



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
CAMPUS DE CUITÉ

**AVALIAÇÃO E CINÉTICA DA RETENÇÃO DE CORANTES UTILIZANDO
QUITOSANA COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO**

CUITÉ-PB

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

D192a Dantas, Suylan Lourdes de Araújo.

Avaliação e cinética da retenção de corantes utilizando quitosana como adsorvente de baixo custo. / Suylan Lourdes de Araújo Dantas. – Cuité: CES, 2010.

56 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2010.

Orientadora: Dr^a. Cláudia Patrícia Fernandes dos Santos.

1. Cinética química 2. Quitosana. 3. Quitosana - adsorção. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 544.4

SUYLAN LOURDES DE ARAÚJO DANTAS

**AVALIAÇÃO E CINÉTICA DA RETENÇÃO DE CORANTES UTILIZANDO
QUITOSANA COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em
Química da Universidade Federal de Campina Grande, campus
Cuité, como forma de obtenção do Grau de Licenciada.

Orientadora: Prof^ª. Dr. Cláudia Patrícia Fernandes dos Santos

CUITÉ-PB

2010

SUYLAN LOURDES DE ARAÚJO DANTAS

**AVALIAÇÃO E CINÉTICA DA RETENÇÃO DE CORANTES UTILIZANDO
QUITOSANA COMO ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura plena em Química da Universidade federal de Campina Grande, campus Cuité, como forma de obtenção do Grau de Licenciada.

Aprovada em _/_/_

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Cláudia Patrícia Fernandes dos Santos (Orientadora)

Prof^ª. Dra. Marta Maria da Conceição

Prof. Dra. Denise Domingos da Silva

Dedico esse trabalho a meu pai,
José Jailson Dantas, que sempre foi
meu exemplo de vida e caráter, sei que onde
quer que esteja ficará orgulhoso de mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser minha fonte de força, fé e perseverança.

A minha mãe (Lilita) em especial, por ter acreditado em mim e investido nos meus estudos e na minha educação.

A minha irmã (Jayci) pelo apoio nos dias difíceis.

A minha tia Vitoria pelo carinho, paciência e compreensão.

A minha família por terem acreditado em mim.

Aos amigos Diego, Rodrigo e Fabiano pela presença constante na minha caminhada.

As amigas Rosiane, Ângela, Kaka, Poliana, Gracilene, Mayara e Liliane sempre presentes na minha vida, me incentivando e dando força nos momentos difíceis.

À professora Dra. Dulce Maria de Araújo Melo, por ter cedido gentilmente a minha permanência no laboratório de meio ambiente (LABTAM) e pelos experimentos em análise térmica (DSC, DTA, TG) e FTIR.

Ao professor Dr. Djalma Ribeiro da Silva, coordenador do CTPETRO-INFRA e FINEP/LIEN pelos experimentos de MEV e EDS.

Ao professor Dr. José Luis Cardozo Fonseca pelos experimentos de UV-Visível.

À professora Dra. Cláudia Patrícia, pela orientação desse trabalho e paciência dedicados a mim.

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas que já têm a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos".

(Fernando Pessoa)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um material de baixo custo para sorção de corantes em efluentes industriais a partir de quitosana, tendo em vista estudos para a determinação dos parâmetros ótimos e de mecanismos envolvidos no referido processo. O emprego de modelos cinéticos teve como fim elucidar a natureza dos processos de sorção. Na caracterização do referido biopolímero foram utilizadas as técnicas de picnometria, titulação condutométrica, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura. A retenção dos corantes, provenientes de soluções aquosas, em quitosana, foi avaliada através de ensaios de sorção, pelo método de banho finito, em valor de pH previamente definido, em diferentes tempos de contato sorvente:sorbato. As concentrações das amostras de corantes estudadas, bem como a de seus sobrenadantes após os ensaios de sorção, foram determinadas por meio de espectroscopia UV-Visível. No estudo da cinética de retenção dos sobrenadantes, os valores de ordem de reação foram determinados por modelos de velocidades de reação integradas de primeira e segunda ordem. A remoção dos corantes pode ser considerada como um processo de interação eletrostática adsorvente-adsorbato, considerando a faixa de pH do meio reacional. Os resultados obtidos sugerem que a quitosana apresenta aplicação como adsorvente efetivo para remoção de corantes em águas residuárias, sobretudo com aqueles adsorbatos de natureza ácida, de acordo com os valores determinados na cinética de reação, podemos identificar que o corante alaranjado de metila foi o corante que obteve melhor rendimento em relação aos ensaios de adsorção com a membrana de quitosana, levando em consideração os tempos de contato analisados. Isso se deve principalmente à natureza do adsorbato. Por se tratar de um corante classificado como básico, o violeta cristal não apresentou forma de interação eficaz para se adsorver a membrana de quitosana.

Palavras-chaves: quitosana, cinética, adsorção

ABSTRACT

This study aimed to develop a low cost material for sorption of dyes in industrial effluents from chitosan, studies in order to determine the optimum parameters and mechanisms involved in that process. The use of kinetic models had the order to elucidate the nature of the sorption processes. The characterization of the biopolymer techniques were used to pigmentary, conductometric titration, infrared spectroscopy, differential thermal analysis, thermal analysis, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. The retention of dyes from aqueous solutions on chitosan was evaluated using sorption tests, the method of finite bath, at a predefined pH value at different times of contact sorbent: sorbate. The concentrations of dye samples studied, as well as their supernatants after sorption tests were determined by UV-Visible spectroscopy. In the study of the kinetics of retention of the supernatant, the values of reaction order was determined by models of integrated reaction rates of first and second order. The removal of dyes can be regarded as a process of electrostatic adsorbent-adsorbate interaction, considering the pH range of the reaction medium. The results suggest that chitosan has application as an effective adsorbent to remove dyes in wastewater, particularly those of acidic nature, according to the values determined in the reaction kinetics, we can identify the dye methyl orange dye which was obtained better performance compared to adsorption experiments with the chitosan membrane, taking into account the contact times studied. This is mainly due to nature of the adsorbate. Because it is classified as a basic dye, crystal violet did not show how to interact effectively adsorb to the chitosan membrane.

Keywords: chitosan, kinetics, adsorption

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação das estruturas moleculares entre os polímeros celulose, quitina e quitosana.....	24
Figura 2 – Estruturas dos corantes alaranjado de metila, violeta cristal, azul de metileno e vermelho de cresol.....	26
Figura 3 – Curva de titulação condutométrica da quitosana.....	34
Figura 4 – Espectro na região do infravermelho da amostra de quitosana.....	35
Figura 5 – Curva TG e DTA da quitosana.....	36
Figura 6 – Curva DSC da quitosana.....	37
Figura 7 – Micrografia de uma amostra de quitosana, resolução 204x.....	38
Figura 8 – Micrografia de uma amostra de quitosana, resolução 1000x.....	38
Figura 9 – Espectro de micro-sonda EDS da quitosana.....	38
Figura 10 – Curva de calibração do alaranjado de metila.....	39
Figura 11 – Curva de calibração para o violeta cristal.....	39
Figura 12 – Curva de calibração para o vermelho de cresol.....	40
Figura 13 – Espectro UV-Visível do alaranjado de metila.....	41
Figura 14 – Diagrama UV-Visível para o violeta cristal.....	41
Figura 15 – Espectro UV-Visível para o corante vermelho de cresol.....	42
Figura 16 – Gráfico da concentração do sobrenadante após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t) para o alaranjado de metila.....	43
Figura 17 – Gráfico da concentração do sobrenadante após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t) para o violeta cristal.....	43
Figura 18 – Gráfico da concentração do sobrenadante após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t) para o vermelho de cresol.....	44
Figura 19 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o alaranjado de metila em função do tempo de contato.....	44

Figura 20 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o violeta cristal em função do tempo de contato.....	45
Figura 21 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o vermelho de cresol em função do tempo de contato.....	45
Figura 22 – Curva para reação de primeira ordem para a adsorção do alaranjado de metila em quitosana.....	47
Figura 23 – Curva para reação de segunda ordem para a adsorção do alaranjado de metila em quitosana.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de absorvidades molares para os corantes estudados.....	40
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para a reação de adsorção do alaranjado de metila em membrana de quitosana.....	49

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1 Conceito de Poluição.....	18
3.2 Setor Têxtil.....	19
3.3 Corantes Têxteis.....	19
3.3.1 Corantes Básicos.....	19
3.3.2 Corantes Ácidos.....	20
3.3.3 Corantes Diretos.....	20
3.3.4 Corantes ao Enxofre.....	20
3.3.5 Corantes Azo.....	20
3.3.6 Corantes Reativos.....	21
3.4 Tratamento dos Efluentes.....	21
3.5 Cinética de Adsorção.....	22
3.6 Quitina e Quitosana.....	24
3.6.1 Características Físico-Químicas.....	25
4. METODOLOGIA.....	26
4.1 Caracterização da Amostra de Quitosana.....	27
4.2 Densidade do Adsorvente.....	27
4.3 Grau Médio de Desacetilação (GD).....	27
4.3.1 Determinação do Grau de Desacetilação (GD) via Titulação Conducométrica.....	28

4.3.2	Determinação do Grau de Desacetilação por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	28
4.4	Análise Térmica.....	29
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	29
4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a EDS (Energy Dispersive Spectrometry).....	30
4.7	Misturas Reacionais.....	30
4.7.1	Preparação das Membranas de Quitosana.....	30
4.7.2	Ensaio de Adsorção.....	31
4.8	Cinética de Adsorção.....	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Caracterização do Material Adsorvente.....	33
5.1.1	Determinação da Densidade.....	33
5.1.2	Grau Médio de Desacetilação (GD).....	33
5.1.2.1	Grau Médio de Desacetilação via Titulação Condutométrica.....	34
5.1.2.2	Determinação do (GD) por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	34
5.1.3	Análise Térmica.....	36
5.1.3.1	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	36
5.1.4	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	37
5.1.5	Morfologia do Material Adsorvente.....	38
5.2	Curvas de Calibração e Absorvidades Molares.....	40
5.3	Análise dos Sobrenadantes.....	42
5.4	Capacidade de Adsorção (Q).....	45
5.5	Cinética de Adsorção.....	47

5.5.1 Ordem de Reação.....	47
6. CONCLUSÕES	51
REFERÊNCIAS.....	52
ANEXOS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os problemas ambientais tem se tornado cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Suas dimensões podem ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ, 2002).

