



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS - EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL – PPGQTA
LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS - LOU**

**ADSORÇÃO DE CROMO (VI) UTILIZANDO QUITOSANA
COM DIFERENTES GRAUS DE DESACETILAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Rio Grande - RS, Brasil

2012

ADSORÇÃO DE CROMO (VI) UTILIZANDO QUITOSANA COM DIFERENTES GRAUS DE DESACETILAÇÃO

por

Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa Adsorção de Íons Metálicos Utilizando Biossorventes: Equilíbrio, Termodinâmica e Cinética, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA**.

Orientador: Luiz Antonio de Almeida Pinto

Rio Grande, RS, Brasil

2012

AGRADECIMENTOS

A Deus

Por me guiar e proteger quando necessário.

A minha mãe Iara

Que me criou e deu exemplo de caráter e valores.

Ao meu padrasto Jorge

Por me mostrar como pensar e agir frente a dificuldades e pelo apoio nas horas difíceis.

A Geylla, mulher e companheira

Sempre ao meu lado passando tranquilidade e segurança.

A minha Avó Orites

Carinhosa e protetora.

Aos amigos Guilherme e Alison

Que foram fundamentais nesta caminhada, disponibilizando tempo e atenção permanente para que o trabalho fosse realizado.

Ao Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto

Agradeço ao professor pela oportunidade e pela dedicação e entusiasmo com que me orientou. Passando energia e confiança nos momentos mais difíceis

Aos colegas do Laboratório de Operações Unitárias e ao técnico Jaques Rizzi

Pela ajuda, receptividade e aprendizado. Tudo isso foi fundamental na realização deste trabalho

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação

Pelos conhecimentos e aprendizados passados.

À Universidade Federal do Rio Grande e a CAPES

Pela Formação Profissional e bolsa de estudos.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental – PPGQTA
Universidade Federal do Rio Grande - FURG
ADSORÇÃO DE CROMO (VI) UTILIZANDO QUITOSANA COM
DIFERENTES GRAUS DE DESACETILAÇÃO

AUTOR: TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR
ORIENTADOR: LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO
Rio Grande, 29 de Maio de 2012

Neste trabalho, foi utilizada a quitosana com três diferentes graus de desacetilação para a adsorção de cromo VI de soluções aquosas. A quitosana foi obtida de resíduos de camarão e caracterizada. O estudo foi realizado mediante delineamento experimental, isotermas de equilíbrio, análise termodinâmica, cinética e mecanismos de adsorção. A quitosana apresentou grau de desacetilação de 75, 85 e 95%. O aumento no grau de desacetilação disponibilizou mais amino grupos, além de causar modificações na cristalinidade e um aumento na rugosidade da superfície do biopolímero. A condição mais adequada para adsorção de cromo VI foi obtida utilizando se quitosana com grau de desacetilação de 95% em pH 3, alcançando percentuais de remoção de até 33%. O modelo de Sips foi mais adequado para representar as isotermas de equilíbrio ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 2,5\%$), sendo que a capacidade máxima de adsorção foi de 97% mg/g, obtida a 298 K. Valores negativos de entalpia (-6,57 kJ/mol), entropia ($-5,77 \times 10^{-3}$ kJ/mol K) e energia livre de Gibbs (-4,87 a -4,68 kJ/mol) mostraram que o processo de adsorção foi exotérmico, espontâneo e favorável. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar a cinética de adsorção ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 2,0\%$), sendo que 80% da saturação foi alcançada em cerca de 50 min. Os valores do número de Biot (0,87 a 3,55) mostraram que a adsorção ocorreu simultaneamente por transferência de massa externa e difusão intraparticular, sendo que um aumento na taxa de agitação causou uma diminuição na resistência à transferência de massa externa. Foi verificada a preferência do metal pela região da amina protonada em meio ácido, presente na estrutura da quitosana.

Palavras-chave: adsorção; biopolímero; cromo VI; trnsferência de massa; quitosana.

ABSTRACT

Master's Thesis

Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental – PPGQTA

Universidade Federal do Rio Grande - FURG

CHROMIUM (VI) ADSORPTION USING CHITOSAN WITH DIFFERENT DEACETYLATION DEGREE

AUTHOR: TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR

ADVISOR: LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

May 29th, 2012, Rio Grande, RS, Brazil.

In this work, chitosan with different deacetylation degree (DD) was used to remove chromium VI from aqueous solution. Chitosan was obtained from shrimp waste and characterized. The study was carried out by experimental design, equilibrium isotherms, thermodynamics analysis, kinetic and mechanism. Chitosan showed deacetylation degree of 75, 85 and 95%. The deacetylation degree increase caused an increase in chitosan amino groups. In addition, changes in crystallinity and an increase in the surface rugosity were observed. The more appropriate conditions for chromium VI removal by chitosan were DD 95% and pH 3, reaching 33% of removal. The Sips model was the more appropriate to fit the experimental equilibrium data ($R^2 > 0,99$ e $ARE < 2.5\%$), being the maximum adsorption capacity value of 97 mg/g, obtained at 298K. Negative values of ΔH (-6.57 kJ/mol), ΔS (-5.77×10^{-3} kJ/mol K) and ΔG (-4,87 a -4,68 kJ/mol) showed that the adsorption was exothermic, spontaneous and favorable. The pseudo-second order model was the more appropriate to fit the experimental kinetic data ($R^2 > 0.99$ e $ARE < 2.0\%$), being, 80% of saturation reached after 50 min. The Biot numbers (0.87 and 3.55) showed that the adsorption was simultaneously controlled by external mass transfer and intraparticle diffusion mechanisms. The stirring rate increase caused a decrease in the external mass transfer resistance. It was verified interactions between chromium VI and chitosan protonated amino groups.

Keywords: adsorption, biopolymer, chromium VI, mass transfer, chitosan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Especificação do cromo VI	04
Figura 2: Diagrama esquemático de uma partícula adsorvente e suas principais regiões de transferência de massa	15
Figura 3: Estruturas (a) da quitina e (b) da quitosana	18
Figura 4: Fluxograma representativo de extração da quitina	19
Figura 5: Reação de produção de quitosana a partir da quitina	20
Figura 6: Reação de purificação da quitosana	21
Figura 7: Fluxograma representativo de obtenção da quitosana	21
Figura 8: Cinética da reação de desacetilação da quitina de resíduos de camarão para obtenção de quitosana	24
Figura 9: Análise de infravermelho da quitosana GD75%, GD85% e GD95%	35
Figura 10: Difração de Raio X: (a) quitina, (b) quitosana GD75% (c) quitosana GD85%, (d) quitosana GD95%	36
Figura 11: Microscopia eletrônica: (a) quitina, (b) quitosana GD75% (c) quitosana GD85%, (d) quitosana GD95%	37
Figura 12: Gráfico de Pareto para o percentual de remoção do cromo por quitosana.	39
Figura 13: Superfície de resposta para o percentual de remoção do cromo por quitosana	40
Figura 14: Dados experimentais de equilíbrio para adsorção do cromo por quitosana	42
Figura 15: Capacidade de adsorção do cromo por quitosana em diferentes taxas de agitação	45
Figura 16: Efeito da taxa de agitação no mecanismo de adsorção do cromo por quitosana	48
Figura 17: Análise da composição elementar da quitosana com GD 95%: (a) antes e (b) após adsorção do cromo	50
Figura 18: Infravermelho da quitosana GD 95% após o processo de adsorção do cromo	51
Figura 19: Microscopia eletrônica da quitosana GD95% após o processo de adsorção do cromo	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis e fatores utilizados no delineamento experimental fatorial da adsorção de cromo por quitosana	29
Tabela 2: Modelos de isothermas utilizados na adsorção do cromo com quitosana	32
Tabela 3: Modelos cinéticos utilizados na adsorção do cromo com quitosana	33
Tabela 4: Composição elementar da quitosana obtida de resíduos de camarão.....	34
Tabela 5: Matriz do delineamento experimental fatorial utilizada para a resposta percentual de remoção de cromo por quitosana	39
Tabela 6: Análise de variância do modelo polinomial para o percentual de remoção do cromo por quitosana	40
Tabela 7: Parâmetros de isothermas para adsorção do cromo por quitosana.....	43
Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos para adsorção do cromo por quitosana	44
Tabela 9: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do cromo por quitosana	46
Tabela 10: Coeficiente externo de transferência de massa, difusividade intrapartícula e número de Biot para adsorção do cromo por quitosana	49

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Extensão da cobertura da superfície do adsorvente	(g mg ⁻¹)
a _R	Constante de Redlich-Peterson	(L mg ⁻¹) ^β
b	Taxa inicial de adsorção	(mg g ⁻¹ min ⁻¹)
B	Constante de Dubinin-Radushkevich	(mol ² kJ ⁻²)
C _e	Concentração de equilíbrio na solução	(mg L ⁻¹)
C ₀	Concentração inicial de corante	(mg L ⁻¹)
D _f	Coefficiente de difusão no filme	(m ² s ⁻¹)
D _p	Coefficiente de difusão interna	(m ² s ⁻¹)
E	Energia livre de adsorção	(kJ mol ⁻¹)
k ₁	Coefficiente cinético de pseudo-primeira ordem	(min ⁻¹)
k ₂	Coefficiente cinético de pseudo-segunda ordem	g (mg ⁻¹ min ⁻¹)
k _D	Constante de equilíbrio termodinâmico	(L mg ⁻¹).
k _f	Coefficiente de convecção externa	(m s ⁻¹)
k _F	Constante de Freundlich	((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})
k _L	Constante de Langmuir	(L mg ⁻¹)
k _R	Constante de Redlich-Peterson	(L mg ⁻¹)
k _T	Constante de Temkin	(L mg ⁻¹)
m	Massa de quitosana seca	(g)
n _f	Intensidade de adsorção	(adimensional)
n	Número de pontos	(adimensional)
p	Número de parâmetros	(adimensional)
q ₁	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem	(mg g ⁻¹)
q ₂	Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem	(mg g ⁻¹)
q _e	Capacidade de adsorção	(mg g ⁻¹)
q _{e,obs}	Valor observado da capacidade de adsorção	(mg g ⁻¹)
q _{e,pred}	Valor predito da capacidade de adsorção	(mg g ⁻¹)
q _n	Raiz diferente de zero da Eq. 22	(adimensional)
q _s	Constante de Dubinin-Radushkevich	(mol g ⁻¹)

R	Constante universal dos gases	(8.314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R _L	Fator de separação ou fator de equilíbrio	(adimensional)
R _p	Raio da partícula	(m)
t	Tempo	(min)
T	Temperatura	(K)
V	Volume de solução	(L)
ΔG	Energia livre de Gibbs	(kJ mol ⁻¹)
ΔH	Entalpia de adsorção	(kJ mol ⁻¹)
ΔS	Entropia de adsorção	(kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)

Letras gregas

α	Coeficiente de partição sólido líquido	(adimensional)
β	Expoente do modelo de Redlich-Peterson	(adimensional)
ε	Potencial de adsorção	(adimensional)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	II
LISTA DE SÍMBOLOS.....	III
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Cromo.....	4
3.1.1 Principais propriedades do Cromo.....	4
3.1.2 Toxicidade do Cromo.....	5
3.1.3 Danos ao meio ambiente e a Bioacumulação.....	6
3.1.4 Tratamento e/ou Destinação.....	6
3.2 Adsorção.....	7
3.2.1 Isotermas de adsorção.....	8
3.2.1.1 Isoterma de Henry.....	9
3.2.1.2 Isoterma de Langmuir.....	9
3.2.1.3 Isoterma de Freundlich.....	10
3.2.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson.....	10
3.2.1.5 Isoterma de Sips.....	10
3.2.2 Termodinâmica de adsorção.....	11
3.2.3 Cinética de adsorção.....	12
3.2.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	12
3.2.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	13
3.2.3.3 Modelo de Elovich.....	13
3.2.3.4 Modelo de Avrami.....	14
3.2.4 Mecanismos de adsorção.....	14
3.3 Quitosana.....	17
3.3.1 Aspectos químicos.....	17
3.3.2 Fontes de obtenção.....	18
3.3.3 Processo de produção.....	19
3.3.4 Propriedades e aplicações da quitosana.....	21
3.3.5 Adsorção de íons metálicos por quitosana.....	22
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	24

4.1 Obtenção da quitosana com diferentes graus de desacetilação.....	24
4.1.1 Extração da quitina	24
4.1.1.1 Pré-tratamento dos resíduos.....	24
4.1.1.2 Desmineralização	24
4.1.1.3 Desproteínização	24
4.1.1.4 Desodorização	25
4.1.1.5 Secagem de quitina	25
4.1.2 Desacetilação da quitina	25
4.1.3 Purificação da quitosana.....	26
4.1.4 Secagem.....	26
4.2 Caracterização da quitosana	26
4.2.1 Composição elementar	26
4.2.2 Massa molar	26
4.2.3 Diâmetro de partícula.....	27
4.2.4 Grau de desacetilação	27
4.2.5 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	28
4.2.6 Difração de raios X	28
4.2.7 Microscopia de varredura eletrônica	29
4.3 Experimentos de adsorção	29
4.3.1 Delineamento experimental fatorial da adsorção.....	29
4.3.2 Determinação das isotermas de equilíbrio	30
4.3.3 Cinética de adsorção	31
4.4 Tratamento dos dados	31
4.4.1 Delineamento Experimental da adsorção.....	31
4.4.2 Análise das isotermas de equilíbrio.....	32
4.4.3 Estimação dos parâmetros termodinâmicos.....	32
4.4.4 Análise cinética de adsorção.....	33
4.4.5 Análise de regressão	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Caracterização da quitosana	34
5.1.1 Composição elementar, grau de desacetilação e massa molar.....	34
5.1.2 Análise de infravermelho.....	34
5.1.3 Difração de Raios X	36
5.1.4 Imagens de microscopia	37
5.2 Resultados do delineamento experimental fatorial.....	38
5.3 Isotermas de adsorção.....	41
5.4 Termodinâmica de adsorção.....	44

5.5 Cinéticas de adsorção	45
5.6 Mecanismos de adsorção	47
5.7 Interações Quitosana Cromo	50
6.CONCLUSÃO	53

1. INTRODUÇÃO

Os metais surgem nas águas naturais devido ao lançamento de efluentes provenientes de atividades industriais, tais como, mineração, galvanoplastia, indústrias de ferro, lavanderias, indústrias de petróleo entre outras (Albadarin et al., 2012). A indústria de curtimento de couro, por exemplo, apresenta uma grande geração de resíduos sólidos e líquidos. Um dos grandes problemas desta atividade industrial está relacionado à alta quantidade de resíduos de cromo. A remoção deste metal de efluentes líquidos é ambientalmente importante devido a sua alta toxicidade. Sabe-se que efluentes contendo cromo são muito difíceis de tratar, uma vez que os íons são altamente solúveis. Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de cromo (Wan Ngah et al., 2006). Neste caso, os métodos convencionais são economicamente desfavoráveis e / ou tecnicamente complicados. Assim o processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de íons metálicos como o cromo de soluções aquosas (Garcia-Reyes e Rangel Mendez, 2010; Albadarin et al., 2012).

Em comparação com os métodos tradicionais, a adsorção é comprovadamente um método eficiente para ser utilizado no tratamento de efluentes contaminados com íons metálicos, oferecendo significantes vantagens (Guibal, 2004; Wan Ngah et al., 2011). É um processo de fácil operação e alta eficiência, facilmente aplicável e rentável, ambientalmente e economicamente viável, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo (Guibal, 2004). Comercialmente o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, contudo, diversas alternativas de adsorventes têm sido estudadas, com objetivo de aumentar a capacidade de adsorção e diminuir o custo do processo, como por exemplo: cascas de banana, caroços de azeitona, cascas de arroz, sepiolita, bentonita, cinzas de cascas de arroz, cinzas de algodão, cascas de coco, penas de galinha, serragem, quitina, quitosana, zeólitas, pó de bambu e lignina (Kanamadi et al., 2006). Dentre estes adsorventes alternativos, a quitosana ganha destaque devido a sua versatilidade, alta eficiência, cinética rápida, disponibilidade e custo benefício (Guibal, 2004; Wan Ngah et al., 2011).

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico e não tóxico obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina. Quimicamente é constituída por monômeros de D-glucosamina e N-acetilglucosamina (Zhao et al., 2011). No que tange o tratamento de efluentes líquidos, a quitosana possui diversas vantagens, tais

como, custo benefício, alta seletividade, e ambientalmente aceitável, pode ser obtida de fontes naturais renováveis, é um polissacarídeo catiônico em meio ácido, portanto,

é um potencial adsorvente para a remoção de íons metálicos por adsorção (Wan Ngah et al., 2011). Neste âmbito, muitos estudos mostram a aplicabilidade deste biopolímero para a remoção de metais, tais como, cobre (Osifo et al., 2008), chumbo, níquel (Futalan et al., 2011), arsênio (Santos et al., 2011), zinco, mercúrio (Benavente et al., 2012), platina, paládio (Wang et al., 2011) e cromo (Aydin e Aksoy, 2011). Entretanto, a maioria dos estudos relativos à remoção de metais por quitosana, utilizam o biopolímero na sua forma comercial, ou modificado de diversas formas. Uma alternativa para a melhoria do desempenho da quitosana como adsorvente é a obtenção deste biopolímero com graus de desacetilação variáveis, através de modificações em seu processo de produção.

