



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS DE VIDRO COM QUITOSANA
EM LEITO FLUIDIZADO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE
SINTÉTICO**

DANIELE COSTA DA SILVA

PROF. Dr. CARLOS ALBERTO SEVERO FELIPE

Orientador

PROF. Dr. TONI JEFFERSON LOPES

Coorientador

RIO GRANDE - RS

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DO RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS DE VIDRO COM QUITOSANA
EM LEITO FLUIDIZADO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE
SINTÉTICO**

DANIELE COSTA DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

PROF. DR. CARLOS ALBERTO SEVERO FELIPE

Orientador

PROF. DR. TONI JEFFERSON LOPES

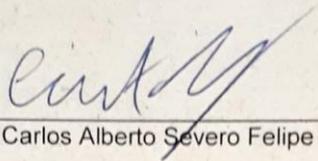
Coorientador

RIO GRANDE - RS

2018

APROVAÇÃO

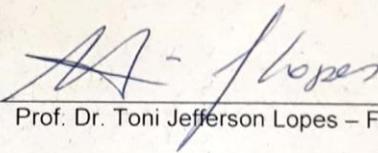
Dissertação defendida por Daniele Costa da Silva e aprovada em 28 de fevereiro de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



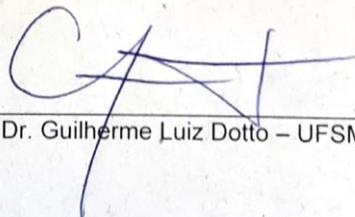
Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe – FURG



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG



Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes – FURG



Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto – UFSM

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre guiar minhas escolhas e iluminar meus caminhos. E por me auxiliar na realização dessa especialização que tanto desejei.

Aos meus pais, Rosi e Rogério, por serem a minha estrutura. Muito obrigada por apoiarem minhas escolhas e não medirem esforços para me proporcionarem o que for necessário para eu alcançar meus objetivos. Com toda certeza, esta conquista é nossa, pois sem vocês não seria quem sou e nem chegaria aonde cheguei.

Ao meu irmão Roger e cunhada Bianca, por todo apoio e por me proporcionarem a melhor sensação de todas: ser tia e dinda.

Ao meu sobrinho Gustavo, por encher meus dias de leveza e amor. Sei que não tens alcance a certos pensamentos ainda, mas um dia saberás que és um dos meus maiores motivadores, pois quero ser para ti a melhor referência possível.

À minha avó Glecy, por ser uma das minhas maiores inspiradoras, pois tua força e persistência ao enfrentar qualquer dificuldade me motivam a ser assim. Teu sorriso a cada conquista minha me enche de vontade de buscar sempre mais e te proporcionar essa alegria por toda vida.

Ao meu namorado Matheus, por ser meu companheiro de vida e meu maior inspirador, pois ver como tu encaras as diferentes situações em que nos deparamos me impulsiona à busca pela mesma visão. Muito obrigada por sempre me apoiar e me acalmar em situações que torno mais difícil. Sem teu apoio, tua compreensão e o teu carinho esta conquista teria um caminho mais difícil.

Aos meus dindos Hélio e Rosemari, por todo amor e carinho que me proporcionam. Ver a alegria de vocês a cada conquista minha me motiva a querer sempre mais.

As minhas amigas Juliana e Catiele, por serem tão presentes na minha vida, mesmo com a distância física. Vocês foram imprescindíveis para eu chegar neste momento, pois nossas conversas me auxiliaram demais a encontrar a minha realização.

Aos meus amigos Christian e Giulia, pela amizade tão sincera. Muito obrigada por tantos momentos de descontração e alegria. Com certeza, essa trajetória se tornou mais leve por ter vocês ao meu lado.

As minhas amigas Fernanda e Louise, por essa amizade tão longa e verdadeira. Nossas risadas, conversas e momentos de descontração são essenciais para tornar mais fáceis as situações difíceis.

Ao meu orientador, professor Carlos, pela paciência, compreensão e dedicação ao me auxiliar nesta trajetória. És um exemplo de profissional que terei como referência para sempre.

Aos professores Pinto e Tito, por tantos ensinamentos compartilhados, por toda paciência e generosidade em me acolher no laboratório, vocês foram essenciais nesta trajetória. Aos demais colegas do laboratório, por todo auxílio.

À Mery, pela paciência e dedicação em me passar seus conhecimentos, sendo fundamental para a execução deste trabalho.

Aos professores Fabrício, Cristiane, Vanessa e César, por cederem seus espaços físicos para a realização deste trabalho e pelos ensinamentos compartilhados.

Aos colegas do PPGEQ, por dividir essa experiência tão cheia de descobertas. Em especial as colegas Renata e Juliana, pelos momentos de descontração e ajuda. Desejo que nossa amizade vá além dessa jornada.

Aos alunos de iniciação científica, Francine e Roni, por tanta dedicação e auxílio nessa caminhada difícil. O apoio de vocês foi fundamental para tornar o desenvolvimento deste trabalho agradável.

Aos professores do PPGEQ pelos ensinamentos compartilhados.

A CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro.

A FURG, por sempre prezar pelo ensino e pesquisa de qualidade.

“Jamais desista daquilo que você realmente quer fazer. A pessoa que tem grandes sonhos é mais forte do que aquela que possui todos os fatos.”

Harriet Jackson Brown

RESUMO

As indústrias têxteis são caracterizadas pelo alto consumo de água em suas etapas de processamento, e também pela elevada geração de efluentes líquidos contendo corantes, acarretando grandes transtornos ao meio ambiente. O biopolímero quitosana, por sua vez, apresenta alta capacidade de adsorção, podendo ser imobilizado em matrizes sólidas e aplicado à remoção de corantes em leito fixo. O recobrimento de partículas com uma suspensão à base de quitosana em leito fluidizado se torna interessante, visto que esse proporciona altas transferências de calor e massa, garantindo qualidade e eficiência no processo de recobrimento. Neste cenário, o objetivo deste trabalho foi o estudar o recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado, e sua posterior aplicação na adsorção em leito fixo do corante reativo preto 5 em solução aquosa. Os ensaios de recobrimento foram realizados com esferas de vidro de diâmetro médio de 1 mm. No estudo da eficiência do processo avaliaram-se os efeitos da temperatura do ar de entrada e a formulação da suspensão de recobrimento. Inicialmente, os parâmetros envolvidos no processo de recobrimento no leito fluidizado, como a vazão de suspensão, velocidade relativa e temperatura do ar de entrada, foram determinados em ensaios prévios, a fim de detectar a melhor condição de operação do equipamento. As esferas revestidas foram aplicadas em ensaios de adsorção dinâmicos. Foram analisados os efeitos do pH, e o comportamento cinético da adsorção pela construção de curvas de ruptura e ajuste de modelos dinâmicos. Os resultados mostraram que os maiores percentuais de recobrimento foram obtidos para a temperatura de 80°C e suspensão composta apenas por quitosana. Determinou-se a faixa ótima de operação em uma vazão de solução de 6 mL min⁻¹, velocidade relativa do ar de 1,6 e temperatura de ar de fluidização de 80°C, para um tempo de processo de 25 min, pressão de atomização de 0,1 MPa e carga de partículas de 1,3 kg. Nestas condições o percentual de recobrimento foi de 94,3%. A coluna de adsorção apresentou o melhor desempenho para as esferas revestidas pela suspensão composta apenas por quitosana na temperatura de 80°C e solução de corante em pH 3, a qual obteve-se tempo de ruptura de 12,9 h, máxima capacidade de adsorção de 631,4 mg g⁻¹ e ZTM de 4,1 cm. Os modelos BDST (bed–depth–service–time), Thomas e Yoon–Nelson foram adequados para representar os dados experimentais. Diante disso, o recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado para aplicação como adsorvente de corante em leito fixo mostrou-se promissor no processo de purificação de soluções aquosas contendo corante.

Palavras-chaves: Leito de fluidizado. Recobrimento de partículas. Quitosana. Adsorção. Corante. Leito fixo.

ABSTRACT

The textile industries are characterized by the high consumption of water in their processing stages, and also by the increase in the generation of liquid effluents containing dyes, causing damages to the environment. The chitosan biopolymer, on the other hand, presents high adsorption capacity, being able to be immobilized in solid matrices and applied to dye removal in fixed bed. The particles coating with a chitosan based solutions in a fluidized bed becomes interesting, as it provides high rates of heat and mass transfer, guaranteeing quality and efficiency in the coating process. In this scenario, this work aimed to study the coating of glass spheres with chitosan in fluidized bed and its application as reactive black 5 dye adsorbent in a fixed bed column. The coating experiments were performed with glass spheres with a mean diameter of 1 mm. In the efficiency evaluation of the process, the effects of the inlet air temperature and the formulation of the coating suspension were observed. The parameters involved in the coating process in fluidized bed, such as the solution flow rate, relative velocity and inlet air temperature, were determined in preliminary tests in order to detect the best operating conditions of the equipment. The immobilized chitosan on glass beads was employed for dyes adsorption in continuous modes. Breakthrough curves were constructed for different pH values and dynamic models were fitted with the experimental data. The results revealed that the temperature of 80°C and suspension composed only by chitosan provided best results. It was determined the optimum range of operation with flow rate of coating solution 6 mL min⁻¹, relative air velocity of 1.6 and fluidization air temperature of 80°C, for a process time of 25 min, atomization pressure of 0.1 MPa and particles charge of 1.3 kg. In these conditions, 94.3% of chitosan immobilization was attained. The adsorption column presented the optimal operating conditions for the fixed bed column adsorption were for the beads coated by the suspension composed only by chitosan at the temperature of 80°C and dye solution at pH 3, which obtained breakthrough time of 12.9 h, maximum adsorption capacity of 631.4 mg g⁻¹ and the ZTM was 4.1 cm. Bed–depth–service–time, Thomas and Yoon–Nelson models were suitable to represent the adsorption dynamic behavior. Thus, the coating of glass beads with chitosan in fluidized bed for application as a fixed bed dye adsorbant has shown promise in the purification process of aqueous solution containing dye.

Keywords: Fluidized bed. Particles coating. Chitosan. Adsorption. Dye. Fixed bed.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1 – Composição das suspensões de recobrimento. | 45 |
| Tabela 5.1 – Caracterização da quitosana. | 56 |
| Tabela 5.2 – Caracterização física das partículas de vidro. | 56 |
| Tabela 5.3 – Características físico-químicas das suspensões. | 57 |
| Tabela 5.4 – Ângulos de contato do vidro com as diferentes suspensões. | 58 |
| Tabela 5.5 – Relação entre massa de quitosana e massa de esferas, e eficiência de recobrimento para as diferentes suspensões em diferentes condições de temperatura..... | 61 |
| Tabela 5.6 – Parâmetros da adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas pela suspensão 1 nas diferentes temperaturas de recobrimento. | 69 |
| Tabela 5.7 – Parâmetros da adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas pela suspensão 2 nas diferentes temperaturas de recobrimento. | 69 |
| Tabela 5.8 - Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson para a adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas em diferentes temperaturas pela suspensão 1..... | 73 |
| Tabela 5.9 - Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson para a adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas em diferentes temperaturas pela suspensão 2..... | 74 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 - Regimes de fluidização..... | 21 |
| Figura 3.2 - Diagrama de Geldart de classificação de partículas na fluidização..... | 22 |
| Figura 3.3 – Comportamento da curva de queda de pressão versus velocidade do ar..... | 23 |
| Figura 3.4 – Mecanismo de recobrimento em película..... | 26 |
| Figura 3.5 - Diagrama de Geldart de classificação de partículas na fluidização..... | 27 |
| Figura 3.6 – Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás..... | 28 |
| Figura 3.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo..... | 34 |
| Figura 3.8 – Estruturas químicas da quitina e da quitosana..... | 37 |
| Figura 4.1 - Fluxograma representativo de extração da quitina..... | 39 |
| Figura 4.2 - Fluxograma do processo de obtenção da quitosana purificada..... | 40 |
| Figura 4.3 – Equipamento utilizado para a determinação dos ângulos de contato entre o vidro e as diferentes suspensões..... | 46 |
| Figura 4.4 – Esquema do sistema experimental de recobrimento..... | 47 |
| Figura 4.5 – Equipamento utilizado nos ensaios de recobrimento..... | 48 |
| Figura 4.6 – Esquema do sistema experimental de adsorção..... | 48 |
| Figura 4.7 – Equipamento utilizado nos ensaios de adsorção..... | 49 |
| Figura 5.1 – Curva fluidodinâmica das partículas de vidro sem ar de atomização..... | 59 |
| Figura 5.2 – Curva fluidodinâmica das partículas de vidro, para velocidade decrescente, sem e com ar de atomização a 0,1 MPa..... | 60 |
| Figura 5.3 – Esfera de vidro não revestida: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente..... | 63 |
| Figura 5.4 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 1 com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente..... | 63 |
| Figura 5.5 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 2 com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente..... | 64 |
| Figura 5.6 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 3 com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.7 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 1 com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente. | 65 |
| Figura 5.8 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 2 com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente. | 65 |
| Figura 5.9 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 3 com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente. | 66 |
| Figura 5.10 – Curvas de ruptura da adsorção do corante reativo preto 5 utilizando as partículas revestidas pela suspensão 1 com as diferentes temperaturas do ar de fluidização... | 67 |
| Figura 5.11 – Curvas de ruptura da adsorção do corante reativo preto 5 utilizando as partículas revestidas pela suspensão 2 com as diferentes temperaturas do ar de fluidização... | 68 |
| Figura 5.12 - Partículas limpas, revestidas com a suspensão 2 e revestidas com a suspensão 1, (a), (b) e (c), respectivamente, após o processo de adsorção..... | 72 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 4.1 – Especificações e estrutura química do corante Reativo Preto 5..... | 50 |
| Quadro 5.1 – Comparação do desempenho da operação de adsorção em leito fixo de corantes..... | 71 |

NOMENCLATURA

| | | |
|------------------------|---|------------------------------------|
| C_o | Concentração inicial | mg L^{-1} |
| C_f | Concentração final | mg L^{-1} |
| C_s | Concentração da suspensão de recobrimento | mg L^{-1} |
| C_t | Concentração ao longo do tempo | mg L^{-1} |
| d | Diâmetro do capilar | cm |
| d_p | Diâmetro de partícula | cm |
| h | Altura entre a superfície do fluido e o copo | cm |
| K_{BDST} | Constante de velocidade de adsorção de BDST | $\text{mL mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ |
| K_{Th} | Constante de Thomas | $\text{mL mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ |
| K_{YN} | Constante de Yoon-Nelson | min^{-1} |
| L | Comprimento do capilar | cm |
| \dot{m} | Vazão mássica | g s^{-1} |
| m_{ad} | Quantidade de corante adsorvido na coluna | mg |
| m_{total} | Massa total de corante alimentada | mg |
| m_{quit} | Massa de quitosana presente em solução | g |
| MM | Massa molar | kDa |
| $m_{\text{sól,part}}$ | Massa de sólidos aderida às partículas | g |
| $m_{\text{sól,total}}$ | Massa de sólidos total inserida no leito | g |
| n | Grau de heterogeneidade do sistema | adimensional |
| N_0 | Capacidade de adsorção | mg L^{-1} |
| NA | Concentração molar de HCl | mol L^{-1} |
| NB | Concentração molar da solução de NaOH | mol L^{-1} |
| OH | Concentração de íons OH^- | mol L^{-1} |
| P_{at} | Pressão de atomização | atm |
| Q | Vazão de ar | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ |
| q_{eq} | Capacidade de adsorção no equilíbrio | mg g^{-1} |
| q_m | Capacidade máxima de adsorção da coluna | mg g^{-1} |
| $q_{t,exp}$ | Valores experimentais da capacidade de adsorção | mg g^{-1} |
| $q_{t,pre}$ | Valores preditos da capacidade de adsorção | mg g^{-1} |
| R | Remoção do corante | adimensional (%) |
| T_{ar} | Temperatura do ar | $^{\circ}\text{C}$ |

| | | |
|---------------|---|------------------------------------|
| t | Tempo total de fluxo | min |
| t_a | Tempo de avanço | min |
| t_b | Tempo de ruptura | min |
| t_e | Tempo de exaustão | min |
| t_{total} | Tempo total de fluxo | min |
| T | Temperatura | °C |
| u | Velocidade linear de fluxo | cm min ⁻¹ |
| V | Volume da solução | L |
| v_{ar} | Velocidade do ar | m s ⁻¹ |
| V_m | Velocidade superficial do fluido | m s ⁻¹ |
| ΔP | Diferença de pressão na placa de orifício | Pa |
| ρ_f | Massa específica do fluido | kg m ⁻³ |
| ρ_p | Massa específica da partícula | kg m ⁻³ |
| ρ_s | Massa específica da suspensão | kg m ⁻³ |
| η | Eficiência do processo de recobrimento | adimensional (%) |
| τ | Tensão superficial | kg m ⁻¹ s ⁻¹ |
| γ_{SV} | Ângulo de contato sólido-vapor | ° (grau) |
| γ_{SL} | Ângulo de contato sólido-líquido | ° (grau) |
| γ_{LV} | Ângulo de contato líquido-vapor | ° (grau) |
| Φ | Esfericidade | adimensional |
| ν | Viscosidade dinâmica | Pa s |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS | 19 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 19 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 19 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 3.1. FUNDAMENTOS DE FLUIDIZAÇÃO | 20 |
| 3.1.1. Regimes de fluidização | 20 |
| 3.1.2. Classificação das partículas | 22 |
| 3.1.3. Curva fluidodinâmica | 23 |
| 3.2. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS | 24 |
| 3.2.1. Classificação do recobrimento | 26 |
| 3.2.2. Mecanismo de adesão e o processo de recobrimento | 27 |
| 3.2.3. Ângulo de contato | 28 |
| 3.3. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS EM LEITO FLUIDIZADO | 29 |
| 3.4. ADSORÇÃO | 31 |
| 3.4.1. Adsorção em leito fixo | 33 |
| 3.4.2. Modelos de adsorção dinâmica | 34 |
| 3.5. QUITOSANA | 35 |
| 3.5.1. Fonte de obtenção | 35 |
| 3.5.2. Aplicação de quitosana como adsorvente | 37 |
| 3.6. CORANTES | 38 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 39 |
| 4.1. EXTRAÇÃO DE QUITINA | 39 |
| 4.2. PRODUÇÃO DE QUITOSANA | 39 |
| 4.3. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA | 41 |
| 4.3.1. Composição química | 41 |
| 4.3.2. Massa molar | 41 |
| 4.3.3. Grau de desacetilação | 42 |
| 4.4. MATERIAL INERTE A SER RECOBERTO | 43 |
| 4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO | 43 |
| 4.5.1. Diâmetro médio | 43 |
| 4.5.2. Massa específica | 44 |

| | |
|--|----|
| 4.5.3. Esfericidade | 44 |
| 4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO | 44 |
| 4.6.1. Ângulo de contato das suspensões | 45 |
| 4.7. SISTEMA EXPERIMENTAL DE RECOBRIMENTO | 46 |
| 4.8. SISTEMA EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO | 48 |
| 4.9. ADSORVATO | 49 |
| 4.10. METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 50 |
| 4.10.1. Estudo fluidodinâmico com e sem ar de atomização | 50 |
| 4.10.2. Testes preliminares de fluidização e de recobrimento para a definição das condições de operação | 51 |
| 4.10.3. Ensaio de recobrimento | 52 |
| 4.10.4. Determinação da eficiência do processo de recobrimento | 53 |
| 4.10.5. Análise qualitativa do processo de recobrimento | 53 |
| 4.10.6. Ensaio dinâmico de adsorção | 54 |
| 4.11. ANÁLISES DE REGRESSÃO..... | 55 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 56 |
| 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA..... | 56 |
| 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO | 56 |
| 5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES..... | 57 |
| 5.3.1. Ângulo de contato das suspensões | 58 |
| 5.4. ESTUDO FLUIDODINÂMICO A SECO | 59 |
| 5.5. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO | 60 |
| 5.5.1. Análise da eficiência de recobrimento | 60 |
| 5.5.2. Análise qualitativa do processo de recobrimento | 62 |
| 5.6. APLICAÇÃO DAS ESFERAS RECOBERTAS NA ADSORÇÃO DE CORANTE..... | 67 |
| 5.6.1. Efeito do pH da solução de corante e da temperatura de recobrimento | 67 |
| 5.6.2. Modelos das curvas de ruptura | 72 |
| 6. CONCLUSÃO | 75 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 75 |
| APÊNDICE | 85 |

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis geram um grande volume de efluentes líquidos contendo corantes, e a cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido nas águas residuais, mesmo com pequenas concentrações em relação ao montante do efluente. Uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais, devido às baixas taxas de fixação que apresentam ao longo do processamento. Sabe-se que efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, uma vez que esses são altamente solúveis em água, resistentes à digestão aeróbia, estáveis a agentes oxidantes e estão presentes nas águas residuais em baixas concentrações, o que torna difícil sua remoção por processos convencionais de tratamento em razão da baixa eficiência e custos elevados. Assim, surge a operação de adsorção como alternativa para remoção de corantes destas águas (CRINI; BADOT, 2008; ZHANG et al., 2010; DOTTO et al., 2011; VIEIRA, 2011).