O Brasil possui um dos maiores reservatórios de água doce do mundo, mas este recurso tão abundante está sendo mal utilizado e políticas de minimização e reuso de águas residuárias, principalmente industriais, devem ser implantadas e seguidas.

Os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização de corantes sintéticos resistentes a degradação natural. As cargas poluidoras variam de acordo com o processo produtivo e podem ser avaliadas em termos de valores de demanda química de oxigênio (DQO). As maiores quantidades de cargas vêm da etapa de tingimento, pois grande parte dos corantes não se fixa às fibras do tecido, contribuindo para as altas cargas poluidoras nos despejos têxteis (OLIVEIRA, 2006).

Uma das alternativas de tratamento desses efluentes é a adsorção em fase líquida, utilizando quitosana como adsorvente de baixo custo. Este biopolímero deriva da quitina através do processo de desacetilação dos seus grupos acetil.

A importância da quitina e quitosana têm aumentado significativamente nos últimos anos por serem fontes renováveis de materiais, possuírem funcionalidade biológica e apresentar aplicações médicas e biotecnológicas (OLIVEIRA, 2006).

A quitina é o segundo polímero mais abundante presente na natureza, depois da celulose. Esta pode ser obtida a partir de uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos, constituindo 1,4% da massa dos insetos. As cascas de crustáceos contêm de 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteínas e de 40 a 55% de carbonato de cálcio (CANELLA,2001). Em crustáceos, a quitina encontra-se firmemente associada aos demais constituintes do seu exoesqueleto.

A quitosana é um polissacarídeo derivado da desacetilação da quitina. Devido à presença de grupamentos amina, apresenta caráter básico e além de sua

biodegradabilidade, muitas aplicações vêm sendo realizadas por cientistas, tecnólogos e, principalmente, na área biomédica (OLIVEIRA, 2006).

Geralmente, a quitosana, é preparada através da degradação da quitina, através de soluções extremamente concentradas de NaOH (40 – 50%). Esta reação de hidrólise pode remover alguns ou todos os grupos acetila da quitina, liberando grupos amino que auxiliam a natureza catiônica da quitosana resultante, que consiste em uma mistura de polímeros de diferentes tamanhos.

A proporção relativa nas cadeias de quitosana tem efeito marcante na sua solubilidade, que está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados (-NH_3^+) (OLIVEIRA, 2006).

A quitosana é uma alternativa viável no tratamento por adsorção, devido ao grande número de grupamentos funcionais amina e hidroxil, que possuem elevada afinidade com os corantes. Em altos valores de pH, os grupos amina da quitosana são desprotonados e seus pares de elétrons reagem com aldeídos, ácidos, anidridos, epóxidos, que são reagentes eletrofilicos (OLIVEIRA, 2006).

Os estudos cinéticos indicam, a partir de dados experimentais, as velocidades das reações e como ocorre a dependência na concentração dos reagentes em relação às concentrações resultantes nas reações, tais expressões são conhecidas como leis de velocidades (ATKINS, 2006).

Em meio a tantos acidentes ambientais, causados por rejeitos dos efluentes da indústria têxtil, envolvendo rios, mares e lagoas, o método de adsorção em fase líquida proposto nesse trabalho é de grande relevância para estudos envolvendo o tratamento de águas, levando em consideração a quitosana, um material utilizado de baixo custo, obtido a partir de um rejeito sólido poluidor da indústria de processamento de crustáceos, tendo como propósito buscar sempre os melhores parâmetros na cinética de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver um material adsorvente de baixo custo de corantes em efluentes industriais a partir de quitosana, um produto obtido do resíduo industrial dos crustáceos.

2.2 Específicos

- Determinar os parâmetros ótimos de sorção e dos mecanismos envolvidos no processo;
- Elucidar a cinética de adsorção, por investigação do efeito do tempo de contato e concentração do sorbato versus capacidade de sorção do sorvente;
- Empregar modelos cinéticos para explicar a natureza dos processos de sorção;
- Determinar valores para alguns parâmetros cinéticos.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1 CONCEITOS DE POLUIÇÃO

O conceito de poluição está associado à idéia de degradação de um bem natural, provocada de um modo geral pela ação negligente do homem. É definida como todo prejuízo em usos previamente estabelecidos do meio ambiente, causados por alterações de suas propriedades físicas, químicas e biológicas devido à ação de poluentes ou suas combinações (BAIRD,1995, tradução nossa).

Para Santos (2000):

A agressão ambiental atualmente mais conhecida e mais estudada é a poluição provocada pelas atividades industriais. Estas lançam no ambiente vários rejeitos, desde gases até partículas sólidas, de teor tóxico, prejudiciais à atmosfera. Lançam também efluentes líquidos nas águas de lagoas, rios e mar. Quanto aqueles considerados perigosos, constituem-se em grande problema no presente, porém face às suas características e a própria dinâmica da poluição por eles causada, suas ações danosas à saúde pública e ao meio ambiente muito provavelmente só começam a mostrar seus efeitos alguns anos depois de lançados [...]

A água é um recurso natural indispensável à vida. Em função da degradação ambiental e da poluição dos mananciais, a água potável, antes considerada recurso renovável, vem se tornando cada vez mais escassa (KUNZ, 2002). No entanto, o conceito de pureza depende, além de aspectos físicos, químicos e biológicos, são determinados alguns parâmetros que indicam a sua qualidade e que constituem impurezas quando alcançam índices superiores a valores determinados, em função do seu emprego. No Brasil, os valores de tais parâmetros são normatizados pela Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do dia 17 de março de 2005 (CONAMA 2005 e alterações pertinentes, através das resoluções CONAMA nº 370, de 06 de abril de 2006 e nº 397, de 03 de abril de 2008).

3.2 SETOR TÊXTIL

O setor têxtil, uma grande fonte de renda do Brasil, é o sétimo parque industrial do mundo e um dos que mais utiliza água: cerca de 150 litros por quilo de tecido produzido (OLIVEIRA, 2006). Aliada ao grande consumo de água, a estabilidade química e fotolítica dos corantes utilizados no tingimento além de outros produtos químicos usados durante o processo de fabricação e beneficiamento dos tecidos fazem desse setor da indústria o responsável por parte da poluição ambiental, sobretudo das águas. Uma alternativa para esse problema é a remoção dos corantes presentes nesses efluentes, além do controle da quantidade de corantes utilizados.

3.3 CORANTES TÊXTEIS

A molécula de um corante utilizado para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação do corante ao tecido. A fixação da cor ocorre primeiramente quando os corantes são adsorvidos dentro da celulose e posteriormente reagem com a fibra, por ligações covalentes, favorecendo o interesse e aplicação dos mesmos. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação à fibra têxtil, classificados nas seguintes categorias: corantes básicos, ácidos, diretos, ao enxofre, corantes azo e reativos.

3.3.1 Corantes Básicos

Corantes básicos são empregados em fibras sintéticas, apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes e seus despejos são de caráter alcalino.

3.3.2 Corantes Ácidos

Corantes ácidos ou aniônicos são caracterizados devido à presença do grupo ácido como o ácido sulfônico em suas moléculas e contribuem com a diminuição do pH do efluente.

3.3.3 Corantes Diretos

Corantes diretos se caracterizam por serem aniônicos e solúveis em água possuindo alta afinidade por fibras celulósicas.

3.3.4 Corantes ao Enxofre

Os corantes ao enxofre, caracterizados pela presença de enxofre na molécula, são insolúveis em água, porém solúveis em solução de sulfito de sódio o qual atua como agente redutor.

3.3.5 Corantes Azo

São caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio presentes na estrutura molecular do corante. Aproximadamente 50% dos corantes comerciais são do tipo azo, os quais são de difícil biodegradabilidade, porém constituem a classe mais importante de corantes usados na indústria têxtil.

3.3.6 Corantes Reativos

São caracterizados pela presença de grupos capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila e amino. Aplicados principalmente na etapa de tingimento e estamparia de fibras celulósicas, estes corantes são os mais utilizados na manufatura têxtil devido à rapidez na reação de tingimento, facilidade de operação e baixo consumo de energia na aplicação. Estas espécies de corantes são conhecidas como os mais problemáticos em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade (OLIVEIRA, 2006).

A poluição de corpos d'água por corantes provoca alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente processos de fotossíntese. Estudos têm comprovado que algumas classes destes compostos e seus subprodutos, sobretudo os azocorantes, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ, 2002).

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Entre as várias técnicas de tratamento dos efluentes estudadas atualmente, o processo de adsorção de fase líquida parece ser mais eficaz na remoção de diversos tipos de materiais coloridos (KIMURA,1999).

A adsorção é um método amplamente utilizado para o tratamento de efluentes industriais contendo cor, metais pesados e outras impurezas orgânicas e inorgânicas, por sua simplicidade e baixo custo no emprego, em comparação com outros processos de separação (CHAKRABORTY, 2004).