Para a concepção de um sistema de adsorção de um determinado metal utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação, faz-se necessário verificar o comportamento de equilíbrio e termodinâmico, a cinética e os mecanismos envolvidos. Dessa forma torna-se possível o entendimento das variáveis relacionadas à origem e natureza do adsorvente e condições de processo (Crini e Badot, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi a utilização do biopolímero quitosana com diferentes graus de desacetilação para a remoção de Cromo VI de soluções aquosas através da operação de adsorção.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter quitosana com três diferentes graus de desacetilação a partir de resíduos de camarão;
- Caracterizar o pó de quitosana;
- Otimizar o processo de adsorção do cromo VI por quitosana em relação ao pH e ao grau de desacetilação;
- Obter experimentalmente as isotermas de adsorção de cromo VI por quitosana em diferentes temperaturas;
- Verificar o ajuste dos modelos de isotermas e determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas de adsorção de cromo VI por quitosana em diferentes taxas de agitação e verificar o ajuste dos modelos cinéticos;
- Definir os etapas de transferência de massa na adsorção de Cromo VI por quitosana em diferentes taxas de agitação;
- Verificar as possíveis interações do Cromo VI com a quitosana.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica aborda os seguintes temas: generalidades sobre o cromo, aspectos gerais da adsorção e da quitosana. Também são relacionados estudos de adsorção íons metálicos por quitosana, sendo que neste caso apenas será tratada a adsorção desses íons em processo descontínuo.

3.1 Cromo

3.1.1 Principais propriedades do Cromo

O cromo é um metal de transição na tabela periódica, e está localizado no sexto grupo e quarto período (configuração [Ar] $3d^64s^2$). Apresenta cor brilhante, prateado metálico. É um material duro e muito resistente a corrosão. Em temperatura ambiente, não se oxida facilmente. Sua massa atômica é 52u e seu número atômico é 24. Apresenta ponto de fusão e ebulição muito elevado, na faixa entre 2163 K e 2755 K (Ohlweiler, 1973).

A hidrólise de Cr(VI) produz predominantemente as espécies cromato (CrO_4^{2-}), cromato ácido (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dependendo do pH e da concentração de Cr(VI) em solução (Mohana e Pittman, 2006).

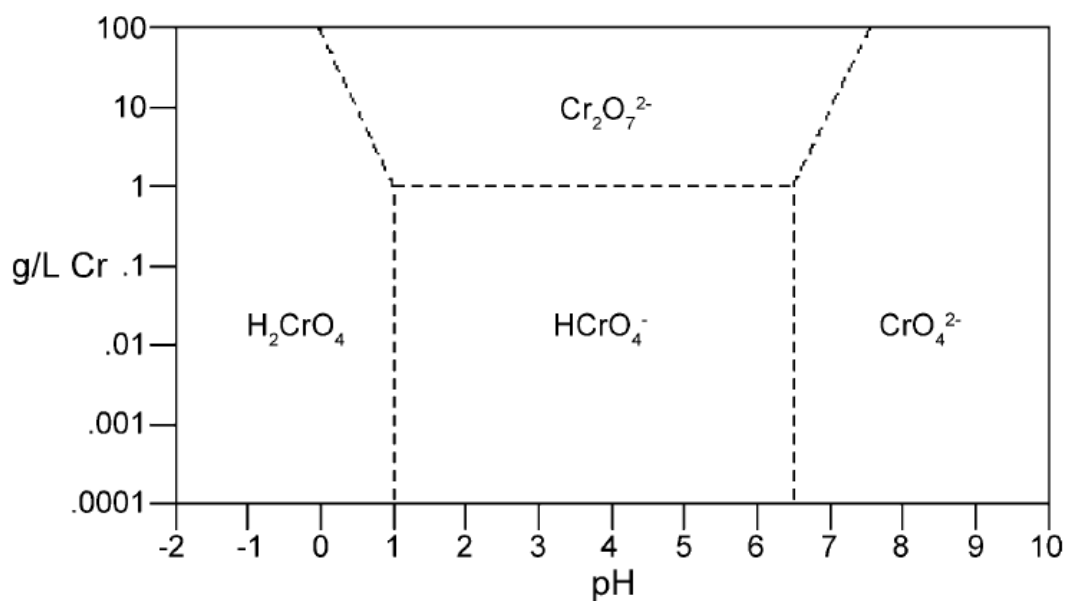


Figura 1: Especificação do cromo VI.

3.1.2 Toxicidade do Cromo

A toxicidade do cromo depende da espécie química e seus efeitos estão associados à forma química e exposição. Todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações, sendo a hexavalente mais tóxica do que a trivalente e a tetravalente devido a grande capacidade dele penetrar nas células por ele existir como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, semelhante a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular. Dentro das células o cromo (VI) sofre redução a cromo (III), envolvendo espécies intracelulares na redução (ascorbato, a glutatona ou os aminoácidos), passando pelas formas intermediárias de cromo (V), (IV). Sendo os radicais livres gerados nessa redução os responsáveis pelos efeitos carcinogênicos (OMS, 1998).

Mineração, produção de ligas resistentes à corrosão, cromagem eletrolítica, adição de cromo a tijolos refratários, produção de óleos lubrificantes, curtimento de couro, produção de pigmentos de cromo, são algumas das fontes de exposição (OMS, 1998), de acordo com os limites estabelecidos na legislação brasileira cujo valor máximo permitido de cromo total é de 0,5 mg/L (CONAMA 357/05).

A toxicidade aguda por cromo pode ocorrer com apenas uma única dose, após contato oral, nasal ou dermal. Os principais sintomas causados por envenenamento e que geralmente aparecem nas primeiras 24 horas são, vômito, diarreia, choque cardiovascular e perda de sangue no trato gastrointestinal. A toxicidade crônica ocorre lentamente por exposição contínua a um composto em baixas concentrações. Alguns dos sintomas causados por envenenamento de Cr (VI) são: rinite e sinusite crônica, atrofia da mucosa nasal, alterações na pele. O sistema circulatório, trato gastrointestinal também são gravemente afetados. Esse processo tóxico pode demorar até semanas ou meses após a exposição para aparecer. Praticamente todos os compostos de Cr (VI) apresentam grande poder mutagênico devido seu acesso direto as células e por ser um forte oxidante. Sendo assim, carcinogênicos para os órgãos respiratórios humanos (NBR 10004 de 2004).

Para a vida aquática, a toxicidade do cromo varia com a temperatura, pH, estado de oxidação, concentração de oxigênio. Os compostos de Cr (III) possuem baixa toxicidade, e seus efeitos não são tão severos quanto o hexavalente (CONAMA 357/05).

3.1.3 Danos ao meio ambiente e a Bioacumulação

As consequências ambientais do aumento nas concentrações de cromo incidem principalmente sobre espécies aquáticas, desde algas até organismos superiores por difusão passiva. Normalmente o cromo acumula-se nas guelras,

brônquios, vísceras cerca de 10 a 30 vezes mais, quando comparados ao acúmulo no coração, pele, escamas e músculos. Fatores ecológicos, o estado da espécie e sua atividade, podem determinar a bioacumulação. (OMS, 1998)

A maioria dos microrganismos (protozoários, fungos, algas, bactérias) é capaz de absorver cromo. O cromo está presente em todas as plantas, mas não há evidências científicas de que seja essencial às mesmas. Plantas em crescimento em solos contendo altas concentrações de cromo retêm o cromo em suas raízes e, somente uma pequena parcela é transportada para as partes superiores das plantas, sendo improvável a bioacumulação nestas partes. Nos solos o cromo está presente, geralmente na forma de Cr (III) que tem pouca mobilidade, a não ser que haja Cr (VI) envolvido no processo. O Cr (III) é absorvido em terra argilosa e em partículas de materiais orgânicos (NBR 10004 de 2004).

Os efeitos da bioacumulação em longo prazo nem sempre são previsíveis, principalmente no caso de compostos como o cromo, que não se decompõem ou que apresentam baixa degradabilidade, acumulando-se no meio ambiente e na cadeia alimentar, onde são absorvidos no organismo em concentrações muito maiores do que as de seu lançamento inicial (Jordão et al., 1999).

A presença do cromo nos corpos hídricos causa impactos, altamente desfavoráveis, afetando a saúde da população humana que consome a água e se alimenta de peixes que se desenvolvem nestes locais. A bioacumulação em humanos pode apresentar efeitos imediatos, efeitos crônicos pela acumulação por longos períodos de tempo e, ainda mais preocupante, consequências genéticas para gerações futuras (OMS, 1998).

3.1.4 Tratamento e/ou Destinação

Para que não haja contaminação da água, do solo ou até mesmo do ar, decorrentes do lançamento de efluentes industriais contendo metais pesados, é necessário que o mesmo receba um tratamento específico antes da sua disposição final. Estes tratamentos têm por objetivo amenizar as ações prejudiciais que os mesmos causam ao meio ambiente e a saúde dos seres vivos. Os processos de

tratamento do metal pesado permitem uma remoção percentual significativa dos metais presentes na água (NBR 10004 de 2004).

Diversos métodos incluindo precipitação química, eletrodeposição, trocas iônicas, separações por membranas e adsorção tem sido usados no tratamento de efluentes. Dentre estes métodos, a precipitação química é a mais econômica, porém, com baixa eficiência para soluções diluídas. As trocas iônicas e a osmose reversa costumam ser efetivas, mas com um alto custo de operação e manutenção e sujeita a incrustação. A adsorção é um dos poucos métodos promissores alternativos para o

propósito de remover íons metálicos, especialmente utilizando materiais de baixo custo totais como adsorventes naturais, rejeitos agrícolas, materiais argilosos e biomassa (Juang et al., 2002).

3.2 Adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) a uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende das condições termodinâmicas, da superfície do adsorvente e das interações entre adsorvente e adsorbato (Myers, 2004). Isso se dá devido à existência de forças não balanceadas na superfície do sólido que causam a atração das moléculas presentes no fluido em contato com o adsorvente sólido por um tempo determinado (Ruthven, 1984).

Classificam-se os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (Ruthven, 1984; Suzuki, 1990).

Em relação à remoção de íons metálicos, a adsorção aparece como um método alternativo, devido a sua facilidade de operação e eficiência em relação aos métodos convencionais, que são de alto custo ou tecnicamente complicados (Wan

Ngah et al., 2011). Além disso, é um método versátil que possui ampla faixa de aplicação e rentabilidade, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo. Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito a suas condições de equilíbrio, cinética, termodinâmica e mecanismos envolvidos, além da verificação dos fatores que afetam o processo (Crini e Badot, 2008).

Para um melhor dimensionamento e compreensão de um sistema de adsorção, devem ser elaborados estudos com objetivo de elucidar os fatores relevantes no processo, tais como parâmetros de capacidade, velocidade e mecanismos da adsorção (Kavitha e Namasyvaian, 2007). Neste contexto, autores vêm desenvolvendo trabalhos para a adsorção íons metálicos através de planejamentos experimentais fatoriais (Aydin e Aksoy, 2009), modelos de isothermas e cinéticos (Futalan et al.,

2010), modelos termodinâmicos (Kannamba et al., 2010) e mecanísticos (Yang e Al-Duri, 2001), buscando explicações mais detalhadas sobre os processos adsorptivos.

3.2.1 Isothermas de adsorção

As isothermas de adsorção são curvas que relacionam a capacidade de adsorção, q , versus a concentração residual do metal em solução no equilíbrio C_{eq} . Esta distribuição de equilíbrio do adsorbato (íon metálico) entre as fases do sólido e do líquido é obtida pela variação dos parâmetros experimentais (concentração inicial do metal, C_0 ; volume de solução, V ; e massa de adsorvente, m). A concentração residual do metal em solução é usada para calcular a capacidade pelo balanço de massa (Guibal, 2004).

Existem vários modelos disponíveis de isothermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, incluindo, Henry, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich. Estas equações de isothermas de equilíbrio são usadas para descrever dados experimentais de adsorção (Crini e Badot, 2008). A seguir são apresentadas as isothermas mais usuais na remoção de íons metálicos por quitosana.

3.2.1.1 Isoterma de Henry

A isoterma de Henry é utilizada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme, e a solução for diluída para que as moléculas encontrem-se quase sem efeito de interação com as moléculas vizinhas. A relação entre a quantidade de adsorbato na fase fluida e a quantidade de adsorbato na fase sólida é linear, com uma constante de proporcionalidade chamada de constante de equilíbrio de Henry (K_H) e pode ser representada pela Equação 1 (Piccin et al., 2012):

$$q_e = K_H C_e \quad (1)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), e C_e a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg/L).

3.2.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto em 1918 para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o

recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 2 (Zhang et al., 2010):

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

sendo q_m a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg/g), k_L a constante de Langmuir (L/mg), e q_e e C_e a capacidade de adsorção (mg/g) e a concentração de equilíbrio (mg/L), respectivamente.

Outra característica essencial do modelo de isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) de acordo com Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indicam que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (Anadurai et al., 2008).

3.2.1.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 4) (Zhang et al., 2010):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

sendo k_F a constante de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n}) e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

3.2.1.4 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo Redlich-Peterson (Equação 5) incorpora três parâmetros em uma isoterma empírica. Este modelo combina elementos do modelo de Langmuir e de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue a adsorção de monocamada ideal (Cheung et al., 2009):

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (5)$$

sendo k_R e a_R as constantes de Redlich-Peterson, (L/mg) e (L/mg)^β, respectivamente), e β o coeficiente de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

3.2.1.5 Isoterma de Sips

Este modelo é uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich e, portanto, não obedece a Lei de Henry. Em altas concentrações de

adsorbato prevê uma adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir (Dotto et al., 2012). A Isoterma de Sips é representada pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{ms} (K_s C_e)^m}{1 + (K_s C_e)^m} \quad (6)$$

sendo q_{ms} (mg/g) a capacidade máxima de adsorção de Sips, K_s (L/mg) a constante do modelo de Sips e “m” o expoente do modelo de Sips.

3.2.2 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS). Estes valores indicam se o processo é espontâneo e, endotérmico ou exotérmico e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (Elwakeel, 2009). De acordo com a termodinâmica, ΔG pode ser calculado através de Equação 7:

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (7)$$

sendo k_D a constante de equilíbrio termodinâmico (L/mg), que pode ser obtida plotando C_e/q_e versus C_e e extrapolando C_e para zero.

De acordo com a termodinâmica, a Energia Livre de Gibbs corresponde a diferença entre a entalpia de adsorção (ΔH) e a entropia de adsorção (ΔS), a uma

temperatura constante. Desta maneira, aplicando este conceito à Equação 7, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 8 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (Elwakeel, 2009):

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

sendo R a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3}$ kJ/molK) e T a temperatura (K).

3.2.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético é de fundamental importância em um processo de adsorção. A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (Crini e Badot, 2008).

Em relação à adsorção de íons metálicos por quitosana, os modelos cinéticos mais utilizados são os chamados modelos de adsorção-reação. Neste grupo de modelos estão os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich (Qiu et al., 2009).

3.2.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Foi proposto por Lagergren em 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 9 (Qiu et al. 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

sendo q_t e q_e as capacidades de adsorção no instante "t" e no equilíbrio respectivamente (mg/g), e k_1 a constante cinética de pseudo-primeira ordem (1/min).

Resolvendo a Equação 9 por variáveis separáveis, considerando $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t= q_t$ em $t=t$, e rearranjando, a cinética de pseudo-primeira ordem pode ser representada pela Equação 10 (Skodras et al., 2008):

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (10)$$

sendo q_1 o valor da capacidade de adsorção (mg/g) obtido através do modelo de pseudo-primeira ordem.

3.2.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem acopla na mesma equação os efeitos interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimissorção (Skodras et al., 2008). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 11 (Qiu et al. 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

sendo k_2 a constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg min).

Resolvendo Equação 11 por variáveis separáveis, considerando $q_t=0$ em $t=0$ e $q_t= q_t$ em $t=t$, e rearranjando, a cinética de pseudo-segunda ordem pode ser representada pela Equação 12 (Skodras et al., 2008):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (12)$$

sendo q_2 o valor da capacidade de adsorção (mg/g) obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem.

3.2.3.3 Modelo de Elovich

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 13 (Wu et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (13)$$

sendo 'a' a velocidade inicial devido $(dq/dt) = a$, quando $q_t=0$ (mg/g min), e b a constante de dessorção do modelo de Elovich (g/mg) que indica a extensão da cobertura da superfície (Wu et al., 2009).

3.2.3.4 Modelo de Avrami

A equação de Avrami descreve como sólidos se transferem de uma fase para a outra, a uma temperatura constante. Ela pode ser usada principalmente em processos de cristalização, mas pode ser utilizada em outros processos de transferência de material entre fases distintas. É representada pela equação (14) (Lopes et al.,2003).

$$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV}t)^n) \quad (14)$$

sendo q_{AV} a capacidade de adsorção do modelo de Avrami (mg/g) K_{AV} a constante de Avrami (1/min) e “n” o expoente fracionário.