Com isso, diversos tipos de materiais adsorventes tem sido desenvolvidos para esta finalidade e, dentre esses materiais o biopolímero quitosana se torna interessante por possuir características que o fazem um eficaz adsorvente, além de possuir versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais (CRINI; BADOT, 2008). A quitosana é obtida por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina da quitina. Essa por sua vez, pode ser encontrada em rejeitos da indústria pesqueira, como carapaças de crustáceos, sendo esses resíduos geralmente descartados de forma irregular, acarretando em problemas ambientais. Visando, então, diminuir as limitações hidrodinâmicas causadas pela quitosana quando utilizada em pó ou em flocos, promover sua aplicação na operação de adsorção em fluxo contínuo e estudar a operação de adsorção por meio desse biopolímero, uma alternativa interessante é a do recobrimento de partículas inertes com a matéria prima que promove a adsorção, formando sobre a superfície das partículas um filme com o adsorvente. Sendo assim, estudos tem sido realizados a fim de obter materiais inertes revestidos por uma suspensão polimérica constituída de quitosana, para posterior aplicação na operação de adsorção (VIEIRA, 2014; BUENO, 2016; ÁVILA, 2017).

A escolha do equipamento utilizado para o recobrimento de partículas está diretamente associada às propriedades físicas e químicas dos sólidos e às condições de operação. Diversos autores vêm estudando o processo de recobrimento em leitos móveis, os quais focam nas análises dos parâmetros operacionais, na fluidodinâmica do sistema, no desenvolvimento de processos e nos parâmetros de eficiência e qualidade do processo e do produto (SILVA, 2003; DONIDA, 2004; MARQUES, 2007; ALMEIDA; ROCHA, 2008;

ROSA, 2010; HAMPEL, 2011; ATARÉS, 2012; BRAGA, 2012; BUENO, 2016, ÁVILA, 2017). Estes estudos têm indicado que o recobrimento em leitos móveis é uma forma tecnicamente viável, devido aos bons resultados obtidos de eficiência do processo e qualidade do produto. Além disso, essa operação possui ampla utilização no processamento de uma grande variedade de produtos, sendo empregada em diversos setores da indústria, a fim de obter qualidade, estabilidade e proteção do produto.

Bueno (2016) e Ávila (2017) realizaram o estudo do recobrimento de partículas de vidro em leito de jorro com suspensão à base de quitosana, a fim de aplicá-las, posteriormente, no processo de adsorção de corantes sintéticos e naturais, respectivamente. Ambos obtiveram bons resultados de eficiência de recobrimento e de adsorção. Vieira (2011) constatou que a diminuição do tamanho das partículas inertes causa um aumento na capacidade de adsorção, devido à maior área de contato do adsorvente, e em vista disso, surge a opção pelo recobrimento de partículas menores. Sabe-se que o leito de jorro possui limitações em relação às partículas pequenas, sendo assim, o uso do leito fluidizado passa a ser uma alternativa interessante, já que este opera fluidodinamicamente de forma mais adequada com partículas menores. Além disso, a forma singular de contato entre as fases envolvidas faz do leito fluidizado uma das configurações de leitos de partículas móveis mais eficazes. Outra razão de sua grande utilização está relacionada às altas taxas de transferências de calor e de massa e baixas quedas de pressão durante o processo, condições essas, bastante desejáveis (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Esferas de vidro, por sua vez, podem servir como suporte para imobilização da quitosana, por apresentarem forte adesão da suspensão de recobrimento. Isto porque através da limpeza das partículas com solução ácida, que neutraliza os compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos no vidro, acarreta na formação de uma camada superficial rica em sílica, a qual irá interagir com os grupos funcionais da quitosana (VIJAYA et al., 2008). Além disso, as partículas de vidro revestidas com quitosana conferem ao sistema de adsorção em leito fixo características desejáveis, pois diminuem as limitações hidrodinâmicas causadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó. Assim, a obtenção de partículas de vidro recobertas com quitosana e sua utilização como adsorvente de corantes é uma alternativa para a aplicação deste biopolímero. No entanto, apesar da técnica de leito fluidizado ter uma ampla utilização para o recobrimento de partículas, a aplicação desta técnica para o revestimento de partículas de vidro com quitosana visando a adsorção de corantes não foi relatada ainda na literatura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado, identificando as melhores condições de operação, e sua posterior aplicação na operação de adsorção em leito fixo de corante sintético presente em solução aquosa.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair quitina de resíduos de camarão e a partir da sua desacetilação química produzir quitosana;
- Caracterizar a quitosana;
- Realizar o estudo fluidodinâmico do leito fluidizado com esferas de vidro, para a determinação experimental dos parâmetros fluidodinâmicos;
- Caracterizar fisicamente as partículas inertes e as diferentes soluções de recobrimento;
- Identificar, por meio de testes preliminares as faixas de condições operacionais do equipamento leito fluidizado no recobrimento, em termos de temperatura, vazão de ar e vazão da solução, por intermédio da eficiência do processo;
- Estudar a eficiência de recobrimento das partículas de vidro com soluções à base de quitosana, com e sem a adição de auxiliares de recobrimento na solução, quais sejam, polímero base, plastificante e tensoativo;
- Avaliar a qualidade do processo de recobrimento das esferas de vidro por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Utilizar as esferas recobertas com quitosana obtidas em leito fluidizado na adsorção de corante em solução aquosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FUNDAMENTOS DE FLUIDIZAÇÃO

Fluidização é a operação na qual as partículas sólidas são suspensas por uma corrente de fluido (gás ou líquido) ascendente, acarretando em movimentos randômicos das mesmas. Quando a fluidização se inicia, a partir de uma determinada velocidade do fluido, a diferença de pressão no leito permanece aproximadamente constante; nessas condições o sistema se assemelha a um líquido em ebulição, devido a este comportamento se originou o termo “fluidizado” (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

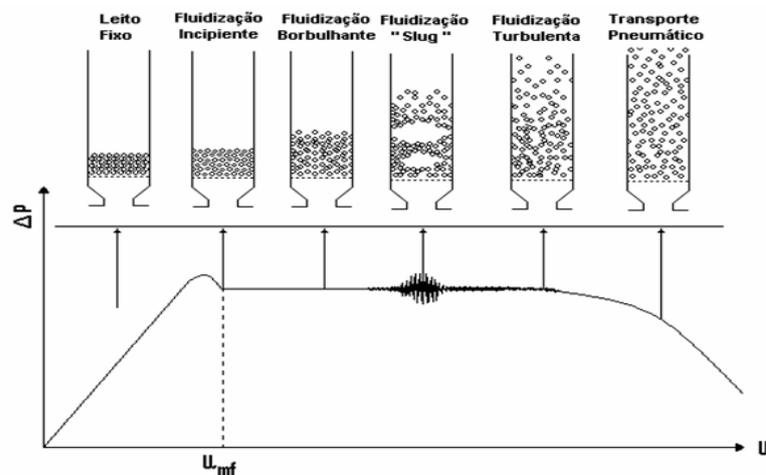
Em um leito fluidizado são obtidos vários regimes de contato entre os sólidos e o gás. O comportamento semelhante a de um fluido alcançado pelas partículas, o transporte rápido e prático dos sólidos, possível a partir de uma determinada velocidade do fluido, e o contato íntimo com o gás, são geralmente as propriedades mais importantes pelas quais a fluidização é recomendada para um grande número de operações industriais (KUNII; LEVENSPIEL, 1991)..

A grande utilização da operação de fluidização nos processos industriais em granulação, recobrimento, reações catalíticas, calcinação, combustão e secagem de materiais em suspensão e granulados, deve-se pelas seguintes vantagens: altas transferências de calor e massa e a condução de condições isotérmicas no reator, devido à intensa mistura dos sólidos, operações controladas continuamente e automaticamente de fácil manuseio por apresentar o escoamento de partículas como de um fluido uniforme (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

3.1.1. Regimes de fluidização

Segundo Grace (1984), a fluidização pode ser dividida em vários regimes de acordo com a velocidade superficial do gás e a queda de pressão no leito, como apresentados na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Regimes de fluidização.



Fonte: Revista Brasileira de Engenharia Química (2008).

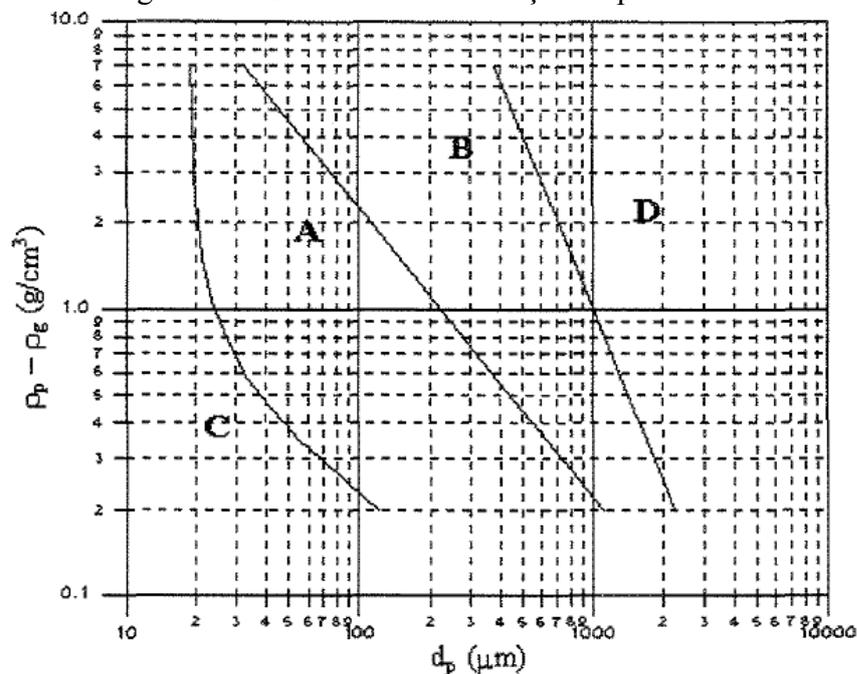
- **Leito fixo**: Nesta fase as partículas estão imóveis e o fluido escoava entre os interstícios. Apresenta a faixa de velocidade do gás entre zero e a velocidade mínima de fluidização.
- **Fluidização particulada (incipiente)**: Com velocidade do gás entre a de mínima fluidização e a mínima para iniciar o regime de bolhas. O leito se expande de maneira homogênea, há pouca agregação de partículas, a superfície superior é bem definida e flutuação de depressão pequena.
- **Fluidização borbulhante**: Diversas bolhas são formadas próximas ao distribuidor e sobem para a superfície do leito. A velocidade do gás encontra-se entre a mínima para iniciar o regime de bolhas e a mínima para o regime empistonado.
- **Fluidização *slug* ou pistonada**: Apresenta velocidade do gás entre a mínima de fluidização pistonada e a mínima para o regime turbulento. Flutuações de pressão são observadas, devido as bolhas formadas ocuparem grande parte da coluna, sofrendo colapsos frequentes na superfície.
- **Fluidização turbulenta**: A velocidade do gás encontra-se entre a mínima para a fluidização turbulenta e a velocidade terminal das partículas. São observadas pequenas regiões de vazios e movimentos desordenados de partículas, além de pequenas flutuações de pressão.

- Transporte pneumático: A velocidade do gás é muito superior à velocidade terminal das partículas, logo as partículas são arrastadas do leito. Praticamente não há partículas descendentes próximas à superfície do distribuidor de ar.

3.1.2. Classificação das partículas

Como mostra a Figura 3.2, Geldart (1986), classificou quatro categorias com relação ao comportamento das partículas na fluidização, de acordo com o diâmetro e massa específica das partículas, as quais são classificadas em tipo A, B, C e D.

Figura 3.2 - Diagrama de Geldart de classificação de partículas na fluidização.



Fonte: GELDART (1986)

- Sólidos tipo A: Há alta expansão do leito e mistura do gás e do sólido, devido a grande faixa de fluidização entre a velocidade mínima de fluidização e a velocidade para iniciar as bolhas. Ao aumentar a velocidade superficial do gás a fluidização passa a ser borbulhante.

- Sólidos Tipo B: Apresentam moderada expansão do leito e mistura de partículas, devido ao tamanho das bolhas aumentarem com a altura do leito e com a velocidade do gás em excesso. É caracterizada por apresentar formação de bolhas logo que a velocidade do gás atinge a velocidade mínima de fluidização.

- Sólidos Tipo C: O leito apresenta baixa expansão e pouca mistura dos sólidos. Por se tratar de partículas muito finas, as forças interpartículas são mais fortes que as forças de ação do gás, tornando difícil a fluidização do leito.

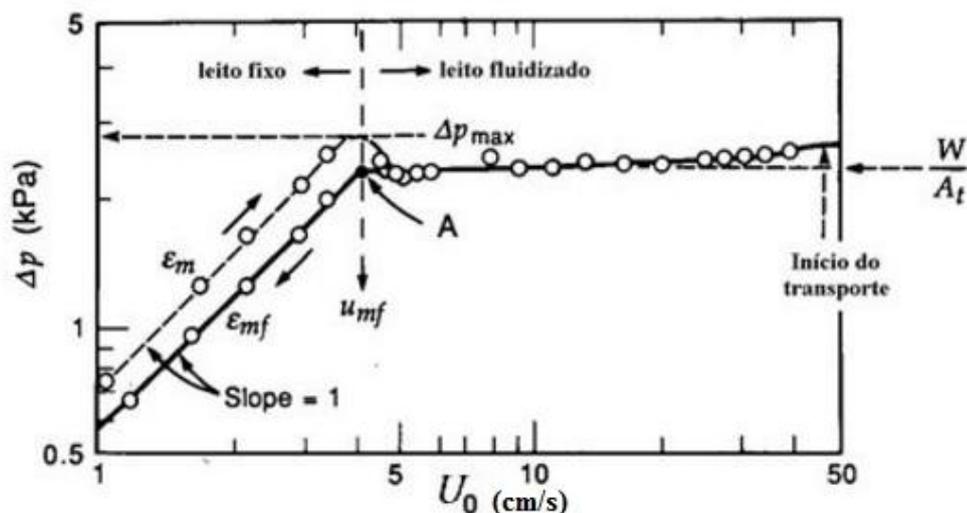
- Sólidos Tipo D: Requerem alta velocidade superficial do gás para fluidizar, por serem partículas grandes, o que proporciona baixa expansão do leito e de mistura de sólidos, com isso, são mais adequadas ao movimento do jorro. Quando a formação de bolhas atinge o diâmetro do leito, observa-se o *slugging* ou regime pistonado.

3.1.3. Curva fluidodinâmica

Para compreender o mecanismo da fluidização e suas características, faz-se necessária a determinação de importantes parâmetros fluidodinâmicos, como a velocidade mínima de fluidização, a máxima queda de pressão do leito e a queda de pressão proporcionada pelo leito em condição de fluidização estável. Para que tais parâmetros possam ser determinados, deve-se analisar o efeito da velocidade superficial do fluido em relação ao gradiente de pressão do leito, através da chamada curva fluidodinâmica, que é obtida experimentalmente. Este estudo é importante tanto para o projeto de leitos fluidizados, como também para a avaliação das condições de um equipamento já projetado.

A Figura 3.3 representa a curva fluidodinâmica de um sistema composto por ar e partículas médias de tamanho uniforme.

Figura 3.3 – Comportamento da curva de queda de pressão versus velocidade do ar.



Fonte: KUNII; LEVENSPIEL (1991)

A curva fluidodinâmica é caracterizada pelo acréscimo na velocidade do gás, até a obtenção da fluidização e o processo reverso, ou seja, a redução da velocidade, passando pelo ponto no qual há o colapso da fluidização, seguindo até o ponto inicial.

Conforme a velocidade superficial do gás é aumentada, partindo de velocidade zero, a seguinte sequência de eventos é observada (KUNII; LEVENSPIEL, 1991): para as taxas de fluxo relativamente baixas em um leito fixo, a queda de pressão é aproximadamente proporcional à velocidade do gás e, geralmente atingindo um máximo de queda de pressão ($\Delta P_{\text{máx}}$), ligeiramente superior à pressão que estabilizará no leito. Com um aumento adicional na velocidade do gás, o leito começa a expandir, resultando em uma diminuição na queda de pressão do leito. Apesar deste aumento no fluxo de gás, a queda de pressão permanece praticamente constante, isso porque, ao expandir o leito o seu comportamento hidrodinâmico pode ser comparado ao de um líquido. Ao realizar o processo inverso, ou seja, diminuir a velocidade do gás, as partículas estabelecem-se para formar um leito fixo de maior porosidade que a percebida antes da injeção do ar. Geralmente, a velocidade mínima de fluidização (μ_{mf}) é determinada pelo ponto de intersecção da linha ΔP -versus- μ_0 para o leito fixo com a linha horizontal correspondente a “ W/A_t ” (ponto A).

Uma flutuação da pressão não tão alta corresponde a um leito borbulhante, com bolhas não tão grandes, o que é comum de ser obtido com partículas de tamanho médio. Já flutuações grandes e bastante regulares sugerem que está ocorrendo a formação de *slugging*. Por outro lado a observação de uma queda de pressão inferior à percebida em “ W/A_t ”, indica um leito parcialmente fluidizado.

3.2. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS

O processo de recobrimento de partículas consiste na aspensão de uma solução sobre partículas em circulação através do ar de movimentação, em uma temperatura que promove a secagem do filme sobre as partículas (HALL, 1990). O recobrimento é uma operação unitária amplamente utilizada nas indústrias farmacêutica, alimentícia e agrícola para o processamento de comprimidos, cosméticos, doces e confeitos, enzimas, proteínas, vegetais, microencapsulamento de bactérias e ingredientes alimentícios; sementes e fertilizantes (HEMATI et al., 2003).

Este processo tem como finalidade revestir totalmente a superfície das partículas que estão em movimento no leito, através da aspensão de uma solução sobre as mesmas,

sendo, geralmente, uma suspensão polimérica o agente de recobrimento (TENOU; PONCELET, 2002).

Segundo Rocha (2012), as razões de recobrir partículas estão relacionadas com o objetivo específico almejado para cada produto, podendo-se destacar: a proteção do produto em relação à umidade, luminosidade e calor excessivo; melhoramento da manipulação, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a possibilidade de contaminação do produto; a palatabilidade, a qual mascara sabores e odores desagradáveis; e a redução e controle da taxa de dissolução de substâncias ativas.

Os principais tipos de recobrimento dividem-se em três grupos, de acordo com Freire e Oliveira (1992), sendo estes: recobrimento com suspensões à base de açúcar, recobrimento por película e recobrimento por solidificação de material fundido.

- Recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar: O processo comum, utilizando esse tipo de solução, ocorre da seguinte forma: aplicação de uma cera sobre o comprimido (etapa de selamento); um pré-recobrimento com um xarope menos viscoso; o recobrimento propriamente dito com a solução, e um polimento final. Devido a estas várias etapas, o produto final tem o tamanho bastante aumentado e o volume do comprimido chega a ser 50% superior ao original, tendo como consequência a proteção eficiente dos comprimidos das condições externas, além de mascarar o sabor e/ou odor indesejável. Essa técnica é utilizada também para o recobrimento de balas e confeitos (EPSTEIN; GRACE, 2011).

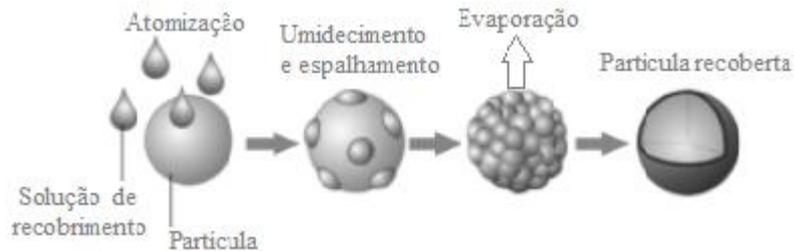
- Recobrimento à base da solidificação de materiais fundidos: Neste tipo de recobrimento o material é atomizado sobre as partículas no estado fundido e geralmente não se utiliza solventes. O recobrimento é obtido por resfriamento do leito, provocando a solidificação do material de cobertura sobre as partículas. Um exemplo de aplicação desta técnica é o recobrimento de fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente.

- Recobrimento por película: Esta operação consiste na deposição de uma membrana fina e uniforme na superfície das partículas. Na operação de recobrimento por película, o agente de recobrimento geralmente é atomizado sobre um leito móvel do material, no qual um polímero base, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente, são os principais componentes para o recobrimento por película. E geralmente, os polímeros utilizados são derivados de celulose e solúveis em água ou em solventes de base orgânica.

As principais vantagens deste processo de recobrimento são: curto tempo de processamento; pequena variação de peso, tamanho e forma do produto; maior eficiência e rendimento do processo; flexibilidade das formulações e maior resistência da cobertura.

A Figura 3.4 demonstra o mecanismo para a operação de recobrimento por película.

Figura 3.4 – Mecanismo de recobrimento em película.



