

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

Jonatan Rafael de Mello

**Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana para a
remoção de corante alimentício e surfactante em meio aquoso**

Passo Fundo

2020

Jonatan Rafael de Mello
Engenheiro de Alimentos

**Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana para a remoção
de corante alimentício e surfactante em meio aquoso**

Dissertação de Mestrado apresentada para
obtenção do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia de Alimentos
Orientador: Jeferson Steffanello Piccin
Linha de pesquisa: Processos biotecnológicos e
não convencionais na produção de alimentos e
ingredientes.

Passo Fundo

2020

CIP – Catalogação na Publicação

M527s Mello, Jonatan Rafael de
Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana
para a remoção de corante alimentício e surfactante em meio
aquoso/ Jonatan Rafael de Mello. – 2020.
150 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.) – Universidade de Passo Fundo, 2020.

1. Águas residuais - Purificação. 2. Biopolímeros.
3. Biossorção. 4. Poluentes. I. Piccin, Jeferson Steffanello,
coorientador. II. Título.

CDU: 664

Bibliotecário Luís Diego Dias de S. da Silva – CRB
10/2241

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana para a remoção de corante alimentício e surfactante em meio aquoso

Elaborada por

Jonatan Rafael de Mello

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Comissão Examinadora


Jeferson Steffanello Piccin, Dr., UPF
(Orientador/Presidente)


Aline Dettmer, Dra., UPF


Marcelo Luis Mignoni, Dr., URI

**Passo Fundo, RS, Brasil
2020**

A toda minha família, em especial a minha mãe
Hilda Vieira Mello e meu avô in memoriam,
Inácio Fortunato Vieira.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder saúde e sabedoria, me fornecendo forças nos momentos difíceis aqui encontrados.

A família e amigos, que de algum modo ajudaram para que este projeto fosse construído através de cautela e um pouco de ansiedade, sempre visando o melhor para todos.

A minha mãe Hilda Vieira Mello, meus irmãos Andréia Regina de Mello, Sandra Cristina de Mello, Tiago Emerson de Mello e Alessandro de Mello (*in memoriam*), que sempre me apoiaram e foram meus pilares para todos os desafios encontrados até aqui.

Ao meu orientador Jeferson Steffanello Piccin, pela orientação, compreensão, paciência, confiança e amizade.

Aos colegas do grupo de pesquisa em Adsorção, em especial a Thais Strieder Machado, Henrique Baldi Faccenda, Flavia Melara, Larissa Crestani, Ingridy Alessandretti e Gabriel Damini.

Aos colegas do PPGCTA pela amizade e colaboração, em especial a Larissa Faresin, que sempre me apoiou de alguma forma ou outra, de longe ou de perto.

Aos funcionários da UPF pelo apoio prestado nos trabalhos e pela amizade.

A empresa Duas Rodas pelo fornecimento do corante, possibilitando a realização do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ – Proc. 405311/2016-8) pelo apoio financeiro.

A Universidade de Passo Fundo – UPF e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTA, pela disponibilidade de infraestrutura, corpo docente e auxílio financeiro, que possibilitou o desenvolvimento desse trabalho.

“Presentemente eu posso me considerar um sujeito de sorte. Porque apesar de muito moço me sinto são e salvo e forte. E tenho comigo pensado. Deus é brasileiro e anda do meu lado. E assim já não posso sofrer no ano passado. Tenho sangrado demais, tenho chorado pra cachorro. Ano passado eu morri mas este ano eu não morro”. (Belchior)

RESUMO

A presença de substâncias, conhecidas como contaminantes emergentes, em efluentes industriais, agrícolas e domésticos fazem aumentar a busca por aplicações de tecnologias que não sejam as tradicionais para o tratamento de águas. Com isso, a adsorção surge como opção para a remoção destes compostos no tratamento de efluentes. A quitosana tem reconhecida aplicação para a adsorção de diversos compostos em água. Porém, a quitosana in natura apresenta algumas desvantagens, como a não exposição dos seus sítios de adsorção. Esta desvantagem pode ser minimizada a partir da utilização de algumas técnicas, como a de sol-gel, que tem se destacado nos processos de síntese de materiais, pois possibilita a produção de materiais com vantagens estruturais, grau de pureza elevado e homogeneidade. Desta forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver um adsorvente com quitosana e sílica a partir da técnica de sol-gel, e verificar se este compósito é eficiente na remoção do corante Amarelo Tartrazina (AT) e surfactante Alquilbenzeno Sulfonatos Linear (LAS) pela técnica de adsorção. A relação entre a quantidade de quitosana e sílica no compósito foi avaliada sobre as propriedades de adsorção do material produzido. Os materiais foram caracterizados por FTIR, MEV, pHPCZ e TG. A influência do pH, da concentração de equilíbrio, do tempo e da temperatura foram avaliados sobre a adsorção das substâncias. Além disso, o ciclo de vida do material foi avaliado com testes de regeneração e reuso do compósito na adsorção do corante AT. Por fim, a adsorção multicomponente foi estudada, a fim de verificar a influência da presença de surfactante LAS na adsorção do corante AT. O compósito adsorvente 30%Chi (com aproximadamente 30% de quitosana) foi mais eficiente que os demais materiais na remoção do corante. Em pH da solução de 2,5 observou-se capacidade de adsorção de 140,33 mg/g e 136,57 mg/g para o corante AT e para o LAS, respectivamente. Parâmetros termodinâmicos identificaram que a adsorção é endotérmica, espontânea e favorável para a remoção das duas substâncias. O modelo de Weber e Morris mostrou que a adsorção é controlada tanto pela difusão na superfície externa quanto na difusão no interior da partícula. Neste contexto, observou-se que a capacidade de adsorção da quitosana foi potencializada em 60%, devido a redução do impedimento estérico dos seus sítios de adsorção. A adsorção multicomponente mostrou que a adsorção do corante é influenciada pela presença de LAS, reduzindo a capacidade de adsorção conforme a concentração do LAS era aumentada. Já a capacidade de adsorção do LAS não foi afetada pela presença do corante. Desta forma, concluiu-se que o compósito adsorvente a base de sílica/quitosana possui elevado potencial para a adsorção do corante alimentício Amarelo Tartrazina e do surfactante LAS.