3.2.4 Mecanismos de adsorção

A elucidação dos mecanismos que ocorrem no fenômeno de adsorção é de fundamental relevância, para verificar de que maneira ocorrem as interações entre o adsorvente e o adsorbato (Crini e Badot, 2008). De uma maneira geral os mecanismos envolvidos na adsorção de um determinado adsorbato por um adsorvente são: transferência de massa externa, difusão intrapartícula e reação química (Ruthven, 1984). A Figura 2 mostra a representação esquemática de uma partícula adsorvente com os principais mecanismos de transferência de massa envolvidos em um processo de adsorção.

Na transferência de massa externa ocorre a migração das moléculas de adsorbato do seio da solução até a superfície externa do adsorvente (McKay, 1986). Neste caso a resistência a transferência de massa está na fase líquida, e é mensurada através do coeficiente de transferência de massa externo (Suzuki, 1990). Na difusão intrapartícula as moléculas de adsorbato difundem-se a partir da superfície da partícula, migrando pela estrutura interna de poros do material (Ruthven,1984). Nesta região a resistência a transferência de massa está na fase sólida, sendo determinada pela difusividade intrapartícula (Suzuki, 1990).

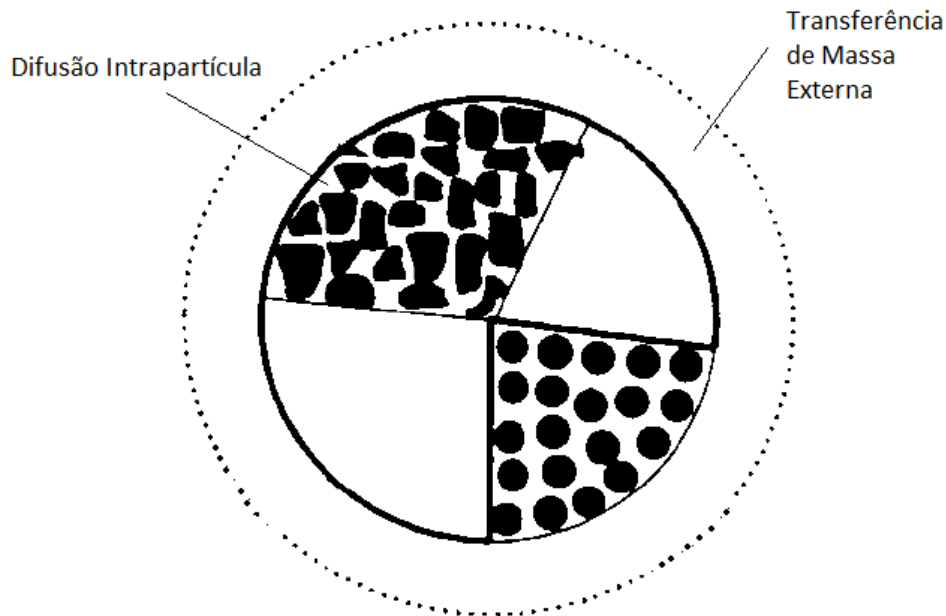


Figura 2: Diagrama esquemático de uma partícula adsorvente e suas principais regiões de transferência de massa (adaptado de Ruthven 1984).

Para identificar estes mecanismos de transferência de massa, geralmente é utilizada a teoria de Weber e Morris, (1963). Segundo estes autores, construindo um gráfico da capacidade de adsorção em função da raiz quadrada do tempo é possível a identificação de diferentes porções lineares, sendo que cada uma delas representa um mecanismo distinto de transferência de massa (Weber e Morris, 1963).

Quando a resistência a transferência de massa está na fase líquida, a resistência a difusividade no interior da partícula pode ser negligenciada. De acordo com Qiu, et al. (2009) nessa situação o processo de adsorção pode ser representado pela Equação 15:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f \frac{A_s}{V_p} (C_0 - C_e) \quad (15)$$

sendo k_f (m/s) coeficiente externo de transferência de massa, A_s (m²/g) a área superficial da partícula e V_p (m³) o volume da partícula.

No caso da adsorção de íons metálicos por quitosana podemos utilizar a definição de Ruthven, (1984) para processo a volume finito. Desta forma, a solução da Equação 15 fornece a Equação 16 (Suzuki, 1990):

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{C_0}{C_0 - C_e} [1 - \exp(-3(1 + \alpha)\tau_f)] \quad (16)$$

Sendo α e τ_f definidos nas Equações 17 e 18:

$$\alpha = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (17)$$

$$\tau_f = \frac{k_f C_e t}{R_p \rho_p q_e} \quad (18)$$

Quando a resistência a transferência de massa é interna, a difusão intrapartícula controla o processo. Neste caso considerando a difusividade intrapartícula constante, uma partícula amorfa, esférica e homogênea, para um processo unidirecional e isotérmico, sendo desprezível a resistência externa, o fenômeno pode ser representado pelo modelo de difusão em um sólido homogêneo (modelo HSDM) de acordo com a Equação 19 (Ruthven, 1984; Qiu, 2009):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (19)$$

sendo as condições inicial e de contorno mostradas nas Equações 20, 21 e 22 respectivamente.

$$q(r,0) = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (21)$$

$$q(R_p, t) = q_e \quad (22)$$

Aplicando as condições iniciais e de contorno na Equação 21 e, considerando uma isoterma linear entre as concentrações inicial e final na fase líquida, para um processo a volume finito, Crank, (1975) desenvolveu uma solução que pode ser aproximada para o primeiro termo da série quando o número de Fourier for maior que 0,2, mostrada na equação 23:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \left[\frac{6\alpha(\alpha + 1) \exp(-q_n^2 D_p t / R_p^2)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \right] \quad (23)$$

sendo D_p é a difusividade intrapartícula (m^2/min), α o coeficiente de partição sólido/líquido, e q_n as raízes diferentes de zero da Equação 24:

$$Bi_s = \frac{k_f d C_0}{2 \rho_a D_s q_o} \quad (24)$$

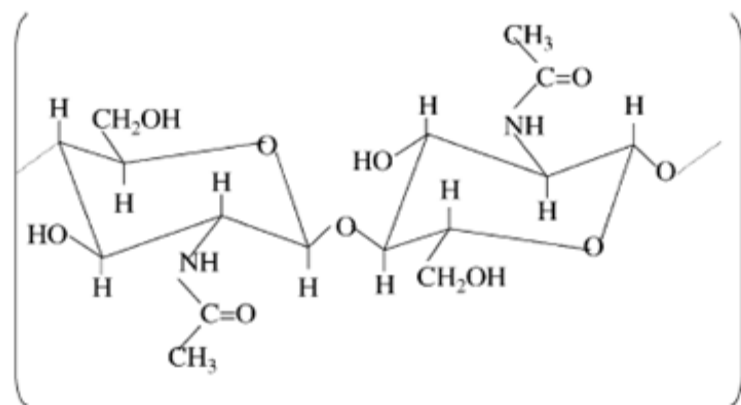
De acordo com Ruthven (1984) valores de Biot menores que 0,5 mostram um domínio completo da resistência externa, enquanto que, para valores maiores que 30 o domínio é da difusão intrapartícula.

3.3 Quitosana

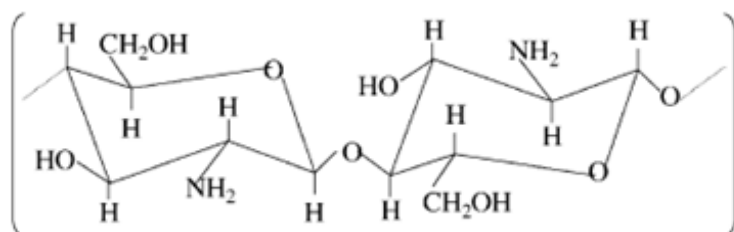
3.3.1 Aspectos químicos

A quitosana, (β -(1-4)-D-glicosamina) é um polímero formado a partir da desacetilação parcial da quitina, β -(1-4)-N-acetil-D-glicosamina (Weska *et al.*, 2007) que é o segundo biopolímero mais abundante no planeta, perdendo apenas para a celulose. Ela possui alta massa molar e é uma poliamina na qual os grupos amino estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) também podem ser utilizados na preparação de derivados. A única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 (Rinaudo *et al.*, 2006). A Figura 2 (a) e (b) apresenta as estruturas da quitina e da quitosana.

Uma das principais características da quitosana é o seu grau, de desacetilação. Na quitina esse valor está abaixo de 50% (dependendo da origem do polímero), enquanto a quitosana possui valores que podem ir de no mínimo 70% e podendo chegar a 95%. A quitosana é solúvel em meio aquoso ácido devido à protonação do $-NH_2$ funcional no C-2 das repetidas unidades de D-glucosamina. Ela é o único biopolímero pseudonatural catiônico e por isso possui diversas aplicações devido a este caráter. Sendo solúvel em soluções aquosas, é largamente usado em diferentes formas tais como géis, filmes, fibras entre outros (Rinaudo, 2006; Pillal *et al.*, 2009).



(a)



(b)

Figura 3: Estruturas (a) da quitina e (b) da quitosana (Guibal 2004).

Do ponto de vista reacional, a quitosana torna-se mais atrativa em relação à quitina devido a existência dos grupamentos amina livres, que propiciam modificação química na estrutura polimérica original. Além disso, pode-se afirmar que este grupamento é o responsável pela maioria das propriedades e aplicações da quitosana (Rinaudo, 2006).

3.3.2 Fontes de obtenção

A quitosana disponível para o processo industrial é geralmente obtida a partir da desacetilação da quitina (Jayakumar et al., 2010). Atualmente, os crustáceos são os maiores produtores de quitina. A síntese anual deste polissacarídeo, em água doce e ecossistemas marinhos é estimada em aproximadamente 0,6 a 1600 bilhões de toneladas, respectivamente. As melhores fontes de quitina são oriundas do camarão, caranguejo, lagosta, krill (29,9 milhões de toneladas/ano), ostras (1,4 milhões toneladas/ano) e lula (0,7 milhões toneladas/ano). Entretanto, cálculos recentemente publicados dos recursos de quitina são baseados em aproximações e dados não completos que necessitam de futuras verificações (Pillai et al., 2009).

O conteúdo de quitina em crustáceos varia normalmente de 2% a 12% (base úmida) da massa de corpo inteiro. Os conteúdos de quitina, proteína, minerais e carotenóides variam amplamente dependendo das condições de descasque durante o processamento, como também da espécie, a parte do organismo, estado de nutrição e fase do ciclo reprodutivo. Quanto maior a idade, mais calcificado o exoesqueleto se torna, e menor é o conteúdo de quitina. A fração mineral do exoesqueleto é constituída principalmente de fosfato e carbonato de cálcio. O conteúdo de Na, K, Mg e Sr não ultrapassa 1% e Mn, Fe, Cu, Zn e Ba estão presentes em traços (Rinaudo, 2006).

3.3.3 Processo de produção

Normalmente a extração da quitina consiste na desmineralização, desproteínização, e remoção de pigmentos (etapa também de desodorização) (Rinaudo, 2006; Harish Prashanth e Tharanathan, 2007; Weska et al., 2007; Moura et al., 2011), como apresentado na Figura 4.

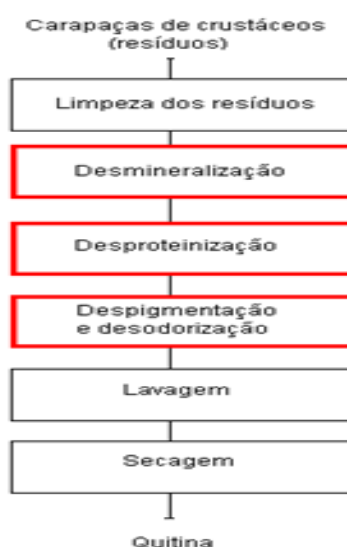


Figura 4: Fluxograma representativo de extração da quitina (Moura, 2008).

A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado (Figura 5). Durante o curso da desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glucosamina que contém um grupo amínico livre, aumentando a solubilidade o polímero em meios aquosos (Harish Prashanth e Tharanathan, 2007).

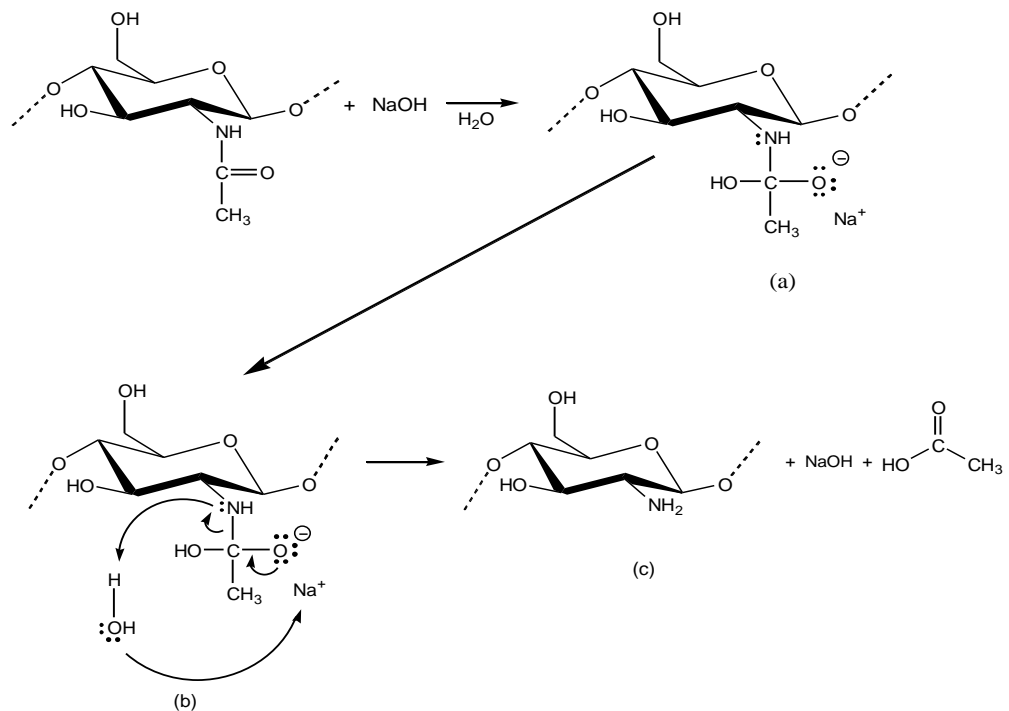


Figura 5: Reação de produção de quitosana a partir da quitina.

Após a desacetilação, o polímero já é considerado quitosana, e geralmente passa por um processo de purificação para diminuir o conteúdo de cinzas e consequentemente concentrar a quitosana (Figura 6) (Weska et al., 2007).

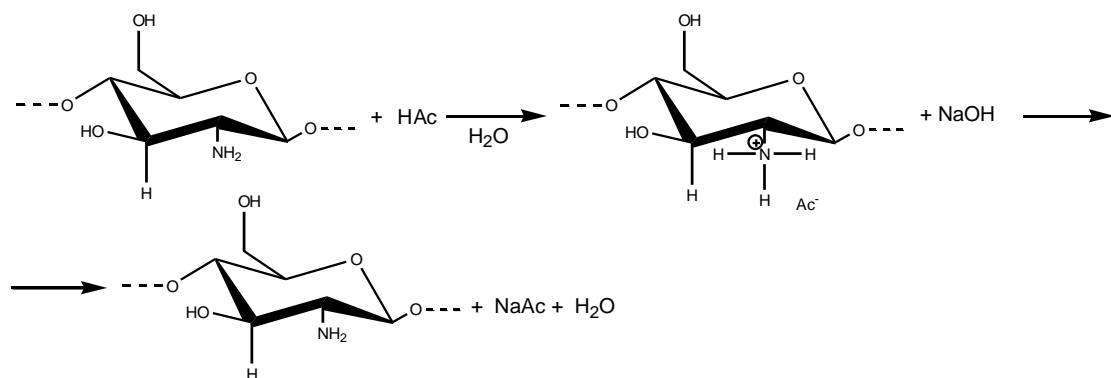


Figura 6: Reação de purificação da quitosana.