Fonte: EPSTEIN; GRACE (2011)

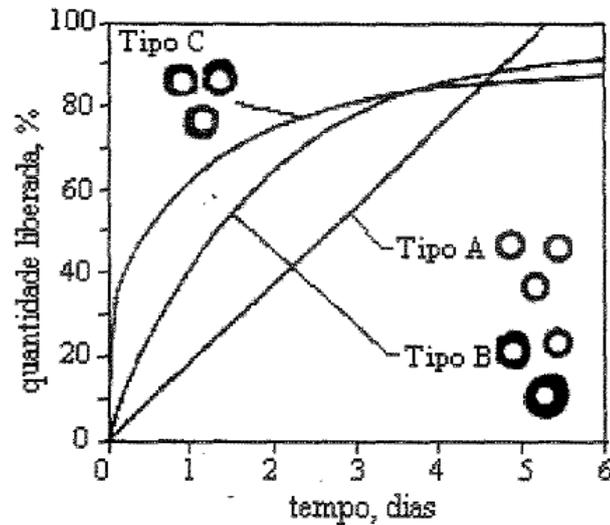
3.2.1. Classificação do recobrimento

Cada tipo de produto recoberto possui diferentes requisitos de qualidade (KLEINBACH; RIEDE, 1995). Entretanto, aplicações como a coloração de alimentos e a geração de produtos com efeito retardado, exigem um recobrimento uniforme e de mesma espessura em toda a sua superfície. Desta forma, o processo de recobrimento pode ser classificado nos seguintes tipos:

- Tipo A (recobrimento ideal): tipo de recobrimento que se apresenta intacto, tendo como principais características, espessura uniforme em toda a superfície e liberação da substância ativa de maneira gradual. A relação entre a liberação da substância ativa e o tempo apresenta-se como uma função linear.
- Tipo B: apresenta recobrimento sempre intacto, podendo variar a espessura e o tamanho do núcleo da partícula, além da própria camada de recobrimento. Assim, a liberação do princípio ativo é uma função não linear, ou seja, as partículas com menor espessura de recobrimento liberam a substância ativa mais rapidamente enquanto que as partículas com maior espessura possuem liberação mais lenta.
- Tipo C: a diferença básica em relação ao tipo B encontra-se no fato das partículas apresentarem buracos em sua estrutura. Essas partículas perdem seus ingredientes ativos quase que imediatamente, resultando em uma curva descontínua, no princípio do processo. Após isso, a atividade da substância segue as características do tipo B.

A Figura 3.5 ilustra os tipos de recobrimento descritos.

Figura 3.5 - Comportamento da liberação do princípio ativo para os diferentes tipos de recobrimento.



Fonte: KLEINBACH; RIEDE (1995)

3.2.2. Mecanismo de adesão e o processo de recobrimento

O desempenho do processo de recobrimento depende das características inerentes aos materiais de recobrimento e do sólido, conseqüentemente da fluidodinâmica e também da adesão recobrimento-partícula. Após o contato inicial entre a gota e a superfície da partícula, a interação de ambas determina a captura ou não da gota. A adesão das gotas da suspensão de recobrimento envolve o espalhamento do recobrimento sobre o sólido e a característica da molhabilidade.

No processo de recobrimento, a gota da é capturada pelo sólido (devido à forte adesão) e seca, formando um filme sobre a superfície. No processo de secagem a gota apresenta baixa molhabilidade com relação à superfície do sólido, com adesão muito fraca; ela seca e desprende-se facilmente, pois não existe força suficiente para mantê-la unida ao sólido.

O mecanismo de crescimento das partículas em um leito é governado por dois princípios (HEMATI et al, 2003; VON DAAKE; STEPHAN, 2017):

- Aglomeração: resulta da aderência de pequenas partículas pela formação de pontes líquidas e sólidas entre elas. Este mecanismo promove a formação de partículas maiores com pelo menos duas vezes seu tamanho inicial, chamadas de aglomerados.

- Formação de camadas: corresponde à deposição de um ingrediente sobre toda a superfície da partícula.

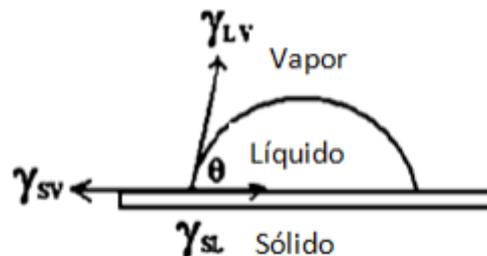
No processo de recobrimento estuda-se o mecanismo de formação de camadas, em que as gotas da suspensão são aderidas ao sólido e forma um filme sobre a partícula, com a formação da camada inicial. Conseqüentemente, com a deposição de suspensão sobre a camada formada, têm-se a formação de diversas camadas.

3.2.3. Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato de um líquido sobre um sólido caracteriza a molhabilidade do sólido pelo líquido. A molhabilidade é descrita como a habilidade da gota molhar a partícula e espalhar-se sobre a superfície. Sendo isto que governa a adesão e a taxa de crescimento da partícula nos processos de recobrimento (LINK; SCHULÜNDER, 1997; IVESON et al, 2011; TENOU; PONCELET, 2002; PONT et al, 2001).

O ângulo de contato, θ , é definido como o ângulo formado por um líquido nas extremidades de suas três fases em que o líquido, o gás e o sólido são interceptados. A Figura 3.6 mostra um balanço de tensões interfaciais, a qual fornece o ângulo de contato e é definido pela Equação (3.1) de Young:

Figura 3.6 – Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás.



Fonte: Adaptado de LAZGHAB et al. (2005).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3.1)$$

Diversos trabalhos de recobrimento de partículas tem estudado os valores de ângulo de contato para o sistema vidro-suspensão, utilizando suspensões poliméricas associadas à auxiliares de recobrimento (BRAGA, 2012; DONIDA, 2004; MARQUES; 2007). Nestes trabalhos foi constatado que suspensões poliméricas com a combinação de

auxiliares de recobrimento apresentam um ângulo de contato em relação ao vidro inferior à 70°, indicando boa molhabilidade do líquido sobre o sólido.

3.3. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS EM LEITO FLUIDIZADO

A forma singular de contato entre as fases envolvidas e seu custo relativamente baixo dentre as técnicas existentes, faz do leito fluidizado uma das configurações de leitos de partículas móveis mais eficazes. Outra razão de sua grande utilização está relacionada à eficiência da mistura proporcionada, que garante ao processo altas taxas de transferências de calor e de massa e baixas quedas de pressão, condições essas bastante requeridas (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Em suas diferentes configurações, tais como leitos fluidizados convencionais, vibro-fluidizados, pulso-rotativos, jorro-fluidizados e circulantes, os leitos fluidizados são amplamente adotados em inúmeros processos químicos como: sínteses e reações catalíticas, fermentações, combustão e gaseificação de carvão, regeneração catalítica, ativação de diferentes compostos e no craqueamento de petróleo; e nos processos físicos como: adsorção, aquecimento e resfriamento de sólidos ou fluidos, em processos de aglomeração e granulação de partículas, filtração, na secagem de diferentes materiais, e no recobrimento de partículas (DAVIDSON et al, 1985; KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Em estágios anteriores do desenvolvimento da tecnologia do leito fluidizado, o entendimento sobre os processos realizados no equipamento era, sobretudo, intuitivo ou empírico. Gradualmente, em razão do aumento na demanda por informações mais confiáveis, juntamente com o desenvolvimento de novas ferramentas analíticas (fluidodinâmica computacional) e instrumentais (sensores de pressão e temperatura, sondas óticas, entre outros) progressos foram alcançados, não apenas no campo das predições básicas, mas também na caracterização detalhada do fluxo bifásico em leitos fluidizados. Uma descrição abrangente requer informações sobre: a fluidodinâmica (regimes de contato entre as fases), a transferência de calor, as reações químicas envolvidas, a termodinâmica dos processos, bem como as relações entre estes fenômenos. No entanto, é geralmente aceito que predominantemente a fluidodinâmica governe os processos envolvidos e, portanto, ela deve ser bem compreendida em primeiro lugar (SASIC et al, 2007).

Os modos de contato entre as fases, conhecidos como regimes fluidodinâmicos, são caracterizados pelo estado de fluidização do leito, e possuem características típicas próprias, sendo essas: expansão do leito, formação de bolhas e de *slugs*, porosidade e arraste

de partículas; e, em se tratando de leitos fluidizados, existem diferentes regimes de contato que dependem de certos fatores, no qual os parâmetros mais importantes são: velocidade do fluido, características físicas do sólido como densidade aparente e diâmetro médio da partícula, altura do leito fixo e a geometria da coluna (WORMSBECKER et al., 2009).

Os métodos e equipamentos utilizados na indústria farmacêutica para recobrimento de partículas sólidas incluem: drageadeiras, leitos de jorro e leitos fluidizados. Desde o princípio até hoje, os equipamentos mais utilizados foram as drageadeiras. No entanto, Würster (1953) patenteou um equipamento que utiliza suspensão a ar quente, que mostrou ser eficiente no recobrimento de comprimidos com filme polimérico. Este processo foi denominado recobrimento em leito fluido, leito ativo ou leito móvel. O processo em leito fluidodinamicamente ativo minimiza a abrasão e defeitos no filme formado, provocados pelo contato partícula/partícula. O leito fluidizado se enquadra nessa categoria, tem o mesmo princípio e pode operar com bateladas de 0,5 a 500 kg de partículas com diâmetros que variam de 50 µm até tamanhos maiores que os comprimidos. O projeto inicial de Würster tem recebido mudanças significativas, principalmente com o objetivo de melhorar o projeto do bico atomizador e da distribuição do ar. Há diversos tipos de equipamentos para recobrimento em leito fluidizado testados em escala industrial, utilizando o bico atomizador na posição tangencial, na base e no topo do leito (RHODES & PORTER, 1998). Apesar deste tipo de processo já ser utilizado na indústria, ele vem sendo estudado por alguns pesquisadores, com vistas a uma aplicação mais eficiente do recobrimento.

Hampel (2011) estudou um novo conceito de revestimento contínuo em leito fluidizado Würster para aplicações farmacêuticas e químicas. Para isso, o processo foi implementado como uma planta de estágio único para identificar a influência dos principais parâmetros na classificação, os experimentos foram conduzidos com MCC (celulose microcristalina) como núcleos e benzoato de sódio como agente de revestimento, a remoção contínua do produto revestido foi realizada por meio de uma válvula e um tubo de separação externo. Através de experimentos separados, variou-se a taxa de fluxo de alimentação dos núcleos e a taxa de pulverização da solução, com isso foi possível concluir que estes parâmetros tem um forte impacto nas características do processo e que a dimensão média das partículas no leito fluidizado e do produto aumentam com um aumento na velocidade de pulverização. Esses efeitos são reduzidos se a taxa de fluxo de alimentação dos núcleos for aumentada.

Atarés (2012) estudou como a segregação de partículas no processamento em leito fluidizado afeta a qualidade de revestimento. Para isso, fez-se o recobrimento de

micropartículas de vidro de três diâmetros diferentes, utilizando como material de revestimento uma solução aquosa de caseinato de sódio, com as seguintes condições de operação: cada experimento foi realizado a uma vazão de ar de $81 \text{ m}^3/\text{h}$, correspondendo a uma velocidade de ar superficial no distribuidor de $1,5 \text{ m/s}$ e analisou-se a espessura e a qualidade de revestimento através da utilização de CLSM (Microscopia Confocal de Varredura a Laser) e análise de imagem. Foi possível verificar que a espessura e a qualidade do revestimento foram significativamente afetadas pelo tamanho das partículas, os núcleos maiores foram envolvidos por revestimentos mais finos e menos uniformes, enquanto revestimentos mais espessos e mais uniformes foram encontrados em torno de partículas de núcleo menores.

Van Kampen (2016) analisou o impacto da temperatura do leito, da taxa volumétrica de fluxo de ar, da taxa de pulverização e da concentração da solução de revestimento sobre o recobrimento de partículas em leito fluidizado. O processo foi analisado em termos de tendência de aglomeração, eficiência e qualidade do revestimento. As superfícies de resposta foram ajustadas aos dados experimentais a partir dos quais foram calculadas combinações de fatores ótimos para melhorar a qualidade do revestimento. A qualidade do revestimento foi avaliada por um método previamente desenvolvido baseado num ensaio de dissolução para medir de maneira eficaz a espessura, a uniformidade e a integridade do revestimento. Foi demonstrado que o método fornece uma maneira confiável de avaliar as várias medidas para a qualidade do revestimento.

3.4. ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se de forma espontânea sobre uma superfície sólida. O princípio que rege a adsorção é a redução das forças interfaciais entre o fluido e o sólido adsorvente resultando na transferência de massa do soluto para a superfície do sólido (SCHWANKE, 2002). Para isto devem ser considerados os seguintes parâmetros operacionais: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (PERUCH, 1997).

Duas escalas de observação devem ser consideradas, quando se estudam os mecanismos de transferência de massa no interior de um meio poroso num processo adsortivo:

- A escala microscópica onde se consideram os poros. O tamanho do poro determina a acessibilidade da molécula de adsorbato à superfície de adsorção, portanto, quanto maior a superfície de contato entre o adsorvente e adsorbato maior é a capacidade de adsorção (SUZUKI, 1990).

Material poroso, de acordo com a definição da IUPAC, é definido como um sólido com poros, ou seja, com cavidades, canais e interstícios, sendo mais profundos que largos. Para classificar a porosidade, diversas técnicas podem ser utilizadas, como por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura, a picnometria, porosimetria, espalhamento de raios-X a baixo ângulo, adsorção química, BET, entre outras (THOMMES et al., 2015).

- A escala macroscópica, onde os fenômenos de transferência são descritos por equações cujas variáveis e os parâmetros considerados são representativos de grandezas físicas médias. O volume elementar representativo, como definido por Bear (1972), permite estabelecer uma equivalência entre o meio real disperso e um meio fictício contínuo. As modelagens nesta escala são geralmente fundamentadas sobre o conhecimento dos fenômenos físicos presentes (conservação da massa e da energia, leis de Fick e de Fourier etc). Essas permitem, sob certas hipóteses, prever a evolução espaço-temporal dos estados hídrico, químico e térmico do meio poroso em função das condições iniciais e dos limites, por meio de parâmetros macroscópicos como os coeficientes de difusão e de dispersão, as condutividades hidráulica e térmica (LOPES, 2002).

O fenômeno de adsorção pode ser classificado, quanto às forças responsáveis pela adesão, em dois tipos: fisissorção ou adsorção física e quimissorção ou adsorção química. A primeira envolve forças intermoleculares relativamente fracas, causada principalmente por forças de *van der Waals* e interações eletrostáticas. A quimissorção envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química, como compartilhamento de elétrons ou atração eletrostática, entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Quando, por exemplo, um fluido contendo um soluto (adsorbato) entra em contato com um adsorvente, o processo de adsorção se iniciará. A adsorção continuará até um equilíbrio ser estabelecido entre o soluto em solução e a mesma substância no estado adsorvido. O equilíbrio consiste de uma relação entre a concentração das espécies em solução e a concentração da mesma espécie no estado adsorvido, ou seja, a quantidade de espécie adsorvida por unidade de massa de adsorvente. Sendo assim, a qualidade do adsorvente é determinada pela capacidade de adsorção, através da Equação 3.2.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{ad}} \quad (3.2)$$

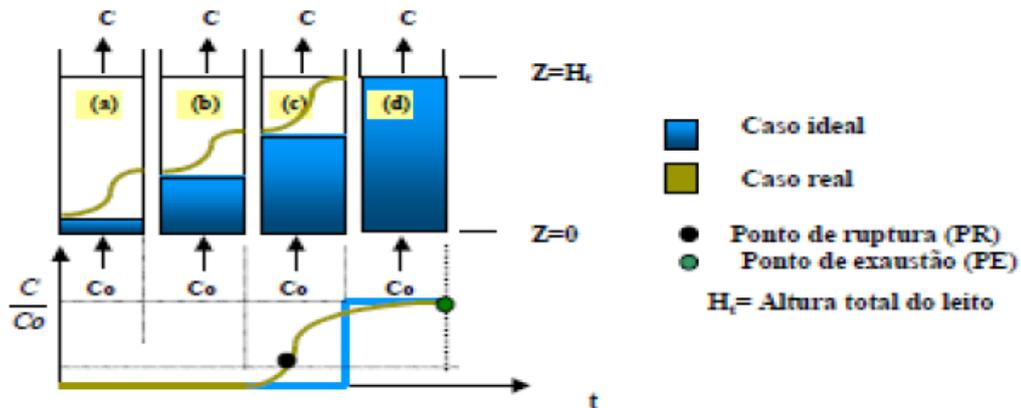
3.4.1. Adsorção em leito fixo

As principais vantagens da adsorção em leito fixo são: permite o tratamento de um grande volume de material, trata-se de uma operação simples e pode ser operada de modo contínuo. Em um processo de adsorção o estudo cinético é de fundamental importância, pois a cinética controla a eficiência do processo. A partir desta se obtém informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, sobre os fatores que influenciam a taxa de reação e também sobre as interações que ocorrem na interface adsorvato/adsorvente (CRINI; BADOT, 2008).

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é vantajoso quando comparado aos outros modo, devido ao grande volume de efluente tratado de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de adsorvato na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (GOKHALE; JYOTI; LELE, 2009). Neste tipo de operação de adsorção o fluido passa através do leito de partículas sólidas, e alguns dos componentes da corrente de gás ou líquido são adsorvidos sobre a superfície sólida.

Através da curva de ruptura é feita a análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo, que é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (ATAR et al., 2011; AUTA; HAMEED, 2013, 2014; CHEN et al., 2012). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção, sendo esta região definida como a zona de transferência de massa (ZTM), ou seja, esta é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre, conforme mostra a Figura 3.7.

Figura 3.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo.



Fonte: BARROS *et al.*, (2001)

A Figura 3.7 descreve um caso de fluxo ascendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 3.7a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo (Figura 3.7b), praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcança a parte superior do leito (Figura 3.7c), e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR (*breakthrough*). Em geral, o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão, PE, ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito (Figura 3.7d) e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente até em torno de 0,5, e então segue aumentando agora mais lentamente até igualar-se ao valor da concentração inicial da solução (KLEINÜBING, 2006).

3.4.2. Modelos de adsorção dinâmica

Há alguns modelos reportados na literatura a fim de descrever os dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo, como os modelos Bed–depth–service–time (BDST), Thomas e Yoon–Nelson.

O modelo BDST explana a relação entre o tempo e o altura de empacotamento do leito (HUTCHINS, 1973) como está descrito na Equação 3.3.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{K_{BDST}N_0h}{u}\right) - K_{BDST}C_0t \quad (3.3)$$

Este modelo é um dos mais utilizados para descrever o desempenho do processo de adsorção em coluna de leito fixo. O modelo de Thomas assume o comportamento de fluxo pistonado no leito, e usa isoterma de Langmuir para o equilíbrio. O modelo é descrito pela Equação 3.4 (THOMAS, 1944).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{K_{Th}q_e m}{Q}\right) - K_{Th}C_0t \quad (3.4)$$

O modelo de Yoon-Nelson baseia-se no pressuposto de que a taxa de decréscimo de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional à de adsorção e à curva de ruptura do adsorvido no adsorvente (YOON; NELSON, 1984). Este modelo foi desenvolvido para investigar o comportamento da curva de ruptura de adsorção de gases sobre carvão ativado. A Equação 3.5 descreve o modelo.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(\tau K_{YN}) - K_{YN}t \quad (3.5)$$

3.5. QUITOSANA

3.5.1. Fonte de obtenção

A quitina β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina é um polímero natural encontrada em exoesqueletos de insetos, carapaças de crustáceos e parede celular de fungos (RINAUDO, 2006). Esse polímero possui uma estrutura cristalina altamente organizada, tornando-o insolúvel em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, além da baixa reatividade química, que por sua vez, é o fator que limita sua utilização (PRASHANTH et al., 2007). Quando a cadeia apresenta grau de desacetilação maior que 50%, o polímero passa a ser considerado quitosana β -(1-4)-D-glucosamina. Por conter um grupo amino livre, a quitosona é mais atrativa, visto que o mesmo é responsável pela maioria de suas características (GUIBAL, 2004).

A extração de quitina ocorre, normalmente, através das etapas de desmineralização, desproteínização, despigmentação e desodorização (Rinaudo, 2006; Prashanth e Tharanathan, 2007; Weska et al., 2007; Moura et al., 2011).

- Desmineralização: O conteúdo mineral dos resíduos dos crustáceos oscila entre 30 e 55%, e é constituído principalmente por carbonato de cálcio e, em menor proporção por fosfato de cálcio (10%). A remoção destes compostos é realizada em meio ácido, sendo o ácido clorídrico (HCl) o mais utilizado (No et al., 1997).

- Desproteínização: A etapa de desproteínização é realizada normalmente em meio alcalino, podendo ser utilizado um grande número de solventes, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) a base mais utilizada, variando apenas a temperatura, concentração e o tempo de operação (Goycoolea et al., 2004).

- Despigmentação e desodorização: Os exoesqueletos de crustáceos contêm pigmentos que não parecem estar complexados com materiais inorgânicos ou proteínas, pois não são eliminados durante o tratamento para retirada de proteínas e na desmineralização. Eles podem ser eliminados pela extração com etanol ou acetona, depois do tratamento de desmineralização ou por branqueamento com uso de KMnO_4 , NaClO , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou H_2O_2 (No et al., 1997). É nessa etapa que a desodorização também ocorre.

