL. Os materiais preparados foram caracterizados comprovando as modificações químicas realizadas na quitosana. O espectro de IVTF dos materiais mostraram mudanças nas bandas e as curvas termogravimétricas mostram a diminuição da estabilidade térmica confirmando a incorporação de grupamentos na quitosana. Já o MEV mostra uma superfície rugosa indicando possíveis sítios para adsorção.

Nos ensaios cinéticos, pode-se verificar que em um tempo de aproximadamente 200 min ocorreu o valor máximo da capacidade de adsorção para os materiais. E a cinética de adsorção para os adsorventes Q, QG, EQGE, EQGA, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ - gelGL se ajustou ao modelo cinético de pseudosegunda ordem, e a difusão intrapartícula confirma que a velocidade de adsorção é influenciada por mais de uma etapa com o processo instantâneo por difusão externa e a etapa limitante sendo a difusão interna.

De acordo com as isotermas, o modelo de Langmuir representa QG, EQGA e EQGE, e o modelo de Freundlich foi adequado para os adsorventes Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL. Estes dois últimos materiais mostram a melhor capacidade de adsorção máxima dentre os adsorventes estudados, respectivamente com valores de 1111,1 mgg⁻¹ e 5000,0 mgg⁻¹.

Os dados termodinâmicos para QG, EQGA e EQGE mostram um processo não espontâneo, por outro lado para Q, EQGL, EQnAuSiO₂ – NaOHGL e EQnAuSiO₂ – gelGL indicam que a adsorção do corante RL16 foi um processo espontâneo e favorável. Os valores energéticos de entalpia mostram adsorção de natureza física para quitosana pura e para os demais materiais, além de interações físicas há possivelmente contribuições de interações químicas. Portanto, o principal mecanismo de adsorção entre o corante e o adsorvente é uma interação iônica entre os grupos sulfonatos (SO₃⁻) dos corantes e os sítios NH₃⁺ do adsorvente, e ligação covalente do SO₃⁻ com o ouro (Au) das nanopartículas.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como sugestão para trabalhos futuros é de grande importância realizar alguns estudos, dentre os quais, análise da área superficial para os adsorventes (BET), avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente a partir da dessorção dos corantes, empregando vários eluentes, e dentre estes estão sais, ácidos e bases. A aplicação dos materiais adsorventes em sistemas reais, especialmente em efluentes de indústrias têxteis. Após estabelecidas as melhores condições adsorptivas, ensaios em colunas de adsorção podem ser conduzidos a fim de obter curvas de ruptura, as quais serão de extrema importância na obtenção de parâmetros que permitirão o escalonamento dos dados obtidos em nível laboratorial para um sistema em planta piloto.

REFERÊNCIAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Cartilha Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**. Brasília, 2013. Disponível em http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf. Acesso em: 31 mar. 2016.
- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Relatório de atividades ABIT 2015**. Brasília, 2015. Disponível em http://www.abit.org.br/conteudo/informativos/relatorio_atividades/2015/relatorio2015.pdf. Acesso em: 31 mar. 2016.
- ALMEIDA, Renata Maria Rosas Garcia. **Estudo da purificação do ácido clavulânico utilizando processo contínuo de adsorção**. 2003. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- ALVES, Allani Christine Monteiro. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.
- ANNADURAI, G., LING, L., LEE, J.F. **Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis**. J. Hazard. Mater. v. 152, n. 1, p. 337 e 346, 2008.
- BHATNAGARA, A; SILLANPAA, M. **A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water**. Chemical Engineering Journal, v.168, p. 493–504, 2011.
- BEZERRA, Francisco Diniz; LIMA, Leonardo Dias; OLIVEIRA, Hamilton Reis de; LOURENÇO, Iara Amaral. **Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste**. Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços, Fortaleza, Ano VIII, n. 2, 2014.
- BRETSCHNEIDER, B.; KURFURST, J. **Air pollution control technology**. Prague: Elsevier, p. 296, 1987.
- CAMPANA FILHO, Sérgio P. e SIGNINI, Roberta. **Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 4, p. 169-173, 2001.
- CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de; FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética**. Quimica Nova, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.
- CARVALHO, Tecia Vieira. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- CATÃO, Anderson José Lopes. **Estudo de adsorção de íons cobre (II) em esferas de quitosana e esferas de quitosana reticulada**. 2011. 54 f. Monografia (Trabalho de

Conclusão de Curso em Química Industrial), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2011.