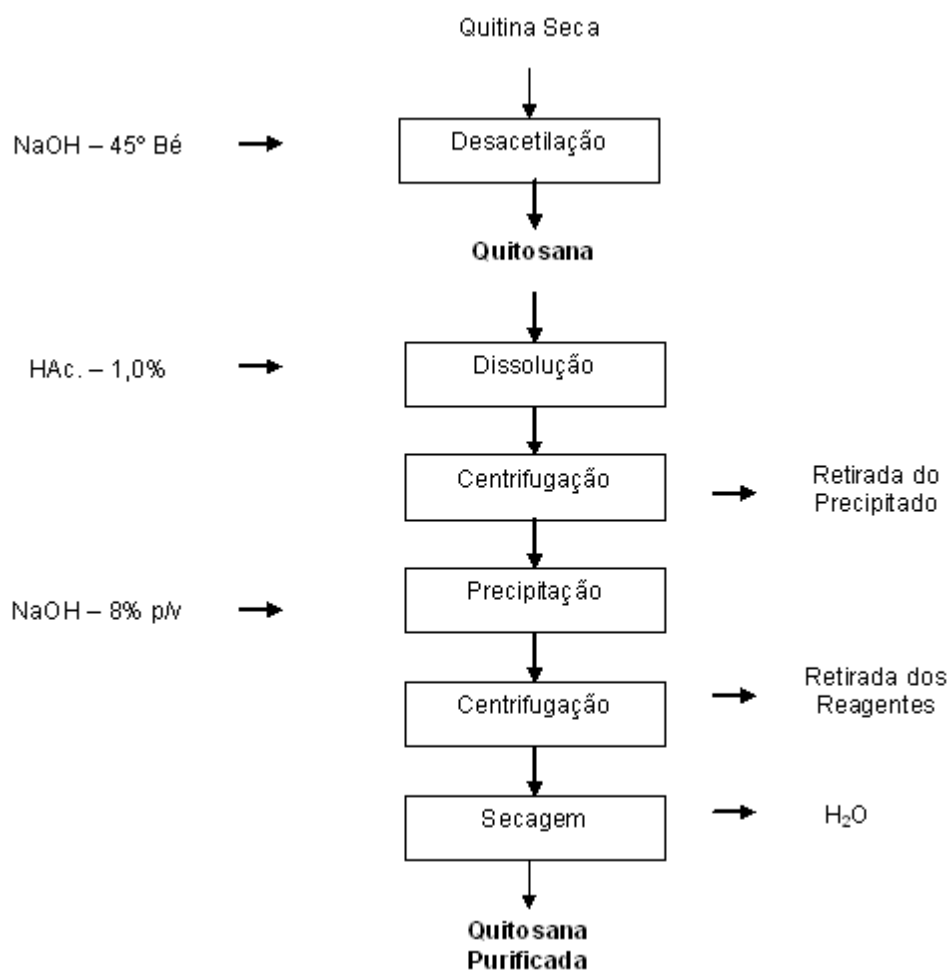


Figura 7: Fluxograma representativo de obtenção da quitosana (Moura, 2008).

A última etapa da obtenção é a secagem. Esta operação é muito importante, pois deve garantir a umidade comercial do produto (até 10% b.u.) sem causar alterações no material (Batista et al., 2007). Atualmente a quitosana é seca em bandeja (Batista et al., 2007) e secadores spray (Srinivasa et al., 2004). Recentemente foi demonstrado que o secador de leite de jorro é uma alternativa para a secagem de quitosana, produzindo um pó fino uniforme e de alta qualidade (Dotto et al., 2011a,b).

3.3.4 Propriedades e aplicações da quitosana

A quitosana e seus derivados possuem ilimitadas áreas de aplicações, como por exemplo, na agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, odontologia, bebidas e alimentos, farmacêuticos entre outros. Suas aplicações estão relacionadas com suas propriedades como, por exemplo, grau de desacetilação, massa molar, viscosidade, biodegradabilidade, bioatividade e outras. (Rinaudo, 2006; Harish Prashanth e Tharanathan, 2007; Pillai et al., 2009). As propriedades da quitosana que fazem desta

um eficiente material adsorvente para íons metálicos são suas propriedades intrínsecas (biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesividade, polifuncionalidade, hidrofiliabilidade) e, principalmente, seu

caráter policatiónico em meio ácido e sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals com as moléculas dos íons (Guibal 2004).

O caráter policatiónico da quitosana em meio ácido é consequência da sua característica de base fraca, desta forma, seus amino grupos são facilmente protonados. Além disso, os grupamentos hidroxila dos carbonos 3 e 6 também podem ser protonados (Crini e Badot, 2008). A protonação destes grupamentos faz com que ocorra sua interação eletrostática com os íons carregados negativamente (ânions) (Guibal et al., 2004). Por outro lado, em meio alcalino, geralmente prevalecem interações intermoleculares de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals devido a redução do número de grupamentos amina protonados (Sakkayawong et al., 2007).

3.3.5 Adsorção de íons metálicos por quitosana

Diversos tipos de metais podem ser adsorvidos por quitosana, tais como metais preciosos (Au, Pt e Ag) e metais pesados (Cu, Ni, Cd). Os metais catiónicos podem ser adsorvidos por quelação, pelos grupamentos amina em soluções neutras. No caso dos ânions, a adsorção ocorre devido a forças eletrostáticas geradas pelos grupamentos amina protonados em solução ácida. Muitos estudos mostram a versatilidade do biopolímero quitosana na adsorção de íons metálicos. Essa versatilidade permite que este polímero seja utilizado de diferentes formas (solúvel em água, forma sólida, forma de gel, fibras, etc.). Estas interações de íons metálicos com quitosana podem ser usadas para a descontaminação de efluentes, na recuperação de metais preciosos, e também no desenvolvimento de novos materiais a serem aplicados na área da medicina, agricultura e eletrônica (Guibal, 2004; Wan Ngah et al., 2011).

Metais tóxicos em baixas concentrações são difíceis de serem removidos de soluções aquosas, o que torna a adsorção uma técnica promissora para este tipo de tratamento. O adsorvente mais utilizado atualmente para este fim é o carvão ativado que possui um alto custo de operação (El-Shafey et al., 2002). Nos últimos anos, têm ocorrido uma busca por novas técnicas para a remoção de íons metálicos de soluções diluídas focadas na pesquisa e desenvolvimento de novos adsorventes de menor

custo e abundantes na natureza (Low et al., 2000). A quitosana possui um grande potencial no processo de adsorção de íons metálicos, tendo em vista que suas moléculas possuem grupamentos amina e grupos hidroxilados que podem servir como agente quelante para íons metálicos (Nghah e Isa, 1998; Guibal et al., 1998; Nghah et al., 2002; Kim and Park, 2000).

Diversos artigos relatam que a quitosana possui a propriedade de formar complexos com metais de transição, mas isso não ocorre com metais alcalinos e alcalinos terrosos. A formação do complexo entre a quitosana e íons metálicos ocorre principalmente nos grupamentos amina que funcionam como ligantes (Krajewska, 2001).

As características que mais afetam as propriedades de adsorção da quitosana são o grau de desacetilação, a cristalinidade, e em menor extensão a massa molar. O grau de desacetilação controla a fração de grupamentos amina que estarão disponíveis para interagir com os íons metálicos. Os grupamentos amino na quitosana são muito mais reativos que os grupamentos acetil na quitina. Os pares de elétrons livres do nitrogênio existente nos grupamentos amina são os responsáveis pela adsorção dos metais catiônicos (Guibal 2004).

A protonação destes grupamentos em solução ácida é responsável pela atração eletrostática de metais aniônicos. Sendo assim o número de grupamentos amina livres é um parâmetro chave na utilização de quitosana para adsorver íons metálicos (Jha et al., 1988).

A remoção de íons metálicos tais como Hg, Cr, Pb, Ni, Cu, Cd e Zn, provenientes de efluentes industriais, água para suprimento e rejeitos de mineração, utilizando quitosana como adsorvente, tem sido muito estudados nos últimos anos (Guibal, 2004, Wan Nghah et al., 2006, 2011).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção da quitosana com diferentes graus de desacetilação

4.1.1 Extração da quitina

Os resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) utilizados para a extração da quitina foram obtidos de uma indústria pesqueira da cidade do Rio Grande/RS, e armazenados em um freezer (-18°C) até seu processamento.

4.1.1.1 Pré-tratamento dos resíduos

Os resíduos passaram por um pré-tratamento feito com lavagem em água corrente tendo como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles material vegetal, porções de tecido e outros materiais que eventualmente possam acompanhar os resíduos (Weska et al., 2007).

4.1.1.2 Desmineralização

Após a lavagem 7 Kg de resíduos foram demineralizados com 14L de ácido clorídrico 2,5% v/v sob agitação em temperatura ambiente, por um período de 2 horas. Em seguida, foram feitas lavagens com água totalizando 8 lavagens, atingindo assim, pH neutro. Esta etapa teve por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima (Weska et al., 2007).

4.1.1.3 Desproteíntização

Esta etapa consistiu em reduzir o teor de proteínas. Ao produto intermediário proveniente da desmineralização foi adicionado 21L de solução de hidróxido de sódio 5%p/v, agitando-se por um período de 2 horas. Em seguida foi realizada a lavagem deste material com água, até pH neutro, o que experimentalmente se consegue com oito lavagens (Weska et al., 2007).

4.1.1.4 Desodorização

A desodorização foi realizada adicionando-se 35L de solução de hipoclorito de sódio/água 0,36%v/v e agitando-se durante 3 horas. Foram realizadas seis lavagens com água até pH neutro (Weska et al., 2007).

4.1.1.5 Secagem de quitina

A quitina foi então desidratada em secador de bandejas a uma temperatura de 80°C por 4 horas (Weska et al., 2007).

4.1.2 Desacetilação da quitina

A quitosana foi obtida em três graus de desacetilação. As três reações de desacetilação da quitina foram realizadas em escala de bancada, utilizando solução alcalina concentrada (42,1%) a $130\pm 2^\circ\text{C}$, mantida sob agitação mecânica constante (50 rpm) em um reator batelada de 3,5 litros projetado no laboratório (Weska et al., 2007).

Com base na cinética da reação de desacetilação apresentada por Moura et al.(2011), conforme mostrado na Figura 8, foram realizadas três bateladas em diferentes tempos, a fim de se obter quitosana com três diferentes graus de desacetilação. O tempo de 40 min de reação foi utilizado para obter quitosana com 75% de desacetilação, tempo de 120 min para quitosana com 85% e tempo de 240 min para uma quitosana com 95% de desacetilação.

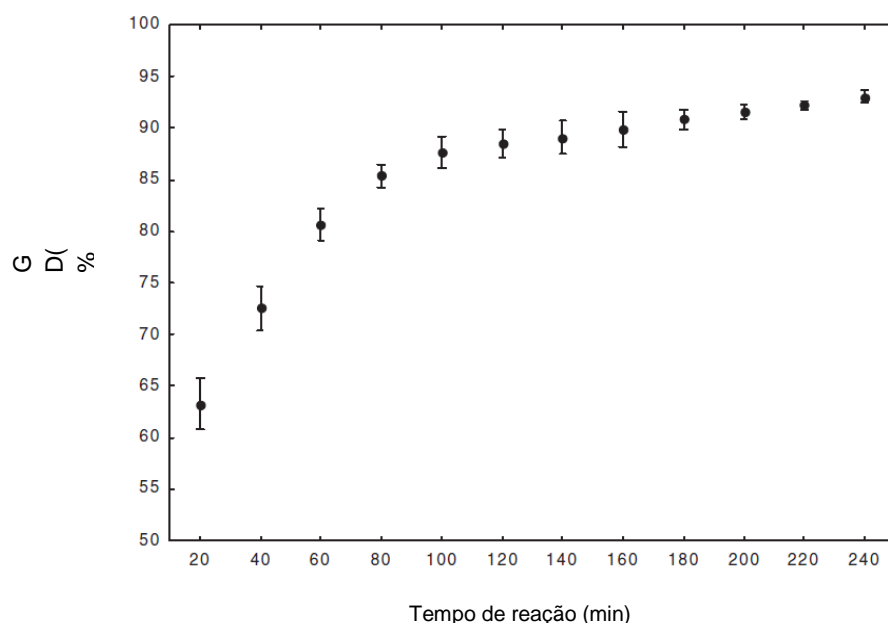


Figura 8: Cinética da reação de desacetilação da quitina de resíduos de camarão para obtenção de quitosana (Moura et al., 2011).

4.1.3 Purificação da quitosana

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra após a dissolução em ácido acético. As soluções foram então centrifugadas (SIGMA 6-15, D-37520, Alemanha) a 6600×g por 30 min para retirada do material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo após neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante (Weska, 2007).

4.1.4 Secagem

A pasta de quitosana purificada foi seca em leito de jorro (Dotto et al., 2011a). Foi utilizado um secador de geometria bidimensional. A coluna retangular de acrílico possuía base triangular com ângulo incluso de 60° e 20 cm de altura, e a coluna com secção transversal retangular (7 cm x 30 cm) e altura de 50 cm. O diâmetro do orifício de entrada do ar possuía 7,5 cm.

As condições de operação utilizadas foram temperatura de entrada do ar de secagem de 90°C, a concentração de pasta de 4% e a taxa de alimentação de 0,18 kg_{pasta}/kg_{inerte} h (Dotto et al., 2011a).

4.2 Caracterização da quitosana

4.2.1 Composição elementar

A composição elementar da quitosana com diferentes graus de desacetilação foi determinada a partir da análise de energia dispersiva de raios X (EDX). O equipamento foi constituído de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um microanalisador (JEOL, JSM-5800, Japão) (Moghaddam et al., 2010).

4.2.2 Massa molar

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico (viscosímetro capilar CANNON-FENSKE, GMBH - D65719, SCHOTT GERÄTE, Alemanha). Primeiramente foi determinada a viscosidade reduzida utilizando a

Equação de Huggins, após esta foi convertida em massa molar por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 25) (Zhang e Neau, 2001):

$$[\eta] = K \cdot (MM)^\alpha \quad (25)$$

sendo η a viscosidade intrínseca (mL/g), MM a massa molar (Da), $K=1,81 \times 10^{-3}$ mL/g e $\alpha = 0,93$ (Zhang e Neau, 2001) .

4.2.3 Diâmetro de partícula

A distribuição granulométrica e o diâmetro médio do pó de quitosana foram obtidos a partir de 400 imagens de MEV (JEOL, JSM-6060, Japão). As identificações, contagens e medidas das micropartículas foram realizadas com auxílio do software Image J (NIH Image, USA) (Dotto et al., 2012 b).

4.2.4 Grau de desacetilação

A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi realizada pelo método de titulação potenciométrica linear, utilizando-se uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ como titulante. Primeiramente, dissolveu-se 0,25 g de quitosana em 20 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, e avolumando-se até 100 mL com água destilada. O pH das soluções foi ajustado (MARTE MB-10 – Brasil) em aproximadamente 2,0 com solução inicial de titulação. Em seguida, procedeu-se a titulação até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente 6,0. Um valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado pela Equação 26:

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (26)$$

sendo V_0 o volume de solução de quitosana (mL), V o volume de NaOH utilizado na titulação (mL), N_B a concentração molar do NaOH (mol/L), $[H^+]$ a concentração de H^+ (mol/L), e $[OH^-]$ a concentração de OH^- (mol/L).

A curva de titulação linear foi obtida graficando-se $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de NaOH ao fim da titulação, V_e , foi calculado

extrapolando a curva de titulação linear em função do volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra de quitosana foi então calculado pela Equação 27:

$$GD(\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (27)$$

e

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000 \quad (28)$$

sendo N_A a concentração de HCl (mol/L), V_A o volume de HCl (mL), N_B a concentração de NaOH (mol/L), V_e o volume de NaOH ao fim da titulação (mL), W a massa de quitosana (g), 161 corresponde a massa molar da unidade de quitosana em

mg/mol e 204 corresponde a massa molar da unidade de quitina em mg/mol (Jiang et. al., 2003).

4.2.5 Análise por Infravermelho com Transformada de Fourier

Para avaliar as alterações nos grupamentos funcionais da quitosana com diferentes graus de desacetilação foram feitas análises de infravermelho (FTIR PRESTIGE 21 A 210045 – Japão), e a técnica utilizada foi de refletância difusa utilizando pastilhas de KBr (Silverstein, 2007). As amostras dos biopolímeros, com e sem a presença de cromo, foram utilizadas a fim de determinar as alterações sofridas pelos grupamentos funcionais durante a desacetilação e na presença do íon metálico.

4.2.6 Difração de raios X

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras deste trabalho foram registrados a partir de amostras em pó, com granulometria de 200 mesh, em temperatura ambiente. Foi utilizado um difratômetro de raios-X (Bruker, D2 Phaser, Alemanha). O ângulo de difração variou de 5° a 75° em intervalos de 0,05 nm (Kumirska, et al., 2010).

4.2.7 Microscopia de varredura eletrônica

A morfologia superficial da quitosana em diferentes graus de desacetilação foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV JEOL, JSM-6060, Japão). Foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV, e faixa de magnificação foi de 50 a 10000 vezes (Moghaddam et al., 2010).

4.3 Experimentos de adsorção

4.3.1 Delineamento experimental fatorial da adsorção

De acordo com Crini e Badot, (2008) e Guibal (2004) a capacidade adsorção e o percentual de remoção de íons metálicos por quitosana é dependente de diversos fatores tais como a quantidade de adsorvente e adsorbato, temperatura de adsorção, a rotação de agitação, a granulometria, o pH da solução e o grau de desacetilação da quitosana. Entretanto, destes destacam-se o pH e o grau de desacetilação. Para verificar os efeitos destes fatores de estudo e também otimizar o processo de adsorção, considerando como resposta o percentual de remoção do cromo, foi

utilizado um delineamento experimental fatorial completo 3^2 (Myers e Montgomery, 2002).

A Tabela 1 mostra os fatores de estudo e seus respectivos níveis de variação, os quais foram determinados a partir de testes preliminares e da literatura (Guibal, 2004; Crini e Badot, 2008; Aydin e Aksoy, 2009; Wan Ngah et al., 2011).