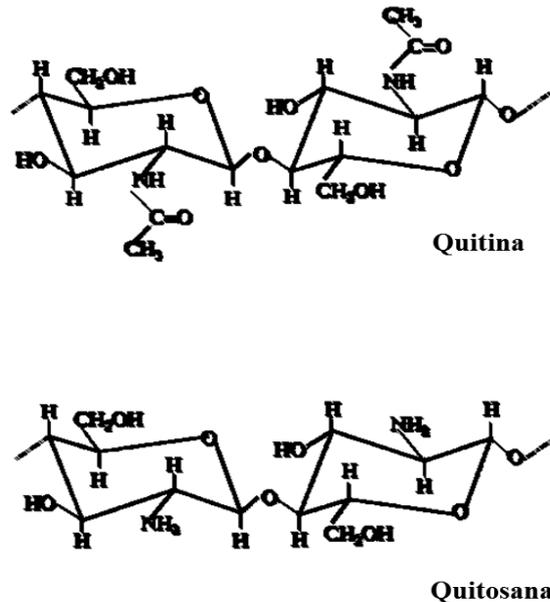
Para a obtenção da quitosana o método mais utilizado é a desacetilação alcalina da quitina (WESKA et al., 2007). Durante esse processo, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glicosamina que contém um grupo amínico livre, aumentando a solubilidade do polímero em meios aquosos (GUPTA; SUHAS, 2009). O grau de desacetilação, a massa molar e conteúdo de impurezas dependem das fontes naturais de matéria-prima e de variáveis do processo de obtenção da quitosana, como por exemplo, tempo de reação, diâmetro de partículas e concentração dos reagentes (DOTTO; SOUZA; PINTO, 2011; MOURA et al., 2011).

A única diferença presente entre a quitosana e a quitina, do ponto de vista químico, é a substituição do grupo acetamino na posição 2. Os grupos amino da quitosana estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) podem ser utilizados na preparação de derivados (GUIBAL, 2004).

O grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica da quitosana são os responsáveis pela alta hidrofiliabilidade da quitosana. Do ponto de vista tecnológico, estes grupos permitem a utilização da quitosana como biomaterial na forma de micropartículas, géis e membranas. Além disso, a quitosana pode ser modificada

fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes a sua versatilidade em ser preparada em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, fibras e apoiada em materiais inertes (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). A Figura 3.8 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana.

Figura 3.8 – Estruturas químicas da quitina e da quitosana.



Fonte: Adaptado de GUIBAL (2004).

3.5.2. Aplicação de quitosana como adsorvente

Devido à alta afinidade com inúmeras variedades de corantes, a quitosana tem sido amplamente aplicada em processos adsorptivos (CRINI; BADOT, 2008). Tal polímero, entretanto, introduz fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema quando utilizada na forma de flocos ou pó, como perda de carga e obstrução em colunas de adsorção, devido às características das partículas (densidade, formato e tamanho) e por isso tem sido mais utilizada na remoção de corantes em processos de adsorção descontínuos (GUIBAL, 2004; GUPTA; SUHAS, 2009).

A fim de conferir maior resistência mecânica à quitosana e melhorar os aspectos de transferência de massa, viabilizando-a para que possa ser utilizada em processos de adsorção contínuos, têm sido testados materiais derivados de quitosana, dentre eles, esferas de quitosana e quitosana imobilizada em material inerte (CESTARI et al., 2004; CHANG; JUANG, 2004; VIJAYA et al., 2008; WAN et al., 2010).

3.6. CORANTES

Os corantes são utilizados em diversos setores industriais, como na indústria têxtil, de cosméticos, de papel, de alimentos e de fármacos (CRINI; BADOT, 2008). Devido à baixa taxa de fixação destes corantes é gerada elevada quantidade de efluentes líquidos (DOTTO et al., 2011).

Algumas tecnologias utilizadas para tratamento de efluentes como, por exemplo, floculação combinada com flotação, filtração por membranas, destruição eletroquímica e irradiação, apresentam baixas taxas de remoção, além do custo elevado (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Entretanto, a adsorção vem se mostrando bastante eficiente para o tratamento destes efluentes (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO et al., 2011; VIEIRA et al., 2014).

A indústria têxtil possui a particularidade de utilizar grandes quantidades de água, o que faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (KUNZ et al., 2002). Em geral, estima-se que aproximadamente 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, o que representa um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil (GUARATINI; ZANONI, 2000). Normalmente, a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos sistemas biológicos convencionais de tratamento, tipicamente pelo sistema de lodos ativados (KUNZ et al., 2002). Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistentes ao tratamento biológico, implicando na liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos.

Admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de azocorantes, espécies químicas de reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico. Uma vez que os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, surge a necessidade da utilização de novas tecnologias de tratamento (NAM; RENGANATHAN; TRATNYEK, 2001; ZANONI; CARNEIRO, 2001).

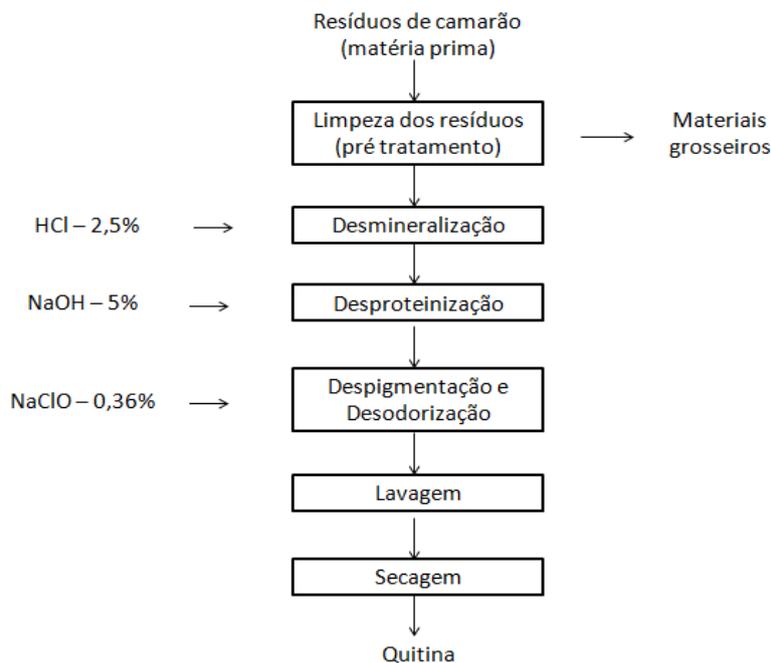
4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. EXTRAÇÃO DE QUITINA

Todas as etapas de produção de quitina foram desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) da Escola de Química de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

A quitina utilizada neste trabalho foi extraída a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*), obtidos em indústria pesqueira local, através da realização de tratamentos químicos sequenciais destinados a eliminar carbonatos, proteínas e pigmentos. Tal processo é constituído pelas etapas de desmineralização, desproteinização, despigmentação e desodorização da matéria prima (WESKA et al., 2007). A Figura 4.1 apresenta as etapas de obtenção da quitina.

Figura 4.1 - Fluxograma representativo de extração da quitina.



Fonte: MOURA (2008).

4.2. PRODUÇÃO DE QUITOSANA

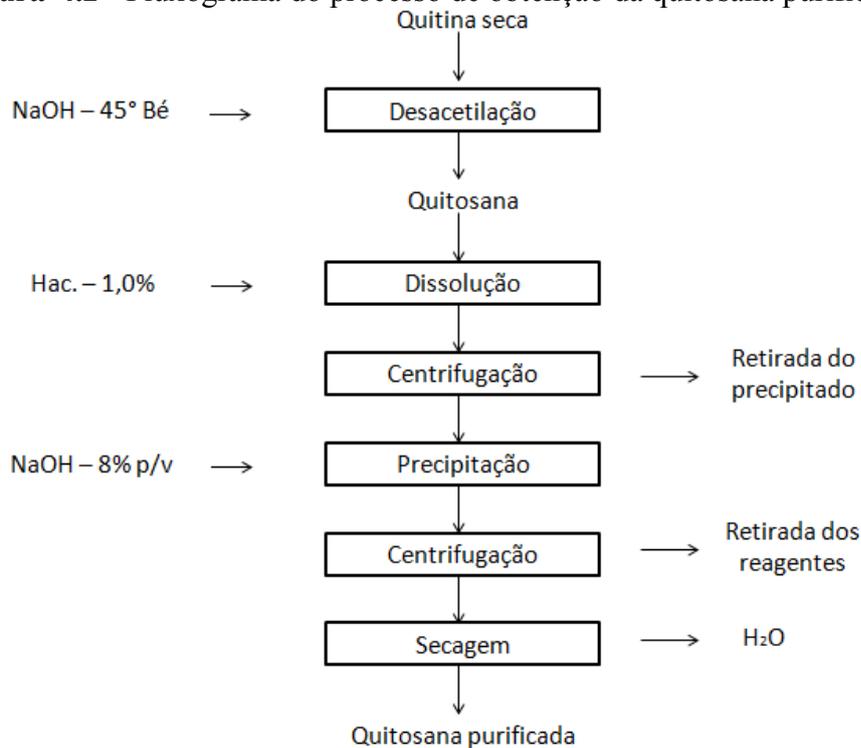
A quitosana utilizada neste trabalho foi obtida através da desacetilação química da quitina, a qual foi realizada em um reator de pequena escala, utilizando-se NaOH (42,1% m/v)

à $130^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sob agitação mecânica constante (50 rpm), durante 90 min (WESKA et al, 2007).

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra após a dissolução em ácido acético. As soluções foram, então, centrifugadas (centrífuga modelo Sigma 6-15, D-37520, ALEMANHA) a $6000 \times g$ 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 posteriormente neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante (MOURA, 2008).

O processo de obtenção da quitosana a partir da quitina é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Fluxograma do processo de obtenção da quitosana purificada.



Fonte: MOURA (2008).

A última etapa da obtenção da quitosana purificada seria a secagem. Entretanto, neste trabalho a quitosana foi utilizada em solução para ser aplicada no processo de recobrimento em leito fluidizado, por isso utilizou-se a quitosana purificada na forma de pasta, com alto teor de umidade, entre 94% e 95%.

Todas as etapas de produção de quitosana foram desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) da Escola de Química de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

4.3.1. Composição química

A quitosana foi caracterizada quanto à umidade e cinzas, segundo as normas da AOAC (1995).

4.3.2. Massa molar

Para a determinação da massa molar viscosimétrica, a quitosana foi dissolvida em um sistema solvente constituído de ácido acético ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), cloreto de sódio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e água. A viscosidade da amostra foi medida em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske (Schott Gerate, GMBH – D65719, Alemanha), em cinco diferentes concentrações ($0,001$ a $0,012 \text{ g mL}^{-1}$), em réplicas, na temperatura de 25°C .

Os tempos em que as amostras passavam através do capilar foram medidos. Os tempos das soluções e do solvente, e a constante do capilar foram utilizados para calcular a viscosidade cinemática. A relação entre a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica é mostrada na Equação (4.1):

$$v = \frac{\eta_P}{\rho} \quad (4.1)$$

As viscosidades das soluções e do solvente foram utilizadas para calcular a viscosidade específica (η_{sp}) utilizando a Equação (4.2):

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_{solução} - \eta_{solvente})}{\eta_{solvente}} \quad (4.2)$$

A equação de Huggins (Equação 4.3) foi utilizada para a estimativa da viscosidade intrínseca, segundo Simal (2002).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (4.3)$$

Na qual a viscosidade reduzida é dada pela razão η_{sp}/c , k uma constante válida para cada polímero em g mL^{-1} e η é a viscosidade intrínseca, em g mL^{-1} .

Um gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções das amostras forneceu a viscosidade intrínseca da solução, por extrapolação da reta obtida por regressão linear para $c = 0$, conforme apresentado por Alsarra et al., (2002).

A massa molar viscosimétrica média (M_v) da quitosana, ou grau de polimerização, pode ser determinada a partir da equação empírica de Mark-Houwink-Sakurada, citada em Roberts e Domszy (1982), que relaciona a viscosidade intrínseca à massa molar do polímero, da forma apresentada na Equação (4.4)

$$[\eta] = KM_v^{\alpha_m} \quad (4.4)$$

em que, α_m , e K são constantes que dependem do sistema solvente-polímero.

4.3.3. Grau de desacetilação

O grau de desacetilação (GD) foi determinado pelo método de titulação potenciométrica linear (TPL) utilizando-se solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como titulante. Primeiramente, adicionaram-se 0,25 g de quitosana em 20 mL de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e avolumou-se a 100 mL com água destilada. Ajustou-se o pH da solução para 2,0 com a solução de titulação. A titulação prosseguiu até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente 6,5. O valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado utilizando a Equação (4.5).

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V_{NaOH}}{N_B} \right) ([H^+] - [OH^-]) \quad (4.5)$$

A curva de titulação linear foi obtida do valor de $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de solução de NaOH ao final da titulação, V_e , foi calculado extrapolando a curva de titulação linear em função volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da quitosana foi calculado utilizando as Equações 4.6 e 4.7 (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003).

$$GD (\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (4.6)$$

$$\emptyset = (N_A V_A - N_B V_B) / 1000 \quad (4.7)$$

4.4. MATERIAL INERTE A SER RECOBERTO

Os sólidos empregados neste trabalho foram esferas de vidro, visto que a utilização de partículas de vidro como inerte se justificou por apresentar uma forte adesão da suspensão de recobrimento às referidas partículas, de acordo com estudos desenvolvidos por Marques (2007). O autor comparou a utilização de diferentes inertes no processo de recobrimento de partículas com suspensões de recobrimento de características semelhantes à que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Em relação à molhabilidade, estudos desenvolvidos por Vieira et al., (2004) e Donida (2004), demonstraram que a variação na molhabilidade (ângulos de contato) do vidro para diferentes suspensões de recobrimento foi pequena, e que o efeito da alta energia superficial do material foi preponderante na obtenção da boa molhabilidade (ângulos de contato baixos) desse material. Sistemas com ângulos de contato superiores a 80°, não proporcionaram o recobrimento das partículas, pois não ocorre a molhabilidade e adesão suficiente do filme polimérico.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO

4.5.1. Diâmetro médio

O diâmetro médio das partículas utilizadas neste trabalho foi obtido através da técnica da análise de peneiras e calculado a partir da definição de Sauter.

$$d_p = \frac{1}{\sum \left(\frac{\Delta x}{\bar{D}_n} \right)} \quad (4.8)$$

onde: Δx = fração mássica retida na peneira;

\bar{D}_n = média dos diâmetros das aberturas das peneiras superior e inferior (mm).

4.5.2. Massa específica

A densidade das partículas utilizadas neste trabalho foi determinada através de picnometria, a qual tem por objetivo a determinação da massa específica de líquidos e, de forma indireta, a determinação da massa específica de sólidos (CREMASCO, 2012). Para o sólido inerte utilizado nesse estudo (vidro), a água foi o fluido empregado na determinação da massa específica por picnometria.

4.5.3. Esfericidade

A esfericidade, ϕ , é o índice que indica o quanto a forma de uma partícula se aproxima à de uma esfera. Neste trabalho, a esfericidade das partículas foi determinada pelo quociente entre o diâmetro inscrito e o diâmetro circunscrito através da imagem das partículas obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO

As formulações das três suspensões utilizadas nos testes preliminares de recobrimento foram estabelecidas a fim de trabalhar com uma suspensão aquosa polimérica que fornecesse uma superfície de recobrimento uniforme, solúvel em ácido acético e não favorecendo a absorção de umidade do ar. Além destes fatores, foi levado em consideração a espalhabilidade das suspensões na superfície das partículas e a boa atomização, com o propósito de evitar o entupimento do bico atomizador.

A formulação de uma das suspensões de recobrimento utilizada nos ensaios foi desenvolvida por Bueno (2016), que preparou e utilizou suspensões de recobrimento constituídas por uma base de 3,5 g de hidroxietilcelulose, 0,75 g de polietilenoglicol e 1,00 g de estearato de magnésio, com uma concentração de 0,7% de quitosana (m/v) em 3% de ácido acético (m/v). A segunda suspensão foi formulada apenas com quitosana e ácido acético com concentração de 0,7% (m/v) de quitosana, sem o uso dos auxiliares, a fim de avaliar a qualidade e eficiência do recobrimento somente com o biopolímero. E por fim, a terceira suspensão foi preparada com os auxiliares de recobrimento (sem quitosana), nas mesmas proporções citadas acima, em ácido acético 3% (m/v), com o interesse de verificar se esses auxiliares iriam interferir na operação de adsorção.

Tabela 4.1 – Composição das suspensões de recobrimento.

| Reagentes | Suspensão 1 | Suspensão 2 | Suspensão 3 |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Hidroxietilcelulose (g) | - | 3,50 | 3,50 |
| Polietilenoglicol (g) | - | 0,75 | 0,75 |
| Estearato de magnésio (g) | - | 1,00 | 1,00 |
| Quitosana (g) | 7 | 7 | - |
| Solução 3% (v/v) ácido acético (mL) | 1000 | 1000 | 1000 |
| Concentração de Sólidos (%) | 0,70 | 1,22 | 0,52 |

A viscosidade dinâmica e a tensão superficial das suspensões foram determinadas através do ensaio experimental de viscosidade capilar, enquanto a densidade foi determinada por picnometria, conforme método citado no item 3.3.2.

A viscosidade dinâmica e a tensão superficial foram obtidas a partir das Equações 4.9 e 4.10, respectivamente.

$$v = \frac{d^4 \rho_f^2 \pi g h}{128 L \dot{m}} \quad (4.9)$$

$$\tau = \frac{d \rho_f g h}{4 L} \quad (4.10)$$

onde: d = diâmetro do capilar

ρ_f = densidade do fluido

h = altura entre a superfície do fluido no tanque e o copo

L = comprimento do capilar

\dot{m} = vazão mássica do fluido

4.6.1. Ângulo de contato das suspensões

A determinação do ângulo de contato foi realizada utilizando o método da gota sésil, por deposição de 4-6 μL da gota da suspensão analisada em uma superfície de vidro horizontal e observando-a em seção transversal. O cenário foi observado diretamente com um

microscópio digital. Foram realizadas 25 medidas de ângulo para cada uma das soluções de recobrimento e os valores foram calculados utilizando o software Surftens v. 3.0.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Físico-Química da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande.

Figura 4.3 – Equipamento utilizado para a determinação dos ângulos de contato entre o vidro e as diferentes suspensões.

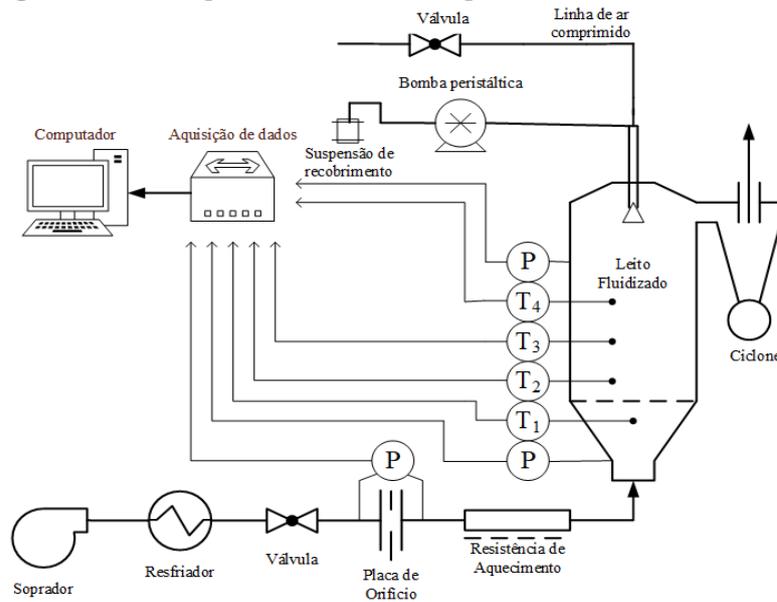


4.7. SISTEMA EXPERIMENTAL DE RECOBRIMENTO

Um leito fluidizado de geometria cilíndrica foi o equipamento utilizado no processo de recobrimento de partículas, construída em acrílico transparente, para possibilitar a visualização dos fenômenos durante o referido processo. A coluna possuía um diâmetro de entrada do fluido de 0,03 m, e a seção cilíndrica de 0,12 m de diâmetro e altura de 0,5 m.

A unidade experimental para a realização deste trabalho encontra-se instalada no Laboratório de Secagem da Escola de Química e Alimentos da FURG e está representada na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Esquema do sistema experimental de recobrimento.