Palavras-chave: biopolímeros, biossorção, poluentes emergentes

ABSTRACT

The presence of substances, known as emerging contaminants, in industrial, agricultural and domestic effluents increase the search for applications of technologies other than traditional ones for water treatment. Thus, adsorption appears as an option for the removal of these compounds in the treatment of effluents. Chitosan has recognized application for the adsorption of various compounds in water. However, the chitosan powder "in natura", presents some disadvantages, such as the lack of exposure of its adsorption sites. This disadvantage can be minimized from the use of some techniques, such as sol-gel, which has stood out in the processes of material synthesis, because it allows the production of materials with structural advantages, high purity and homogeneity. Thus, the objective of this work is to develop an adsorbent with chitosan and silica from the sol-gel technique, and to verify if this composite is efficient in the removal of Tartrazine Yellow (AT) and Alkylbenzene Linear Sulfonates (LAS) surfactant by the adsorption technique. The relationship between the amount of chitosan and silica in the composite was evaluated on the adsorption properties of the material produced. The materials were characterized by FTIR, SEM, pH_{zpc} and TG. The influence of pH, equilibrium concentration, time and temperature were evaluated on the adsorption of the substances. In addition, the life cycle of the material was evaluated with tests of regeneration and reuse of the composite in the adsorption of the AT dye. Finally, multicomponent adsorption was studied in order to verify the influence of the presence of LAS surfactant on AT dye adsorption. The 30%Chi adsorbent composite (with approximately 30% chitosan) was more efficient than the other materials in removing the dye. At pH of the 2.5 solution, the adsorption capacity of 144 mg/g and 136.57 mg/g for the AT dye and LAS was observed, respectively. Thermodynamic parameters identified that the adsorption is endothermic, spontaneous and favorable for the removal of the two substances. Weber and Morris' model showed that adsorption is controlled both by diffusion on the external surface and by diffusion inside the particle. In this context, it was observed that the chitosan adsorption capacity was increased by 60% due to the reduction of the steric impediment of its adsorption sites. The multicomponent adsorption showed that with the adsorption of the dye is influenced by the presence of LAS, reducing the adsorption capacity as the concentration of LAS was increased. The adsorption capacity of the LAS was not affected by the presence of the dye. Thus, it was concluded that the silica/chitosan based adsorbent composite has a high potential for the adsorption of the food colorant Tartrazine Yellow and the surfactant LAS.

Key-words: Biopolymers. Biosorption. Emerging pollutants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular da Tartrazina.....	33
Figura 2 - Representação do componente hidrofóbico (calda) e do componente hidrofílico (cabeça).....	34
Figura 3 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonado Linear (LAS).....	35
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1960)	40
Figura 5 – Mecanismo de transferência de massa na cinética de adsorção	42
Figura 6 - Estrutura molecular da quitosana.....	45
Figura 7 - Rotas do sistema sol-gel.....	50
Figura 8 - Evolução da solução sol para a obtenção da fração gel, sistema coloidal (a), microgel (b,c), rede sólida (d), cadeias estruturadas (e) e rede contínua (f)	51
Figura 9 – Esquema de síntese do compósito adsorvente quitosana/sílica.....	64
Figura 10 - Espectros de infravermelho da quitosana em <i>in natura</i> (azul), xerogel 0%Chi (verde), compósitos adsorventes 20%Chi (amarelo), 30%Chi (vermelho) e 40%Chi (preto) antes da adsorção	67
Figura 11 - Análise termogravimétrica TG dos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (a) e DTGA dos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (b)	69
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura aumentada em 3000x e 120000x da quitosana <i>in natura</i> (a, b), da base de xerogel (0%Chi, c, d), e dos compósitos 20%Chi (e, f), 30%Chi (g, h) e 40%Chi (i, j).....	70
Figura 13 - Ponto de carga zero do compósito adsorvente 30%Chi.....	71
Figura 14 - Efeito do pH na adsorção do corante amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C, $m/V=0,05$ g/L, 100 rpm, 2h)	73
Figura 15 – Isotermas de adsorção a 25 °C do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos e os materiais base (pH= 2,5)	74
Figura 16 - Ajuste do modelo de Redlich-Peterson para as isotermas do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos adsorventes (pH=2,5; $T=25$ °C)	77
Figura 17 - Cinética de adsorção do corante amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)	78

Figura 18 - Gráficos Weber e Morris da cinética de adsorção de corante amarelo tartrazina pelos compósitos desenvolvidos (pH=2,5, C ₀ =100 mg/L, T=25°C, m/V=0,3 g/L, 100 rpm)	80
Figura 19 - Ajuste do modelo de Redlich-Peterson e comparação das capacidades de adsorção experimentais, esperadas e modeladas do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos 20%Chi (a) 30%Chi (b) e 40%Chi (c) (pH=2,5; T=25°C)	81
Figura 20 - Capacidade máxima de adsorção esperada e observada dos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (a), capacidade máxima de adsorção corrigida dos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi e capacidade máxima de adsorção da quitosana <i>in natura</i> (b) ...	83
Figura 21 - Efeito da temperatura nas isotermas de adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito 30%Chi (pH=2,5. As linhas sólidas referem-se ao ajuste do modelo de Redlich e Peterson aos dados experimentais)	85
Figura 22 - Ajuste da equação de Vant Hoff's às constantes de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi (pH=2,5)	88
Figura 23 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5, C ₀ =100 mg/L, m/V=0,3 g/L, 100 rpm)	89
Figura 24 - Modelo de Weber e Morris para a adsorção do corante AT pelo compósito adsorvente 30%Chi nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C (pH=2,5, C ₀ =100 mg/L, m/V=0,3 g/L, 100 rpm)	91
Figura 25 - Ciclos de reuso do compósito adsorvente 30%Chi	92
Figura 26 - Isotermas de adsorção monocomponente de LAS pelo compósito adsorvente 30%Chi, pH=2,5. As linhas sólidas representam o ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais	93
Figura 27 - Ajuste da equação de Vant Hoff's às constantes de equilíbrio de adsorção do surfactante LAS pelo compósito 30%Chi (pH=2,5)	95
Figura 28 - Isotermas de adsorção do corante AT e do LAS pelo compósito 30%Chi (pH=2,5; T=25°C): (a) monocomponente e (b-d) multicomponente nas proporções estequiométricas de concentrações iniciais de AT:LAS de 1:2 (b), 1:1 (c) e 2:1 (d). Os dados ligados por setas duplas representam o mesmo ponto experimental	97
Figura 29 - Comportamento da capacidade de adsorção do corante Amarelo Tartrazina monocomponente em relação ao multicomponente em diferentes proporções estequiométricas do surfactante	98
Figura 30 - Comportamento da adsorção do LAS monocomponente em relação ao multicomponente em diferentes proporções estequiométricas de Amarelo Tartrazina	99