Tabela 1: Níveis e fatores utilizados no delineamento experimental fatorial da adsorção de cromo por quitosana.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
pH	3	4	5
Grau de desacetilação (%)	75	85	95

Primeiramente, 100 mL de solução contendo cromo (100 mg/L) (as soluções de cromo foram preparadas a partir de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$)) em diferentes valores de pH (ajustado com tampão fosfato dissódico/ácido cítrico) foram adicionados

em frascos de vidro. Em seguida, 200 mg de quitosana (com diferentes graus de desacetilação conforme o delineamento experimental) foram adicionados em cada solução de cromo. Após, as soluções foram agitadas por 4 h a 100 rpm sob temperatura ambiente. A quantidade de cromo remanescente na solução foi determinada por espectrofotometria na região do visível (350 nm) (QUIMIS, Q108 DRM, Brasil). As curvas de calibração foram realizadas para cada valor de pH, apresentando coeficientes de determinação, $R^2 > 0,99$. Todos os experimentos foram realizados em tréplica (n=3). Experimentos de branco foram realizados. O percentual de cromo removido (R) foi determinado através da equação 29:

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100 \quad (29)$$

sendo C_0 e C_f as concentrações inicial e final na fase líquida (mg/L), respectivamente.

4.3.2 Determinação das isotermas de equilíbrio

Na melhor condição de processo de adsorção do cromo, em relação ao pH e ao grau de desacetilação (Determinada pelo delineamento experimental), foram construídas isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328

K), sendo utilizados experimentos em batelada. A quitosana (200 mg) foi colocada em frascos juntamente com 100 mL de soluções com diferentes concentrações de cromo (400, 350, 300, 250, 200, 150, 100 e 50 mg/L). As soluções foram agitadas a 100 rpm usando um agitador termostatizado (FANEM 315 SE, Brasil) por 48 h, quando a saturação foi observada. Finalmente, o líquido foi filtrado (papel filtro Whatmann n° 40), o qual não possui interação com o íon, e a quantidade de cromo adsorvida foi determinada por espectrofotometria na região do visível (QUIMIS Q108 DRM, Brasil). Todos os experimentos foram realizados em tréplica (n=3). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 30:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (30)$$

sendo C_0 e C_e as concentrações inicial e final na fase líquida (mg/L), respectivamente, m a massa de adsorvente (g), e V o volume da solução (L).

4.3.3 Cinética de adsorção

Na condição definida pelo delineamento (item 4.3.1) com temperatura definida no item 4.3.2, foram realizados experimentos cinéticos em diferentes taxas de agitação. Amostras de quitosana (2 g) foram diluídas em 1L de solução tamponada (tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol/L) em pH definido pelo delineamento experimental, com concentração de aproximadamente 100 mg/L de cromo.

Os experimentos foram realizados em um tanque agitado (NOVA ÉTICA, 218 MBD, Brasil). As taxas de agitação utilizadas foram 50, 150, 250 e 350 rpm. Alíquotas foram removidas em intervalos de tempo pré-determinados (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100, 120, 240, 300, 360 e 420 min). A concentração de cromo remanescente na solução foi determinada por espectrofotometria na região do visível (QUIMIS, Q108 DRM, Brasil) 350 nm. A capacidade de adsorção no tempo “ t ” foi determinada pela Equação 31:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (31)$$

sendo V o volume da solução (L), m a massa de quitosana (g), C_0 e C_t as concentrações inicial e no tempo “ t ” na fase líquida (mg/L).

4.4 Tratamento dos dados

4.4.1 Delineamento Experimental da adsorção

O percentual de remoção de cromo por quitosana, $R(\%)$, foi representado como função das variáveis independentes de acordo com a Equação 32:

$$R(\%) = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} x_{ij}^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (32)$$

sendo “a” e “b” os coeficientes, e x representa os fatores de estudo (pH e grau de desacetilação) em suas formas codificadas (Myers e Montgomery, 2002).

O nível de significância utilizado foi 95% ($p < 0,05$), e os fatores não significativos foram excluídos da análise estatística. Os resultados do planejamento experimental foram analisados com auxílio do software Statistic 7.0 (statsoft, EUA).

4.4.2 Análise das isotermas de equilíbrio

Os dados experimentais de equilíbrio foram avaliados através do ajuste com cinco modelos de isotermas conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Modelos de isotermas utilizados na adsorção do cromo com quitosana.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
Henry	$q_e = K_H C_e$	k_H	Piccin et al., 2011
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	k_F, n_F	Zhang et al., 2010
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	k_L	Zhang et al., 2010
Riedlich-Peterson	$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	k_R, a_R, β	Cheung et al., 2009
Sips	$q_e = \frac{q_{ms} (K_s C_e)^{m_s}}{1 + (K_s C_e)^{m_s}}$	K_s, m_s	Tsai et al., 2000

4.4.3 Estimação dos parâmetros termodinâmicos

Os valores da variação da energia livre de Gibbs foram estimados de acordo com a Equação 33:

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (33)$$

onde k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico, a qual foi obtida utilizando-se os parâmetros da isoterma de melhor ajuste (Dotto et al., 2012).

Os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS foram determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 34 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (Elwakeel, 2009):

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (34)$$

4.4.4 Análise cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi analisada com base nos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda, Elovich e Avrami, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Modelos cinéticos utilizados na adsorção do cromo com quitosana.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
pseudo-primeira ordem	$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t))$	k_1, q_1	Skodras et al., 2008
pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}$	k_2, q_2	Skodras et al., 2008
Elovich	$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt)$	a, b	Wu et al., 2009
Avrami	$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV} t)^n)$	k_{AV}, q_{AV}, n	Lopes et al., 2003

4.4.5 Análise de regressão

Os coeficientes dos modelos estatístico, de isotermas e cinéticos foram estimados por regressão não linear com auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, EUA). Foi utilizada a função objetivo Quasi-Newton. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado mediante o coeficiente de correlação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (Equação 35):

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{t,exp} - q_{t,pre}}{q_{t,exp}} \right| \quad (35)$$

sendo $q_{t,exp}$ e $q_{t,pre}$ os valores experimentais e teóricos da capacidade de adsorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da quitosana

5.1.1 Composição elementar, grau de desacetilação e massa molar

A Tabela 4 apresenta a composição elementar, o grau de desacetilação e a massa molar da quitosana obtida nos diferentes tempos de reação (40, 90 e 240 min).

Tabela 4: Composição elementar da quitosana obtida de resíduos de camarão.

Tempo de reação (min)	Grau de desacetilação (%)*	Massa molar (kDa)*	%C*	%N*	%O*
40	75,0±1,3	212±4	60,0±1,0	29,0±1,0	11,0±0,5
90	85,0±1,5	150±3	56,0±0,5	31,5±1,0	12,5±0,5
240	95,0±0,9	120±4	48,0±0,5	38,0±1,0	14,0±1,0

*média ± erro padrão (n=3)

Os valores do grau de desacetilação e da massa molar obtidos neste trabalho (Tabela 4) foram semelhantes os obtidos no estudo cinético da reação de desacetilação realizado por Moura et al., (2011). Além disso, pode-se observar na Tabela 4 que um aumento no grau de desacetilação causou um aumento no percentual total de nitrogênio. Isso ocorreu devido a que a reação de desacetilação aumenta a proporção de grupamentos amina livre na estrutura do polímero.

5.1.2 Análise de infravermelho

Foram analisados espectros de infravermelho da quitosana em diferentes graus de desacetilação, GD, (Figura 9) a fim de identificar alterações nos grupamentos funcionais durante a reação de desacetilação.

Os espectros mostram os grupamentos característicos da molécula de quitosana, onde entre 3350 e 3150 cm^{-1} estão às bandas relativas aos estiramentos das ligações N-H e O-H (Figura 9). Em 1450 cm^{-1} foi observado a deformação angular das ligações C-O-H juntamente com a H-C-H. Na região de 1550 cm^{-1} foram identificados os estiramentos C-N relativos as ligações existentes na amida. Já em 1075 cm^{-1} os estiramentos C-N estão relacionados com os grupamentos pertencentes à amina. As alterações mais relevantes foram identificadas na região entre 1600 e 1700 cm^{-1} , onde existe uma sobreposição do estiramento da ligação C=O da amida, e

a deformação angular das ligações N-H. Isso indica que conforme a reação de desacetilação avança, ocorre uma diminuição da intensidade do grupamento C=O, e uma separação das bandas que anteriormente estavam sobrepostos. Outra alteração

identificada foi o aumento da intensidade da banda relativa a deformação angular das ligações N-H (680 cm^{-1}), o que pode ser justificado pelo aumento do número de ligações deste tipo durante a desacetilação. Estas alterações nos espectros confirmam que um aumento no tempo da reação promove um aumento no grau de desacetilação. Moura et al., (2011) demonstraram que o grau de desacetilação é dependente do tempo de reação.

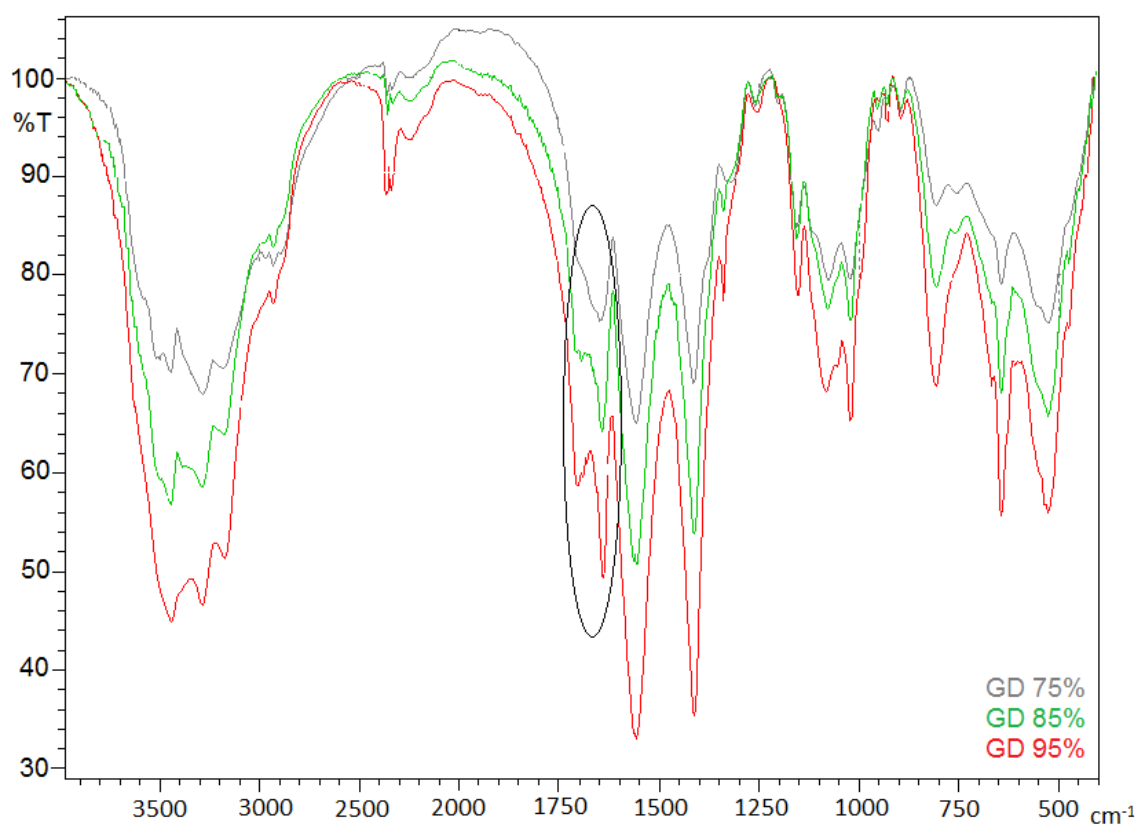


Figura 9: Análise de infravermelho da quitosana com diferentes graus de desacetilação

5.1.3 Difração de Raios X

Com base nos resultados de difração de raios X (Figura 10), foi possível identificar que todos os biopolímeros analisados possuem estrutura predominantemente cristalina, devido ao aparecimento de picos estreitos e intensos.

Entretanto durante a reação de desacetilação, ocorrem alterações dos planos cristalinos, (cristal para cristal) devido a mudanças de orientação nas interações entre as cadeias poliméricas, fato que pode ser identificado pelo surgimento de novos picos, principalmente entre quitina e quitosana GD75%, e entre quitosana GD75% e GD85%.

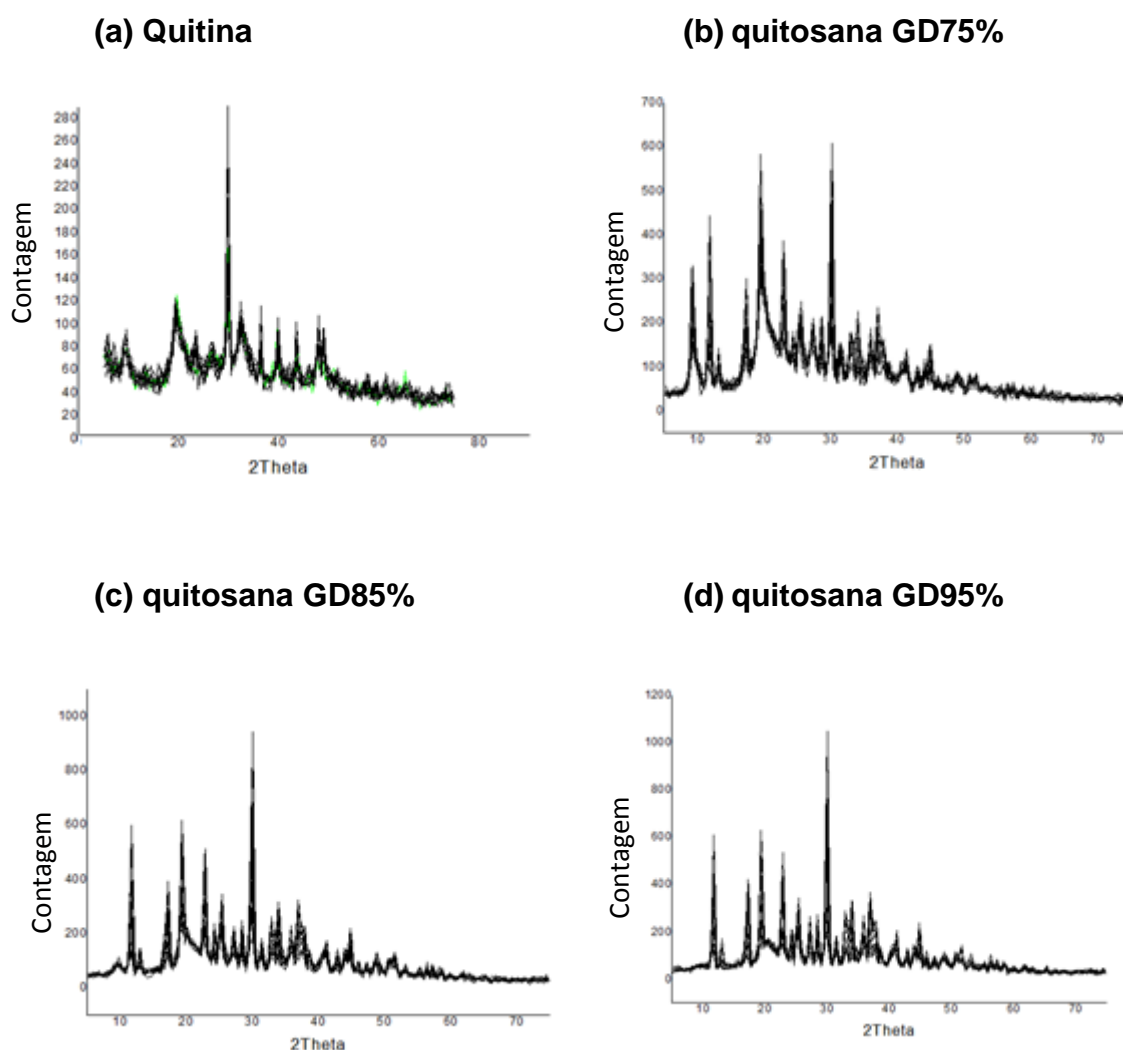


Figura 10: Difração de Raio X: (a) quitina, (b) quitosana GD75% (c) quitosana GD85%, (d) quitosana GD95%.

5.1.4 Imagens de microscopia

Foram feitas microscopias eletrônicas da varredura (MEV) de amostras de quitina e de quitosana em diferentes graus de desacetilação para comparar alterações na superfície dos biopolímeros antes e durante a reação de desacetilação. A Figura 11 mostra (a) partículas de quitina (b) partículas de quitosana com 75% de desacetilação (c) partículas de quitosana com 85% de desacetilação (d) partículas de quitosana com 95% de desacetilação (mais figuras podem ser observadas apêndice 1).