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são os modelos de Langmuir, de Freundlich e BET, respectivamente

O modelo de Langmuir considera que a superfície do adsorvente contém um número definido de sítios de adsorção e que as espécies adsorvidas interagem somente com o sítio e não entre si, sendo a adsorção limitada a uma monocamada. Além disso, assume que todos os sítios de adsorção são reversíveis e que o equilíbrio é alcançado quando a velocidade de desadsorção se iguala à velocidade de adsorção (ASSENHAIMER, 2003).

$$q_e = \frac{Kq_m C_e}{1 + KC_e} \quad (1)$$

Onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg. g⁻¹)

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg.l⁻¹)

q_m = massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação (mg.g⁻¹)

K = constante de Langmuir, relacionada com a entalpia líquida de adsorção (L.mg⁻¹)

As constantes K e q_m podem ser determinadas a partir da linearização da equação (1):

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

A isoterma de Freundlich, cuja formulação é empírica, tem a seguinte forma:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Esse modelo de quimissorção não considera a equivalente energética nos sítios de adsorção, supondo um decréscimo logarítmico da entalpia de adsorção com o aumento do grau de cobertura do sólido. As constantes K_f e n podem ser determinadas pela linearização da equação (3): (ASSENHAIMER, 2003).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Modelos de adsorção física consideram a formação de mais de uma camada de moléculas sobre a superfície do adsorvente, já que cada espécie adsorvida na primeira camada pode servir como sítio para a adsorção de uma segunda espécie, e assim por diante. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (modelo BET) considera a formação de uma ou mais camadas de adsorção, sendo que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema e as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si (ASSENHAIMER, 2003).

$$q_{en} = \frac{Bq_{mn}C_e}{(C_{sat} - C_e) \left[1 + (B - 1) \frac{C_e}{C_{sat}} \right]} \quad (5)$$

Nesta equação, C_{sat} é a concentração de saturação do soluto, q_{en} é o número de moles do soluto por unidade de massa, B e q_{mn} são constantes. A linearização desta equação fornece:

$$\frac{C_e}{(C_{sat} - C_e)(q_{en})} = \frac{1}{Bq_{mn}} + \frac{(B - 1)}{Bq_{mn}} \frac{C_e}{C_{sat}} \quad (6)$$

3.6 QUITINA E QUITOSANA

Alguns materiais são utilizados no processo de adsorção com o objetivo de minimizar os custos. O uso de materiais alternativos como a argila, sílica-gel e quitosana estão sendo empregados no referido processo de adsorção, sendo o último o mais eficiente na retenção da cor (CRINI, 2006; SANTOS, 2000).

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. A quitosana é um biopolímero obtido a partir da desacetilação parcial da quitina (copolímero de β -(1-4)-D-glucosamina e β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina) (DING, 2003; CANELLA, 2001). Este biopolímero tem propriedades muito interessantes, tais como hidrofobicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades antibacteriais (CANELLA, 2001; KUMAR, 2000; SILVA, 2006).

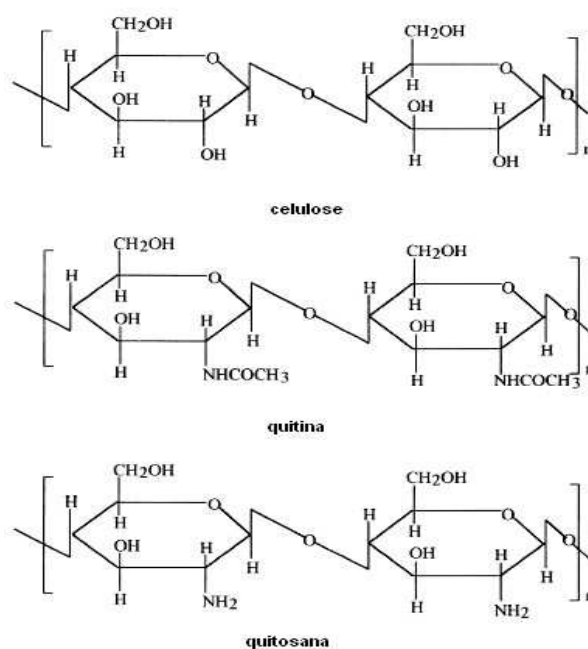


Figura 1 – Comparação das estruturas moleculares entre os polímeros celulose, quitina e quitosana (AZEVEDO, 2007)

3.6.1 Características físico – químicas

A quitosana é insolúvel em água e dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como ácido acético, fórmico, cítrico, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas. A proporção relativa dos grupos amino protonados nas cadeias de quitosana, bem como a distribuição dos grupos acetil na cadeia polimérica, tem relação direta com a solubilidade do referido polímero. Assim, a solubilidade da quitosana depende, sobretudo do grau de desacetilação, da distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia e, dessa forma, da massa molecular do composto e de sua densidade, como também do pK do ácido utilizado e do valor de pH do meio reacional.

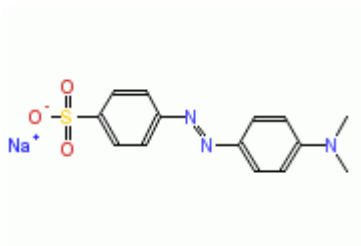
Para análise térmica, calorimetria exploratória diferencial e análise térmica diferencial de polímeros são fornecidas informações sobre mecanismos de decomposição com o propósito de identificação da amostra através da sua massa pela diferença de temperatura fornecida. Com a finalidade de determinar a estrutura de espécies orgânicas e bioquímicas, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho é recomendada, a fim de observar a superfície da amostra sólida do biopolímero à técnica utilizada é microscopia eletrônica de varredura.

Este polímero é uma alternativa viável no tratamento de efluentes têxteis através do fenômeno de adsorção devido principalmente ao grande número de grupos funcionais amina e hidroxila presentes em suas cadeias poliméricas, os quais possuem grande afinidade com a maioria dos corantes utilizados no processo de tingimento (KUMAR, 2000).

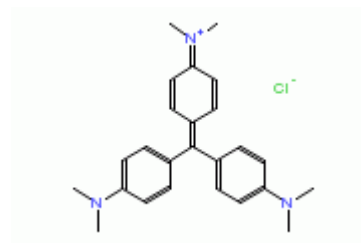
4. METODOLOGIA

A amostra de quitosana utilizada neste trabalho foi obtida comercialmente da Polymer Ind. Com. Imp. Exp. Ltda.

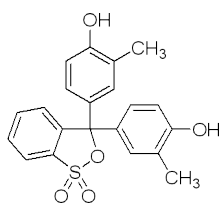
Foram preparadas soluções estoques de efluentes sintéticos, nomeadamente soluções aquosas dos corantes ácido alaranjado de metila e vermelho de cresol, como também do corante básico violeta cristal (representados na figura 2) a uma concentração de aproximadamente 10^{-4} M e o valor de pH de cada solução foi determinado, para posterior ensaio de adsorção.



(a)



(b)



(c)

Figura 2 – Representação das estruturas dos corantes (a) alaranjado de metila (b) violeta cristal (c) vermelho de cresol

4.1 Caracterização da amostra de quitosana

A caracterização da quitosana foi realizada por várias técnicas, picnometria, titulação condutométrica, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura (CESTARI, 2005; SANTOS, 2003; ZOHURIAAN, 2004; MUCHA, 2005; JANEGITZ, 2007; ABREU, 2005; AIROLDI, 1999).

4.2 Densidade do adsorvente

O valor de densidade da quitosana foi determinado por picnometria, tanto pelo método clássico quanto pelo sistema Pycnometer-He Micromeritics ACCUPYC 1340. Os resultados dos valores obtidos foram comparados.

No emprego do método clássico, o valor da densidade do polímero foi determinado por uso de um picnômetro com capacidade de 50 ml. As pesagens foram realizadas em balança analítica AG 200 Tecnal. A densidade da quitosana foi calculada levando em consideração a média de dois resultados.

Na determinação da densidade da quitosana foi avaliada também por uso do sistema Pycnometer-He, a partir de uma amostra de 3,21g do polímero sob uma pressão 19,5 PSIG e taxa de equilíbrio 0,005PSIG.min⁻¹. O volume da pastilha foi determinado e a densidade da quitosana foi calculada como a média de dez resultados.

4.3 Grau médio de desacetilação (GD)

O grau médio de desacetilação é definido como o número de grupos amino em relação aos grupos amidas da cadeia polimérica e pode ser determinado por meio de várias técnicas. Neste trabalho, são descritos os resultados obtidos por condutometria e espectroscopia na região do infravermelho.

4.3.1 Determinação do grau médio de desacetilação (GD) via titulação condutométrica

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado por titulação condutométrica, onde uma amostra de aproximadamente 0,2g de quitosana foi totalmente dissolvida em 50 ml de solução padronizada de HCl 0,05 mol.L⁻¹ (VETEC), através de agitação contínua por 24h, para assegurar o máximo de protonação dos grupos amino. A amostra foi, então, titulada com solução padrão de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ (VETEC). As variações de condutância durante a titulação foram medidas em um condutivímetro E518, Metrohm Herisau. O cálculo de GD foi efetuado através da equação apresentada abaixo (Santos, 2003; Abreu, 2005), onde 161 corresponde à massa molar da unidade D-glucosamina em mg.mol⁻¹, M_{NaOH} corresponde à concentração de NaOH em mol.L⁻¹, V₁ e V₂ correspondem aos volumes de NaOH no primeiro e segundo pontos de equivalência em ml, e W corresponde à massa de quitosana em mg. A análise foi feita em triplicata.

$$\overline{GD}(\%) = \left[\frac{161M_{NaOH}(V_2 - V_1)}{W} \right] \times 100 \quad (7)$$

4.3.2 Determinação do grau de desacetilação por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Nesse estudo foram realizadas análises utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O espectro foi varrido de 4000 a 500cm⁻¹ em um espectrofotômetro FT-IR 16 FPC Perkin Elmer.

Este método (AIROLDI, 1999) foi utilizado para confirmar os resultados obtidos na titulação condutométrica, a partir da seguinte equação:

$$\overline{GD}(\%) = 97,67 - \left[26,486 \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad (8)$$

Estas análises foram feitas utilizando pastilhas de KBr como suporte, a partir da mistura da quitosana com o referido sal, homogeneizada em almofariz de ágata. As pastilhas foram preparadas por prensagem.

4.4 Análise Térmica

A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ, 2002).

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O comportamento térmico da quitosana foi estudado por TGA, em um aparelho STARe System TGA/SDTA 851e Mettler, sob atmosfera dinâmica de He, em uma faixa de temperatura de 28 - 900°C, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A curva térmica diferencial (DTA) do referido biopolímero foi obtida a partir dos resultados da análise termogravimétrica.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referências são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada (SKOOG, 2002).

Os eventos térmicos da quitosana foram analisados em função da composição, estrutura da amostra. Para isso foi utilizado um analisador térmico DSC-50, SHIMADZU, com razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com vazão de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de $20\text{-}500^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 .

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a EDS (energy dispersive spectrometry)

A microscopia eletrônica de varredura evidencia um conhecimento detalhado da natureza física das superfícies de sólidos (SKOOG, 2002).