Figura 31 - Espectros de FTIR do compósito 30%Chi na adsorção monocomponente e multicomponente do corante AT e do surfactante LAS	100
Figura 32 – Fluxograma de processo de obtenção da quitosana de acordo a Weska et al. (2007) e Moura et al. (2015).....	133
Figura 33 - Curva padrão de concentração do corante AT	137
Figura 34 – Curva padrão do surfactante LAS	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Adsorção de corantes alimentícios a partir de compósitos adsorventes a base de quitosana	47
Tabela 2 - Formulações dos compósitos adsorventes para testes de adsorção	55
Tabela 3 - Rendimento estequiométrico e real de cada compósito adsorvente em relação a quantidade de quitosana.....	66
Tabela 4 - Picos relacionados aos comprimentos de onda de cada compósito.....	67
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (pH=2,5; t=25°C)	76
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (Equação 6) na adsorção do corante amarelo tartrazina pelos compósitos adsorventes (pH=2,5, C ₀ =100 mg/L, T=25°C, m/V=0,3 g/L, 100 rpm)	79
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo 30%Chi (pH=2,5).....	86
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5)	88
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5, C ₀ =100 mg/L, m/V=0,3 g/L, 100 rpm)	90
Tabela 10 - Parâmetros dos modelos de isotermas para os dados de equilíbrio de adsorção do LAS pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5).....	94
Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do LAS pelo compósito 30%Chi (pH=2,5)	95
Tabela 12 - Picos relacionados aos comprimentos de onda de cada material nas adsorções de monocomponente e multicomponente	101
Tabela 13 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos materiais base, quitosana e 0%Chi (m/V= 0,05g, 25 °C, pH= 2,5 e 100 rpm)	139
Tabela 14 - Parâmetros isotérmicos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para o corante AT, pelos materiais base 0%Chi e quitosana (pH=2,5)	140

Tabela 15 - Modelagem dos valores esperados de capacidade de adsorção do equilíbrio da quitosana in natura, do xerogel base (0%Chi) e dos compósitos desenvolvidos (o valor dos compósitos é obtido por média ponderada da fração de cada composto)	141
Tabela 16 - Capacidade de adsorção dos materiais individuais na monocamada, corrigida em relação a quitosana e xerogel 0%Chi e esperada.....	142
Tabela 17 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (m/V= 0,05g, 25 °C, pH= 2,5 e 100 rpm)	143
Tabela 18 - Dados cinéticos de adsorção do corante amarelo tartrazina pelos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi a (m/V= 0,3g, 25 °C, pH= 2,5 e 100 rpm).....	144
Tabela 19 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi a 15, 25 e 35 °C (m/V= 0,05g, pH= 2,5 e 100 rpm).....	145
Tabela 20 - Dados de equilíbrio de adsorção do Surfactante LAS pelo compósito adsorvente 30%Chi a 15, 25 e 35 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm).....	146
Tabela 21 - Dados cinéticos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C (m/V= 0,3g, pH= 2,5 e 100 rpm)...	147
Tabela 22 - Dados de equilíbrio de adsorção do multicomponente AT:LAS (1:2) pelo compósito adsorvente 30%Chi a 25 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm).....	148
Tabela 23 - Dados de equilíbrio de adsorção do multicomponente AT:LAS (1:1) pelo compósito adsorvente 30%Chi a 25 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm).....	149
Tabela 24 - Dados de equilíbrio de adsorção do multicomponente AT:LAS (2:1) pelo compósito adsorvente 30%Chi a 25 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm).....	150

LISTA DE ABREVIATURAS

- A: Fator de frequência de Arrhenius
- AT: Corante amarelo tartrazina
- a_{RP} : Constante de Redlich-Peterson (L/g)
- C: Coeficiente linear
- C_0 : Concentração de contaminante (mg/L)
- C_e : Concentração do contaminante no equilíbrio (mg/L)
- C_{ads} : concentração final após o ciclo de adsorção (mg/L)
- E_a : Energia de ativação da adsorção (kJ/mol)
- K: Constante de velocidade da adsorção (g/mols)
- k_1 : Coeficiente cinético de pseudo-primeira ordem (min⁻¹)
- k_2 : Coeficiente cinético de pseudo-segunda ordem (g/mg/min)
- K_D : Constante de equilíbrio termodinâmico (L/mg).
- k_p : Coeficiente de difusão intrapartícula (m/s)
- k_F : Constante de Freundlich ((mg/g) (L/mg)^{1/n})
- k_L : Constante de Langmuir (L/mg)
- k_{RP} : Constante de Redlich-Peterson (L/g)
- LAS: Surfactante alquilbenzeno sulfonado linear de sódio
- m: Massa de adsorvente (g)
- m_{des} : Massa de corante desorvida no ciclo de desorção (mg)
- m_{ads} : massa adsorvida no ciclo de adsorção (mg)
- P_q : Proporção (%) de quitosana
- P_x : Proporção (%) sílica
- q_q : Capacidade de adsorção da quitosana (mg/g)
- q_x : Capacidade de adsorção da sílica (mg/g)
- q_1 : Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (mg/g)
- q_2 : Capacidade de adsorção obtida pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem (mg/g)
- q_e : Capacidade de adsorção (mg/g)
- $q_{e, obs}$: Valor observado da capacidade de adsorção (mg/g)
- $q_{e, esp}$: Valor esperado da capacidade de adsorção (mg/g)

q_m : Capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g)

q_t : Densidade de adsorção (mg/g)