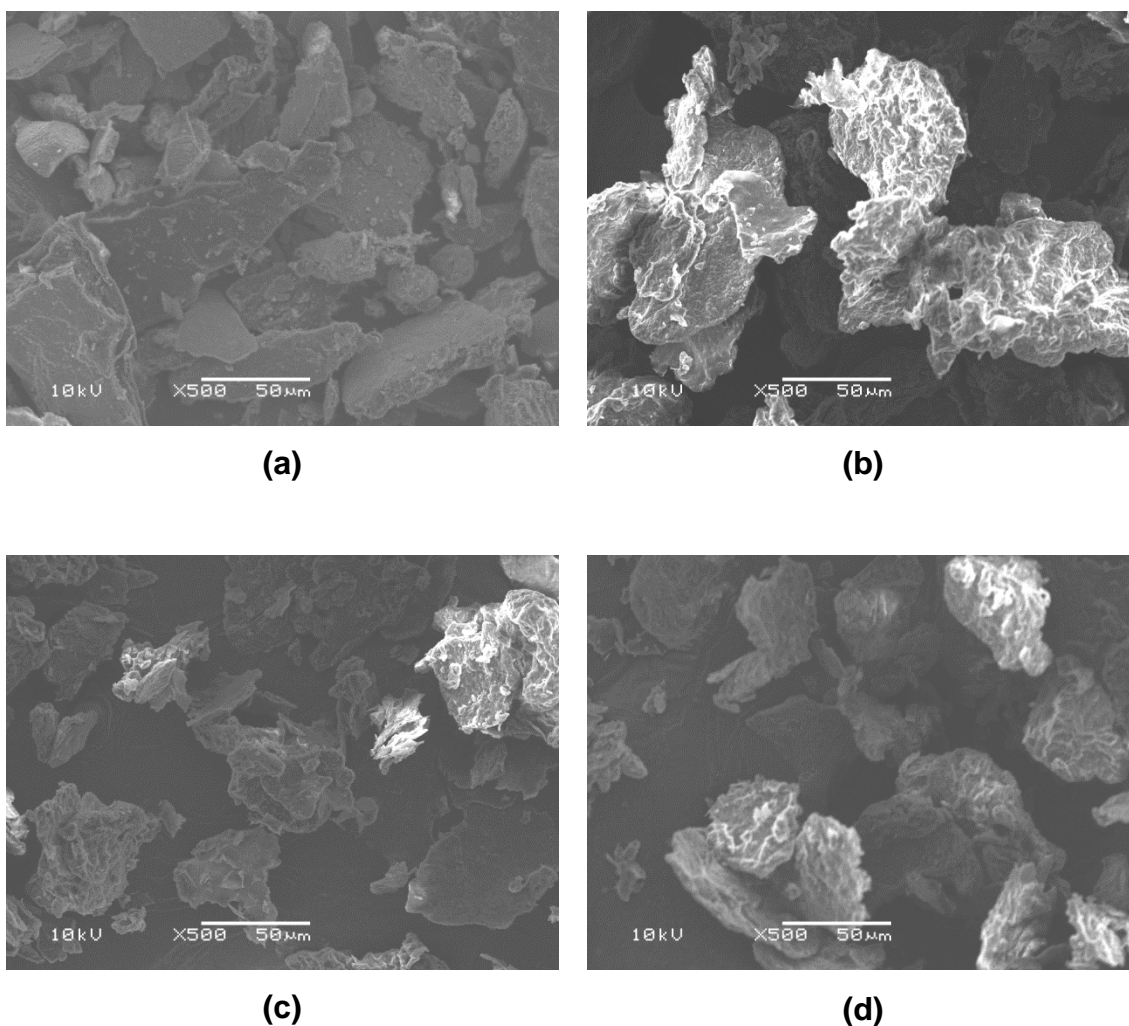


Figura 11: Microscopia eletrônica: (a) quitina, (b) quitosana GD75% (c) quitosana GD85%, (d) quitosana GD95%.

As microscopias eletrônicas de varredura da quitina e da quitosana em diferentes graus de desacetilação (Figura 11) mostram que existe uma alteração da superfície da amostra durante a desacetilação com a formação de rugosidades. A Figura 11 (a) mostra que a quitina apresenta uma estrutura aparentemente lisa e

rígida. Por outro lado, para as amostras de quitosana com diferentes graus de desacetilação, pode-se observar nas Figuras 11 (b, c e d) a presença de uma superfície mais rugosa com a presença de sulcos e protuberâncias. Características

]

morfológicas semelhantes para o pó de quitosana foram observadas por Dotto et al.,(2011a).

5.2 Resultados do delineamento experimental fatorial

Os resultados da matriz do delineamento experimental fatorial utilizada para a resposta percentual de remoção de cromo por quitosana estão apresentados na Tabela 5. A partir dos resultados da Tabela 5, foi realizada uma análise de variância para verificar a significância do pH e do grau de desacetilação e suas interações no percentual de remoção. O gráfico de Pareto para o percentual de remoção do cromo esta apresentado na Figura 12 onde estão demonstradas as interações lineares e quadráticas entre os fatores em estudo. Nesta figura pode-se observar que todos os efeitos principais, tanto lineares quanto quadráticos, foram significativos no percentual de remoção do íon metálico ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

A Equação 36 apresenta o modelo estatístico para o percentual de remoção do cromo em função do pH (x_1) e do grau de desacetilação (x_2). O termo não significativo (Figura 12) foi removido da equação.

$$R(\%) = 12,7 - 8,1x_1 + 7,5x_1^2 + 3,6x_2 - 1,1x_2^2 \quad (36)$$

Tabela 5: Matriz do delineamento experimental fatorial utilizada para a resposta percentual de remoção de cromo por quitosana.

Experimento	pH	Grau de desacetilação (%)	Remoção (%)*
1	3	75	22,9 ± 0,2
2	3	85	27,7 ± 0,5
3	3	95	32,5 ± 0,5
4	4	75	10,5 ± 0,2
5	4	85	11,0 ± 0,1
6	4	95	13,6 ± 0,4
7	5	75	5,5 ± 0,6
8	5	85	13,8 ± 0,1
9	5	95	16,2 ± 0,5

*média ± erro padrão para três repetições.

Para verificar a predição e a significância do modelo estatístico (Equação 36) foram utilizados a análise de variância e o teste F de Fischer. A Tabela 6 apresenta a análise de variância e o teste F de Fischer para o modelo estatístico.

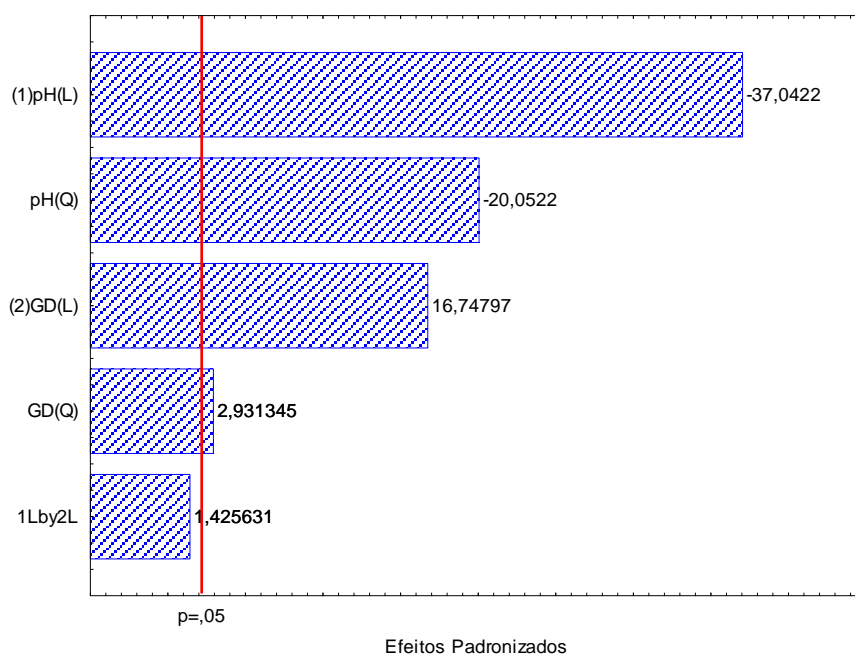


Figura 12: Gráfico de Pareto para o percentual de remoção do cromo por quitosana.

Tabela 6: Análise de variância do modelo polinomial para o percentual de remoção do cromo por quitosana.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F
Regressão	1169,1	4	292,275	93,6
Resíduo	40,6	13	3,123	
Falta de ajuste	35,5	4	8,900	
Erro puro	5,1	9	0,570	
Total	1209,7	17		

$R^2=0,97$; $F_{calc}=93,6$ e $F_{tab}= 3,2$

Na Tabela 6, o alto coeficiente de determinação ($R^2=0,97$) mostra que o modelo (Equação 36) foi significativo, e o valor de F calculado ($F_{calc}=93,6$) cerca de 30 vezes maior que F Tabelado ($F_{tab}= 3,2$) mostra que o modelo é preditivo. Sendo o modelo significativo e preditivo, este foi utilizado para gerar a superfície de resposta para representar o percentual de remoção do cromo em função das variáveis independentes, conforme apresentado na Figura 13.

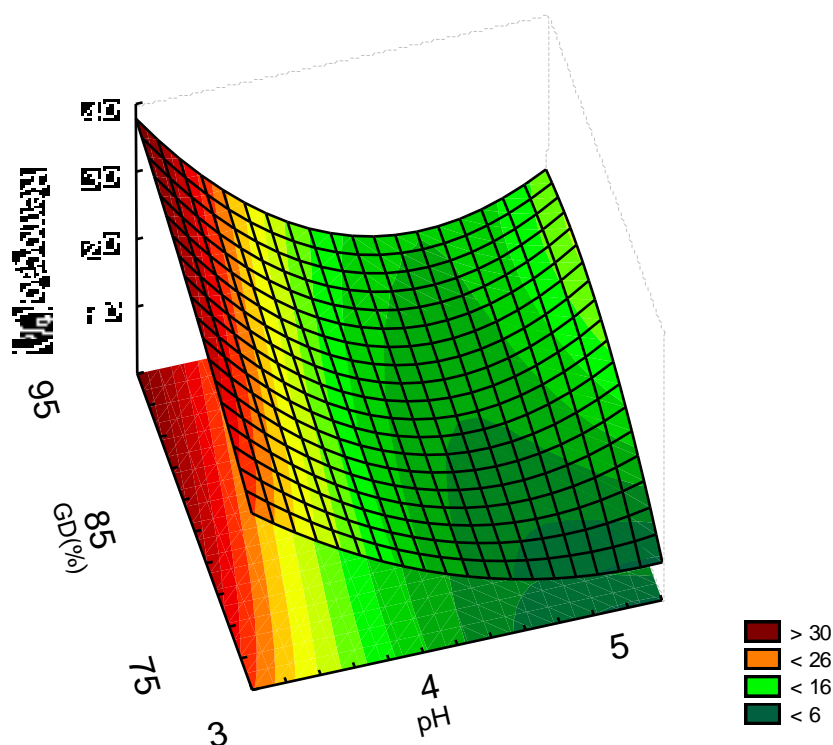


Figura 13: Superfície de resposta para o percentual de remoção do cromo por quitosana.

A Figura 13 mostrou que o percentual de remoção de cromo aumentou fortemente com a diminuição do pH e com o aumento do grau de desacetilação. Este comportamento pode ser explicado devido ao mecanismo de adsorção de cromo por quitosana em condições ácidas (Guibal, 2004). Em meio ácido, os átomos de hidrogênio (H^+) na solução, tendem a protonar os amino grupos ($-NH_2$) da quitosana. Paralelamente quanto maior o grau de desacetilação, maior o número de grupamentos amina disponíveis para protonarem, então o processo de adsorção ocorre mediante interações eletrostáticas entre os ânions e a quitosana. A diminuição do pH e o aumento do grau de desacetilação levaram a protonação de uma maior parcela de amino grupos da quitosana, aumentando os sítios de adsorção, e conseqüentemente o percentual de remoção foi aumentado. Resultados similares foram obtidos por Aydin e Aksoy, (2009) na adsorção de cromo em quitosana. Em seu trabalho, o aumento do pH reduziu a capacidade de adsorção e a remoção do íon. De acordo com Crini e Badot, (2008) a faixa ótima de pH para a adsorção de íons aniônicos por quitosana está em torno de 3 e abaixo disso, o grande excesso de ânions competidores limitam a eficiência do processo.

Na faixa de trabalho considerada, as condições mais adequadas para a adsorção do cromo com relação ao grau de desacetilação da quitosana e ao pH foram obtidas a partir da superfície de resposta (Figura 13), sendo pH 3 e grau de desacetilação de 95%. Nessas condições o percentual de remoção foi de 33,0%.

5.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando quitosana com grau de desacetilação de 95% em pH 3 (condições definidas no planejamento). As isotermas foram estudadas de 298K à 328K, com o intuito de verificar o efeito da temperatura. A Figura 14 apresenta os dados experimentais de equilíbrio em todas as temperaturas para a adsorção de cromo.

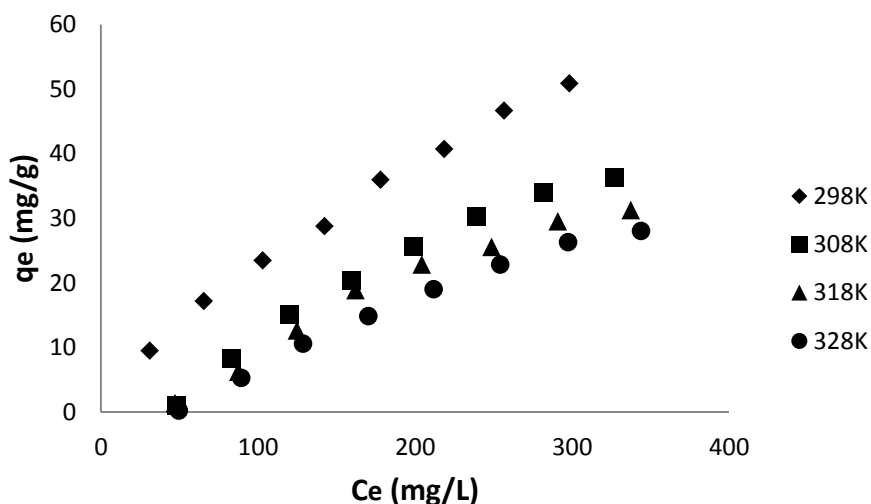


Figura 14: Dados experimentais de equilíbrio para adsorção do cromo por quitosana.

Na Figura 14, pode ser observado que as isotermas foram caracterizadas por um aumento na capacidade de adsorção (indicando a grande afinidade entre a quitosana e o cromo e o grande número de sítios acessíveis), seguida da tendência de um platô, representando a máxima capacidade de saturação. O aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção (Figura 14), pois segundo Aydin e Aksoy (2009) a adsorção do cromo por quitosana em meio ácido é um processo exotérmico.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os cinco modelos apresentados na Tabela 2 (Henry, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips) foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 7 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção de cromo por quitosana em todas as temperaturas estudadas.

Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e do erro médio relativo ($EMR < 2,5\%$) apresentados na Tabela 7 demonstram que o modelo de isoterma de Sips foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio. Deste modo o modelo de isoterma de Sips pode ser utilizado para representar os dados experimentais de equilíbrio da adsorção do cromo por quitosana.

Tabela 7: Parâmetros de isotermas para adsorção do cromo por quitosana.

Isotermas	298 K	308 K	318 K	328 K
<i>Henry</i>				
K_H (L /mg)	0,186	0,119	0,100	0,085
R^2	0,960	0,973	0,967	0,971
EMR (%)	9,32	6,47	9,72	8,59
<i>Langmuir</i>				
q_m (mg/g)	127,96	236,36	142,11	220,83
$k_L \times 10^3$ (L/mg)	2,2	0,5	0,8	0,4
R^2	0,997	0,972	0,959	0,965
EMR (%)	3,86	6,76	11,85	24,43
<i>Freundlich</i>				
$k_F [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]$	0,705	0,117	0,103	0,063
n	1,357	0,995	1,009	0,903
R^2	0,999	0,973	0,967	0,975
EMR (%)	1,33	6,48	9,72	7,78
<i>Redlich-Peterson</i>				
k_R (L/mg)	0,383	0,356	0,106	0,088
a_R (L/mg) ^β	0,045	1,998	3,49E-04	0,033
b	0,58	2,98E-06	0,907	1,00E-05
R^2	0,998	0,972	0,968	0,971
EMR (%)	1,61	6,46	9,81	8,60
<i>Sips</i>				
q_{ms} (mg/g)	97,36	45,08	35,97	35,87
K_S (L/mg)	0,0019	0,0058	0,0061	0,00508
m	0,82	2,18	2,45	2,29
R^2	0,998	0,996	0,997	0,996
EMR (%)	1,41	2,38	2,24	2,11

O parâmetro q_{ms} do modelo de Sips (Tabela 7) aumentou em função da diminuição da temperatura alcançando um valor máximo de 97,36 mg/g à 298 K (25°C). A literatura mostra valores da capacidade máxima de adsorção do cromo utilizando diversos adsorventes na faixa de 2,8 a 110mg/g (Guibal ,2004; Demiral et al.,2007; Aydin e Aksoy, 2009; Sulaymon et al.,2009; Albadarin et al., 2012). Isso mostra que a quitosana utilizada neste trabalho (condições mais adequadas) possui boa capacidade de adsorção.

5.4 Termodinâmica de adsorção

O comportamento termodinâmico da adsorção do cromo por quitosana foi mensurado através das variações da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A Tabela 8 apresenta os valores destes parâmetros para o processo de adsorção.

Tabela 8: Parâmetros termodinâmicos para adsorção do cromo por quitosana.