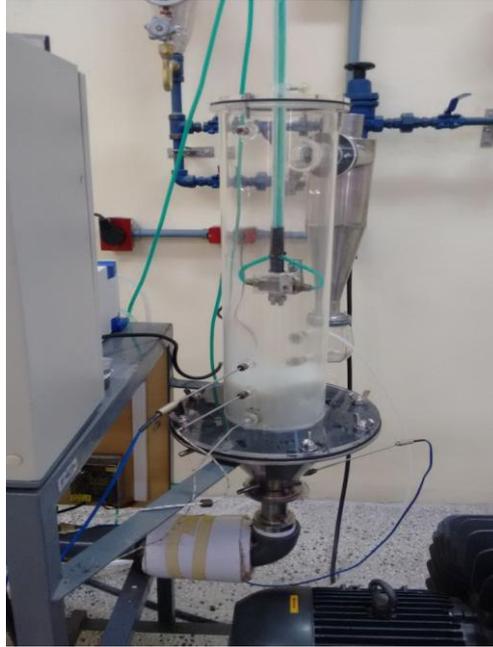


A Figura 4.4 ilustra o esquema do sistema experimental utilizado nos ensaios de recobrimento. O ar de fluidização é alimentado por um soprador da marca Ibram de 7,5 cv. O resfriador é utilizado para facilitar o controle da temperatura do ar à entrada do leito. A manipulação da válvula globo permite a regulagem indireta da vazão através da perda de carga na placa de orifício acoplada a um transdutor de pressão. O ar chega à entrada do leito passando pelo sistema de aquecimento que é constituído por um conjunto de duas resistências térmicas e um controlador de temperatura. As temperaturas do ar de entrada e de saída do leito são medidas através dos termopares. A queda de pressão no leito é acompanhada por um transdutor. Os transdutores e os termopares são acoplados a um sistema de aquisição de dados, fornecendo os dados em tempo real utilizando o software LabVIEW. O bico atomizador de duplo fluido encontra-se no topo do leito, recebendo ar da linha de ar comprimido e a suspensão de recobrimento por meio de uma bomba peristáltica. Um ciclone acoplado ao leito fluidizado é utilizado para coletar partículas e pó de suspensão elutriados durante o experimento.

A placa de orifício foi calibrada utilizando dados de corrente elétrica registrados pelo software LabVIEW no transdutor (posteriormente convertidos em pressão) e por verificação de vazão de ar com um anemômetro, originando a Equação (4.11), com valores de R^2 de 0,998:

$$Q = 6,50 \times 10^{-4} (\Delta P^{0,529}) \quad (4.11)$$

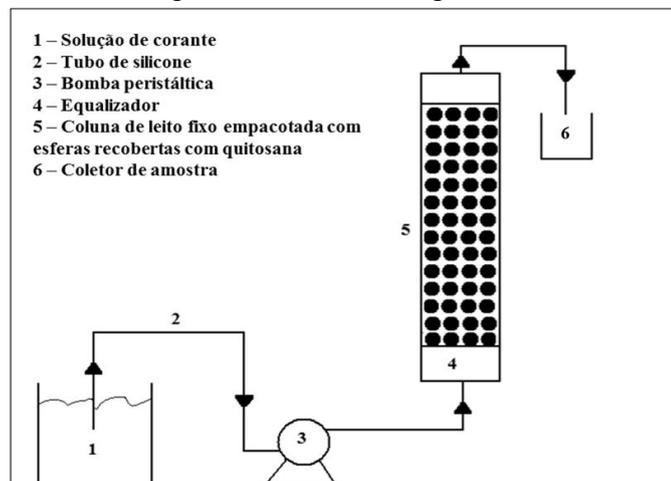
Figura 4.5 – Equipamento utilizado nos ensaios de recobrimento.



4.8. SISTEMA EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em leito fixo, o qual foi constituído por uma coluna acrílica, com 3,4 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica. Para o empacotamento do leito foram utilizadas as esferas de vidro revestidas com as três suspensões nas temperaturas de 70 e 80°C. O esquema de adsorção na coluna de leito fixo e o equipamento utilizado para os ensaios realizados neste trabalho são mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

Figura 4.6 – Esquema do sistema experimental de adsorção.



Fonte: VIEIRA (2014).

Figura 4.7 – Equipamento utilizado nos ensaios de adsorção.



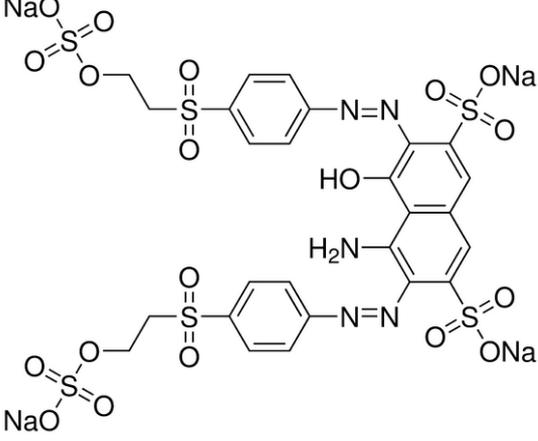
4.9. ADSORVATO

Foi utilizado como adsorvato o corante têxtil Reativo preto 5 - RB5, índice de cor 20505, massa molar $991,8 \text{ g mol}^{-1}$ com pureza de 90%, em solução aquosa com uma concentração de 50 mg L^{-1} . O mesmo foi fornecido pela Sigma-Aldrich, Brasil.

O corante Reativo Preto 5 (IC 20505) é um corante sintético, sua estrutura molecular é $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$, trata-se de um azo corante reativo aniônico muito utilizado na indústria têxtil (CUNICO et al., 2009).

A estrutura química e as especificações relativas ao corante Reativo Preto 5 estão apresentadas no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Especificações e estrutura química do corante Reativo Preto 5.

| | |
|------------------------------------|---|
| Estrutura Química |  <p style="text-align: center;">Fonte: BALDISSARELI (2007).</p> |
| Índice de Cor (C.I.) | 20505 |
| Classe Química | Azocorante |
| Massa Molar (g mol ⁻¹) | 991,8 |
| Comprimento de Onda (nm) | 596 |

4.10. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.10.1. Estudo fluidodinâmico com e sem ar de atomização

Através do estudo fluidodinâmico é possível obter as curvas de queda de pressão versus vazão de ar e, a partir das mesmas, determinar importantes parâmetros fluidodinâmicos, como a velocidade de mínima fluidização (v_{mf}) e a queda de pressão na fluidização estável (ΔP_{fe}). Com base nestes parâmetros, sobretudo a “ v_{mf} ” torna-se possível o estabelecimento das melhores condições de operação do equipamento para um dado processo em regime dinâmico estável.

A análise fluidodinâmica das partículas de vidro no leito fluidizado foi realizada através do seguinte procedimento:

Primeiramente carregava-se o leito com uma determinada carga de partículas, medindo a altura do leito fixo, e após ligava-se o soprador de ar. Procedia-se o aumento gradativo da vazão de ar, e a cada variação registrava-se pelo software LabVIEW os valores de queda de pressão no leito e na placa de orifício. O mesmo procedimento era conduzido no decréscimo gradual da vazão de ar, obtendo-se dessa maneira os gráficos $\Delta P \times V_{ar}$ para

velocidades crescentes e decrescentes, conforme indica a literatura (KUNII; LEVENSPIEL, 1991). O estudo fluidodinâmico das partículas no leito foi conduzido utilizando-se diferentes massas de sólidos, variando entre 1,0 kg à 1,5 kg.

A influência do ar de atomização sobre os parâmetros fluidodinâmicos foi verificada, com o leito sendo submetido à uma pressão de 0,1 MPa do ar comprimido pelo bico atomizador, seguindo o mesmo procedimento acima descrito.

4.10.2. Testes preliminares de fluidização e de recobrimento para a definição das condições de operação

Neste estudo foram realizados testes preliminares a fim de obter a melhor condição de operação do leito fluidizado utilizado. O equipamento apresentou limitações na fluidização das partículas, bem como no recobrimento das mesmas. Com isso, fez-se, primeiramente, testes para determinar a carga de partículas, sendo esta fixada em 1,3 kg.

Para a escolha das condições operacionais do leito fluidizado, foram analisadas a velocidade e a temperatura do ar de entrada no leito, a pressão de atomização e a vazão de alimentação da suspensão de recobrimento. Para a definição destas condições, foram realizadas pesquisas em trabalhos de diferentes autores para recobrimento de diferentes partículas em leitos móveis.

De acordo com Adeodato (2003), Ayub (1997), Dewettinck; Huyghebaert (1998), Donida (2000), Jiménez et al. (2006), Oliveira (1997) as temperaturas do ar de entrada ficavam entre valores de 67°C a 83°C. Sendo assim, procurou-se estudar as condições de recobrimento nas temperaturas de 70 e 80°C, para demonstrar o efeito deste parâmetro no processo de recobrimento. Já a velocidade do ar foi determinada através de testes preliminares, onde velocidades baixas não proporcionavam a fluidização das partículas e velocidades muito altas acarretavam em uma fluidização turbulenta, acarretando em perda de massa de sólidos nas paredes do leito. Com isso, foi definida uma velocidade de ar de 1,6 vezes maior que a velocidade mínima de fluidização para os ensaios de recobrimento.

Quanto à pressão de atomização da suspensão de recobrimento, procurou-se estabelecer uma pressão que não fosse baixa demais para não haver a formação de gotas maiores no bico atomizador, acarretando em perdas de suspensão nas paredes do leito. E nem pressões muito altas que influenciariam no comportamento fluidodinâmico do leito. Dessa forma, definiu-se a pressão de atomização de 0,1 MPa para os ensaios de recobrimento.

Por fim, foi definida a vazão de alimentação da suspensão de recobrimento. Em testes preliminares foi possível observar que vazões altas de alimentação poderiam ocasionar o encharcamento do leito, com conseqüente colapso do mesmo após poucos minutos. E vazões muito baixas não apresentavam uma boa eficiência de recobrimento. Dessa forma, a vazão de alimentação da suspensão ficou limitada a uma pequena faixa de operação de 4 a 6 mL min⁻¹, sendo definida a vazão de 6 mL min⁻¹ para realizar os ensaios de recobrimento. Além disso, o bico atomizador ficou posicionado no topo do leito – 10 cm acima do leito fixo - essa posição foi escolhida por apresentar uma distribuição uniforme da suspensão sobre o leito.

4.10.3. Ensaios de recobrimento

Antes do processo de recobrimento as esferas de vidro passaram por uma etapa de limpeza, na qual, 100 g de esferas foram transferidas para recipiente de plástico, no qual foi procedida a limpeza superficial das mesmas pela adição de solução de ácido acético 3% (v/v) à temperatura ambiente (25 ± 2 °C), por um período de 6 h. Em seguida as esferas foram separadas da solução ácida por filtração e lavadas com água destilada (VIJAYA et al., 2008).

No processo de recobrimento, inicialmente o leito foi carregado com a carga de sólidos, pré-fixada em 1,3 kg a partir do estudo fluidodinâmico. A vazão do ar foi ajustada também de acordo com os resultados do estudo fluidodinâmico e ensaios preliminares, acima da velocidade de mínima fluidização. O ar foi aquecido por um conjunto de resistências, sendo controlada a temperatura do ar à entrada do leito. A temperatura e umidade relativa do ar foram acompanhadas na entrada e saída do leito durante o processo. Quando o sistema entrava em regime permanente de temperatura do ar de entrada e saída, o processo de recobrimento era iniciado com a alimentação da suspensão.

As suspensões de recobrimento foram atomizadas a uma vazão de 6 mL.min⁻¹ sobre as partículas, através do bico atomizador de duplo fluido, com pressão de atomização de 0,1 MPa, localizado a 10 cm da superfície do leito fixo, temperatura do ar de 70°C e 80°C e vazão de ar 1,6 vezes maior que a velocidade de mínima fluidização, condições essas determinadas em ensaios preliminares. O processo de recobrimento foi realizado em um tempo de 25 min, determinado a partir dos ensaios preliminares. Após desligou-se a alimentação de suspensão e, em seguida, o sistema de aquecimento do ar de entrada. As partículas foram removidas do leito ainda em condição de fluidização, a fim de evitar perda de massa por atrito.

As partículas de vidro revestidas foram pesadas e submetidas à secagem em estufa a 50°C por 24 h, para eliminar a água adsorvida durante o processo. Posteriormente, foram submetidas à análise da eficiência do processo e do crescimento (determinações em base seca).

4.10.4. Determinação da eficiência do processo de recobrimento

A massa de sólidos aderida nas partículas ($m_{sól,part}$) foi dada pela diferença entre a massa das esferas com o recobrimento e a massa das esferas sem o recobrimento. Para realizar esta quantificação procedeu-se um ensaio de desprendimento da película recoberta. Após o processo de recobrimento, uma amostra de 25g de esferas foi transferida para um frasco contendo ácido acético 3% (m/v) e mantida sob agitação de 900 rpm em agitador magnético (Marte, MAG-01H, Brasil) por 30 min. As esferas foram filtradas, lavadas com água destilada e secas em estufa a 105°C por 24 h. Posteriormente foram pesadas em balança analítica (Marte, AY220, Brasil). As análises para a quantificação do processo de recobrimento foram realizadas em triplicata.

A eficiência do processo (η) de recobrimento é definida como a razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa de sólidos na suspensão adicionada ao leito (DONIDA, 2004; KUCHARSKI; KMIÉC, 1989; ROCHA, 1992; TARANTO et al., 1997), conforme descreve a Equação (4.12).

$$\eta = \frac{m_{sól,part}}{m_{sól,total}} 100\% \quad (4.12)$$

4.10.5. Análise qualitativa do processo de recobrimento

A superfície das esferas revestidas pelas três suspensões foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO) (LIU et al., 2011), a fim de se observar a homogeneidade e a uniformidade das superfícies antes e após o processo de recobrimento.

As amostras foram metalizadas com ouro, a aceleração de voltagem foi de 15 kV e a faixa de ampliação foi de 75 a 100 vezes.

4.10.6. Ensaios dinâmicos de adsorção

A solução de corante (50 mg L^{-1}) foi bombeada em fluxo ascendente na vazão de 3 mL min^{-1} , em pH 3 e 6 e temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) em uma altura de 20 cm de leito de partículas revestidas. Foram retiradas amostras em tempos pré-estabelecidos até a completa saturação do sistema ($C = C_{eq} = C_0$), sendo as concentrações de saída da solução de corante determinadas por espectrofotometria no comprimento de onda referente ao corante.

Os dados coletados foram expressos como curvas de ruptura. Estas são dadas pela relação entre a concentração de corante na saída da coluna pela concentração inicial de corante (C_t / C_0) como uma função do tempo. O volume de efluente, V_{ef} (mL) foi calculado pela Equação 4.13 (CHEN et al., 2012).

$$V_{ef} = Q t_{total} \quad (4.13)$$

A massa total de corante adsorvido na coluna, m_{ad} (mg) foi calculada a partir da área acima da curva de ruptura conforme a Equação 4.14 (AHMAD e HAMEED, 2010).

$$m_{ad} = \frac{Q}{1000} \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) \quad (4.14)$$

A capacidade de adsorção do corante no equilíbrio, q_{eq} (mg g^{-1}) foi obtida através da Equação 4.15 (HAN et al., 2009).

$$q_{eq} = \frac{m_{ad}}{m} \quad (4.15)$$

A massa total de corante alimentada, m_{total} (g) foi calculada pela Equação 4.16 e o percentual de remoção ($\%R$) pela Equação 4.17 (HAN et al., 2009).

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (4.16)$$

$$R(\%) = \frac{m_{ad}}{m_{total}} 100 \quad (4.17)$$

Os tempos de ruptura (t_b) e de exaustão (t_e) foram definidos quando a concentração na saída da coluna atingiu valores de 5 e 95 % da concentração inicial do corante, respectivamente. O tempo t_e é o tempo no qual toda a capacidade adsortiva do leito foi utilizada. Assim, ele corresponde a toda a área entre a curva de ruptura e a linha horizontal $C_t/C_0 = 1$. Já t_b pode ser entendido como o momento no qual toda a porção do leito antes do ponto de ruptura já foi utilizada. Assim, a razão t_b/t_e fornece a fração do leito já utilizada quando se atinge o ponto de ruptura. Por consequência, o comprimento do leito não utilizável, que corresponde à zona de transferência de massa (*ZTM*), pode ser determinado a partir da Equação 4.18 (RUTHVEN, 1984).

$$ZTM = h \left(1 - \frac{t_b}{t_e} \right) \quad (4.18)$$

4.11. ANÁLISES DE REGRESSÃO

Com o auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, EUA) os coeficientes dos modelos foram estimados por regressão não linear. Foi utilizada a função objetivo Quase – Newton, e o ajuste dos modelos aos dados experimentais das curvas de ruptura foram avaliados mediante o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) conforme a Equação 4.19.

$$EMR = \frac{100}{N} \sum_1^N \left| \frac{q_{t,exp} - q_{t,pre}}{q_{t,exp}} \right| \quad (4.19)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

Caracterizou-se a pasta de quitosana quanto à umidade, cinzas, grau de desacetilação e massa molar, em que os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Caracterização da quitosana.

| Características | Valores |
|----------------------------|----------------|
| Umidade (%)* | 93,2 ± 0,6 |
| Cinzas (%)* | 0,04 ± 0,01 |
| Grau de desacetilação (%)* | 85,0 ± 1,0 |
| Massa molar (kDa)* | 146,0 ± 5,0 |

*Média ± desvio padrão (n=3)

Através da Tabela 5.1, pode-se observar um baixo teor de cinzas, mostrando a eficácia da etapa de desmineralização realizada. Os valores de grau de desacetilação e massa molar se assemelharam aos obtidos em estudo cinético da reação de desacetilação realizado por Moura et al., (2011). Os valores obtidos para a quitosana (tempo de reação de 90 min) foram semelhantes aos da quitosana seca obtidos por Weska et al., (2007) e Dotto et al., (2011), no qual os autores obtiveram massas moleculares em torno de 147,0 kDa e grau de desacetilação de 85,0 %.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE VIDRO

Os resultados da distribuição granulométrica, da densidade e esfericidade das partículas de vidro utilizadas para os experimentos de recobrimento estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Caracterização física das partículas de vidro.

| Características | Valores* |
|--------------------------------|-----------------|
| D_p (mm) | 1,10 ± 0,2 |
| ρ_p (kg m ⁻³) | 2500 ± 100 |
| ϕ | 0,92 ± 0,01 |

* média ± desvio padrão (n = 3)

Os valores encontrados de massa específica e esfericidade foram semelhantes aos valores encontrados por Bueno (2015) e Ávila (2016) para esferas de vidro de 3 mm de diâmetro, no qual obtiveram uma massa específica de 2496 kg m^{-3} e esfericidade de 0,92.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Foram utilizadas três suspensões poliméricas aquosas de diferentes formulações para os ensaios de recobrimento, essas diferenças acarretaram em modificações em suas propriedades de densidade, viscosidade, concentração de sólidos e tensão cisalhante.

Tabela 5.3 – Características físico-químicas das suspensões.

| Características | Suspensão 1 | Suspensão 2 | Suspensão 3 |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|
| Cs (% m/v) | 0,70 | 1,22 | 0,52 |
| ρ_{susp} (kg m^{-3})* | $1005,4 \pm 10,3^a$ | $1008,8 \pm 11,2^a$ | $1001,9 \pm 10,7^a$ |
| $\nu \times 10^{-3}$ (Pa s)* | $1,98 \pm 0,27^b$ | $12,40 \pm 0,20^a$ | $1,51 \pm 0,21^b$ |
| τ ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$)* | $1,58 \pm 0,22^c$ | $2,16 \pm 0,31^a$ | $1,94 \pm 0,19^b$ |

*Média \pm desvio padrão (n=5). Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p > 0,05$); letras diferentes indicam que há diferença significativa ($p < 0,05$).

A Tabela 5.3 apresenta as características físico-químicas das suspensões utilizadas nos estudos do processo de recobrimento. Observou-se que a suspensão 2 apresentou considerável diferença em relação a viscosidade cinemática (ν) quando comparada às suspensões 1 e 3, essa diferença é provocada pelos auxiliares de recobrimento adicionados à suspensão 2 constituída também por quitosana. Entre esses auxiliares encontra-se uma elevada concentração do polímero hidroxietilcelulose que aliado à quitosana acarreta em um valor maior na viscosidade cinemática.

Além disso, a concentração de sólidos (Cs), a massa específica (ρ_{susp}) e a tensão cisalhante (τ) apresentaram resultados já esperados, visto que a suspensão 2 apresenta uma maior quantidade de sólidos, além da presença de dois polímeros – quitosana e hidroxietilcelulose – acarretando em uma maior massa específica e tensão de cisalhamento.

5.3.1. Ângulo de contato das suspensões

O ângulo de contato é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido, isto é, a interação existente entre o líquido e a superfície do sólido. O recobrimento de partículas ocorre quando há boa molhabilidade das partículas com a suspensão, que esta relacionada com baixos valores de ângulo de contato, ou seja, valores de ângulo menores que 70° apresentam boa molhabilidade. Por isso a importância da obtenção dessa propriedade.

Tabela 5.4 – Ângulos de contato do vidro com as diferentes suspensões.

| Suspensão | Ângulo de contato (°)* |
|-----------|--------------------------|
| 1 | 40,9 ± 0,79 ^a |
| 2 | 35,3 ± 1,51 ^b |
| 3 | 39,8 ± 0,90 ^a |

*Média ± desvio padrão (n=4). Letras iguais indicam que não há diferença significativa (p>0,05); letras diferentes indicam que há diferença significativa (p<0,05).