CHAIRAT, M., et al. **Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton**. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 435-439, 2008.

CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; SAHA, P. **Adsorption of Crystal Violet from aqueous onto NaOH-modified rice husk**. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1533-1541, 2011.

CHATTERJEE, S.; LEE, D.; LEE, M.W.; WOO, S.H. *Bioresour. Technol.*, v. 100 2803 - 2809, 2009.

CHAVES, José Alberto Pestana; BEZERRA, Cícero Wellington Brito; SILVA, Hildo Antônio S.; SANTANA, Sirlane Aparecida A. **Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso**. *Caderno de Pesquisa, São Luís*, v. 16, n. 2, 2009a.

CHAVES, José Alberto Pestana. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 96 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009b.

CHEN, Arh-Hwang, CHEN, Shin-Ming. **Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 1111–1121, 2009.

CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. **Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan**. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2897–2904, 2007.

CHO, D-W.; et al. **Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, p. 60–66, 2015.

CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S., SAHA, P. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, v. 84, p. 520–527, 2011.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do meio ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do meio ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 30 mar. 2016.

CORRÊA, Cássia Aparecida Rabelo; AQUINO, Sérgio Francisco de; CALDAS, Paula Cristina de Paula; SILVA, Silvana de Queiroz. **Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de corante azo**. *Eng Sanit Ambient*, v.14, n.4, 2009.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre-Marie. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes**

using batch studies: A review of recent literature. Prog. Polym. Sci. v. 33, p. 399–447, 2008.

DADA, A. O. et al. **Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ /Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk.** Journal of Applied Chemistry, v. 3, p. 38-45, 2012.

DOTTO, Guilherme Luiz; VIEIRA, Mery Luiza Garcia; GONÇALVES, Janaína Oliveira; PINTO, Luiz Antônio de Almeida. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica.** Quim. Nova, v. 34, N. 7, 1193-1199, 2011.

DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Carbohydr. Polym., v. 84, p. 231–238, 2011.

GAO, Qiang; ZHU, Hao; LUO, Wen-Jun; WANG, Shi, ZHOU, Cheng-Gang. **Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 193, p. 15–26, 2014.

GILES, C. H.; MacEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. M. Studies in adsorption. Part XI. **A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** J. Chem. Soc., 6M, p. 3973-3993, 1960.

GONSALVES, Arlan de Assis; ARAÚJO, Cleônia Roberta Melo; SOARES, Nivaldo Alves; GOULART, Marília Oliveira Fonseca; e ABREU, Fabiane Caxico de. **Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana.** Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

GOY, Rejane Celi; ASSIS, Odilio B. G.; CAMPANA FILHO, Sérgio P. **Produção de Esferas de Quitosana.** Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, n. 33, 2004.

GUARATINI, Cláudia C. I. e ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis- Revisão.** Química Nova, v. 23, n. 1, 2000.

Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. 2015. Disponível em http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf. Acesso em: 31 mar. 2016.

GUL, K.; SOHNI, S.; WAQAR, M.; AHMAD, F.; NORULAINI, N.A. N.; MOHD. OMAR, A. K. **Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution.** Carbohydrate Polymers, v. 152, p. 520–531, 2016.

HAITHAM, K.; RAZAK, S.; NAWI, M.A. **Kinetics and isotherm studies of methyl orange adsorption by a highly recyclable immobilized on a glass plate.** Arabian Journal of Chemistry, v. xxx, p. xxx–xxx, 2014.

HAN, R.; HAN, P., CAI, Z.; ZHAO, Z.; TANG, S.M.. J. Environ. Sci., v. 20 1035–1041, 2008.

HO, Y. S. **Review of second-order models for adsorption systems.** J. Hazard Mater., v. B136, p. 681–689, 2006.

HO, Y. S., MCKAY G. **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat.** Water Res; v. 34, p.735–742, 2000.

HU, Z.G., ZHANG, J., CHAN, W.L., SZETO, Y.S. **The adsorption of acid dye onto chitosan nanoparticles.** Polymer, v. 47, p. 5831 e 5837, 2006.

JAWAD, A. H.; ISLAM, M. A.; HAMEED, B.H. **Cross-linked chitosan thin film coated onto glass plate as an effective adsorbent for adsorption of reactive orange 16.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 95, p. 743-749, 2017.