Temperatura (K)	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S \times 10^3(\text{kJ/mol K})$
298	-4,87±0,01		
308	-4,80±0,01	-6,57 ±0,10	-5,77±0,01
318	-4,75±0,02		
328	-4,68±0,01		

Na Tabela 8 pode-se observar valores negativos de ΔG indicando que a adsorção do íon metálico sobre quitosana foi um processo espontâneo e favorável. Além disso, o aumento de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas. Comportamento semelhante foi obtido por Aydin e Aksoy (2009) na adsorção de cromo por quitosana. Os valores negativos de ΔH (Tabela 8) confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção. Os valores negativos de ΔS (Tabela 8) indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção. A comparação dos valores de ΔH e ΔS sugere que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de ΔG , mostrando que a adsorção de cromo por quitosana foi um processo predominantemente entálpico. Comportamento termodinâmico similar foi

obtido por Dotto et al., (2011b) na adsorção de corantes por quitosana. Eles demonstraram que a adsorção dos corantes por quitosana foi exotérmica, espontânea, favorável, e que a desordem do sistema diminuiu durante o processo de adsorção.

5.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada na melhor condição do planejamento experimental utilizando temperatura de 298 K. Para analisar o efeito da taxa de

agitação na cinética de adsorção, foram graficados os dados de capacidade de adsorção em função do tempo. A Figura 15 mostra a capacidade de adsorção do cromo em função do tempo, em todas as taxas de agitação.

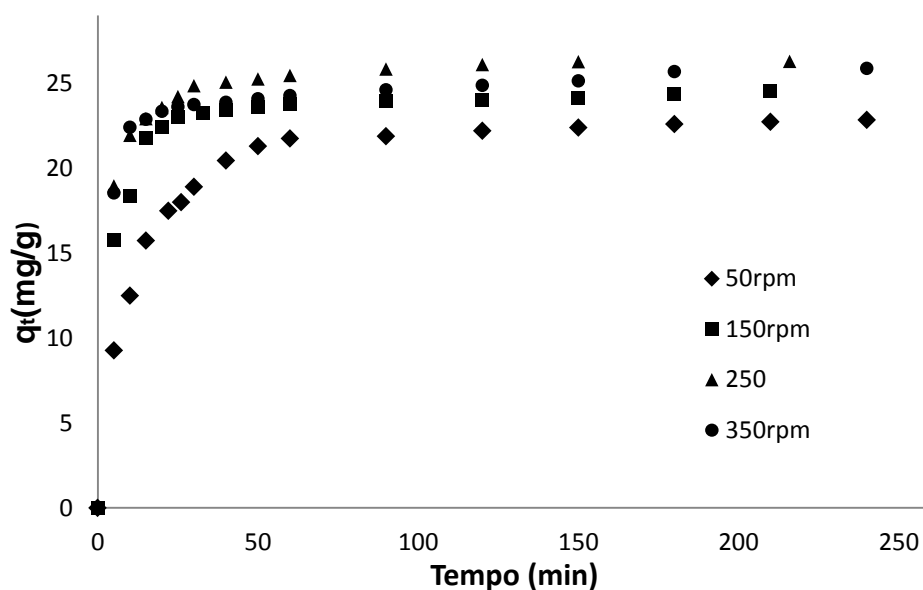


Figura 15: Capacidade de adsorção do cromo por quitosana em diferentes taxas de agitação.

Na Figura 15, as curvas cinéticas em todas as taxas de agitação mostram que a adsorção foi inicialmente rápida, atingindo cerca de 80% da saturação em 50 min. Após, a taxa de adsorção diminuiu drasticamente, sendo que o equilíbrio foi alcançado em 48 h. Aydin e Aksoy, (2009) obtiveram resultados similares. Na Figura 15 pode ser observado que o aumento na taxa de agitação de 50 para 350 rpm causou um aumento na capacidade de adsorção do cromo de 23,1 mg/g para 26,5 mg/g. O uso de 250 ou 350 rpm apresentou pouca influência na capacidade de adsorção.

Os modelos cinéticos apresentados na Tabela 3 (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda, Elovich e Avrami) foram ajustados aos dados experimentais a fim de elucidar a cinética de adsorção. A Tabela 9 apresenta os parâmetros dos modelos, os coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR).

Na Tabela 9 pode ser observado que em todas as taxas de agitação o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados experimentais cinéticos ($R^2 \geq 0,99$ e $EMR \leq 2,00$). O modelo de pseudo-segunda ordem possui na mesma equação os mecanismos interno e externo de transferência de massa (Skodras et al., 2008). Desta forma, o bom ajuste deste modelo aos dados experimentais sugere que a adsorção íon metálico por quitosana ocorreu pelos mecanismos interno e externo de transferência de massa. Os valores k_2 (Tabela 9) aumentaram com o aumento da taxa de agitação, mostrando que a adsorção ocorre mais rapidamente quando a taxa de agitação é aumentada.

Tabela 9: Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para adsorção do cromo por quitosana.

Modelo cinético	Taxa de agitação (rpm)			
	50	150	250	350
<i>Pseudo-primeira ordem</i>				
q_1 (mg/g)	22,26	23,89	25,52	24,8
k_1 (1/min)	0,0767	0,1768	0,2313	0,2539
R^2	0,98	0,98	0,97	0,97
EMR (%)	4,16	2,91	3,77	3,51
<i>Pseudo-segunda ordem</i>				
q_2 (mg/g)	23,80	24,94	26,55	25,69
k_2 (g/mg min)	0,005	0,014	0,017	0,020
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
EMR (%)	1,48	1,41	0,81	1,74
<i>Elovich</i>				
a (g/mg)	0,3432	0,5913	0,6891	0,7447
b (mg/g min)	41,82	22786,80	657661,00	1464300,00
R^2	0,85	0,73	0,84	0,87
EMR (%)	7,36	4,82	7,69	5,02

<i>Avrami</i>				
q_{AV} (mg/g)	22,26	23,89	25,52	24,80
K_{AV} (1/min)	0,0767	0,1768	0,2385	0,2539
n	1,00	1,00	0,96	1,00
R^2	0,98	0,98	0,97	0,97
EMR (%)	4,16	2,90	3,75	3,51

5.6 Mecanismos de adsorção

Para identificar as etapas de transferência de massa nas diferentes taxas de agitação, a capacidade de adsorção foi graficada em função da raiz quadrada do tempo. De acordo com Weber e Morris (1963), o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ apresenta uma multilinearidade, e cada porção linear representa um mecanismo específico de transferência de massa. A primeira porção representa a transferência de massa

externa ou etapa de adsorção instantânea. A segunda porção representa a etapa de adsorção gradual onde a difusão intrapartícula é o mecanismo controlador. A terceira porção é a etapa de equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa perder efeito, devido a concentrações extremamente baixas na solução (Noroozi et al., 2007). A Figura 16 apresenta o gráfico de Weber Morris para a adsorção de cromo por quitosana em todas as taxas de agitação.

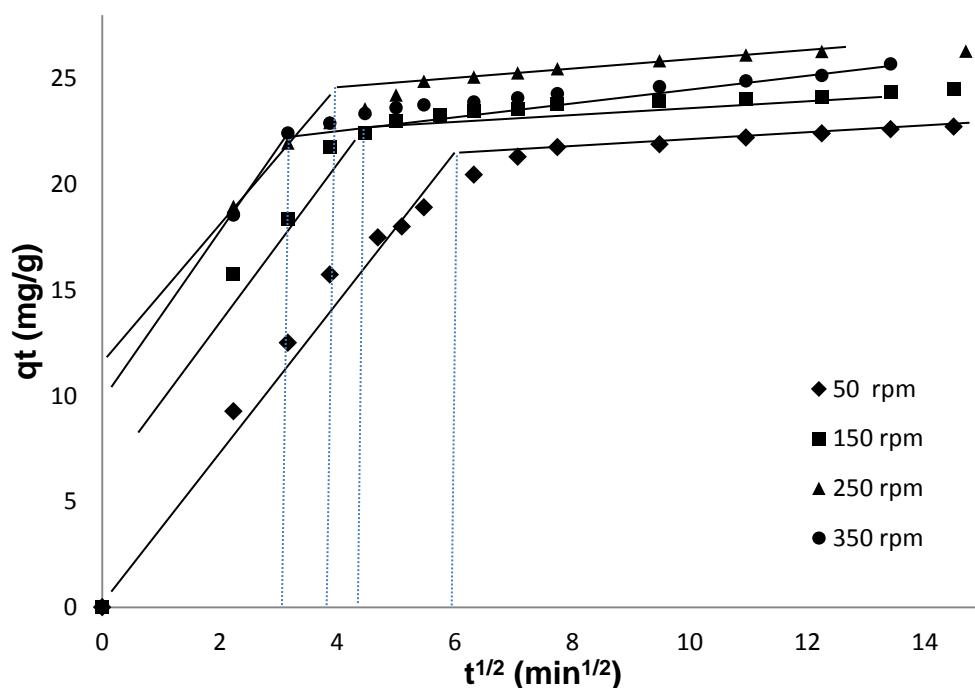


Figura 16: Efeito da taxa de agitação no mecanismo de adsorção do cromo por quitosana

A partir da Figura 16, podemos observar a multilinearidade em duas fases distintas. A porção linear inicial é relativa a transferência do cromo na fase líquida ao redor da partícula de quitosana (transferência de massa externa). A segunda porção mostra o estágio de adsorção gradual onde a difusão intrapartícula controla o processo (difusão intrapartícula). Isso mostra que os mecanismos de difusão no filme e difusão intrapartícula atuaram simultaneamente durante o processo de adsorção. O aumento na taxa de agitação causou uma diminuição no efeito da difusão no filme, e consequentemente aumentou o efeito da difusão intrapartícula (Figura 16). Este comportamento pode ser explicado devido ao aumento da taxa de agitação que causa uma diminuição na espessura do filme estagnado ao redor da partícula adsorvente, e consequentemente diminui a resistência a difusão no filme. Comportamento similar foi observado por Dotto e Pinto, (2011) na adsorção de corantes alimentícios utilizando quitosana. Para estimar os valores do coeficiente externo de transferência de massa e da difusividade intrapartícula, os dados experimentais relativos a primeira porção linear do gráfico de Weber e Morris foram ajustados ao modelo de difusão no filme, e os

dados experimentais relativos a segunda porção foram ajustados com a solução do modelo HSDM. A Tabela 10 apresenta os valores do coeficiente externo de

transferência de massa, da difusividade intrapartícula e do número de Biot, além dos coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR).

Tabela 10: Coeficiente externo de transferência de massa, difusividade intrapartícula e número de Biot para adsorção do cromo por quitosana.

Taxa de agitação (rpm)	Modelo HSDM			Modelo externo			Biot
	$D \times 10^{13}$ (m ² /s)	R^2	EMR (%)	$k_f \times 10^6$ (m/s)	R^2	EMR (%)	
50	2,55	0,95	5,78	2,43	0,91	11,45	0,87
150	2,78	0,99	1,23	5,41	0,92	12,56	1,79
250	2,30	0,98	2,45	7,50	0,92	9,54	2,99
350	2,50	0,97	3,56	9,66	0,95	8,57	3,55

Na Tabela 10 pode ser observado que o modelo externo apresentou um bom ajuste com os dados experimentais da primeira porção linear do gráfico de Weber e Morris, e o modelo HSDM apresentou um bom ajuste com os dados experimentais da segunda porção, fato este que justifica os mecanismos de adsorção. Assim, os valores do coeficiente externo de transferência de massa da difusividade intrapartícula foram estimados. Pode ser notado que o aumento na taxa de agitação causou um aumento do coeficiente externo de transferência de massa. Este aumento facilitou a difusão do íon metálico aumentando a capacidade de adsorção no início do processo. O valor da difusividade intrapartícula apresentou pequenas alterações, confirmando que este parâmetro de transporte não é função da taxa de agitação. O valor da difusividade intrapartícula é largamente dependente das propriedades superficiais do adsorvente e da capacidade de adsorção (Ruthven, 1984), sendo independente de fatores externos como a taxa de agitação.

O estudo dos mecanismos mostrou que a adsorção do cromo por quitosana ocorreu por transferência de massa externa e difusão intrapartícula, e que o aumento na taxa de agitação causou uma diminuição no efeito externo. A partir do número de Biot pode-se afirmar que o processo foi controlado pelos mecanismos externo e interno de transferência de massa. De acordo com Cooney (2003) valores de Biot menores que 0,5 mostram um domínio completo da resistência externa, enquanto que, para valores maiores que 30 o domínio é da difusão intrapartícula.

5.7 Interações Quitosana Cromo

As interações da quitosana com o cromo foram avaliadas através das técnicas de EDX, FT-IR e MEV. A Figura 17 apresenta os espectros de EDX da quitosana (grau de desacetilação 95%) antes e após o processo de adsorção na condição mais adequada.

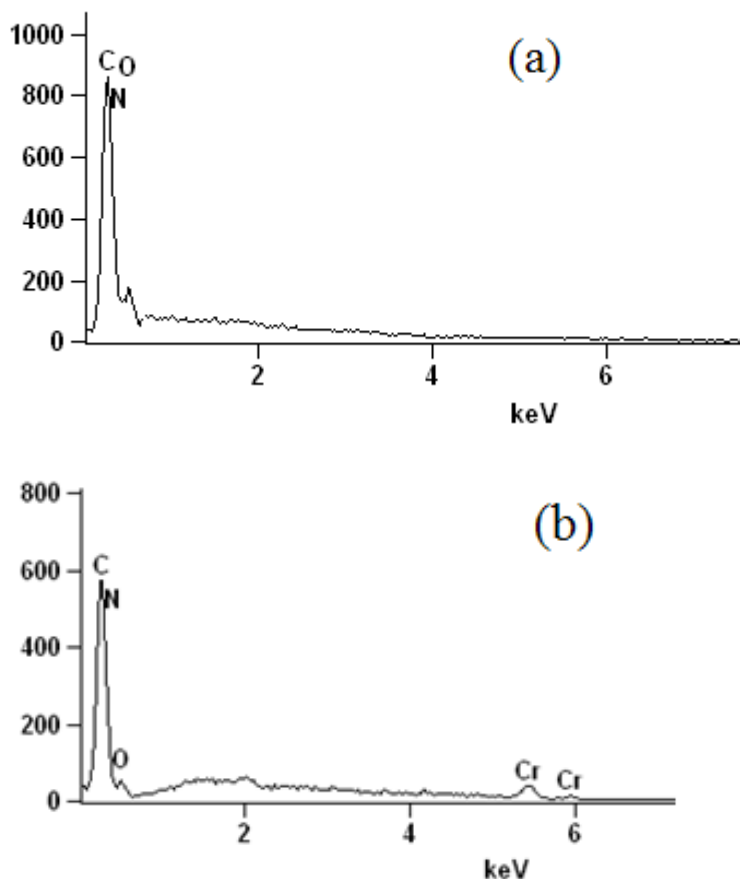


Figura 17: Análise da composição elementar da quitosana com GD 95%: (a) antes e (b) após adsorção do cromo.

Na Figura 17 (a) podemos observar os elementos característicos da quitosana (C, N e O). Na Figura 17 (b) pode ser observado o aparecimento de cromo no espectro, confirmando a interação quitosana-cromo.

O espectro de infravermelho da quitosana 95% (Figura 18) realizado após a adsorção do cromo demonstra alterações (em relação ao espectro da Figura 9 com GD de 95%) dos grupamentos funcionais relativos ao grupamento amina, isso ocorre nas regiões de estiramentos N-H (3350 cm^{-1}), de deformação angular N-H (1617 cm^{-1})

e deformação angular H-N-H (680 cm^{-1}). Isso mostra a preferência do metal pela região da amina protonada em meio ácido.

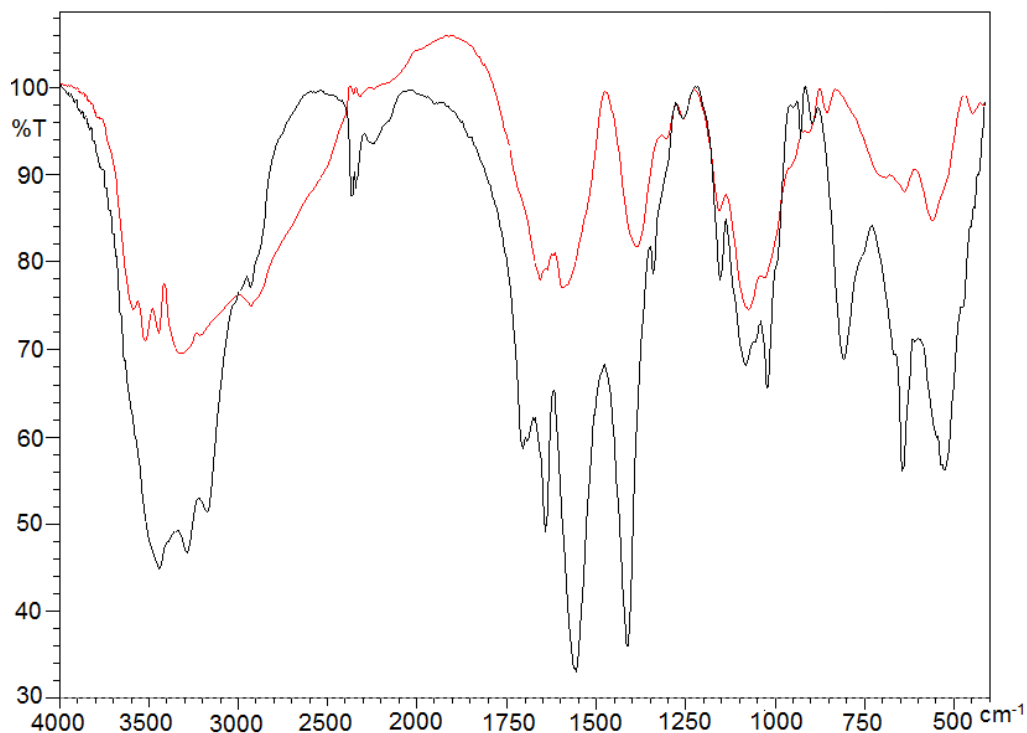


Figura 18: Infravermelho da quitosana GD 95% após o processo de adsorção do cromo.