R: Constante universal dos gases (8.314 J/Kmol)

t: Tempo (min)

T: Temperatura (°C)

V: Volume de solução (L)

ΔG : Energia livre de Gibbs (kJ/mol)

ΔH : Entalpia de adsorção (kJ/mol)

ΔS : Entropia de adsorção (J/molK)

β_{RP} : expoente que varia de 0 a 1

0%Chi: Adsorvente sem quitosana

20%Chi: Adsorvente com 20% de quitosana

30%Chi: Adsorvente com 30% de quitosana

40%Chi: Adsorvente com 40% de quitosana

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	CONTAMINANTES EMERGENTES	31
2.1.1	Corantes alimentícios	31
2.1.2	Surfactantes	34
2.2	ADSORÇÃO	36
2.2.1	Fatores físicos e químicos que afetam a adsorção	37
2.2.2	Efeito da concentração de adsorvato e da dosagem de adsorvente na concentração de equilíbrio	38
2.2.3	Efeitos cinéticos de adsorção e mecanismos de transferência de massa	41
2.2.4	Efeito da temperatura na adsorção.....	43
2.3	USO DE QUITOSANA COMO UM ADSORVENTE.....	45
2.4	MATERIAIS A BASE DO SISTEMA SOL-GEL.....	48
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1	MATERIAL	53
3.2	DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO ADSORVENTE PELO SISTEMA SOL-GEL	54
3.2.1	Caracterização do adsorvente	55
3.2.1.1	<i>Ponto de carga zero (pH_{Pcz})</i>	<i>55</i>
3.2.1.2	<i>Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>56</i>
3.2.1.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	<i>56</i>
3.2.1.4	<i>Termogravimetria (TGA).....</i>	<i>56</i>
3.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE	57
3.3.1	Determinação do pH de adsorção	57
3.3.2	Equilíbrio e termodinâmica de adsorção monocomponente	58
3.3.3	Efeito da temperatura na termodinâmica de adsorção.....	58
3.3.4	Capacidade de adsorção esperada pelo compósito adsorvente.....	59
3.3.5	Cinética de adsorção	59
3.3.6	Ciclo de vida do adsorvente.....	60
3.4	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE	60
3.5	MÉTODOS DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE DADOS	61

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	63
4.2	ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO TARTRAZINA	72
4.2.1	Efeito do pH	72
4.2.2	Isotermas de adsorção.....	74
4.2.3	Cinética de adsorção	77
4.3	AVALIAÇÃO DO MELHOR MATERIAL ADSORVENTE	81
4.4	EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA	84
4.4.1	Isotermas de adsorção.....	84
4.4.2	Cinéticas de adsorção	89
4.5	ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO COMPÓSITO ADSORVENTE 30%CHI 91	
4.6	ADSORÇÃO DO SURFACTANTE LAS	93
4.6.1	Isotermas de adsorção.....	93
4.6.2	Termodinâmica de adsorção	95
4.7	ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO TARTRAZINA E DO SURFACTANTE LAS.....	96
4.8	INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO POR FTIR.....	99
5	CONCLUSÃO.....	103
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO	117
	APÊNDICE B – FLUXOGRAMA DE PROCESSO E DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA	133
	APÊNDICE C – CURVAS PADRÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA E DO SURFACTANTE LAS	137
	APÊNDICE D – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA QUITOSANA <i>IN NATURA</i> E DA BASE DE SÍLICA OBTIDA PELA TÉCNICA DE SOL- GEL E MODELAGEM DOS VALORES ESPERADOS DE EQUILÍBRIO PARA OS COMPÓSITOS	139

**APÊNDICE E – DADOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DOS
COMPÓSITOS ADSORVENTES DESENVOLVIDOS..... 143**

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, aliado a fragilidade dos sistemas de saneamento e dos órgãos de fiscalização, fazem com que ocorra o lançamento de esgoto doméstico e efluentes industriais em corpos hídricos sem o nível de tratamento adequado gerando assim a contaminação de da fauna e da flora. Desta forma, uma nova ordem de contaminantes está ganhando a atenção da comunidade científica, os chamados contaminantes emergentes. Eles são encontrados em microgramas ou nanogramas e não são detectados ou removidos por sistemas convencionais de tratamento, além de não possuírem uma legislação específica para lançamento, os seus efeitos sobre a saúde de animais e seres humanos ainda não são bem conhecidos. Contudo, algumas doenças estão sendo ligadas a estes novos contaminantes, como por exemplo, a feminização de peixes e aves (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os corantes são usados nas indústrias de alimentos para conferir cor e aspectos sensoriais aos produtos industrializados. Entretanto, quando dispostos em meios aquosos sem o devido tratamento podem causar problemas a saúde de animais, plantas e seres humanos. Problemas de saúde, como alergias, rinite, broncoconstrição, hiperatividade, danificação cromossômica ou tumores, tem sido relacionados ao uso de corantes em alimentos (LEO et al., 2018; RAWAT et al., 2016; ANASTÁCIO et al., 2016). Além disso, a dificuldade de remoção de meios aquosos por métodos convencionais de tratamento de efluentes, devido a maioria dos corantes serem resistentes a biodegradação ou até mesmo a produção de subprodutos residuais (BILAL et al., 2018; MARTINI et al., 2018).

Já os surfactantes são utilizados em processos de limpeza e sanitização das indústrias de alimentos e ambientes residenciais. Sua função é reduzir a tensão interfacial entre dois líquidos ou um líquido e um sólido, aumentando o poder de limpeza da água e de outros líquidos (HIDAKA et al., 2010; SIYAL et al., 2019). Nas residências são os principais contaminantes de águas provenientes de banhos e de limpeza em geral, e assim como os corantes, sua remoção de meios aquosos pelos processos convencionais de tratamento de efluentes se torna difícil, devido a presença de micro ou nanogramas que não são removidos por tais processos. Logo, são compostos perigosos e nocivos que causam desestabilização da flora e da fauna aquosa, prejudiciais a humanos, vegetação e vida aquática. Causadores de espumas que podem carrear gases tóxicos e bactérias patogênicas por longas distâncias devido à baixa densidade do material (VASCONCELOS, 2016; BELTRÁN-HEREDIA et al., 2012).