Portanto, a morfologia das partículas e a identificação semi-quantitativa dos componentes químicos e físicos foram demonstradas por MEV acoplado a EDS, em um aparelho XL-30ESEM Philips.

A amostra de quitosana foi adicionada diretamente ao aparelho de MEV, sem nenhum tratamento prévio.

4.7 Misturas Reacionais

Foram realizadas as misturas reacionais a partir das soluções dos corantes intitulado alaranjado de metila, violeta cristal e vermelho de cresol solúveis em água destilada obtendo uma concentração de 10^{-4} .

4.7.1 Preparação das membranas de quitosana

A síntese das membranas de quitosana foi realizada a partir de uma solução deste material em ácido acético. Uma amostra de 2 g do referido biopolímero foi dissolvida em 100mL de uma solução aquosa de ácido acético 2%, sob agitação contínua em um agitador magnético, por três horas. A mistura foi reservada por 24 horas e constatada, após esse período, sua homogeneização. A solução foi então transferida para placas de Petri, para evaporação do solvente. Para proceder a neutralização, os filmes foram imersos em solução de NaOH 5%, por algumas horas. O excesso de NaOH foi removido por sucessivas lavagens com água destilada, até se verificar o valor de pH desta água de lavagem igual a 7,1 medido em um pHmetro da PHMETER MODEL- PHS-3B PHTEK. Os filmes de quitosana foram acondicionados em dessecador para posterior utilização nos ensaios de adsorção dos corantes.

4.7.2 Ensaios de adsorção

Foram utilizados 200 mL de cada uma das soluções aquosas de corantes previamente preparadas e uma membrana do adsorvente, para prover os ensaios de adsorção. Foi utilizada uma solução de ácido acético 2% para ajustar o valor de pH ($\approx 5,0$) das soluções. As suspensões foram então mantidas sob agitação constante e temperatura ambiente, em um evaporador rotativo QUIMIS, em um intervalo de tempo entre 10-24 horas.

Os sobrenadantes obtidos foram acondicionados, isoladamente, em recipientes de polietileno. Procedeu-se, então, sua análise química em espectrofotômetro UV-visível 10 UV-GENESYS, a fim de determinar os teores remanescentes de cada um dos corantes.

A capacidade de adsorção do adsorvente, em relação a cada um dos adsorbatos, foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Q = (C_i - C_f) \frac{V}{W} \quad (9)$$

Q é a quantidade de corante adsorvido na membrana ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), C_i e C_f são as concentrações inicial e final do corante ($\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$), respectivamente; V é o volume da solução aquosa (ml) e W é a massa da membrana (g).

4.8 Cinética de adsorção

Os valores de absorvidade molar para cada um dos corantes estudados foram determinados a partir de suas curvas de calibração e da aplicação da Lei de Beer, a partir da equação.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C; \quad (10)$$

Onde, A a absorbância, ϵ a absorvidade molar da espécie, b o caminho óptico da cubeta utilizada no aparelho de UV-visível e C a concentração de cada amostra (NIE,2007; LIG et al; ATKINS, 2002).

A investigação de parâmetros cinéticos para o primeiro conjunto de dados foi efetuada por emprego de modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos valores experimentais obtidos dos ensaios de adsorção efetuados em diferentes tempos de contato adsorvente – adsorbato, fixados os parâmetros pH, temperatura e velocidade de agitação em valores considerados ótimos, face aos experimentos preliminares.

A partir da análise dos resultados obtidos, foram determinados os valores da ordem de reação, constante de velocidade e tempo de meia vida da reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com as análises relacionadas a caracterização da quitosana foram estabelecidos os melhores parâmetros de acordo com os valores obtidos, com relação a cinética de retenção das misturas reacionais em contato com o biopolímero. Os resultados obtidos foram de grande valia para nosso trabalho.

5.1 Caracterização do material adsorvente

A amostra de quitosana utilizada nesse trabalho foi caracterizada por várias técnicas, resultando em valores considerados ótimos.

5.1.1 Determinação da densidade

O valor de densidade para a amostra de quitosana foi $1,4858 \text{ g. cm}^{-3}$, obtido a partir de picnometria pelo método clássico, enquanto o valor atribuído por uso do sistema Pycnometer-He foi $1,49045 \pm 0,0017 \text{ g.cm}^{-3}$. Os valores são concordantes, levando em consideração os erros experimentais.

5.1.2 Grau médio de desacetilação (\overline{GD})

A quitosana utilizada nesse trabalho não possuía valores do grau médio de desacetilação, logo é importante comparar métodos que permitam determinar este parâmetro para prever propriedades físico-químicas da quitosana, oferecendo opções quanto a custo e grau de dificuldade experimental de diferentes técnicas (SANTOS, 2003).

5.1.2.1 Grau médio de desacetilação via titulação condutométrica

A figura 3 representa uma curva condutométrica obtida por titulação de uma amostra da quitosana a ser utilizada como adsorvente neste trabalho. De acordo com o gráfico, o primeiro conjunto linear de pontos representa a neutralização do HCl em excesso; o segundo, a neutralização de prótons dos grupos amino da quitosana e o terceiro conjunto corresponde aos íons OH^- em excesso presentes na solução. Essas três retas originam por extrapolação dos pontos de inflexão, cuja diferença corresponde ao volume de base necessária para neutralizar os grupos amino protonados. O grau médio de desacetilação foi calculado por emprego da equação [1], previamente apresentada, $\overline{GD} = 78,02\%$.

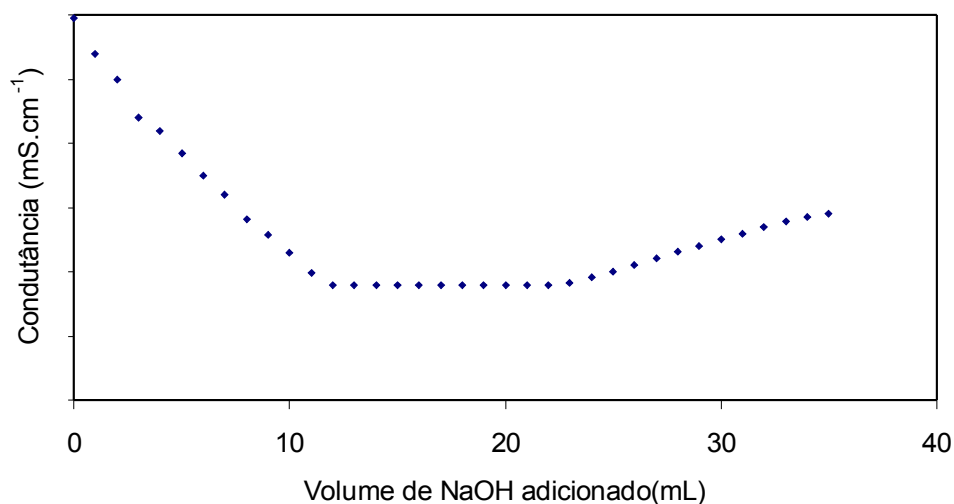


Figura 3 – Curva de titulação condutométrica da quitosana

5.1.2.2 Determinação do (\overline{GD}) por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Figura 2 – Curva de titulação condutométrica da quitosana

O espectro de absorção na região do infravermelho (IV) da amostra de quitosana está representado na figura 4.

As principais bandas observadas no espectro IV da amostra de quitosana foram: banda de estiramento axial de OH (3371cm^{-1}), sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C=O de amida I (1657cm^{-1}), deformação axial de N-H (1386cm^{-1}), deformação axial de -CN de amida primária (1420cm^{-1}), deformação axial de -CN do grupo amino (entre 1307 e 1381cm^{-1}).

O grau médio de desacetilação determinado a partir dos valores de absorbância indicados na equação [2], foi $\overline{GD} = 76,35\%$.

Os valores de \overline{GD} da quitosana determinados a partir das técnicas de titulação condutométrica e espectroscopia na região do infravermelho são concordantes, levando em consideração os erros experimentais. Esses métodos de análise são, portanto, eficientes e reprodutíveis para determinar o grau médio de desacetilação do biopolímero.

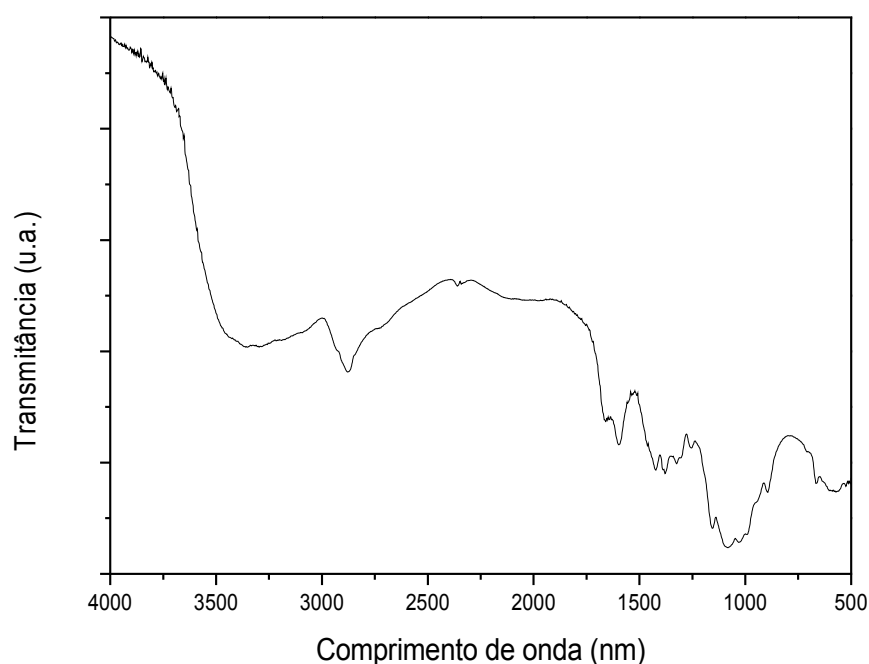


Figura 4 – Espectro na região do Infravermelho da amostra de quitosana.