Foi realizada uma microscopia eletrônica de varredura para analisar a quitosana com 95% de desacetilação após a adsorção do cromo (Figura 19) (mais figuras da quitosana recoberta com o cromo podem ser observadas no apêndice 1).

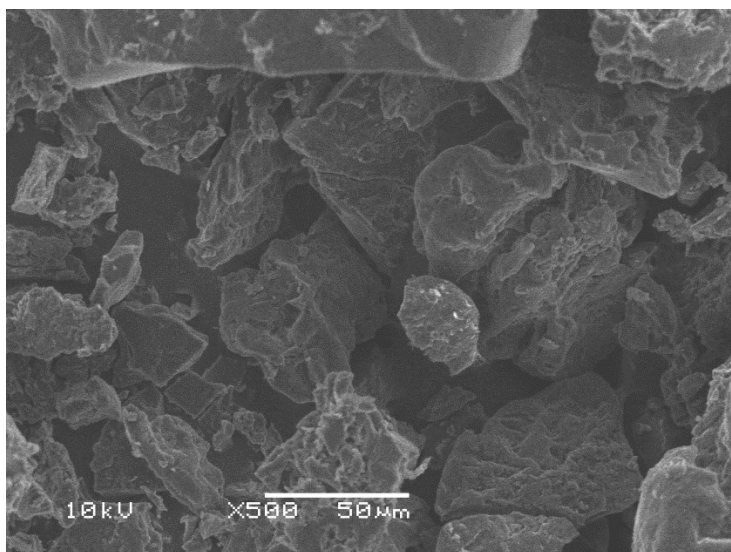


Figura 19: Microscopia eletrônica da quitosana GD95% após o processo de adsorção do cromo.

Observou-se uma alteração na superfície das partículas em relação a quitosana GD95% apresentada na Figura 11(d), com em preenchimento das rugosidades devido à formação de camadas de cromo sobre o pó de quitosana.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho visou a utilização do biopolímero quitosana com diferentes graus de desacetilação para a remoção de cromo de soluções aquosas através da operação de adsorção. O estudo foi realizado mediante planejamento experimental, isotermas de equilíbrio, análise termodinâmica, cinética, mecanismos de transferência e interações.

As amostras de quitosana obtidas de resíduos de camarão apresentaram graus de desacetilação entre 75 e 95% e todas foram de média massa molar (na faixa de 120 a 212 kDa). O aumento no grau de desacetilação acarretou na disposição de mais grupamentos amina livres, causando mudanças na cristalinidade e um aumento da rugosidade na superfície das partículas.

As condições mais adequadas para a adsorção do cromo por quitosana foram com pH 3 e grau de desacetilação de 95%. Nessas condições o percentual de remoção foi de 33,0%. O modelo de Sips foi o mais adequado para representar as isotermas de equilíbrio de adsorção ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 2,5\%$). A capacidade de adsorção foi favorecida pela diminuição da temperatura alcançando um valor máximo de 97,36 mg/g à 298 K. Os valores de ΔG , ΔH e ΔS mostraram que a adsorção de cromo por quitosana foi um processo espontâneo, favorável, exotérmico e que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante da adsorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados experimentais cinéticos da adsorção do cromo por quitosana ($R^2 \geq 0,99$ e $EMR \leq 2,00$), sendo que o processo ocorreu mais rapidamente em função do aumento da taxa de agitação. O estudo dos mecanismos mostrou que a adsorção ocorreu por transferência de massa externa e difusão intrapartícula, e que o aumento na taxa de agitação causou uma diminuição no efeito externo. A análise das interações dos espectros de infravermelho mostrou a presença de cromo na quitosana e sua preferência pela região da amina protonada em meio ácido.

7. REFERÊNCIAS

- ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD M.M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 179 (2012) 193 - 202.
- ANNADURAI G.; LING L. Y.; LEE J.F., Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008) 337–346.
- AYDIN Y.A.; AKSOY N. D., Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151 (2009) 188–194
- BATISTA L. M.; ROSA C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. *Journal of Food Engineering*, 81 (2007) 127-132.
- BENAVENTE, M.; MORENO, L.; MARTINEZ, J., Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 976–988.
- CHEUNG W.H.; SZETO Y.S.; MCKAY G., Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles, *Bioresource Technology*. 100 (2009) 1143–1148.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*, second ed. Clarendon Press. Oxford, 1975.
- CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. *Quitosana: a fibra do futuro*. PADETEC, Fortaleza, Ceará, 1999, 124p.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 33 (2008) 399-447.
- DEMIRAL, H., DEMIRAL, I., TUMSEK, F., KARABACAKOĞLU B., Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 188–196.
- DOTTO G. L.; SOUZA V. C.; PINTO L.A.A., Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality, *LWT*. 44 (2011a) 1786 -1792.
- DOTTO, G. L., VIEIRA M. L. G., GONÇALVES, J. O.; PINTO L. A. A. 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. *Quimica Nova* 34 (2011b) 1193-1199.

- DOTTO G.L.; LIMA E.C.; PINTO L.A.A., Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis, *Bioresource Technology*. 103 (2012a) 123–130.
- DOTTO, G.L.; CADAVAL, T.R.S.; PINTO, L.A.A. Use of *spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dyes from aqueous solutions by biosorption. *Process Biochemistry*, (2012b), Accepted manuscript.
- EI-SHAFFEY E., COX M.; PICHUGIN A.A.; APPLETON Q.; Application of a Carbon Sorbent for the Removal of Cadmium and Other Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, *Journal of Chemical Technology&Biotechnology*. 77 (2002) 429–436.
- ELWAKEEL K.Z., Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins, *Journal of Hazardous Materials*. 167 (2009) 383–392.
- FUTALAN C.M.; KAN C.C.; DALIDA M.L.; HSIEN K.J.; PASCUA C.; WAN M.-W., Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers* 83 (2010) 528–536.
- GARCIA-REYES, R. B; RANGEL-MENDEZ, J. R., Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. *Bioresource Technology* 101 (2010) 8099–8108.
- GUIBAL E.; Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review *Separation and Purification Technology*. 38 (2004) 43–74
- JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S.V.; TAMURA, H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnology Advances*. 28 (2010) 142–150.
- JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W.I. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers*. 54 (2003) 457-463.
- JORDÃO, C.P.; SILVA, A.C.; PEREIRA, J.L.; BRUNE, W., Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*. 22 (1999) 47-52
- JUANG, R.S.; SHAO, H.J., A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal
- KANNAMBA B.; K. REDDY L.; APPA R.B.V., Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan, *Journal of Hazardous Materials*. 175 (2010) 939–948.

- KANAMADI, R.D.; AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V., Biosorption of Heavy Metals by Low cost Adsorbents Technical Report No 112.
- KRAJEWSKA B., Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes, *Reactive & Functional Polymers*. 47 (2001) 37–47.
- KUMIRSKA, J.; CZERWICKA, M.; KACZYŃSKI, Z.; BYCHOWSKA, A.; BRZOZOWSKI, K.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Marine Drugs*. 8 (2010) 1567-1636.
- LOPES E. C.N.; ANJOS F. S.C.; VIEIRA E.F.S.; CESTARI A. R., An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes *Journal of Colloid and Interface Science*. 263 (2003) 542–547.
- LOW, K.S.; LEE C.K.; S.C. Liew; Sorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by Spent Grain, *Process Biochemistry*. 36 (2000) 59–64.
- MCKAY, G.; BLAIR, H.S.; FINDON, A. Adsorption of metal ions by chitosan. In: Eccles H, Hunt S, editors. *Immobilisation of ions by bio-adsorption*. Chichester, UK: Ellis Horwood. 59–69: 1986.
- MOGHADDAMA S. S.; MOGHADDAMA A.M.R.; ARAMIB M., Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology *Journal of Hazardous Materials*. 175 (2010) 651-657.
- MOHANA, M.; PITTMAN, JR. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 762–811.
- MOURA C. M.; MOURA J. M.; SOARES N. M.; PINTO L. A.A., Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm, *Chemical Engineering and Processing*. 50 (2011) 351–355
- MOURA, C. M. Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos. Dissertação de mestrado, PPGECA, Furg, 2008.
- MYER A. L.; *Thermodynamics of Adsorption; Chemical Thermodynamics for Industry* - Ed. T.M. Letcher, 2004.
- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. *Response Surface Methodology: process and Product Optimization Using Designed Experiments*. (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, 2002.
- NBR 10004 de 2004, Classificação Resíduos Sólidos.

- OHLWEILER, O.A., Química Inorgânica. vol. II, Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1973.
- OSIFO, P. O.; WEBSTER, A.; VAN DER MERWE, H.; NEOMAGUS, H.W.J.P., VAN DER GUN, M. A.; GRANT, D. M., The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads *Bioresource Technology* 99 (2008) 7377–7382.
- PICCIN J.S.; GOMES C.S.; FERIS L.A.; GUTTERRES M., Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 30-38.
- PILLAI, C.K.S.; PAUL, W.; SHARMA, C.P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*. 34 (2009) 641–678.
- PRASHANTH K.V.H.; THARANATHAN R.N.; Trends in Food Science & Technology Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potentialdan overview. 18 (2007) 117-131.
- QIU H.; LV L.; PAN†† B.; ZHANG Q.; ZHANG W.; ZHANG Q. Critical review in adsorption kinetic models, *J Zhejiang Univ Sci A*. 10(2009)716-724.
- Resolução (CONAMA 357/05) – Classificação de Corpos de Água e Padrões de Lançamento.
- RICHARD, F.C.; BOURG, A.C.M., Aqueous Geochemistry of Chromium. *Water Research*. 25 (1991) 807-816.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 31 (2006) 603–632.
- RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons. New York, 1984.
- SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 145(2007) 250-255.
- SANTOS, H. H.; DEMARCHI, C. A.; RODRIGUES, C. A.; GRENECHE, Journal M.; NEDELKO, N.; LAWSKA-WANIEWSKA, A. S., Adsorption of As(III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe).*Chemosphere* 82 (2011) 278–283.
- SILVERSTEIN, R.M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

- SKODRAS G., DIAMANTOPOULOU I., PANTOLEONTOS G., SAKELLAROPOULOS G.P., Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor: Review Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 1–13.
- SRINIVASA, P.C.; RAMESH, M.N.; KUMAR, K.R.; THARANATHAN, R.N. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. Journal of Food Engineering. 63 (2004) 79–85.
- SULAYMON, A. H., ABID, B. A., AL-NAJAR, J. A., Removal of lead copper chromium and cobalt ions onto granular activated carbon in batch and fixed-bed adsorbers Chemical Engineering Journal 155 (2009) 647–653.
- SUZUKY, M. Adsorption Engineering, Kodansha, Tokyo, 1990.
- TOLAIMATE, A.; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physic-chemical properties. Polymer. 44 (2003) 7939-7952.
- WAN NGAH W.S.; KAMARI A.; FATINATHAN S., Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads, P. W. Ng (2006)
- WAN NGAH W.S.; TEONG L.C.; HANAFIAH M.A.K.M., Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review Carbohydrate Polymers. 83 (2011) 1446–1456.
- WANG, H.; LI, C.; BAO, C.; LIU, L.; LIU X., Adsorption and Determination of Pd(II) and Pt(IV) onto 30-Nitro-4-amino Azobenzene Modified Chitosan Journal Chem.Eng. Data 56 (2011) 4203–4207.
- WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. Journal of Sanitary Engineering. 89 (1963) 31–63.
- WESKA, R.F.; MOURA, J.M.; BATISTA, L.M.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. Journal of Food Engineering. 80 (2007) 749-753.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), Chromium: Environmental Health Criteria. 1998. Disponível em www.who.int/in.
- WU, F. C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. Chemical Engineering Journal. 150 (2009) 366-373.
- YANG, X.Y.; AL-DURI, B., Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, Chemical Engineering Journal. 83 (2001) 15–23.

ZHANG, Z.; ZHANG Z.; MENENDEZ, Y.J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG L.; GUO S., Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science*. 256 (2010) 2569–2576.

ZHANG, H.; NEAU, S. H., In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*. 22 (2001) 1653–1658.

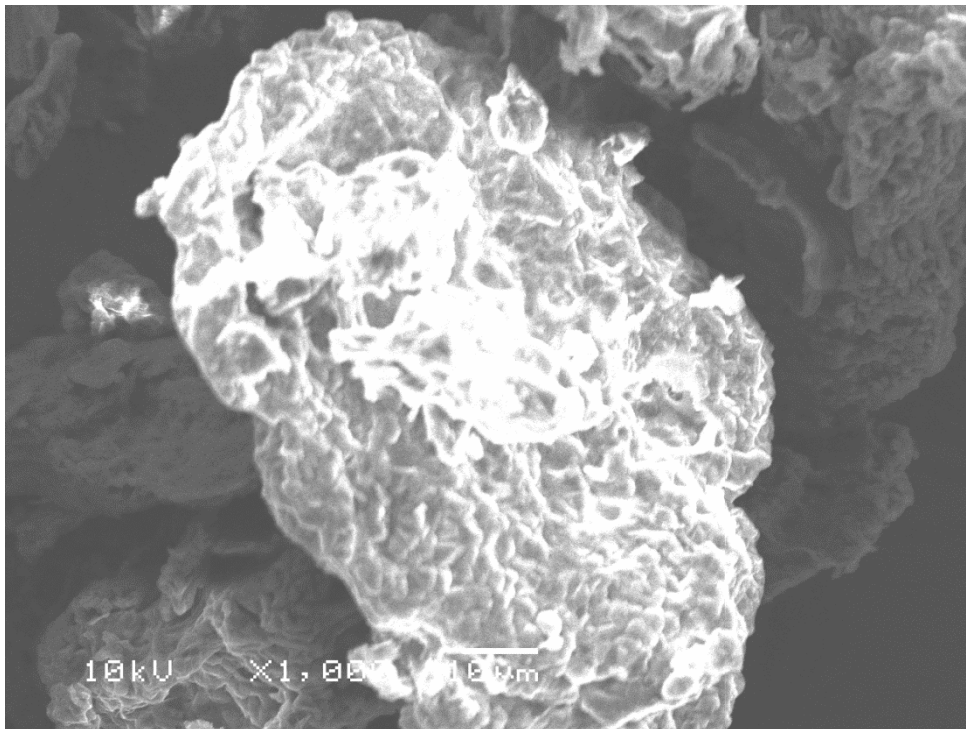


Figura 1: Microscopia eletrônica da quitosana GD95% antes do processo de adsorção do cromo.

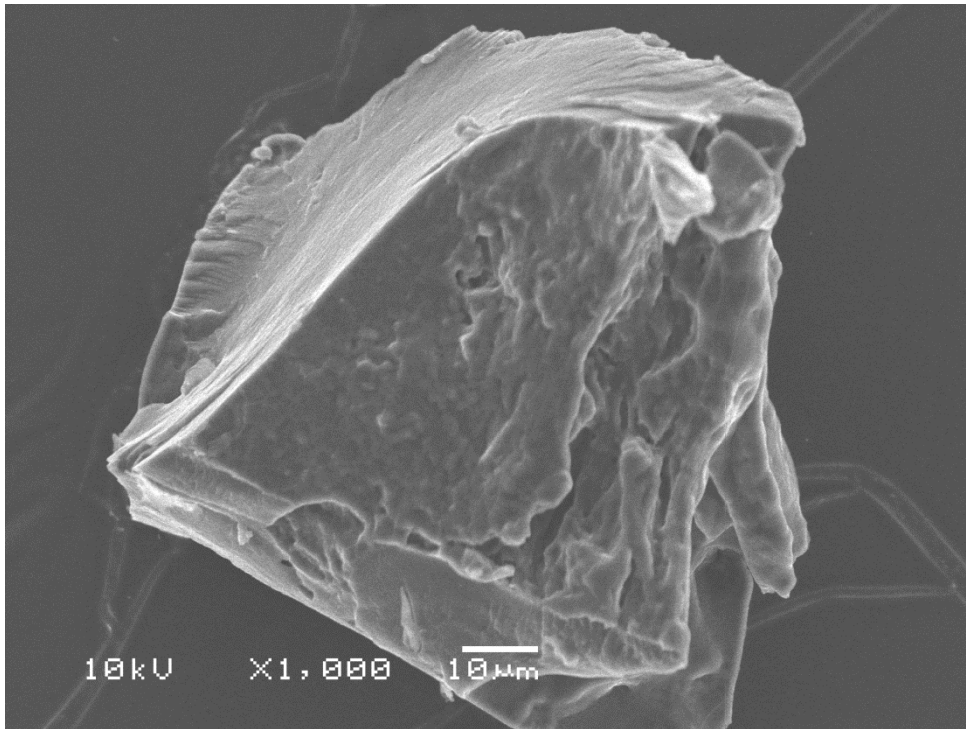


Figura 2: Microscopia eletrônica da quitosana GD95% após o processo de adsorção do cromo.