JIN, X.; YU, B.; CHEN, Z.; AROCENA, J. M.; THRING, R. W. **Adsorption of Orange II dye in aqueous solution onto surfactant-coated zeolite: Characterization, kinetic and thermodynamic studies.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 435, p. 15–20, 2014.

KAMMRADT, Patricia Bastos. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** 2004. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KIM, Tae-Young; LEE, Jae-Wook; CHO, Sung-Yong. **Application of residual brewery yeast for adsorption removal of Reactive Orange 16 from aqueous solution.** Advanced Powder Technology, v. 26, p. 267–274, 2015.

KIMURA, Irene Y.; GONÇALVES Jr., Affonso C.; STOLBERG, Joni; LARANJEIRA, Mauro C. M.; FÁVERE, Valfredo T. de. **Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana.** Polímeros: Ciência e Tecnologia - Julho/Setembro, 1999.

KIMURA, Irene Yukiko; FÁVERE, Valfredo Tadeu de; LARANJEIRA, Mauro César Marghetti; JOSUÉ, Atche; NASCIMENTO, Amauri do. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana.** Acta Scientiarum, v. 22, n. 5, p. 1161-1166, 2000.

KIMURA, IRENE YUKIKO. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana.** 2001.200 f. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

LARANJEIRA, Mauro C. M. e FÁVERE, Valfredo T. de. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico.** Quimica Nova, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LIMA, Camila Renata Machado. **Estudos de adsorção de tetraciclina e cromoglicato e partículas de quitosana.** 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

LIU, Y. et al. **Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon.** Journal of Colloid and Interface Science v. 448, p. 451–459, 2015.

MACHADO, Fernando Machado. **Adsorção do corante sintético vermelho reativo 194 de efluente aquoso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por carvão ativo.**

2011. 60 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

MANSUR, HERMAN SANDER. **Técnicas de Caracterização de Materiais**. 20--.

MARRAKCHI, F.; KHANDAY, W.A.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. **Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 93, p. 1231–1239, 2016.

MARUM, Darlan Silveira. **Biocatalisadores magnéticos a partir de quitosana**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2013.

MATI-BAOUCHE, Narimane; ELCHINGER, Pierre-Henri; BAYNAST, Hélène; PIERRE, Guillaume; DELATTRE, Cédric; MICHAUD, Philippe. **Chitosan as an adhesive**. European Polymer Journal, v. 60, p. 198–212, 2014.

MATOS, Tassya Thaiza S.; DE JESUS, A. M. D.; ARAÚJO, B. R.; ROMÃO, L. P. C.; SANTOS, L. O.; SANTOS, J. M. **Aplicação de Subprodutos Industriais na Remoção de Corantes Reativos Têxteis**. Rev. Virtual Química, v. 5, n. 5, p. 840-852, 2013.

MATTAR, Maurício da Silva; COSTA, Helber Barcellos da; BELISÁRIO, Marciela. **Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis**. Analytica, n. 12, 2015.

MEHLER, Jessica Roso. **Desafios da Indústria Têxtil e as Demandas de Sustentabilidade**. Revista Diálogos Interdisciplinares. Fundação Armando Alvares Penteado, v. 2, n. 2, São Paulo, 2013.

MELO, Acácia Maria dos Santos. **Estudo eletroquímico da trifluralina, adsorção em quitosana, interação com o biossensor dsDNA e toxicidade frente ao caramujo *Biomphalaria glabatra***. 2007. 129 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

MI, Fwu-Long; WU, Shao-Jung; LIN, Fu-Ming. **Adsorption of copper(II) ions by a chitosan–oxalate complex biosorbent**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 72, p. 136–144, 2015.

NAIR, V., et al. **Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater**. Chemical Engineering Journal, v. 254, p. 491–502, 2014.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. ,2014.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. **Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis**. Bioresource Technology, v. 99, p.5582–5589, 2008.

NEŠIĆ, Aleksandra R.; VELICKOVIC, Sava J.; ANTONOVIC, Dušan G. **Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution.** Composites: Part B, v. 53, p. 145–151, 2013.