Desta forma, pesquisas estão sendo desenvolvidas buscando soluções tecnológicas para tratamento avançado de efluentes industriais contendo corantes e surfactantes. Dentre elas, a adsorção vem se destacando como um potencial processo de remoção de contaminantes de águas residuais, usando recursos naturais e resíduos industriais como material adsorvente. Este destaque é devido a remoção de micro concentrações dissolvidas de contaminantes em meios aquosos, o que não ocorre quando se aplica métodos convencionas de tratamento, e pelo fato de que o processo é economicamente viável, de fácil operação e possibilita a reutilização e regeneração de adsorventes (SOPHIA; LIMA, 2018; ZHAO et al., 2018).

Nesse contexto, busca-se desenvolver novos adsorventes de baixo custo, através de pesquisas e avaliações de resíduos industriais ou subprodutos, como substitutos dos materiais tradicionais. Contudo, nem sempre um subproduto industrial será o ideal para ser usado como adsorvente, pois características adsorptivas como baixo custo, disponibilidade, alta capacidade e alta taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção de contaminantes são levados em conta. Sendo assim, os materiais adsorventes oriundos de resíduos industriais, passam por diversas vias de sintetização até se obter materiais capazes de adsorver suficientemente materiais contaminantes de águas residuais, ao ponto de estarem aptas ao seu destino final (CRINI; BADOT, 2008).

A quitosana, um resíduo pesqueiro obtido da casca de camarão, destaca-se os entre materiais alternativos utilizados como adsorventes não convencionais. A quitosana é usada principalmente, para remoção de contaminantes de efluentes industriais, como corantes têxteis, alimentícios e metais tóxicos (PICCIN et al., 2009; MOURA 2014; CAMARA, 2014). A sua principal característica é possuir grupos amino, que atuam como sítios de adsorção de natureza policatiónica e como polieletrólito e agente quelante. Entretanto, em sua forma *in natura*, a quitosana é solúvel em meio ácido, possui baixa área superficial e porosidade, o que limita a aplicação como adsorvente.

A sintetização de compósitos adsorventes pode ser realizada pelo sistema sol-gel, meio que possibilita a produção de materiais com várias composições estruturais, com alto grau de pureza e elevada homogeneidade a partir de precursores de sais e alcóxidos (BRAGA et al., 2014). Definido como um método de obtenção de materiais vítreos ou cerâmicos através de um Sol, seguida pela sua geleificação e remoção da fase líquida. Os materiais obtidos podem ser denominados como alcoogel, sonogel, xerogel, aerogel ou criogel (DONATI, 2003). De modo geral, o sistema sol-gel possibilita a obtenção de materiais muito particulados, com área superficial e propriedades mecânicas elevadas (SANCHEZ, 2014). Desta forma, a produção de

compósitos sintetizados a partir de quitosana e sílica, precursor alcóxidos, pode minimizar as características desvantajosas da quitosana frente a sua aplicação como um adsorvente.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um compósito adsorvente a base de sílica-quitosana através da técnica de sol-gel, verificando a sua aplicação como adsorvente do corante alimentício Amarelo Tartrazina (AT) e do surfactante aquilbenzeno sulfonato linear (LAS) em solução aquosa. Os objetivos específicos são:

- a) verificar a influência da quantidade de quitosana sobre as propriedades adsorventes dos compósitos produzidos;
- b) avaliar a caracterização físico-química dos materiais produzidos;
- c) avaliar os mecanismos de adsorção do corante AT e do surfactante LAS nos compósitos desenvolvidos através da modelagem das isotermas e cinéticas de adsorção em batelada;
- d) estimar o ciclo de vida do material adsorvente desenvolvido através de ciclos de adsorção e dessorção;
- e) verificar a influência da presença do surfactante LAS na adsorção do corante AT em solução aquosa multicomponente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item, serão introduzidos os contaminantes emergentes, com ênfase nos corantes alimentícios e surfactantes. Detalhamento da operação de adsorção, uso da quitosana como material adsorvente e a produção de materiais via sistema de sol-gel.

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Contaminantes emergentes são compostos provenientes de efluentes domésticos, industriais, hospitalares, atividades agrícolas e pecuária, ou ainda, quando de ocorrência natural (presentes em diferentes espécies de plantas, por exemplo). Estes compostos podem apresentar algum risco ao ecossistema e eles não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, ou seja, não são legislados. Muitos estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, transporte e destino nos diferentes compartimentos ambientais, quantidade em que são lançados e concentração no ambiente, estão sendo direcionados a esta gama de novos compostos, e logo serão candidatos a uma futura regulamentação dependendo dos resultados obtidos nestes estudos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Estes contaminantes são derivados, principalmente, de compostos orgânicos, tais como pesticidas, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, hormônios, plastificantes, aditivos alimentares, conservantes de madeira, detergentes para a roupa, surfactantes, desinfetantes, retardadores de chama e entre outros compostos orgânicos (SOPHIA; LIMA, 2018).

Estudos recentes mostram que esses compostos quando depositados no meio ambiente e alimentos, causam danos a animais, plantas e seres humanos, interferindo principalmente no sistema endócrino (responsável pela produção dos hormônios masculino e feminino). Em animais pode ocorrer a feminização de peixes, alteração no desenvolvimento de moluscos e anfíbios e decréscimo de fertilidade de aves. Já em seres humanos pode causar várias formas de câncer, como: leucemia, linfoma não-Hodgkin e cânceros do cérebro, ossos, mama, ovário, próstata, testículos e fígado (EMRAPA, 2018; LOZOWICKA, 2015).

2.1.1 Corantes alimentícios

Os corantes são um grupo de aditivos químicos ou naturais usados na indústria alimentícia. A modificação da cor natural do alimento promove a ele um fator fundamental para a aceitação do mercado consumidor. Devido a isso, a maior justificativa para o uso de

corantes na indústria de alimentos é a importância da aparência do produto final perante o consumidor (FREITAS, 2012; ANASTÁCIO et al., 2016).