5.1.3 Análise Térmica

5.1.3.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA da quitosana são apresentadas na figura 5. A decomposição térmica do referido biopolímero por análise de TG apresentou perda de massa em três intervalos de temperatura.

Na curva DTA foi observado na faixa de temperatura entre 50 – 200°C, pico endotérmico, referente à perda de massa do biopolímero sendo atribuída à desidratação da amostra. No intervalo de temperatura compreendido entre 200 – 700°C, as perdas de massa foram registradas em dois eventos consecutivos, considerando picos exotérmicos, provenientes da decomposição do biopolímero.

O teor de umidade da quitosana, calculado a partir da perda de massa no primeiro intervalo de temperatura é de 11,07%. O teor de cinzas obtido foi de 1,36%.

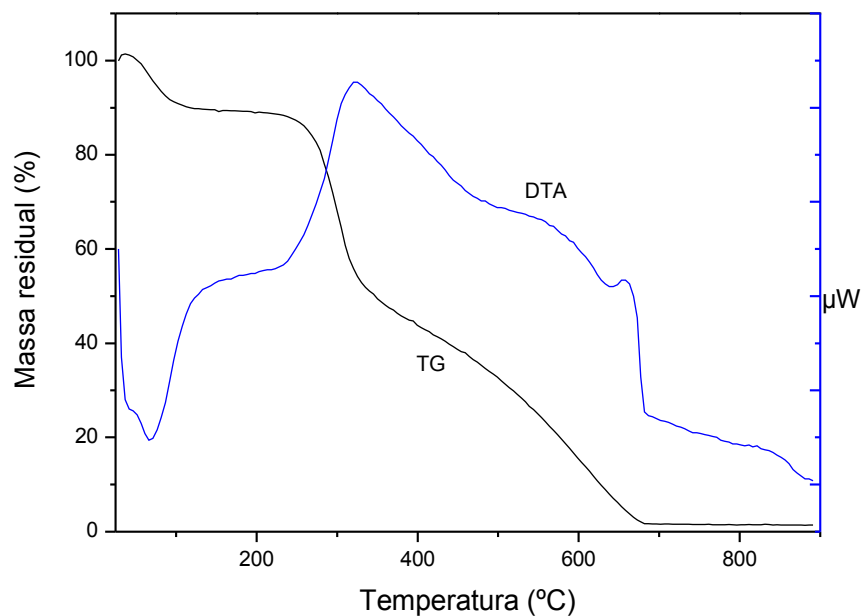


Figura 5 – Curvas TG e DTA da quitosana

5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

A curva DSC obtida para a amostra de quitosana estudada (figura 6) apresenta dois picos, um endotérmico, na faixa de temperatura entre 20-140°C, correspondente à desidratação da amostra e outro exotérmico, observado entre 250-312°C, atribuído ao processo de decomposição da amostra, que continua além do limite de temperatura do experimento.

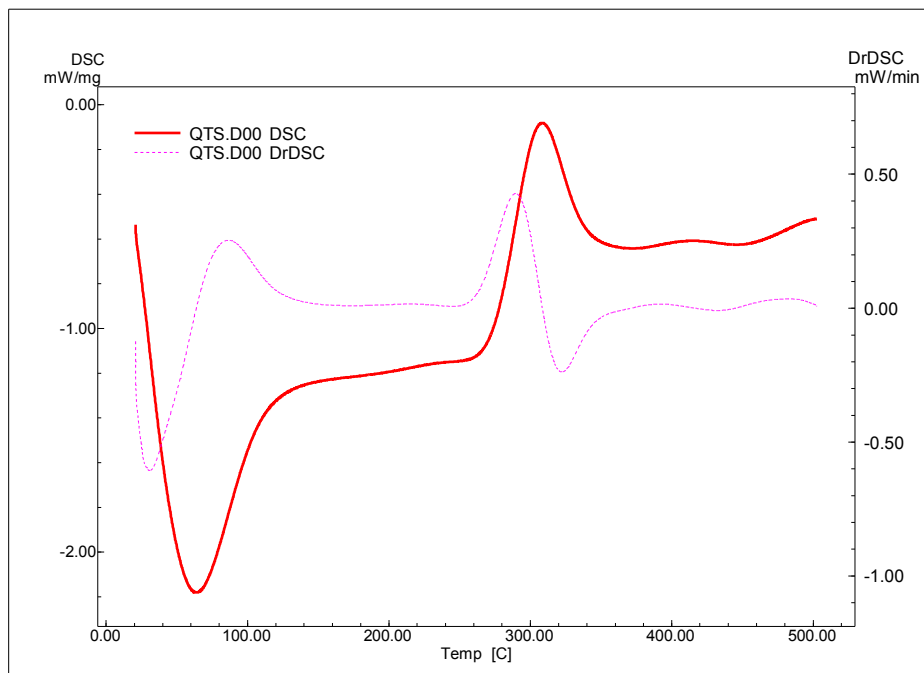


Figura 6 – Curva DSC da quitosana

5.1.5 Morfologia do material adsorvente

As micrografias da amostra de quitosana (figuras 7 e 8) estudada indicam o caráter fibroso e não poroso do material.

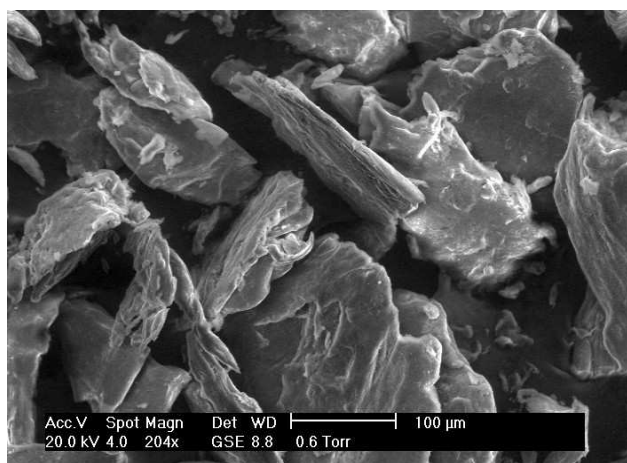


Figura 7 – micrografia de uma amostra de quitosana resolução 204x.

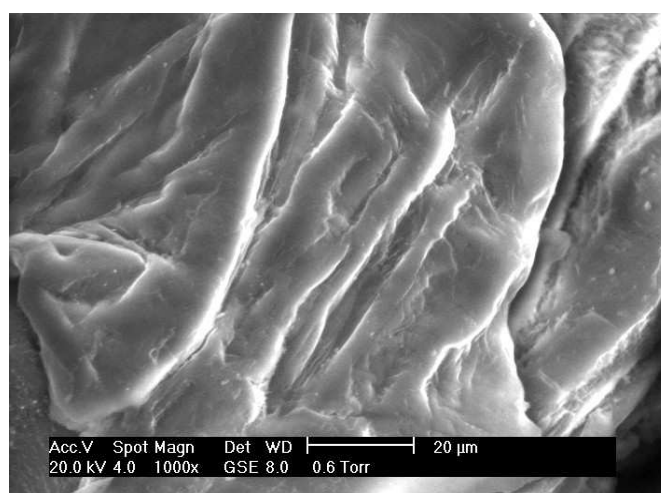


Figura 8 – micrografia de uma amostra de quitosana resolução 1000x.

Os resultados da análise de EDS (figura 9) demonstraram, como esperado, que o material adsorvente é composto principalmente de carbono e oxigênio, além de nitrogênio e hidrogênio (não detectados pelo equipamento) proveniente do limite de retenção.

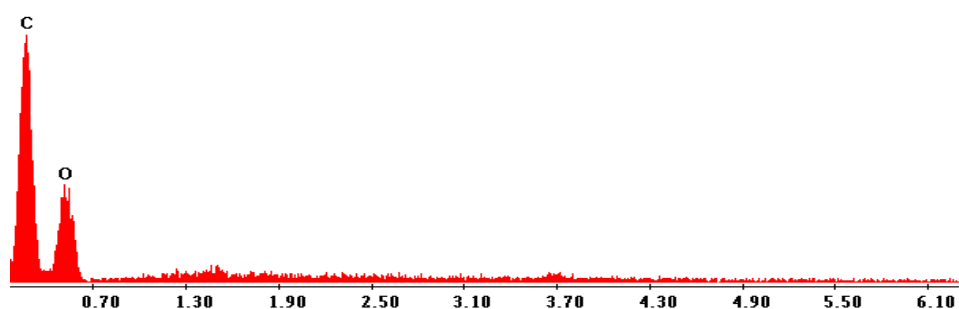


Figura 9 – Espectro de micro-sonda EDS da quitosana

5.2 Curvas de calibração e absortividades molares

As curvas de calibração para os corantes alaranjado de metila, violeta cristal e vermelho de cresol, apresentadas respectivamente a seguir, foram obtidas a partir de padrões de concentrações conhecidas, variando a concentração de $0,5 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-4}$.

O valor de ϵb é o coeficiente angular da reta. Dado que o caminho ótico percorrido pelo feixe de luz incidente na célula é $b = 1$ cm, os valores das absortividades molares obtidos para os corantes estudados estão apresentados na tabela 1.