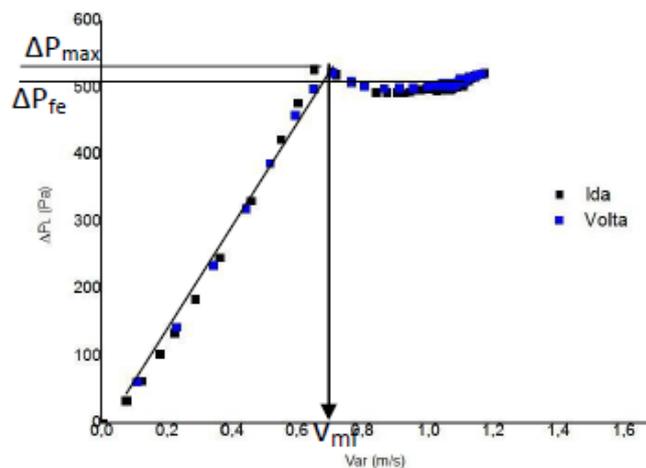
Através da Tabela 5.4 é possível observar que foram encontrados diferentes ângulos de contato para as três suspensões. Isto é decorrente da alta concentração do surfactante estereato de magnésio na composição das suspensões 2 e 3, o qual tem a função de diminuir a tensão superficial entre o líquido e o sólido, ou seja, diminuir o ângulo de contato, facilitando o espalhamento da solução sobre a superfície. Além disso, percebe-se que todas as suspensões apresentaram valores de ângulo de contato menores que 70°, indicando que as mesmas possuem características adequadas para o processo de recobrimento de partículas de vidro (VIEIRA et al., 2004). Já para sistemas com ângulos de contato maiores que 80°, a tendência é que ocorra a secagem da suspensão, favorecida pelo atrito no leito e pela baixa adesão (VIEIRA et al., 2004; ROCHA et al., 2009). O ângulo de contato é um dos mais importantes parâmetros que definem as interações na superfície do sólido. Neumann (1999) desenvolveu procedimentos experimentais e critérios para medir e interpretar significativamente os ângulos de contato, estudando a medida do ângulo de contato e sua interpretação.

5.4. ESTUDO FLUIDODINÂMICO A SECO

O estudo fluidodinâmico das partículas foi realizado para a determinação das condições operacionais do processo, através da determinação de parâmetros importantes para a operação em leito fluidizado, como: velocidade de mínima fluidização (V_{mf}), queda máxima de pressão no leito (ΔP_{max}) e queda de pressão na fluidização estável (ΔP_{fe}). A carga de partículas foi determinada a partir de ensaios fluidodinâmicos com diferentes cargas, em que a carga de 1,3 kg com altura de leito fixo (H_o) de 6 cm apresentou melhores condições de operação do processo em relação a boa circulação das partículas e estabilidade do leito.

Com a carga de partículas definida foi realizado o estudo fluidodinâmico sem e com ar de atomização a 0,1 MPa de pressão sobre o leito, a fim de obter os parâmetros fluidodinâmicos. A Figura 5.1 apresenta as curvas de ida e volta da queda de pressão do leito versus a velocidade do ar de fluidização sem ar de atomização.

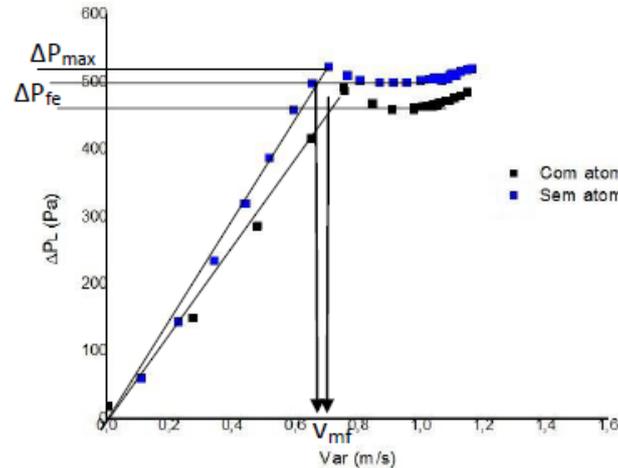
Figura 5.1 – Curva fluidodinâmica das partículas de vidro sem ar de atomização.



Através da análise da Figura 5.1, observou-se que a curva apresentou perfil típico de leito fluidizado, possibilitando a fácil visualização dos parâmetros fluidodinâmicos.

As partículas apresentaram movimento cíclico e homogêneo dentro do leito, não havendo a ocorrência de zonas mortas, tornando favorável o processo de recobrimento de partículas nessas condições. Além disso, a presença do ar de atomização a pressão de 0,1 MPa não influenciou a velocidade mínima de fluidização do leito. Através da Figura 5.2, a qual apresenta as duas curvas dispostas juntas, é possível observar a pequena influência do ar de atomização nos parâmetros fluidodinâmicos, já que as mesmas estão apontando para valores próximos da máxima queda de pressão no leito e velocidade mínima de fluidização.

Figura 5.2 – Curva fluidodinâmica das partículas de vidro, para velocidade decrescente, sem e com ar de atomização a 0,1 MPa.



A velocidade mínima de fluidização é obtida através das curvas características à velocidade decrescente do ar de fluidização. Como pode se observar na Figura 5.2, as curvas para os dois regimes apresentaram valores de velocidade mínima próximos, confirmando a pequena influência do ar de atomização a pressão de 0,1 MPa na fluidodinâmica do leito. Desta forma, determinou-se os parâmetros fluidodinâmicos através das curvas apresentadas na Figura 5.2, obtendo uma queda de pressão máxima do leito (ΔP_{max}) de 526 Pa, queda de pressão na fluidização estável (ΔP_{fe}) entre 480 e 500 Pa e uma velocidade mínima de fluidização compreendida entre 0,67 e 0,69 m/s, optou-se por usar o valor de 0,68 m/s como referência para a velocidade mínima de fluidização.

5.5. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO

5.5.1. Análise da eficiência de recobrimento

O processo de recobrimento foi avaliado quantitativamente através da eficiência do processo, a qual foi definida no item 4.10.4 pela Equação 4.12.

A eficiência do recobrimento (η) foi obtida através da razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa total de sólidos adicionada ao leito, nas condições de operações definidas anteriormente. Além disso, obteve-se também a razão entre a massa de quitosana por massa de esferas.

Tabela 5.5 – Relação entre massa de quitosana e massa de esferas, e eficiência de recobrimento para as diferentes suspensões em diferentes condições de temperatura.

| Suspensão | T (°C) | Rendimento quitosana ^{a*} (%) | Massa de quitosana ^b | Rendimento ^{c*} (%) |
|------------------|--------|--|---------------------------------|------------------------------|
| S1 ₇₀ | 70 | 70,2 ± 0,8 | 0,49 | 70,2 ± 0,8 |
| S2 ₇₀ | 70 | 67,1 ± 1,2 | 0,47 | 66,6 ± 1,2 |
| S3 ₇₀ | 70 | - | - | 34,9 ± 0,9 |
| S1 ₈₀ | 80 | 94,3 ± 0,6 | 0,66 | 94,3 ± 0,6 |
| S2 ₈₀ | 80 | 82,5 ± 0,8 | 0,57 | 81,4 ± 0,8 |
| S3 ₈₀ | 80 | - | - | 38,2 ± 1,0 |

*média ± desvio padrão (n=3)

^a grama de quitosana aderida às partículas por grama de quitosana total

^b miligrama de quitosana por grama de esfera

^c grama de sólidos aderida às partículas por grama de sólidos total

Pode-se observar através dos dados dispostos na Tabela 5.5 que as suspensões 1 e 2 - nas duas condições de temperatura - apresentaram eficiências superiores ao valor considerado mínimo para tornar viável o processo de recobrimento, que é de 60% (PORTER; HOGAN, 1984). Enquanto isso, a suspensão 3 para ambas as temperaturas apresentou baixa eficiência no processo, o que é justificado pela ausência do biopolímero quitosana, o qual mostra forte afinidade com a superfície de vidro, contribuindo de forma efetiva no recobrimento das partículas durante o processo e também pela baixa concentração de sólidos presente na suspensão.

A suspensão 1 apresentou maior valor de eficiência em ambas as temperaturas, apesar da suspensão 2 apresentar menor ângulo de contato. Isso pode ser atribuído à maior adesão da suspensão 1, constituída apenas por quitosana, em relação ao vidro, acarretando em uma eficiência maior de recobrimento.

Vieira e Donida (2004) investigaram a adesão de uma suspensão polimérica aquosa com diversas partículas inertes, como: vidro, ABSR, placebo, PP, PS e PEBD e observaram que partículas com alto valor de ângulo de contato com a suspensão (80°) como o PS, PP e PEBD não apresentaram adesão da suspensão sobre a superfície da partícula, ocorrendo a secagem e elutriação total da suspensão. As partículas que foram recobertas pela suspensão (vidro, ABSR e placebo) possuíam ângulo de contato inferior a 80°, portanto concordando com os resultados deste trabalho.

Além disso, todas as suspensões apresentaram maior eficiência de recobrimento na temperatura de 80°C, justificando-se pela secagem do filme sobre a superfície das partículas ocorrer de forma mais rápida quando a temperatura do ar de entrada está mais elevada. Logo, na temperatura de 70°C pode ocorrer a perda de massa por atrito, devido a suspensão pulverizada sobre as partículas não secar de forma eficiente e em tempo hábil.

Bueno (2016) estudou o recobrimento de esferas de vidro de 3 mm de diâmetro com suspensões à base de quitosana em leito de jorro, sendo testadas as temperaturas de 70, 80 e 90°C, onde obteve-se o melhor resultado de eficiência (66,1%) na temperatura de 80°C, confirmando os resultados obtidos neste trabalho. O mesmo estudo ainda comprovou que uma elevação da temperatura do ar de entrada para 90°C acarreta em uma queda na eficiência do processo. Isso se explica devido a uma grande quantidade de solução atomizada entrar em contato com o ar com maior potencial de secagem, ocasionando a secagem rápida das gotículas da suspensão antes de aderirem de forma consistente à superfície das partículas.

Ávila (2017) realizou um estudo de recobrimento semelhante ao do Bueno (2016), no que tange à recobrimento de partículas de vidro com soluções à base de quitosana. Os dois autores obtiveram valores de eficiência de recobrimento menores das encontradas neste trabalho. Além disso, Vieira (2014) estudou a técnica de recobrimento *dip coating*, realizando o revestimento de esferas de vidro de 1 mm de diâmetro – semelhante a este trabalho – com suspensão à base de quitosana, obtendo a metade da eficiência de recobrimento que se obteve neste estudo. Sendo assim, constata-se que o processo de recobrimento em leito fluidizado é mostra-se uma técnica tecnicamente viável e promissora.

5.5.2. Análise qualitativa do processo de recobrimento

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de esferas de vidro de 1 mm antes e depois do processo de recobrimento com as três suspensões, fez-se a análise quanto à uniformidade e regularidade da superfície das partículas.

Figura 5.3 – Esfera de vidro não revestida: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.

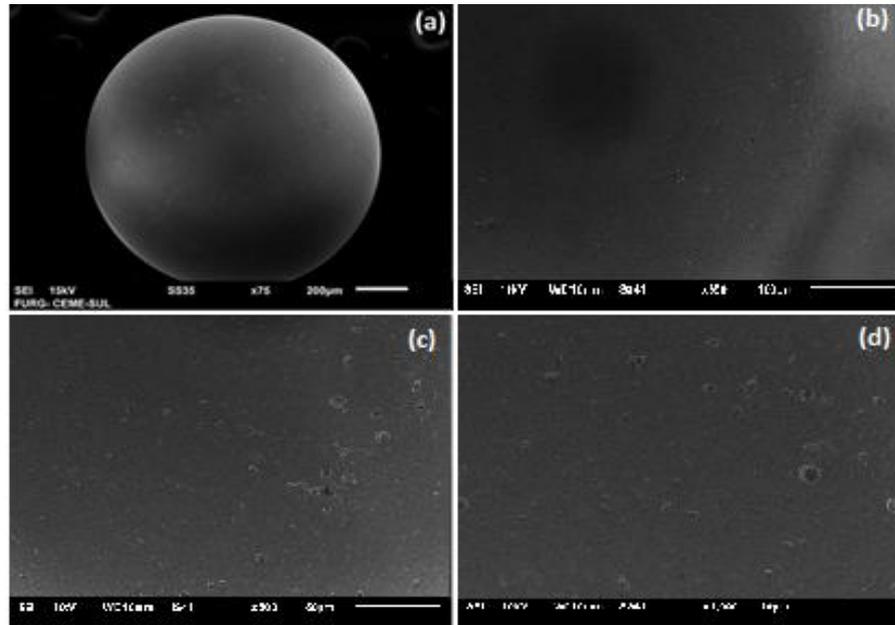


Figura 5.4 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 1 com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.

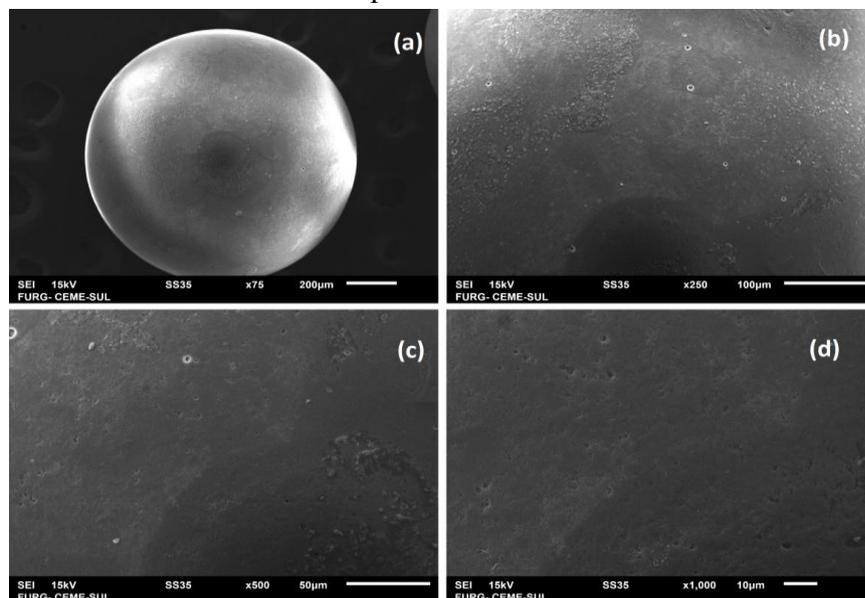


Figura 5.5 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 2 com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.

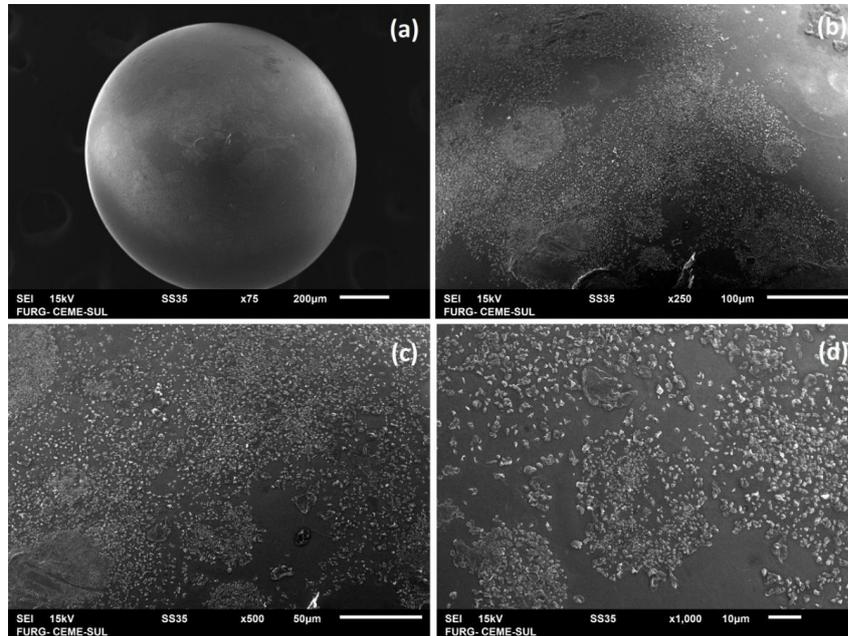


Figura 5.6 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 3 com temperatura do ar de entrada de 70°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.

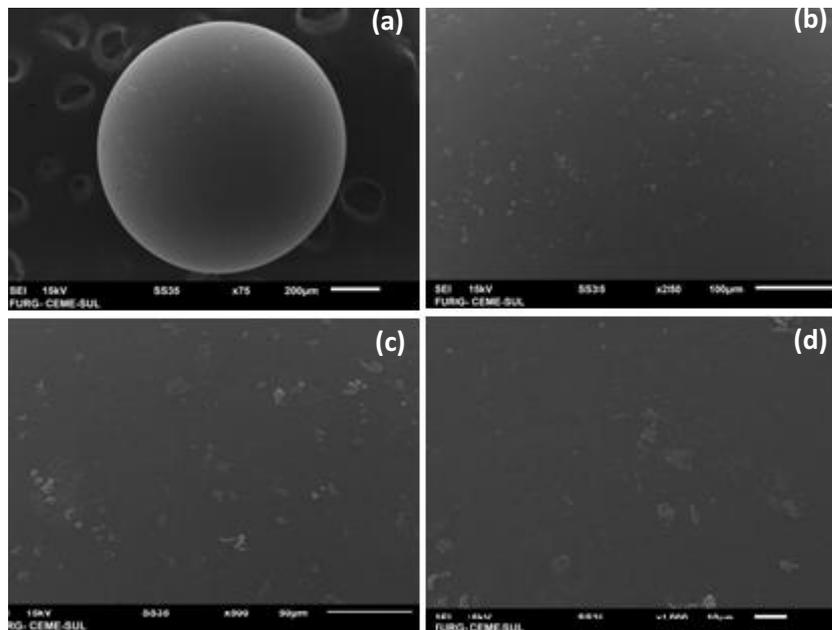


Figura 5.7 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 1 com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.

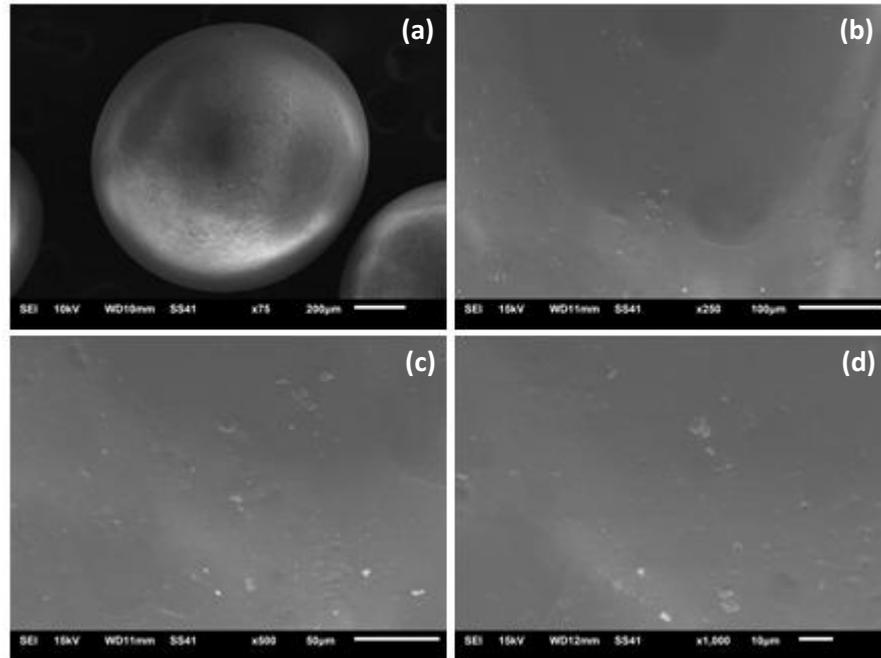


Figura 5.8 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 2 com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.