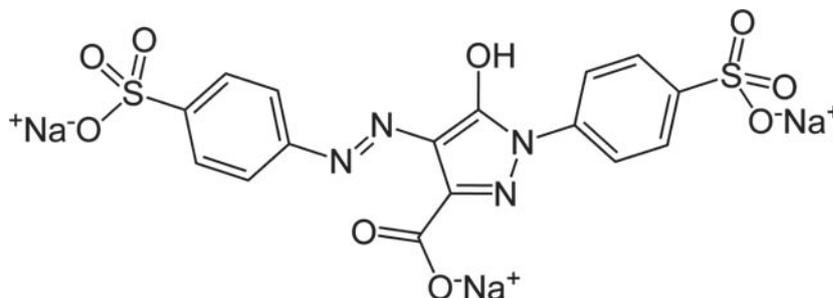
Os corantes correspondem a dois principais grupos, o grupo cromóforo, que é responsável pela cor que absorve a luz (cor que é eletromagneticamente visível em 400-700 nm) formado por ligações duplas do tipo (C=C, N=O, N=N), e o grupo funcional auxocromos (NH₂, NO₂, OH), responsável pela fixação e potencialização da cor. A partir dos grupos cromóforos, há a sintetização de muitos corantes, contudo, a grande maioria dos corantes existentes hoje, cerca de 60%, são sintetizados a partir do grupo azoico (-N=N-) ligados a sistemas aromáticos, na presença de um grupo funcional como amino (NH₂) ou sulfônico (SO₃H) (CHUNG, 2016; BAFANA, 2012; KUNZ et al., 2002).

A introdução dos corantes azo na indústria de alimentos se deu no século XX, logo a sua introdução na cadeia produtiva. Devido a seus efeitos tóxicos têm causado constantes adequações e regulamentações. A toxicidade dos corantes azo não é determinada especificamente pelo pigmento, mas sim por aminas aromáticas, que são subprodutos da degradação do corante, chamado de azorredução, que nada mais é, que a redução do grupamento azo por enzimas azoredutoras existentes no organismo de mamíferos e microrganismos (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2010). Logo, regulamentações foram impostas devido aos efeitos de genotoxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade, danos a organismos aquáticos e animais em geral (YAMJALA; NAINAR; RAMISETTI, 2016; CHAPPELL; RAGER, 2017; BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2010).

Segundo a ANVISA, apenas dez corantes azo são permitidos em alimentos no Brasil, são eles: amaranto, amarelo crepúsculo, azorrubina, ponceau 4R, vermelho 40, tartrazina, vermelho 2G, marrom HT, litol rubina BK e negro brilhante BN. No banco de dados da instituição, é possível ter acesso às informações que regulamentam o uso de aditivos, como a IDA (Ingestão Diária Aceitável), e valores máximos em alimentos (BRASIL, 2015). Nesses dados não estão presentes apenas os corantes vermelho 2G e a litol rubina BK permitidos por categoria.

A Tartrazina, de nome químico sal trissódio de 4,5-dihidro-5-oxo-1-(4-sulfofenil)-4-[4-sulfofenil-azo]-1H-pirazol-3-carboxilato, é um corante azoico utilizado para conferir a cor amarela a suplementos alimentares e vários tipos de bebidas e alimentos, tais como sorvetes, bolos, balas e confeitos, salgadinhos de batata, refrigerantes, bebidas alcóolicas, chicletes, gelatina, entre outros (BASTAKI et al., 2017a; AL-SHABIB et al., 2017). A sua estrutura química é mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura molecular da Tartrazina



Fonte: Bastaki et al. (2017^a)

Conforme observa-se na Figura 1, o corante Amarelo Tartrazina possui uma ligação azo e dois grupos sulfônicos, além do grupamento funcional ácido carboxílico, que garante sua boa solubilidade em água (AL-SHABIB et al., 2017). É considerado estável à luz, variações de pH, oxigênio e possui baixos custos de produção (JIANG et al., 2014).

A toxicidade do corante tartrazina foi avaliada por Abd-Elhakim et al. (2018), no qual observaram os impactos hemato-imunotóxicos comparativos da exposição a longo prazo à tartrazina e clorofila em ratos. Os resultados obtidos em 90 dias de estudos, no qual os ratos ficaram expostos diariamente com os corantes, identificaram que nos ratos tratados com tartrazina, foi observada uma condição anêmica significativa e acentuada leucocitose, diferentes lesões patológicas, hemorragia pulpare vermelhas, vacuolação de algumas células, hiperplasia focal da polpa branca e fibrose capsular. Em contraste, os ratos tratados com clorofila apresentaram respostas hemato-ímunes mínimas. Indicando que a tartrazina exerce efeitos hematotóxicos e imunotóxicos após exposição prolongada.

A tartrazina tem sido considerada como a mais alergênica de todos os corantes do grupo azo (GOSCIANSKA; PIETRZAK, 2015; SHIRALIPOUR; LARKI, 2017), sendo proibida nos Estados Unidos das Américas e na União Europeia. Algumas das aminas produzidas pela degradação microbiana do tartrazina, no intestino humano são tóxicas, carcinogênicas ou mutagênicas e também existem suspeitas acerca do potencial genotóxico da tartrazina para os linfócitos humanos devido a capacidade de ligação direta à molécula de ácido desoxirribonucleico (DNA) (DAWODU; AKPOMIE, 2016; GAUTAM et al., 2015).

Por haver estas consequências, entende-se que cada indústria de alimentos que usa tartrazina ou os demais aditivos, deva possuir formas de tratamento de efluentes antes dos mesmos serem lançados em corpos hídricos. E uma opção de tratamento de efluentes com resíduos de corantes é a adsorção (PICCIN et al., 2013). Tratamento que é considerado efetivo,

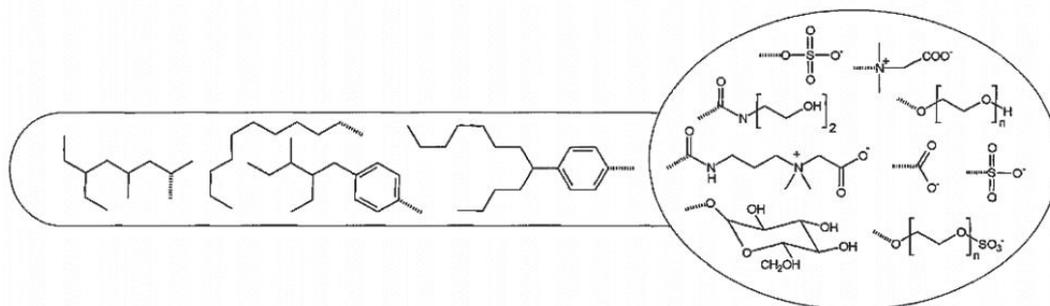
de simples manejo e que não produz lodos ou subprodutos tóxicos de degradação (YAGUB et al., 2014).