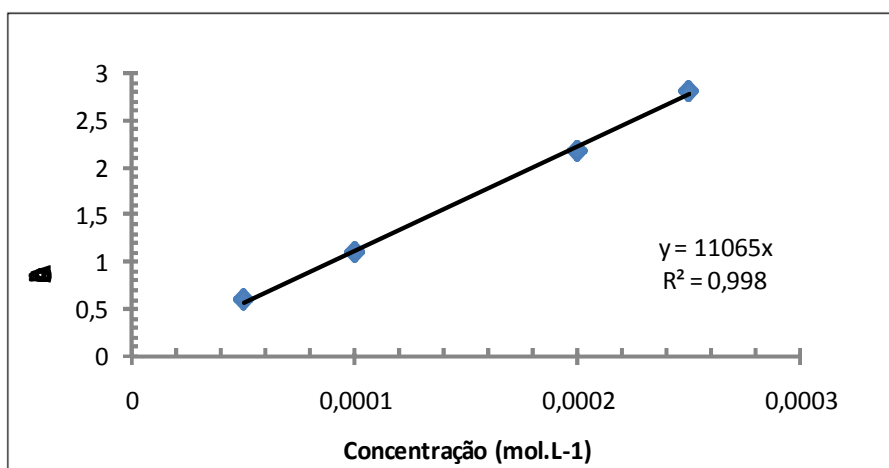


Figura 10 – Curva de calibração do alaranjado de metila

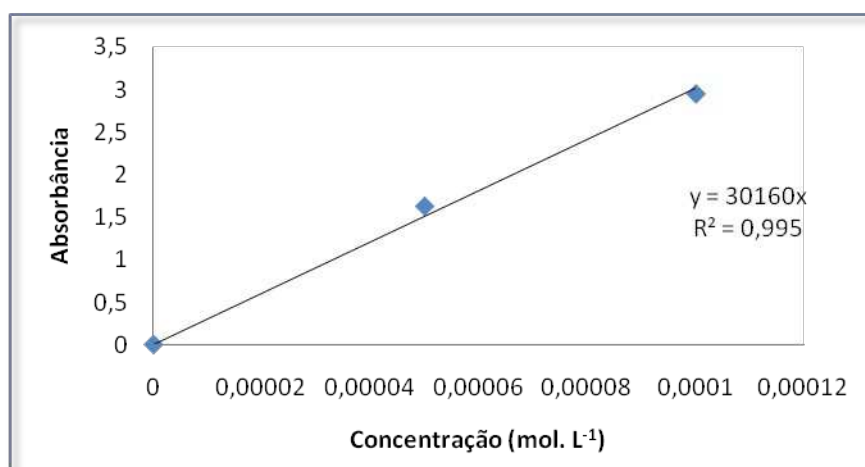


Figura 11 – Curva de calibração para o violeta cristal

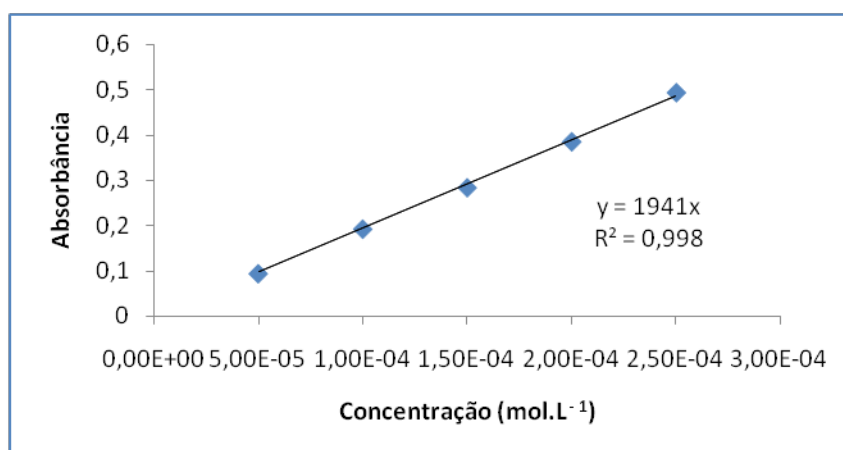


Figura 12– Curva de calibração para o vermelho de cresol

Tabela 1 – Valores de Absortividades molares para os corantes estudados

CORANTE	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
Alaranjado de metila	464	11065
Violeta cristal	579	30160
Vermelho de cresol	434	1941

5.3 Análise dos sobrenadantes

Os resultados da análise química por espectroscopia UV-visível dos sobrenadantes provenientes do processo de retenção dos corantes em quitosana são apresentados nos espectros abaixo.

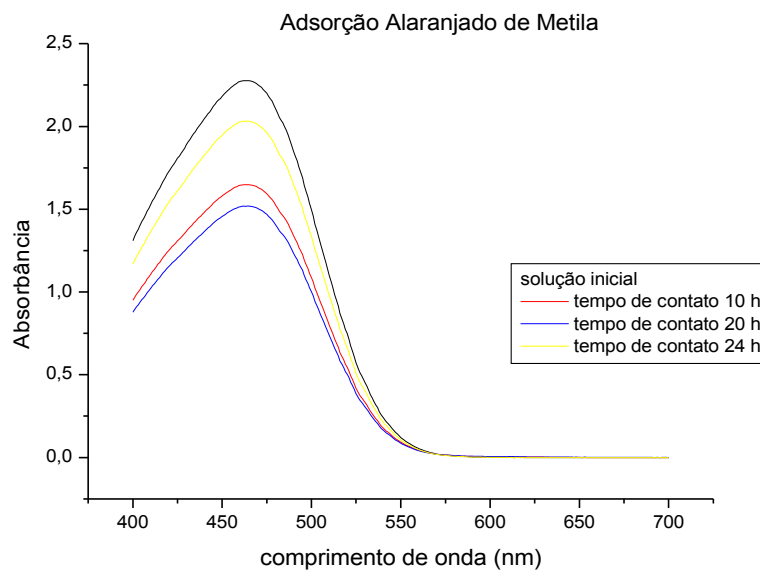


Figura 13 – Espectros UV-Visível do sobrenadante alaranjado de metila

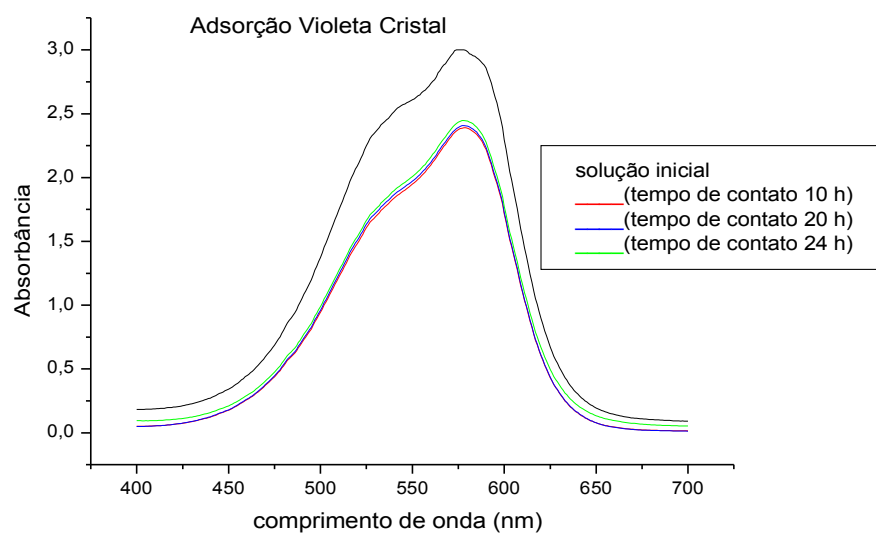


Figura 14 – Diagramas UV-Visível do sobrenadante violeta cristal

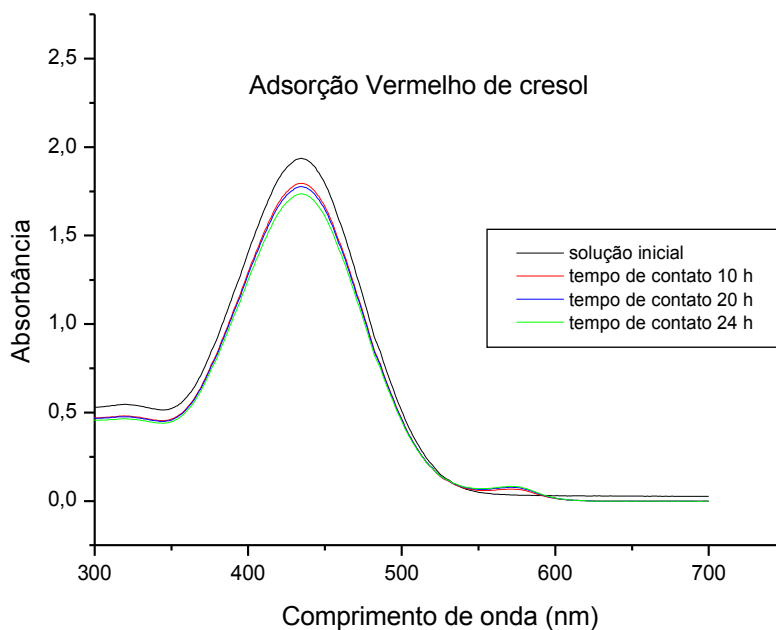


Figura 15 – Espectros UV-Visível do sobrenadante vermelho de cresol

Os tempos de contato utilizados variaram de acordo com as análises dos corantes, para o corante alaranjado de metila foi considerado os tempos de contato de 7, 10, 20 e 24h. Para os corantes violeta cristal e vermelho de cresol avaliamos os tempos de contato entre 10, 20 e 24h.

As figuras 18, 19 e 20 representam a retenção do alaranjado de metila, violeta cristal e vermelho de cresol em função do tempo de contato, respectivamente.

No gráfico representado pela figura 18, observa-se um teor decrescente de corante presente na solução após retenção na membrana de quitosana até $t = 20h$. Para o tempo de contato de 24 horas, é constatada uma ascensão da curva, o que sugere um menor teor de alaranjado de metila retido no adsorvente.

A análise do comportamento da curva na figuras 19 sugere baixa afinidade do adsorbato violeta cristal ao adsorvente utilizado, respectivamente.