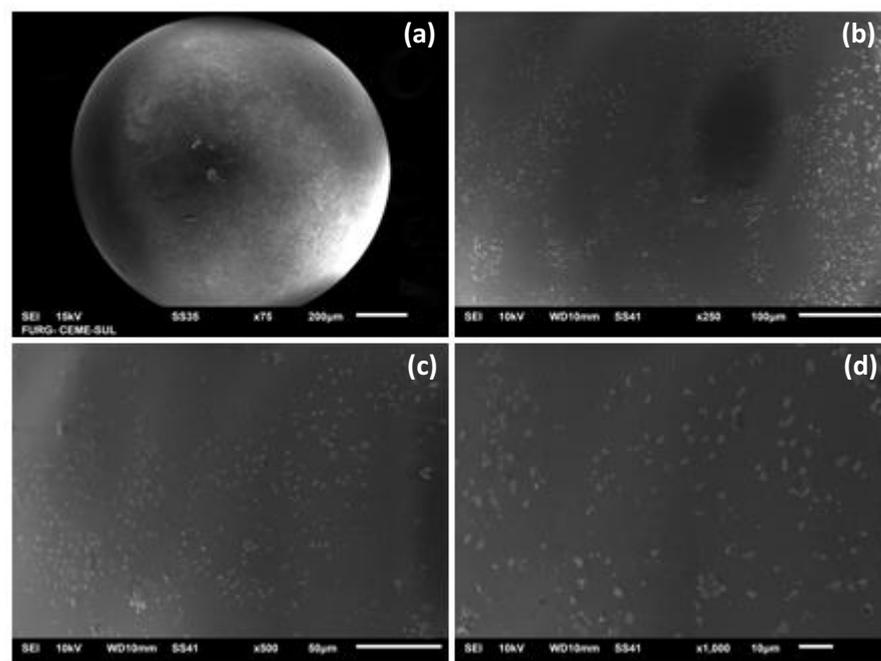
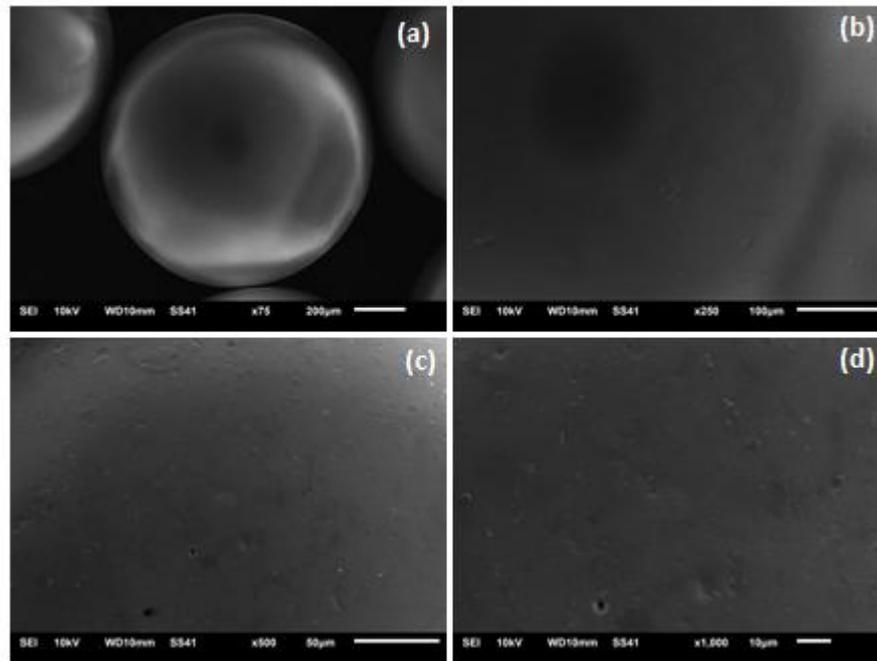


Figura 5.9 – Esfera de vidro revestida com a suspensão 3 com temperatura do ar de entrada de 80°C: (a) esfera isolada, (b), (c) e (d) superfície da esfera x 250, x 500 e x 1000, respectivamente.



As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura mostram que houve uma alteração na superfície das partículas de vidro após o recobrimento. Comparando a Figura 5.3 da partícula não recoberta com as Figuras 5.4 à 5.9 das partículas recobertas com as três suspensões estudadas nas temperaturas de 70°C e 80°C, observa-se a formação de uma membrana uniforme envolvendo as partículas, semelhantes a um filme. A mudança na superfície, apresentando um aspecto rugoso e opaco, confirma a ocorrência do recobrimento. Além disso, para a suspensão 1 em ambas as temperaturas, como mostram as Figuras 5.4 e 5.7, o recobrimento apresenta-se intacto, espessura uniforme, distribuído de forma homogênea sobre a superfície das partículas, mostrando que estas estão efetivamente recobertas. Por outro lado para o recobrimento utilizando a suspensão 2, Figuras 5.5 e 5.8, nota-se que a superfície apresenta maior rugosidade. Isto ocorre devido a presença do tensoativo na composição, que não possui alta solubilidade, como pôde ser percebido quando do preparo da suspensão, formando um filme menos homogêneo. Já ao se utilizar a suspensão 3 para o recobrimento das partículas nas duas temperaturas analisadas, Figuras 5.6 e 5.9, percebe-se uma diminuição da rugosidade da superfície quando comparada à suspensão 2. Isto pode ser atribuído à interação entre a quitosana e o tensoativo, o qual acarreta em uma adesão maior do sólido à superfície da esfera.

Vale ressaltar que a esfera limpa, mostrada na Figura 5.3, apresentou uma pequena rugosidade, que pode ser associada à superfície de vidro não homogênea da esfera, bem como algum resíduo do próprio contato manual com a mesma.

A partir das análises quantitativa e qualitativa do processo, verificou-se a potencialidade da utilização do leito fluidizado para o recobrimento de partículas de vidro com soluções à base de quitosana, o qual viabiliza uma boa condição para o processo.

5.6. APLICAÇÃO DAS ESFERAS RECOBERTAS NA ADSORÇÃO DE CORANTE

5.6.1. Efeito do pH da solução de corante e da temperatura de recobrimento

As esferas recobertas com as três suspensões estudadas foram utilizadas para a adsorção em leito fixo do corante reativo preto 5 em diferentes condições de pH (3,0 e 6,0). O desempenho da coluna de leito fixo foi avaliado pelas curvas de ruptura, nas quais foram consideradas as características de operação, como o tempo de fluxo total (t_{total}), volume de efluente (V_{ef}), a massa total de corante adsorvido (m_{ad}) e capacidade máxima da coluna (q_{eq}). Os efeitos do pH (3,0 e 6,0), das suspensões e temperaturas de recobrimento utilizadas sobre as curvas de ruptura e características de operação são mostrados nas Figuras 5.10 e 5.11 e nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente. Entretanto, para a suspensão 3 não foi possível obter as curvas de ruptura, visto que a mesma não possui capacidade de adsorção, o qual foi detectado através dos experimentos.

Figura 5.10 – Curvas de ruptura da adsorção do corante reativo preto 5 utilizando as partículas revestidas pela suspensão 1 com as diferentes temperaturas do ar de fluidização.

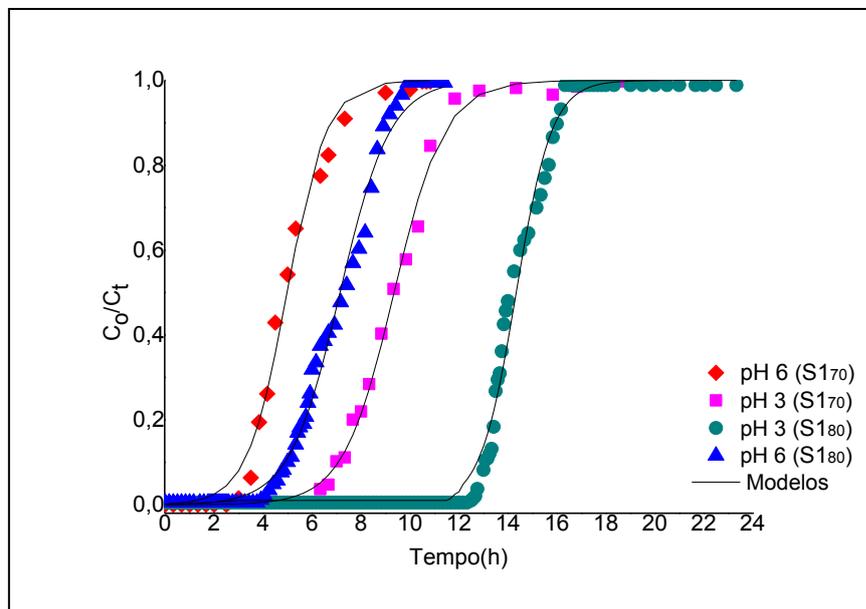
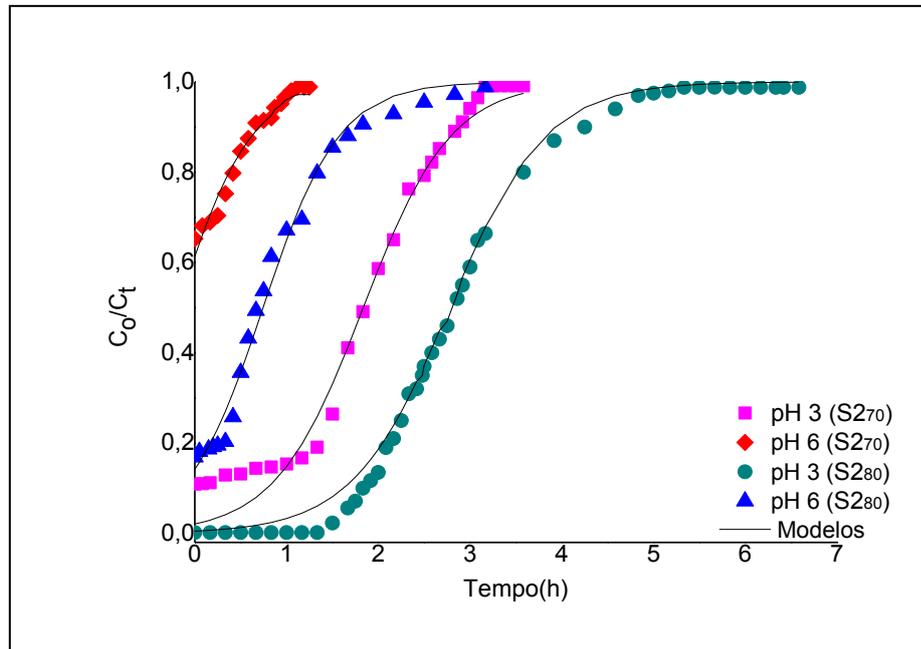


Figura 5.11 – Curvas de ruptura da adsorção do corante reativo preto 5 utilizando as partículas revestidas pela suspensão 2 com as diferentes temperaturas do ar de fluidização.



Através das Figuras 5.10 e 5.11 é possível observar que tanto o pH da solução de corante utilizada nos ensaios de adsorção, quanto à temperatura de recobrimento das esferas influenciaram no comportamento das curvas de ruptura. Para ambas as suspensões os melhores resultados de tempo de ruptura foram obtidos para o pH 3, sendo esse tempo em torno de 6 à 13 h para a suspensão 1 e de 1 à 2 h para a suspensão 2, respectivamente. Isto é justificado com base no mecanismo de interação entre o corante e a quitosana (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011; DOTTO; PINTO, 2011; PICCIN et al., 2011). Visto que em condições ácidas, os grupos amino da quitosana estão protonados e o corante Reativo Preto 5 encontra-se negativamente carregado, acarretando na interação eletrostática entre as cargas opostas. Resultados semelhantes foram encontrados em estudos da adsorção de corantes por quitosana (DOTTO; PINTO, 2011; DOTTO; VIEIRA; PINTO, 2012; VIEIRA, 2014; BUENO, 2016).

Já a temperatura é diretamente proporcional ao tempo de ruptura, pois um aumento da temperatura de recobrimento acarretou em um aumento deste parâmetro. Através das Figuras 5.10 e 5.11 é observado que para ambas as suspensões um aumento na temperatura de recobrimento de 70 para 80°C causou um aumento no tempo de ruptura. Sendo esses valores, para pH 3, na faixa de 6 a 13 h para a suspensão 1 e 1,5 a 1,7 h para a suspensão 2, nas temperaturas de 70 e 80°C, respectivamente.

Tabela 5.6 – Parâmetros da adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas pela suspensão 1 nas diferentes temperaturas de recobrimento.

| | Temperatura 70°C | | Temperatura 80°C | |
|--|------------------|-------------|------------------|-------------|
| | 3 | 6 | 3 | 6 |
| pH | | | | |
| t_b (h)* | 6,7 ± 0,3 | 3,3 ± 0,2 | 12,9 ± 0,4 | 4,6 ± 0,3 |
| t_e(h)* | 12,8 ± 0,3 | 8,3 ± 0,4 | 16,2 ± 0,3 | 9,4 ± 0,5 |
| t_{total}(h)* | 20,2 ± 0,3 | 10,8 ± 0,2 | 23,3 ± 0,4 | 11,4 ± 0,3 |
| V_{eff} (h)* | 3636 ± 15 | 1944 ± 15 | 4194 ± 15 | 2052 ± 15 |
| m_{ad} (mg)* | 91,8 ± 1,7 | 45,4 ± 1,9 | 125,2 ± 1,4 | 64,3 ± 1,6 |
| q_m (mg g⁻¹)* | 549,4 ± 2,8 | 271,7 ± 2,4 | 631,4 ± 2,2 | 324,4 ± 1,9 |
| R (%)* | 50,5 ± 1,6 | 46,7 ± 2,5 | 59,7 ± 1,2 | 62,7 ± 2,2 |
| ZTM (cm)* | 9,5 ± 0,9 | 12,1 ± 1,0 | 4,1 ± 0,8 | 10,2 ± 0,7 |

*média ± desvio padrão (n=3)

Tabela 5.7 – Parâmetros da adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas pela suspensão 2 nas diferentes temperaturas de recobrimento.

| | Temperatura 70°C | | Temperatura 80°C | |
|--|------------------|------------|------------------|------------|
| | 3 | 6 | 3 | 6 |
| pH | | | | |
| t_b (h)* | 1,5 ± 0,3 | - | 1,7 ± 0,4 | - |
| t_e(h)* | 3,1 ± 0,3 | 0,71 ± 0,4 | 6,3 ± 0,3 | 2,3 ± 0,5 |
| t_{total}(h)* | 3,6 ± 0,3 | 1,3 ± 0,2 | 23,3 ± 0,4 | 3,2 ± 0,3 |
| V_{eff} (h)* | 648 ± 15 | 234 ± 15 | 1188 ± 15 | 576 ± 15 |
| m_{ad} (mg)* | 15,4 ± 1,7 | 1,7 ± 1,9 | 25,3 ± 1,4 | 7,5 ± 1,6 |
| q_m (mg g⁻¹)* | 103,9 ± 2,8 | 11,3 ± 2,4 | 132,8 ± 2,2 | 39,5 ± 1,9 |
| R (%)* | 49,6 ± 1,6 | 14,3 ± 2,5 | 45,3 ± 1,2 | 26,2 ± 2,2 |
| ZTM (cm)* | 13,6 ± 0,9 | - | 12,5 ± 0,8 | - |

*média ± desvio padrão (n=3)

Analisando as Tabelas 5.6 e 5.7 pode-se observar que uma diminuição no pH de 6,0 para 3,0 e um aumento na temperatura de recobrimento de 70 para 80°C acarretou em um aumento no tempo de ruptura (t_b), no volume de efluente tratado (V_{eff}), na massa de corante adsorvida (m_{ad}) e na capacidade máxima de adsorção (q_{eq}), melhorando o desempenho da coluna. As maiores capacidades de adsorção foram alcançadas para o pH 3 e revestimento das partículas com a suspensão 1, sendo essas de 549 e 631 mg g⁻¹, para as temperaturas de 70 e 80°C, respectivamente. Isso está relacionado à maior massa de quitosana aderida às partículas, conforme mostra a Tabela 5.5, quando foi utilizada a suspensão 1 no processo de recobrimento.

Em relação ao aumento da temperatura de recobrimento das partículas de 70 para 80°C percebe-se que para a mesma suspensão e pH os parâmetros de adsorção aumentaram consideravelmente suas capacidades, sendo o tempo de ruptura (t_b) de 6,7 h e 12,9 h, e a capacidade máxima de adsorção (q_{eq}) de 549 para 631 mg g⁻¹ ao utilizar as partículas revestidas pela suspensão 1 e 1,5 e 1,7 h, com capacidades de 104 e 133 mg g⁻¹ para a suspensão 2, nas temperaturas de 70 e 80°C, respectivamente. Isso é justificado pela maior quantidade de massa de quitosana aderida às partículas no processo de recobrimento nesta última temperatura, como foi observado na Tabela 5.4. Sendo assim, a área superficial dessas esferas apresentou maior parte da película de revestimento constituída por quitosana, aumentando a interação das mesmas com o corante durante os ensaios de adsorção.

Já o aumento pronunciado dos parâmetros de adsorção relacionado à diminuição do pH ocorre devido a quitosana interagir de forma mais eficiente com o corante em pH ácido. Essa diferença pode ser observada nas Tabelas 5.6 e 5.7, em que para as duas suspensões estudadas a maiores capacidades de adsorção (q_{eq}) foram obtidas em pH 3, sendo esses valores compreendidos na faixa de 103 a 631 mg g⁻¹. Bem como, os tempos de ruptura (t_b) que ficaram na faixa de 1,5 h a 12,9 h. Tendência similar foi obtida por outros trabalhos que realizaram adsorção de corantes com partículas revestidas com quitosana em diferentes temperaturas (BUENO, 2016; ÁVILA, 2017), os quais obtiveram resultados semelhantes à esse trabalho.

Em relação à zona de transferência de massa (ZTM) pode-se observar a partir das Tabelas 5.6 e 5.7 que os melhores resultados foram apresentados para as partículas revestidas com a suspensão 1 e a solução de corante em pH 3, os quais se encontram na faixa de 4,1 e 9,5 cm, para as temperaturas de recobrimento de 70 e 80°C, respectivamente. No entanto, quando utilizado o pH 6, o valor da ZTM aumenta. Nota-se também, que para a suspensão 2 nas duas temperaturas em pH 6 (Tabela 5.7 e Figura 5.11) não houve tempo de ruptura, pois

este seria correspondente a uma concentração na saída da coluna de $2,5 \text{ g mL}^{-1}$ ou a um adimensional de concentração (C_t/C_0) de 0,05. Entretanto, o que se pode observar, conforme Figura 5.11, são os adimensionais com valores em torno de 0,2 e 0,6. Desta forma, pode-se inferir que toda a altura da coluna foi ocupada pela ZTM. Isto também é explicado pela maior capacidade de adsorção da quitosana em pH ácido. É necessário, ainda, ressaltar que as partículas revestidas pela suspensão 2 na temperatura de 70°C e a solução de corante em pH 3 apresentou um tempo de ruptura de 1,5 apesar do adimensional de concentração (C_t/C_0) partir de um valor em torno de 0,1. Isto pode ser justificado pelo desprendimento da quitosana durante o processo, causando interferência na leitura das amostras.

Resultados semelhantes a este trabalho foram encontrados em outros estudos de adsorção de corantes em leito fixo (ATAR et al., 2011; BUENO, 2016; SAHA; CHAKRABORTY; CHOWDHURY, 2012; SHAN et. al., 2017; VIEIRA, 2014). Confirmando assim, que esferas revestidas com quitosana em leito fluidizado é uma técnica viável para posterior aplicação no processo de adsorção de corante em leito fixo. Além disso, o Quadro 5.1 apresenta as maiores capacidades de adsorção de corantes obtidas em outros estudos utilizando leito fixo, confirmando que os resultados alcançados neste trabalho são muito satisfatórios.

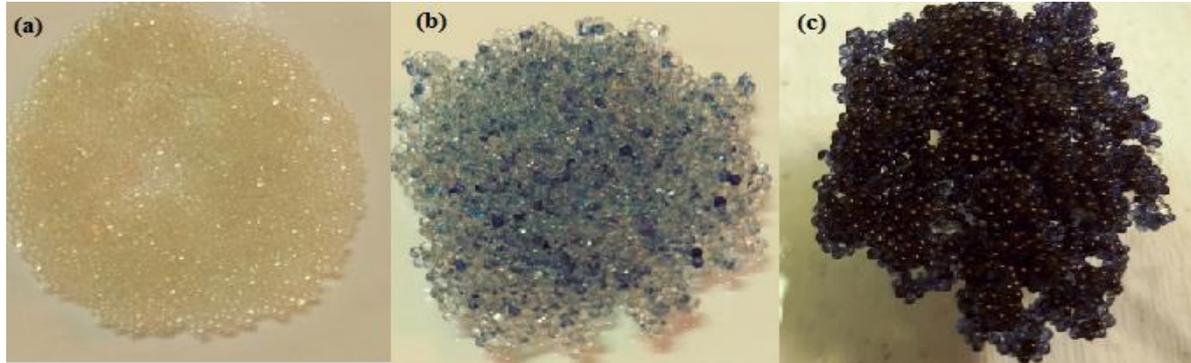
Quadro 5.1 – Comparação do desempenho da operação de adsorção em leito fixo de corantes.

| Adsorvente | Corante Adsorvido | pH solução de corante | Altura do leito (cm) | ZTM (cm) | q_m (mg g^{-1}) | Referência |
|---|-------------------|-----------------------|----------------------|----------|------------------------------|----------------------|
| Carvão ativado | Reativo Preto 5 | 6,5 | 8 | - | 39,0 | Auta; Hameed, 2010. |
| Compósitos de CA ¹ e quitosana | Azul Ácido 29 | 3 | 4,5 | - | 421,2 | Auta; Hameed, 2013. |
| Quitosana imobilizada ² | Amarelo Tartazina | 3 | 30 | 24,7 | 68,4 | Lopes et. al.; 2013. |
| Compósitos de argila e quitosana | Azul de Metileno | - | 4,5 | - | 58,3 | Auta; Hameed, 2014. |
| Quitosana imobilizada ³ | Amarelo Tartazina | 3 | 30 | 7,5 | 361,1 | Bueno, 2016. |
| Quitosana imobilizada ³ | Reativo Preto 5 | 3 | 30 | 7,8 | 214,3 | Bueno, 2016. |
| Quitosana imobilizada | Reativo Preto 5 | 3 | 30 | 4,1 | 631,4 | Este trabalho. |

¹ CA: carvão ativado; ² Quitosana imobilizada pela técnica *dip coating* em esferas de vidro de 1 mm de diâmetro; ³ Quitosana imobilizada em esferas de vidro de 3 mm de diâmetro em leito de jorro.