2.1.2 Surfactantes

Os surfactantes ou tensoativos são compostos químicos utilizados para diferentes aplicações industriais ou domésticas. Eles são classificados em quatro classes principais com base na sua carga do grupo principal, que são: aniônico, catiônico, não-iônico e anfóteros. Estes grupos definem suas propriedades e identidade (MECONI et al., 2016).

Os surfactantes são usados para diminuir as tensões interfaciais entre dois líquidos ou um líquido e um sólido. São moléculas anfipáticas, ou seja, possuem componentes hidrofílicos e hidrofóbicos em uma única molécula (HIDAKA et al., 2010; SIYAL et al., 2019). O componente hidrofóbico pode conter de uma até quatro cadeias, enquanto o componente hidrofílico pode ser um grupo polar carregado ou não carregado, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Representação do componente hidrofóbico (calda) e do componente hidrofílico (cabeça)



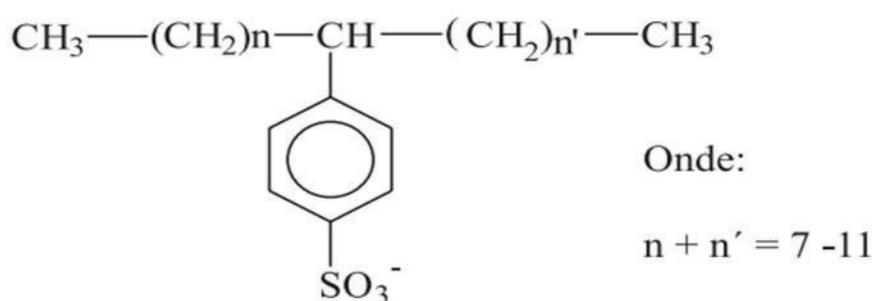
Fonte: Knepper; Berna, 2003

Essas características permitem que os surfactantes sejam utilizados como conciliadores de fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergentes de superfícies. Podendo então, ser utilizados em aplicações tão diversas como detergentes, agroquímicos, cosméticos, tintas, cerâmica, alimentos, tratamento de couros e têxteis, formulações farmacêuticas ou óleos lubrificantes (DALVIN, 2012).

Os mais consumidos são os alquilbenzeno sulfonatos lineares (LAS), alquiletoxi sulfatos (AES), alquilsulfatos (AS) etoxilatos de alquilfenol (APE), alquiletoxi sulfatos (AE) e compostos à base de amônio quaternário (QAC) (BORGHI et al., 2011).

No Brasil o LAS é o surfactante mais utilizado por indústrias e residências domésticas, chegando a uma produção anual de 80 ton/ano, e mundialmente 4,2 milhões de ton/ano, o que corresponde a 28% da produção total de surfactantes no mundo (RAMPRASAD E PHILIP, 2016; MOLDOVAN et al., 2011; DETEN, 2014). O LAS é um surfactante aniônico constituído de uma mistura de homólogos e isômeros de cadeias alquiladas lineares contendo anéis aromáticos sulfonados na posição “*para*”, com as ligações variando do C10 a C16 carbonos, com predominância de C10 a C13, como mostra a Figura 3 (PENTEADO et al., 2006; LARA – MARTÍN et al., 2010; HERA, 2013).

Figura 3 – Estrutura molecular do Alquilbenzeno Sulfonado Linear (LAS)



Fonte: Penteado, (2006)

Os surfactantes são compostos perigosos e nocivos que causam desestabilização da flora e fauna aquosa, prejudiciais a humanos, vegetação e vida aquática (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2012). Em relação ao LAS, os benefícios atribuídos ao arranjo de sua molécula, encontra-se uma série de problemas de ordem toxicológica que resulta em danos ambientais, bem como: diminuição da concentração de elementos necessários para a vida aquática, como o oxigênio dissolvido, devido à diminuição da tensão superficial água/ar; diminuição da permeabilidade da luz, por manter as partículas presentes em suspensão; aumento da concentração de compostos xenobióticos, como bifenil-policlorados (PCBs) e poli-hidrocarbonetos aromáticos (PHAs) presentes no sedimento, por solubilização micelar inibindo assim sua degradação (PENTEADO et al., 2006; DELFORNO et al., 2012).

Tubau et. al. (2010) estudaram a presença do LAS em rios após o lançamento de esgoto bruto ou tratado, e detectaram concentrações de LAS de cerca 1 mg.L⁻¹. Jurado et al (2011) afirmam que surfactantes são bioacumuláveis em alguns organismos, como constataram para alguns crustáceos e peixes. Muñoz et al. (2010) observaram bioacumulação de LAS em espécie *S. senegalensis* (linguado). Esta espécie tinha concentração de LAS maior do que a água

experimental e aumentou à medida que foram expostos a concentrações mais elevadas. Okada et al. (2010), relata que a presença de LAS em meios aquosos, causa inibição dos microrganismos responsáveis pelos processos de depuração natural, devido à formação de espuma, que contribui para a dispersão de poluente.

As espumas geradas pelos surfactantes em geral, prejudicam as estações de tratamento de esgoto e os corpos hídricos. Podem carrear gases tóxicos e bactérias patogênicas por longas distâncias devido à baixa densidade do material (VASCONCELOS, 2016).

Acreditava-se que o LAS seria um surfactante biodegradável, que só processos aeróbios poderiam degradar o LAS, vários estudos foram realizados e atualmente, a rota de degradação anaeróbia não é conhecida (LARA-MARTÍN et al., 2010). Portanto, novas técnicas foram aplicadas para que houvesse a degradação do LAS. Hera (2013), identificou por testes laboratoriais que o LAS pode ser removido por três formas: biodegradação, adsorção e precipitação, chegando a uma remoção de 68% de LAS dos meios aquosos estudados. No presente estudo, a técnica de remoção de LAS foi a adsorção por bateladas.