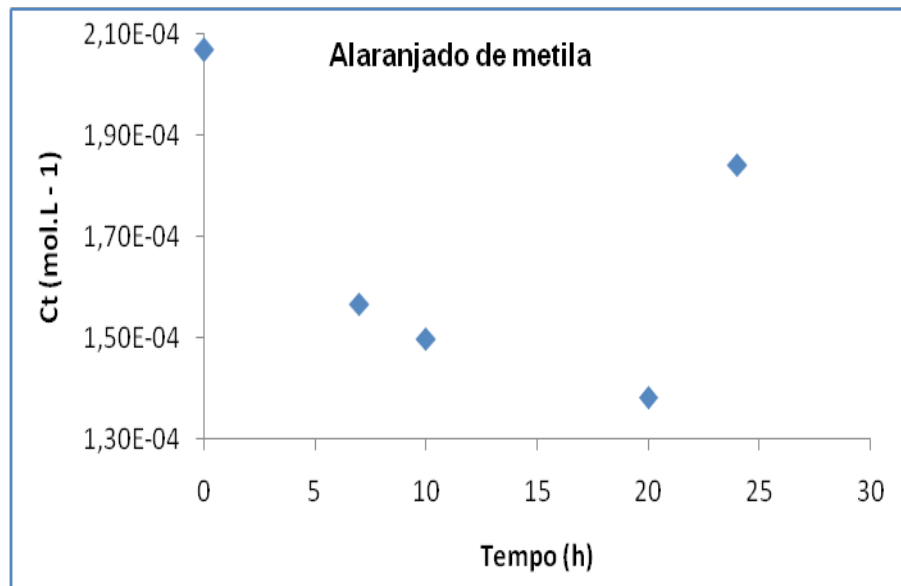


Figura 16 – Gráfico da concentração do sobrenadante **alaranjado de metila** após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t).

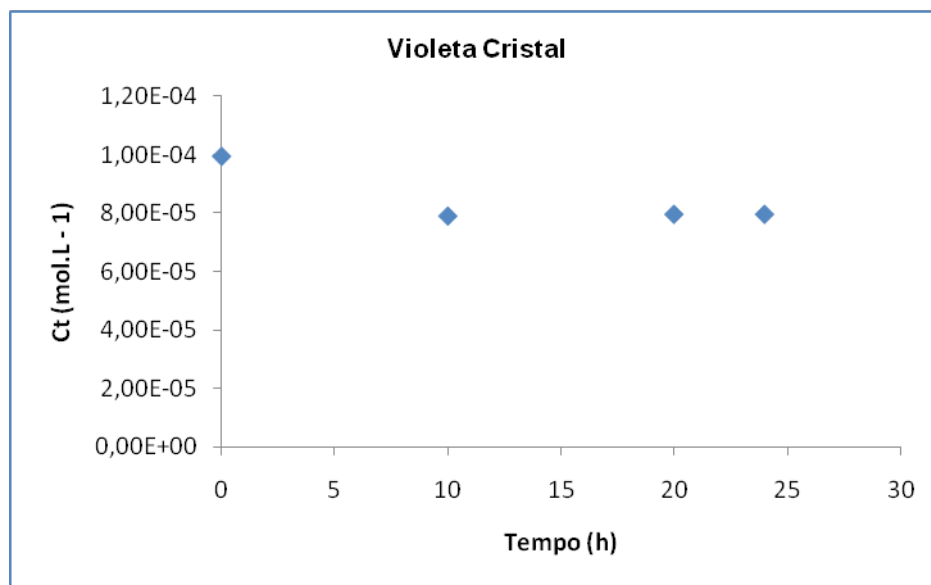


Figura 17– Gráfico da concentração do sobrenadante **violeta cristal** após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t).

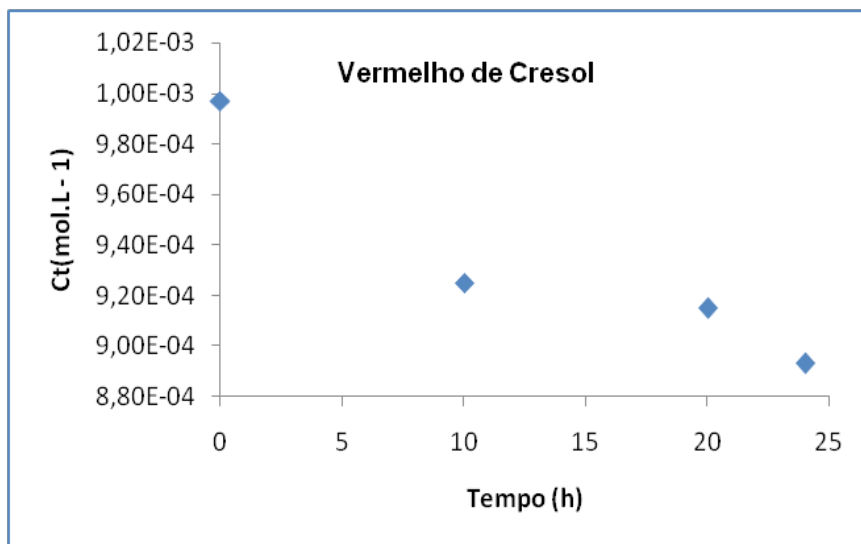


Figura 18 - Gráfico da concentração do sobrenadante **vermelho de cresol** após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t).

5.4 Capacidade de adsorção (Q)

A partir dos dados de concentração dos sobrenadantes obtidos, como descrito no item anterior, foi calculada a capacidade de adsorção do adsorvente (Q) em função do tempo de contato, em relação a cada adsorbato estudado (figuras 19 a 21).

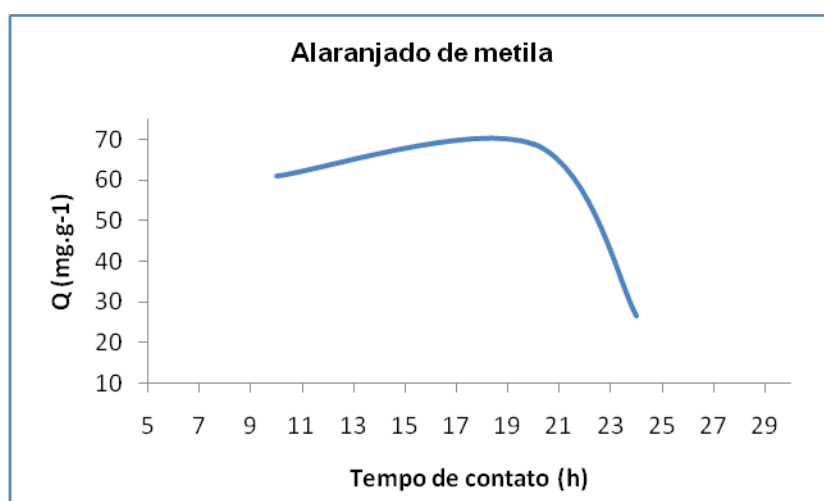


Figura 19 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o alaranjado de metila em função do tempo de contato.

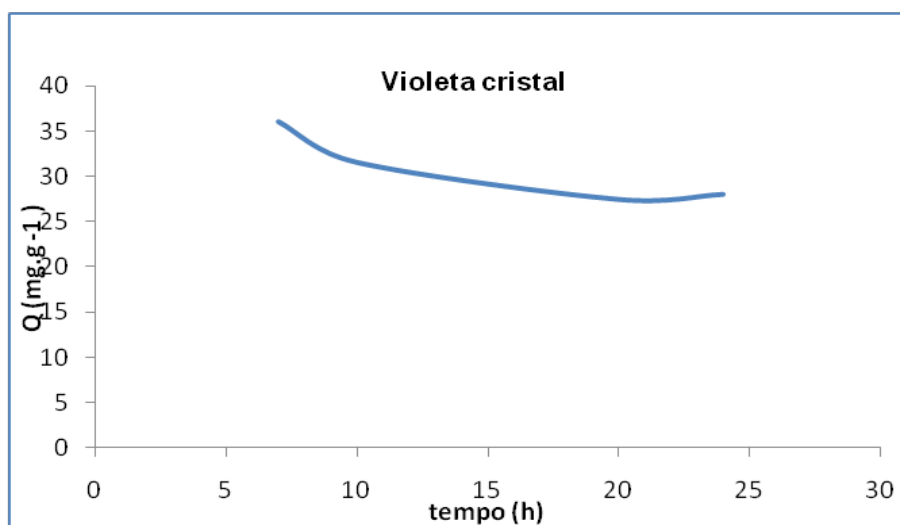


Figura 20 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o violeta cristal em função do tempo de contato.

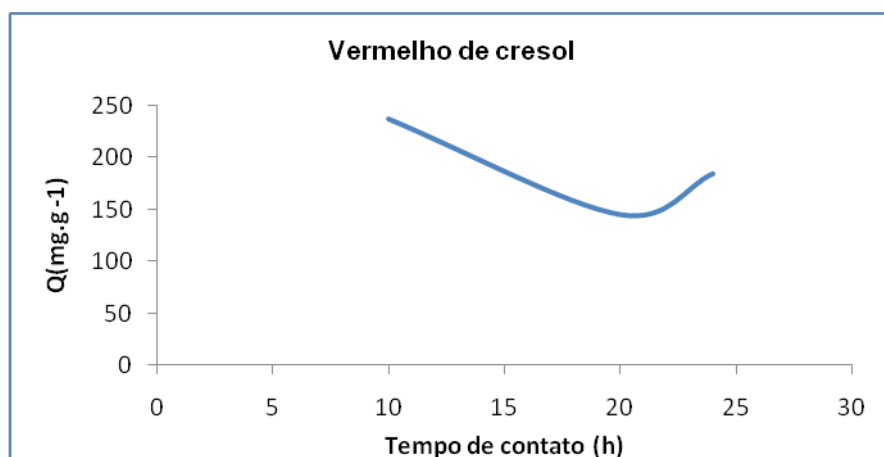


Figura 21 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o vermelho de cresol em função do tempo de contato.

De acordo com os gráficos da capacidade de adsorção dos corantes utilizados pode-se observar que para o alaranjado de metila, a adsorção foi mais efetiva, sendo observado um aumento da sua capacidade de adsorção com o aumento do tempo de contato com a membrana de quitosana. Para o violeta cristal foi observado um decréscimo na sua capacidade de adsorção com o aumento do tempo de contato, e para o corante vermelho de cresol identificou-se um decréscimo na capacidade de adsorção até o tempo de 20h, em seguida houve um acréscimo no tempo de contato de 24h.

5.5 Cinética de adsorção

Nos métodos cinéticos de análise, as medidas são feitas sob condições dinâmicas nas quais as concentrações dos reagentes e produtos estão mudando em função do tempo. Estes são obtidos pela seleção de reagentes e condições que produzem diferenças nas velocidades, nas quais os analitos e as interferências em potencial reagem, ampliando significativamente o número de reações químicas que podem ser utilizadas para finalidades analíticas (SKOOG, 2007)

5.5.1 Ordem de reação

Os valores de ordem de reação foram determinados por modelos de velocidades de reação integradas de primeira e segunda ordem.