OLIVEIRA, Cynara Conceição Neves de. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil “remazol black B” sobre bagaço de cana *in natura* e carvão ativado.** 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

OLIVEIRA, L. H; ARRAES, D. D.; GOMES, G. E.; LIMA, A. E. O.; RAMOS, P. H. **Estudo da adsorção do corante rodamina B em argila natural.** X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.

ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. **Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull.** Bioresource Technology, v. 98, n. 15, p. 2792–2799, 2007.

PANDISELVI, Kannusamy; THAMBIDURAI, Sivalingam. **Synthesis of porous chitosan - polyaniline/ZnO hybrid composite and application for removal of reactive orange 16 dye.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 108, p. 229–238, 2013.

PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. **Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis.** Journal of Food Engineering, v. 95, p. 16–20, 2009.

POON, L.; YOUNUS, S.; WILSON, L. D. **Adsorption study of an organo-arsenical with chitosan-based sorbents.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 420, p. 136–144, 2014.

POON, L.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. **Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties.** Carbohydrate Polymers, v. 109, p. 92–101, 2014.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo *Ucides Cordatus*.** 2009. Dissertação de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

RÊGO, T.V.; CADAVAL JR, T.R.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. **Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 411, p. 27–33, 2013.

RESENDE, Letícia Passos. **Reuso na indústria têxtil e lavanderias.** Hydro, 2012.

ROSA, Sirlei; LARANJEIRA, Mauro C.M.; RIELA, Humberto G.; FÁVERE, Valfredo. **Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials, v. 155, n. 1–2, n. 30, p. 253–260, 2008.

ROSA, Sirlei da. **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente.** 2009. 131 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

RUTZ, Elizabeth Gonçalves; CARVALHO, Cornélio de Freitas; PIRES, Carulini de Souza; CURIEL, Gustavo Lopes. **Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos**

rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. R. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 61, n. 4, p. 443-448, 2008.

SILVA, Tereza Cristina da. **Avaliação dos resíduos argiloso proveniente da indústria do Alumínio como adsorvente de corantes têxteis.** 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SIGMA-ALDRICH. **Material safety data sheet - reactive orange 16**, número do produto: 306509. 2004. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=306509|SIAL&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC#testwww.sigma-aldrich.com>.
Acesso em: 04 dez. 2015.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** Química Nova. v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SUBRAMANI S.,E.; THINAKARAN, N. **Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan.** Process Safety and Environmental Protection, v. 106, p. 1–10, 2017 .

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z. **Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads.** Carbohydrate Polymers, v. 132, p. 89-96, 2015.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z.; GHOLAMI, Z.; SALAMATINIA, B. **Enhancing reactive blue 4 adsorption through chemical modification of chitosan with hexadecylamine and 3-aminopropyl triethoxysilane.** Journal of Water Process Engineering, v. 15, p.49-54,2017.

VASQUES, Andressa Regina; SOUZA, Selene M. A. Guelli U.; WEISSENBERG, Leticia de; SOUZA, Antônio Augusto Ulson de; VALLE, José Alexandre Borges. **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil.** Eng Sanit Ambient, v.16, n.3, p. 245-252, 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963. Disponível em: <<http://cedb.asce.org/cgi/WWWdisplay.cgi?13042>>. Acesso em: 2 set. 2013.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. **Activated Carbon: The State of the Art.** Environmental Science, v. 29, p. 455-492, 1986.

WONG, Y.C., SZETO, Y.S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G. **Adsorption of acid dyes on chitosan–equilibrium isotherm analyses.** Process Biochem. v. 39, p. 695–704, 2004.

WU, F.C., TSENG, R.L., JUANG, R.S. **Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes.** J. Hazard. Mater. v. 73, p. 63 e 75, 2000.

YAGUB, Mustafa T.; SEM, Tushar Kanti; AFROZE, Sharmeen; ANG, H.M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAMAURA, Mitiko. **Química viva - A química das quitosanas.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. 2014. Disponível em: http://www.crq4.org.br/print_ver.php?p=13533. Acesso em: 15 ago. 2014.

ZANONI, Maria Valnice Boldrin e CARNEIRO, Patricia Alves. **O descarte dos corantes têxteis.** QUÍMICA, Prevenção e tratamento de resíduos antes da liberação no ambiente devem ser metas da indústria. *Ciência hoje*, v. 29, n. 174, 2001.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments.** Zurich: Wiley, 3 ed., 2003.