Através da Figura 5.12 é possível observar a interferência das diferentes suspensões de revestimento no processo de adsorção.

Figura 5.12 - Partículas limpas, revestidas com a suspensão 2 e revestidas com a suspensão 1, (a), (b) e (c), respectivamente, após o processo de adsorção.



Essa diferença notória visualmente ocorre devido às partículas revestidas com a suspensão 2 (Figura 5.12 b) apresentarem uma película de revestimento composta parte por quitosana e parte por auxiliares de recobrimento que não possuem capacidade de adsorver o corante utilizado. Enquanto que as partículas revestidas com a suspensão 1 (Figura 5.12 c) apresentam uma camada de revestimento composta por quitosana de maneira uniforme e, por isso evidência essa aparência característica ao final do processo de adsorção.

5.6.2. Modelos das curvas de ruptura

Como pode ser observado nas Figuras 5.10 e 5.11 (no item 5.6.1), os modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson foram ajustados às curvas de ruptura. Os parâmetros de ajuste dos modelos (BDST, Thomas e Yoon–Nelson) para a adsorção do corante reativo preto 5 estão apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.9 para as suspensões 1 e 2, respectivamente. Com relação aos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e do erro médio relativo ($EMR < 9,0\%$), estes mostraram que os modelos de BDST, Thomas e Yoon–Nelson foram adequados para representar as curvas de ruptura. Através das Tabelas 5.8 e 5.9, podemos observar que os parâmetros K_{BDST} (BDST), K_{Th} (Thomas) e K_{YN} (Yoon–Nelson) tiveram um aumento em função do aumento do pH, indicando que a taxa de adsorção no pH 6,0 é mais rápida quando comparada ao pH 3. No entanto, pode-se observar que os valores de N_0 (BDST) e q_{eq} (Thomas) aumentaram quando o pH diminuiu. Isto confirma que o melhor desempenho da coluna foi obtido no pH 3,0, além disso os valores da capacidade máxima de

adsorção obtidos experimentalmente ($q_{eq(exp)}$) encontram-se próximos dos valores obtidos pelo modelo de Thomas. Com relação ao modelo de Yoon-Nelson, pode-se observar que o tempo necessário para avanço de 50% do adsorvato (τ) está de acordo com os valores experimentais ($\tau_{(exp)}$). Sendo assim, os resultados apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.9 estão de acordo com as curvas de ruptura observadas (Figuras 5.10 e 5.11). Indicando que os três modelos são válidos para a aplicação na adsorção do corante reativo preto 5. Sugashini e Begum (2013) estudando adsorção de Cr (VI) e Vieira (2014) estudando adsorção de corantes, ambos em leito fixo, verificaram que os três modelos citados foram adequados para representar as curvas de ruptura experimentais.

Tabela 5.8 - Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos BDST, Thomas e Yoon-Nelson para a adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas em diferentes temperaturas pela suspensão 1.

| | Temperatura 70°C | | Temperatura 80°C | |
|--|------------------|--------|------------------|--------|
| pH | 3 | 6 | 3 | 6 |
| BDST | | | | |
| K_{BDST} (L mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,3381 | 0,4640 | 0,3250 | 0,4117 |
| N_o (mg L ⁻¹) | 112,0 | 61,7 | 177,5 | 84,9 |
| Thomas | | | | |
| K_{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,3381 | 0,4640 | 0,3250 | 0,4117 |
| q_{eq} (mg g ⁻¹) | 524,7 | 289,5 | 624,2 | 311,1 |
| $q_{eq(exp)}$ (mg g ⁻¹) | 549,4 | 271,7 | 631,4 | 324,4 |
| Yoon-Nelson | | | | |
| K_{YN} (min ⁻¹) | 0,0155 | 0,0235 | 0,0153 | 0,0212 |
| τ (min) | 568,6 | 289,3 | 848,7 | 452,4 |
| $\tau_{(exp)}$ (min) | 560 | 285 | 840 | 445 |

Tabela 5.9 - Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson para a adsorção do corante Reativo Preto 5 com as partículas revestidas em diferentes temperaturas pela suspensão 2.

| | Temperatura 70°C | | Temperatura 80°C | |
|---|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
| pH | 3 | 6 | 3 | 6 |
| BDST | | | | |
| K_{BDST} (L mg⁻¹min⁻¹) | 0,4834 | 0,8056 | 0,4050 | 0,7272 |
| N_o (mg L⁻¹) | 21,9 | 9,2 | 53,8 | 15,4 |
| Thomas | | | | |
| K_{Th} (L mg⁻¹min⁻¹) | 0,4834 | 0,8056 | 0,4050 | 0,7272 |
| q_{eq} (mg g⁻¹) | 94,9 | 7,2 | 125,8 | 33,7 |
| q_{eq(exp)} (mg g⁻¹) | 103,9 | 11,3 | 132,8 | 39,5 |
| Yoon-Nelson | | | | |
| K_{YN} (min⁻¹) | 0,0373 | 0,4281 | 0,0327 | 0,0840 |
| τ (min) | 104,8 | 4,2 | 161,5 | 48,2 |
| τ_(exp) (min) | 110,0 | 3,4 | 155,0 | 42,0 |

6. CONCLUSÃO

Através do desenvolvimento deste trabalho verificou-se que o processo de recobrimento de esferas de vidro de 1 mm em leito fluidizado apresentou resultados satisfatórios em relação ao desempenho do processo e da qualidade de recobrimento.

Primeiramente fez-se a determinação da carga de partículas a partir de testes fluidodinâmicos, sendo fixada a carga de esferas de 1 mm de diâmetro em 1,3 kg, visto que essa carga apresentou as melhores condições de fluidização para a geometria do leito utilizado. A partir das curvas fluidodinâmicas foram determinados os valores dos parâmetros fluidodinâmicos queda de pressão máxima do leito (ΔP_{\max}) de 526 Pa, queda de pressão na fluidização estável (ΔP_{fe}) entre 480 e 500 Pa e uma velocidade mínima de fluidização compreendida entre 0,67 e 0,69 m/s, sendo utilizado o valor de 0,68 m/s como referência para a velocidade mínima de fluidização.

As esferas foram revestidas com três suspensões diferentes nas condições de operação de 6 mL min^{-1} , velocidade relativa de fluidização de 1,6 e temperatura do ar de entrada variando de 70 para 80°C . E pode-se observar que os maiores percentuais de recobrimento foram obtidos na temperatura de 80°C . Nestas condições os maiores percentuais de recobrimento foram de 94,3%, 82,5% e 38,2% para as suspensões 1, 2 e 3, respectivamente.

Aplicação das esferas revestidas na adsorção do corante reativo preto 5 mostrou que a suspensão 1 apresentou as maiores capacidades de adsorção. Esses valores variaram em função da temperatura de recobrimento e do pH da solução de corante. As máximas capacidades de adsorção da coluna foram de $549,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $631,4 \text{ mg g}^{-1}$ para pH 3 e $271,7 \text{ mg g}^{-1}$ e $324,4 \text{ mg g}^{-1}$ para pH 6 nas temperaturas de 70°C e 80°C , respectivamente. Os modelos BDST (bed–depth–service–time), Thomas e Yoon–Nelson foram adequados para representar os dados experimentais. Além disso, foi confirmado que os auxiliares de recobrimento não interferem na capacidade de adsorção do leito, visto que as esferas revestidas com a suspensão 3 não apresentaram tal capacidade nos ensaios de adsorção.

O recobrimento das esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado para aplicação como adsorvente de corante em leito fixo mostrou-se promissor no processo de purificação de efluentes líquidos contendo corante. Este fato deve-se a alta eficiência e qualidade do processo de recobrimento em leito fluidizado e a alta capacidade de adsorção da quitosana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, E., Y AMADA, N., HIROSUE, H.; NAKAMURA, H. Coating mass distributions of seeds particles in a tumbling fluidized bed coater. **Powder Technology**, vol.97, p.85-90, 1998.

ADEODATO, M. G. **Análise da Hidrodinâmica de Leito de Jorro durante o Recobrimento de Partículas**. 2003. 208f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.75, p. 298–303, 2010.

ALMEIDA, C.; ROCHA, S. C. S. Eficiência do processo de recobrimento de sementes de brócolos recobertas com polímero em leito de jorro. **Engenharia Agrícola**. v. 28, p.305-314, 2008.

ATARÉS, L. Coating quality as affected by core particle segregation in fluidized bed processing. **Journal of Food Engineering**. 113 (3), 415-421, 2012.

ATAR, N., OLGUN, A., WANG, S., LIU, S. Adsorption of anionic dyes on boron industry waste in single and binary solutions using batch and fixed-bed systems. **Journal of Chemical and Engineering**. Data, v. 56, p. 508 – 516, 2011.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed- bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**. V.75, p. 298–303, 2010.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** , v. 105, p. 199, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low–cost adsorbent for batch and fixed–bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 352, 2014.

ÁVILA, M. F. **Recobrimento de partículas com quitosana em leito de jorro: parametrização do processo e emprego das partículas recobertas na adsorção de antocianinas de repolho roxo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2017.

AYUB, G. S. E. **Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Ureia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Problemas ambientales con Soluciones Catalíticas, **CYTED** – Ciência y Tecnologia para El Desarrollo, 1 ed., Madrid, Espanha, 185, 2001.

BRAGA, M. B.; ROCHA, S. C. S. Effect of surface properties on particle growth kinetics for polymer coating in spouted bed. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1616-1621, 2012.

BUENO, P. D. F. **Recobrimento de partículas de vidro com quitosana em leito de jorro e sua utilização na adsorção de corantes em solução aquosa**. 2016. 114f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

CALDWELL, H. C.; ROSEN E. New air suspension apparatus for coating discrete solids. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 53(11), p.1387-1391, 1964.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit Shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution – kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, 155, 627-636, 2009.

CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, A.G.P.; MOTA, J.A.; ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 380–386, 2004.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, T.; LIM, S. R.; WOO, S. H. Effect of the addition mode of carbon nanotubes for the production of chitosan hydrogel core-shell beads on adsorption of Congo red from aqueous solution. **Bioresour. Technol.**, 102, 4402-4409, 2011.

CHANG M.Y, JUANG R.S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of Chitosan and activated clay. **Journal Colloids Interface Science**, v. 278, p.18–25, 2004.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresour. Technology**, v.113, p. 114 – 120, 2012.

CHENG, X. X.; TURTON, R. The uniformity of particle coating occurring in fluidized beds. **AIChE Symposium Series**, vol. 90(301), p.142-151, 1994.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidodinâmicos**. São Paulo: Blucher, 2012.

CRINI, G.; BADOT, P. M.. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33(4), p. 399-447, 2008.

DAVIDSON, J. F.; CLIFT, R.; HARRISON, D. **Fluidization**. London: Academic Press, 1985.

DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A. Fluidized bed coating in food technology. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 163-168, 1999.

DONIDA, M. W. Análise das Influências das Características do Sólido e da Suspensão no Processo de Recobrimento em Leito de Jorro. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 231-238, 2011.

EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. Spouting of particulate solids. In L. Otten, & M. E. Fayed (Eds.). **Handbook of powder science and technology**, New York: Van Nostrand Reinhold (Chapter 11), 1984.

EPSTEIN, N.; GRACE, J. R. **Spouted and Spout-Fluid Beds**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos Tecnológicos de Processos de Recobrimento de Partículas. In: **Tópicos Especiais em Secagem**. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII, p. 255-293.

FUKUMORI, Y., ICHIKA W A, H., JONO, K., FUKUDA, T.; OSAKO, Y. Effect of additives on agglomeration in aqueous coating with hydroxypropyl cellulose. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, vol. 41(4), p.725-730, 1993.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and unit operations**. 4. ed., New York: PTR Prentice Hall, 1993.

GELDART, D. **Gas fluidization technology**, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1986.

GOKHALE, S.V.; JYOTI, K.K.; LELE, S.S.. Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 735–743, 2009.

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

HALL, H. S. Coating of Granular Bioproducts. In: **Granulation Technology for Bioproducts**. Boston: CRC Press, 1990. Cap. XI, p. 281-296.

HAMPEL, N.; BÜCK A.; PEGLOW, M.; TSOTSAS, E. Continuous pellet coating in a Würster fluidized bed process. **Chemical Engineering Science**, v. 86, p. 87–98, 2013.

HEMATI, M., CHERIF, R., SALEH, K., PONT, V. Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. **Powder Technology**, v. 130, p. 18-34, 2003.

HUTCHINS, R.A. New simplified design of activated carbon system. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 133–138, 1973.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457–463, 2003.

KAGE, H., TAKAHASHI, T., YOSHIDA, T., OGURA, H.; MATSUNO, Y. **Coating efficiency of seed particles in a fluidized bed by atomization of a powder suspension**. **Powder Technology**, vol.86, p.243-250, 1996.

KLEINBACH, E.; RIEDE, T. Coating of solids. **Chemical Engineering and Processing**, v. 34, p. 329-337, 1995.

KLEINÜBING, S.J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2006.

KUCHARSKI, J.; KMIÉC, A. Kinetics of granulation process during coating of tablets in a spouted bed. **Chemical Engineering Science**, v. 44, p. 1627-1636, 1989.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering, Segunda edição**, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1991.

LINK, K. C.; SCHÜLLDER, E-U. Fluidized bed spray granulation and film coating. A new method for the investigation of the coating process on a single sphere. **Drying Technology**, v.15 (6-8), p.1827, 1997.

LOPES, T.J, **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**. 2002. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

LOPES, M. A., COMIOTTO, C. E. G., RIBEIRO, T. B. Q., VIEIRA, M. L. G., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. **Adsorção do corante amarelo tartrazina em leito fixo: Efeito da altura da coluna**. XXV Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, 2013.

MACHADO, F. M. **Nanotubos de carbon como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas: um estudo experimental e teórico**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

MARQUES, A. M. M. **Influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base**. 2007. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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**, v. 50, p. 351–355, 2011.

NEUMANN, A. W.; GOOD, R. J. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.81, p.167-249, 1999.

OLIVEIRA, W. P.; FREIRE, J. T.; COURY, J. R. Analysis of particle coating by spouted bed process. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 158, n. 1, p.1-9, 1997.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**, 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

PICCIN, J. S., DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., PINTO, L. A. A. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red n°40 adsorption onto chitosan. **Journal of Chemical and Engineering**, v. 56, p. 3759 – 3765, 2011.

PONT, V., SALEH, K., STEINMETZ, D., HEMATI, M. Influence of the physicochemical properties on the growth of solids particles by granulation in fluidized bed. **Powder Technology**, v. 120, p. 97-104, 2001.

PORTER, S. C.; HOGAN, J. E. Tablet film-coating. **Pharmaceutic International**, v. 5, no 5, p.122-127, 1984.

PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. **Trends Food Science & Technology**, v. 18, p. 2007, 117–131.

PULKER, H.K. **Coating on glass**. Elsevier Science Publishing company inc.New York, 15-16, 1994.

ROBINSON, M. J., GRASS, G. M.; LANT, R. J. An apparatus and method for the coating of solid particles. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 57 (11), 1968.

ROCHA, S. C. S. **Recobrimento de comprimidos**. In: Tópicos Especiais Em Secagem. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII, p. 297-330.

ROSA, G. S; ROCHA, S. C. S. Effect of process conditions on particle growth for spouted bed coating of urea. **Chemical Engineering and Processing**. v. 49, p. 836-842, 2010.

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

SAHA, P. D.; CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S. Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 92, p. 262 – 270, 2012.

SAKAI, C. R.; ATAÍDE, C. H. **Estudo experimental do recobrimento de esferas em leito fluidizado**. XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química -XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering, 2000. Em CD-ROM.

SASIC, S.; LECKNER, B.; JOHNSON, F. Characterization of fluid dynamics of fluidized beds by analysis of pressure fluctuations. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 453-496, 2007.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da Difusividade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas Y por Métodos Cromatográficos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SHAN, D.; DENG, S.; HE, C.; Li, J.; WANG, H.; JIANG, C.; Yu, G.; WIESNER, M. R. Intercalation of rigid molecules between carbon nanotubes for adsorption enhancement of typical pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, 2017.

SILVA, O. S. **Desenvolvimento do processo de recobrimento e secagem de microgrânulos em leito fluidizado**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SINGESER, R. E.; LOWENTHAL, W. Enteric filmcoats by the air-suspension coating technique. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 50 (2), p.169-170, 1961.

SMITH, P. G.; NIENOW, A. W. Particle growth mechanisms in fluidised bed granulation I. **Chemical Engineering Science**, vol. 38 (8), p.1223-1231, 1983.

SUGASHINI, S., BEGUM, K. M. M. S. Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 79 –85, 2013.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodansha Ltd, Tokyo e Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990. 295p.

TARANTO, O. P.; ROCHA, S. C. S.; RAGHAVAN, G. S.; AYUB, G. E. Coating of tablets with polymeric suspension in two-dimensional spouted beds with or without draft plates. **PROCEEDINGS OF INTER-AMERICAN DRYING CONFERENCE (IADC)**, Brasil, p. 272-279, 1997.

TENOU, E.; PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review state of the art. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 325-340, 2002.

THOMMES, M.; et al.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation. **Pure Appl. Chem**, v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of American Chemical Society**, v. 66, p.1466–1664, 1944.

TSUTSUMI, A., NAKAMOTO, S., MINEO, T.; YOSHIDA, K. **A novel fluidized-bed coating of fine particles by rapid expansion of supercritical fluid solutions**. **Powder Technology**, v. 85, p.275-278, 1995.

VIEIRA, M. L. G. **Quitosana Imobilizada em Suporte Inerte para a Adsorção de Corantes Alimentícios em Coluna de Leito Fixo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

VIJAYA, Y.;POPURI, S. R.; BODDU, V. M.; KRISHNAIAH, A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 261 – 271, 2008.

VON DAAKE, H.; STEPHAN, D. Performance enhancement of polycondensate based superplasticizers by encapsulation. **Chemical Engineering and Technology**. DOI: 10.1002/ceat.201600391, 2017.

WAN NGAH, W. S., TEONG, L. C., HANAFIAH, M. A. K. M. 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446 – 1456, 2011.

WAN, M. W.; KAN, C. C.; ROGEL, B. D.; DALIDA, M. L. P. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 891–899, 2010.

WATANO, S., ANDO, K., MIYANAMI, K., II, Y.; SASATANI, S. Preparation of core particles for aqueous film coating agitation fluidized bed. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 2039–2042, 1997.

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**, v. 80, p. 749–753, 2007.

WORMSBECKER, M.; OMMEN, R. V.; NIJENHUIS, J.; TANFARA, H.; PUGSLEY, T. The influence of vessel geometry on fluidized bed dryer hydrodynamics. **Powder Technology**, v. 194, p. 115–125, 2009.

WÜRSTER, D. E. **Method of applying coatings to tablets or the like**. U. S. Patent 2, 648, 609, 1953.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H., Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 509–516, 1984.

ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, 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**, v. 256, p. 2569–2576, 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE 1: Publicações referentes à este trabalho

- 1) SILVA, D. C.; PIRES, R. A. C. V.; ALGA, F. F. D.; PINTO, L. A. A.; FELIPE, C. A. S. Study of the coating of glass spheres with different solutions of chitosan in fluidized bed. XI Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos - CIBIA, Valparaíso, 2017.
- 2) SILVA, D. C.; PINHEIRO, C. P.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A.; LOPES, T. J.; FELIPE, C. A. S. Avaliação do recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado e dip coating e a influência das diferentes técnicas de recobrimento na adsorção do corante reativo preto 5. XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP, Maringá, 2017.
- 3) SILVA, D. C.; PIRES, R. A. C. V.; ALGA, F. F. D.; LOPES, T. J.; FELIPE, C. A. S. Avaliação da eficiência do processo de recobrimento de esferas de vidro em leito fluidizado com solução à base de quitosana. 16ª Mostra da Produção Universitária – MPU, Rio Grande, 2017.
- 4) ALGA, F. F. D.; PIRES, R. A. C. V.; SILVA, D. C.; FELIPE, C. A. S. Estudo da relação entre o ângulo de contato e a eficiência do recobrimento de partículas de vidro em leito fluidizado com diferentes soluções à base de quitosana. 16ª Mostra da Produção Universitária – MPU, Rio Grande 2017.
- 5) PIRES, R. A. C. V.; ALGA, F. F. D.; SILVA, D. C.; FELIPE, C. A. S. Estudo fluidodinâmico do processo de recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado. 16ª Mostra da Produção Universitária – MPU, Rio Grande, 2017.
- 6) PIRES, R. A. C. V.; SILVA, D. C.; ALGA, F. F. D.; FELIPE, C. A. S. Avaliação do recobrimento de esferas de vidro com quitosana em leito fluidizado e sua influência na adsorção do corante reativo preto 5. XXVI Congresso de Iniciação Científica, Pelotas, 2017.