A lei de velocidade de primeira ordem, para consumo de um reagente A é representada pela seguinte equação, (ATKINS, 2002)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (11)$$

que por integração, levando em consideração o tempo no intervalo de zero a t, tem como solução (ATKINS, 2002).

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad (12)$$

Sendo

[A], concentração do reagente A no tempo de reação t;

[A]₀, concentração do reagente A para t = 0;

k, constante da velocidade de reação de primeira ordem;

t, tempo de reação.

Para reações de primeira ordem, o tempo de meia vida, $t(1/2)$, é um parâmetro conveniente, pois reporta o intervalo de tempo necessário para a concentração de um reagente diminuir à metade (ATKINS, 2002). O referido parâmetro cinético é representado pela seguinte expressão

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (13)$$

O gráfico representado na figura 22 expressa a equação para uma reação de retenção do alaranjado de metila em membrana de quitosana, de ordem 1, cujo coeficiente angular $-k$ representa o valor da constante de velocidade para a referida reação.

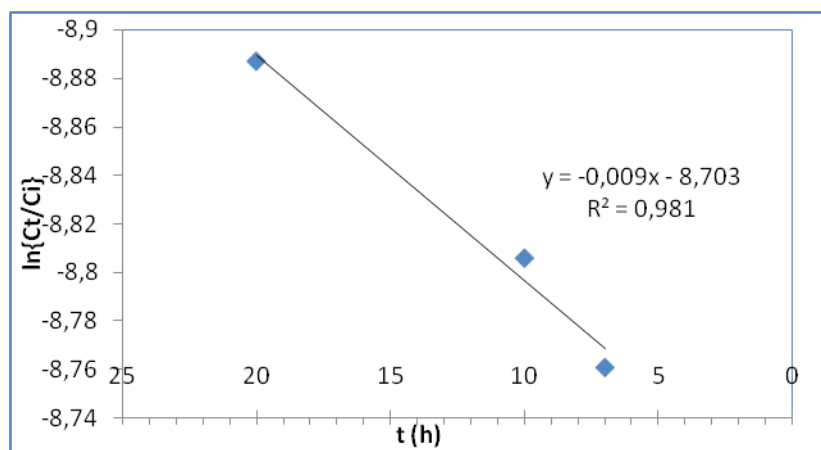


Figura 22 – Curva para reação de primeira ordem para a adsorção do alaranjado de metila em quitosana

A equação (14) representa a expressão para reações de ordem 2:

$$\frac{d[A]}{dt} = -kA^2 \quad (14)$$

Que, por integração, considerando o intervalo de tempo $t = 0$ até t , apresenta como solução

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (15)$$

Sendo

$[A]$, concentração do reagente A no tempo de reação t ;

$[A]_0$, concentração do reagente A para $t = 0$;

k , constante da velocidade de reação de segunda ordem;

t , tempo de reação.

Para as reações de segunda ordem, o tempo de meia-vida é determinado por

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (16)$$

A reta cujo coeficiente angular expressa a constante de velocidade para ordem 2 na retenção do alaranjado de metila em quitosana está representada na figura 23. Os parâmetros cinéticos para o corante alaranjado de metila estão representados na tabela 2.

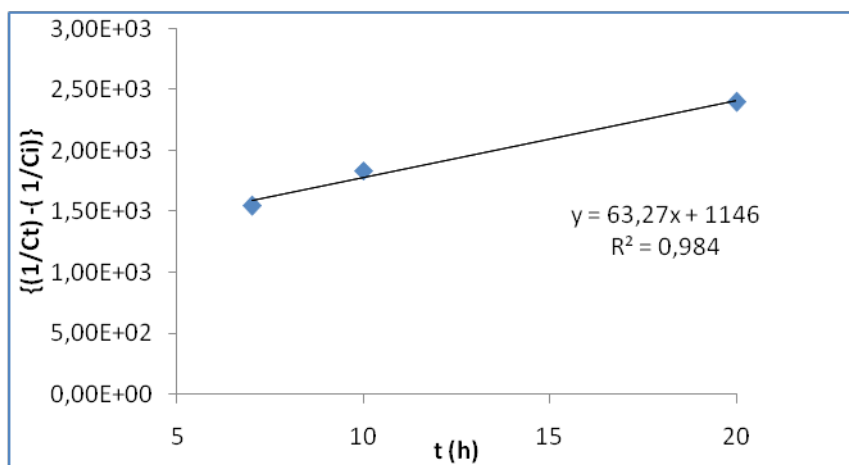


Figura 23 - Curva para reação de segunda ordem para a adsorção do alaranjado de metila em quitosana.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para reação de adsorção do alaranjado de metila em membrana de quitosana.

n	k	t_{1/2}	R²
1	9,3x10⁻³	74,53	0,9811
2	6,3278x10¹	76,45	0,9849

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais, pode-se concluir que:

A quitosana comercial estudada neste trabalho pode ser utilizada como adsorbato efetivo para remoção dos corantes estudados.

A remoção dos corantes pode ser considerada como um processo de interação eletrostática adsorbato-adsorbato considerando a faixa de pH do meio reacional.

Os valores de capacidade de adsorção, que traduzem a afinidade que o adsorbente tem com o adsorbato, sugere que o corante violeta cristal é muito fracamente adsorvido pela quitosana.

A capacidade de adsorção do biopolímero observada para o corante alaranjado de metila indica que o corante apresenta uma maior afinidade com o adsorbente até o tempo de contato de 20h. Para o tempo de contato de 24h, a capacidade de adsorção diminui muito fortemente, sugerindo dessorção.

O processo de retenção do corante alaranjado de metila é o mais efetivo entre os adsorbatos estudados neste trabalho no adsorbente quitosana, nas condições experimentais utilizadas. Devido principalmente á natureza do adsorbato. Por se tratar de um corante classificado como básico, o violeta cristal não apresenta forma de interação eficaz para se adsorver a membrana de quitosana.

Por análise dos gráficos que representam as curvas de ordem de adsorção para o alaranjado de metila, é provável que essa reação de adsorção apresente ordem 1, pois o valor de $\ln C_i$, apresentado pelo coeficiente linear da reta (8,7034) é mais condizente com o valor experimental (8,481) que aquele $1/C_i$ teórico (1146), quando comparado com o valor experimental.

REFERÊNCIAS

ABREU,F.R.;CAMPANA,S.P.; **Preparation and characterization of carboxymethylchitosan.** Polymeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 2, p. 79 – 83, 2005.

ADAK, A; BANDYOPADHYAY,M.;PAL,A.; **Removal of crystal violet dye from wasterwater by surfactant – modified alumina;** Civil Engineering Department, Indian Institute of Technology, Scienc direct, january, 2005.

AIROLDI,C.; MONTEIRO Jr, O.; **Some thermodynamics data on copper – chitin and chitosan biopolymers.** J colloid Sci, Estados Unidos, v. 212, n. 3, p. 212 – 219, 1999.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico – química,** v.3, Rio de Janeiro, LTC, 2002.

ASSENHAIMER, C.; RUBIO,J. **Purificação de águas contendo íons sulfato usando resíduos do processamento do camarão,** XIX Prêmio jovem cientista – Água - Fonte da vida, 2003.

BAIRD, COLIN. **Environmental chemistry.** WH Freeman and Company, New York, 1995.

CANELLA, K. M. N. C.; GRACIA, R. B. **Caracterização de quitosana por cormatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente.** Química Nova, n. 24, v. 1, p.13 – 17, 2001.

CESTARI,A. R.; et al. **Multistep adsorption of anionic dyes on silica/ chitosan hybrid 1. Comparative kinetic data from liquid – and solid – phase models.** Journal of colloid and interface Science, v. 292, p. 363 – 372, 2005.

CONAMA, Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.

CONAMA, Resolução n. 370, de 06 de abril de 2006.

CONAMA, Resolução n. 397, de 03 de abril de 2008.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; DASGUPTA, S.; BASU, J. K.; **Adsorption study for the removal of a basic dye: experimental and modeling**; Department of chemical engineering, Indian Institute of Technology, Elsevier, september, 2004.

DING, W; et al. **Synthesis and characterization of a novel derivative of chitosan**. Polymer, n. 44, p. 547 – 556, 2003.

JANEGITZ, B. C. et al. **Desenvolvimento de método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias**. Química Nova, v. 30, n. 4, p. 879 – 884, 2007.

KIMURA, I. Y.; et al. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. Polimeros: ciência e tecnologia, Jul/ set, p. 51 – 57, 1999.

KUMAR, M. N. V. R. **A review of chitin and chitosan applications**. Reactive & Functional Polymers, v. 46, p. 1 – 27, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA – ZAMORA, P. **Nova tendência no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78 – 82, 2002.

LIG; et al. **Kinetics of adsorption of saccharomyces cerevisial mandelated de hydrogenase on magnetic Fe₃O₄ – chitosan nanoparticles**. Colloids and surfaces A. In Press, 2008.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de; **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MUCHA, M.; PAWLAK, A. **Thermal analysis of chitosan and its blends.** *Thermochimica Acta*, v. 427, p. 69 – 76, 2005.

NIE, H.; et al. **Adsorption on papain on dye affinity membranes: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic analysis.** *Separation Purification Technology*, n. 57, p. 121 – 125, 2007.

OLIVEIRA, J.L.; NOZAKI, J.; **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes.** Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química, Programa de pós- graduação em química, junho, 2006.

SANTOS, C. P. F. dos. **Avaliação da retenção de cobre II em solução aquosa por adsorvente inorgânico.** Natal, 2000. 96p. Dissertação (mestrado em química). Centro de ciências exatas e da terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SANTOS, J. E.; et al. **Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens.** *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. n. 4, 242 – 249, 2003.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica.** Tradução da 8ª ed. - Marco Grassi; revisão técnica Celio Pasquini – São Paulo: Thomson Learning, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** Tradução Ignez Caracelli [et al.]; revisão técnica Celio Pasquini, 5ª ed. - Porto Alegre: Bookman, 2002.

ANEXOS