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é definida como uma operação de transferência de massa, na qual certos sólidos possuem características de reter na sua superfície determinadas substâncias (estes são chamados adsorventes), existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (denominados adsorvatos) (NASCIMENTO et al., 2014). Tais características de retenção de substâncias que, estão diretamente ligadas as forças intermoleculares (forças de Van der Waals), interações eletrostáticas (polarização, dipolo e interação quadrupolo), ligações de hidrogênio e ligações químicas. Por haver estas interações entre adsorventes e adsorvatos, a adsorção pode ser classificada como física ou química (NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

No caso de adsorção física, a interação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve diferenças de energias ou forças de atração, às forças de Van der Waals, que tornam as moléculas do adsorvato fisicamente presas ao adsorvente. As forças de Van der Waals são consideradas uma interação relativamente fraca, mas que estão sempre presentes. Enquanto isso, as interações eletrostáticas possuem uma estrutura iônica que são similares às forças de coesão molecular, sendo então consideradas ligações fortes quando comparadas as de Van der Waals. A adsorção física ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo então considerada uma adsorção não localizada. Este tipo de adsorção é rápida e pode ser revertida através da

mudança da concentração do meio, decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada (NASCIMENTO et al., 2014; ZUIM, 2010).

A adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química que gera uma nova ligação. Esta é bem mais forte que na adsorção física, sendo a reversão bastante complexa (NASCIMENTO et al., 2014; PICCIN et al., 2017). Em alguns casos ocorre adsorção dissociativa, ou seja, a molécula quebra em uma ou em várias ligações antes do processo final de adsorção química. Nesses casos deve-se notar que os produtos dissociados não formam ligação química e acabam por se comportar como moléculas fisissorvidas, ou seja, moléculas com ligações fracas, do tipo de adsorção física (NASCIMENTO et al., 2014; ZUIM, 2010).

Termodinamicamente, segundo Crini e Badot, (2008) a entalpia de adsorção para processos que envolvem adsorção química está na ordem de 40 a 800 kJ mol⁻¹, enquanto que para a adsorção física as energias liberadas são relativamente baixas, na ordem de 5 a 40 kJ mol⁻¹. Para os mesmos autores, a adsorção é muitas vezes reversível, na qual a temperatura ou pressão quando modificadas, podem provocar a remoção do adsorvato adsorvido no sólido. Ardizzone et al., (1993) relatam que a adsorção é um fenômeno espontâneo, e ocorre devido a diminuição da energia livre superficial e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia.

A adsorção pode ser realizada em sistemas descontínuos (batelada) e contínuos (colunas). Os sistemas em batelada, determinam parâmetros como a capacidade máxima de adsorção, condições ótimas e parâmetros termodinâmicos. Já os sistemas contínuos, são utilizados para conhecer parâmetros importantes para aumento da escala de um leito fixo, como tempo de ruptura e saturação, capacidade de adsorção do leito e transferência de massa (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

2.2.1 Fatores físicos e químicos que afetam a adsorção

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente afeta diretamente o grau de adsorção, pois a quantidade, tipo e a localização dos grupos funcionais (sítios de adsorção) são responsáveis diretos pelo processo de ligação química ou física entre adsorvente e adsorvato, portanto, estes grupos funcionais irão determinar o quanto o adsorvente terá de capacidade adsortiva. A área superficial e a porosidade, determinam o quanto de área está disponível para

adsorção e a escolha do adsorvato baseado no tamanho de poros do material adsorvente (CARDOSO et al., 2011; PICCIN et al., 2009). Mo et al. (2018) usou carvão ativado de resíduos agrícolas como adsorvente, obtendo materiais com alta porosidade e grande área superficial específica, facilitando a adsorção de metais pesados como chumbo, níquel e cobre (MO et al., 2018). O tamanho dos poros de um adsorvente pode ser classificado em microporos (diâmetro do poro <2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro >50 nm) (CARDOSO et al., 2011).

O pH ideal de adsorção irá depender muito do tipo de adsorvente e do adsorvato usado, pois pH baixo favorece a adsorção de ácidos orgânicos, enquanto que pH alto favorece a adsorção de bases orgânicas. Portanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. Logo, para que o efeito do pH da solução sobre a carga superficial do adsorvente seja conhecido, é preciso que se determine o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material adsorvente (YAGUB et al., 2014). De acordo com Cerovic et al (2007) o pH_{PCZ} é um parâmetro que descreve a variação das cargas superficiais. Com isso, quando o pH do meio se encontra abaixo do pH_{PCZ} , a superfície do material é carregada positivamente, propiciando maior facilidade nas interações de compostos aniônicos através de ligações eletrostáticas. Por outro lado, quando o pH se encontra acima do pH_{PCZ} , a superfície do material é carregada negativamente, reduzindo a atração por moléculas aniônicas e aumentando a afinidade com compostos catiônicos (KODAMA; SEKIGUCHI, 2006).

2.2.2 Efeito da concentração de adsorvato e da dosagem de adsorvente na concentração de equilíbrio

A concentração inicial do adsorvato pode interferir na adsorção, pois altas concentrações iniciais podem saturar os locais de adsorção na superfície do adsorvente, diminuindo assim a porcentagem de remoção. Por outro lado, o aumento da concentração inicial pode aumentar a capacidade de adsorção do adsorvente, devido ao maior gradiente de transferência de massa (YAGUB et al., 2014). Mecanismo semelhante ocorre com o efeito de concentração do adsorvente, no qual, quanto maior a concentração maior a porcentagem de remoção, mas, com capacidade de adsorção menor. Isso ocorre devido á agregação de sítios ativos, resultando em uma diminuição na área superficial do adsorvente (PICCIN et al., 2011).

Estes efeitos de concentração, podem ser observados por estudos de equilíbrio no processo de adsorção, realizadas por isotermas de adsorção, que relaciona o equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes. Logo, fornecem

informações fundamentais para determinar a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido (SOUSA et al., 2014; MACCABE, 1993). A partir de um balanço de material na fase fluida e na fase sólida, a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser calculada pela Equação 1.

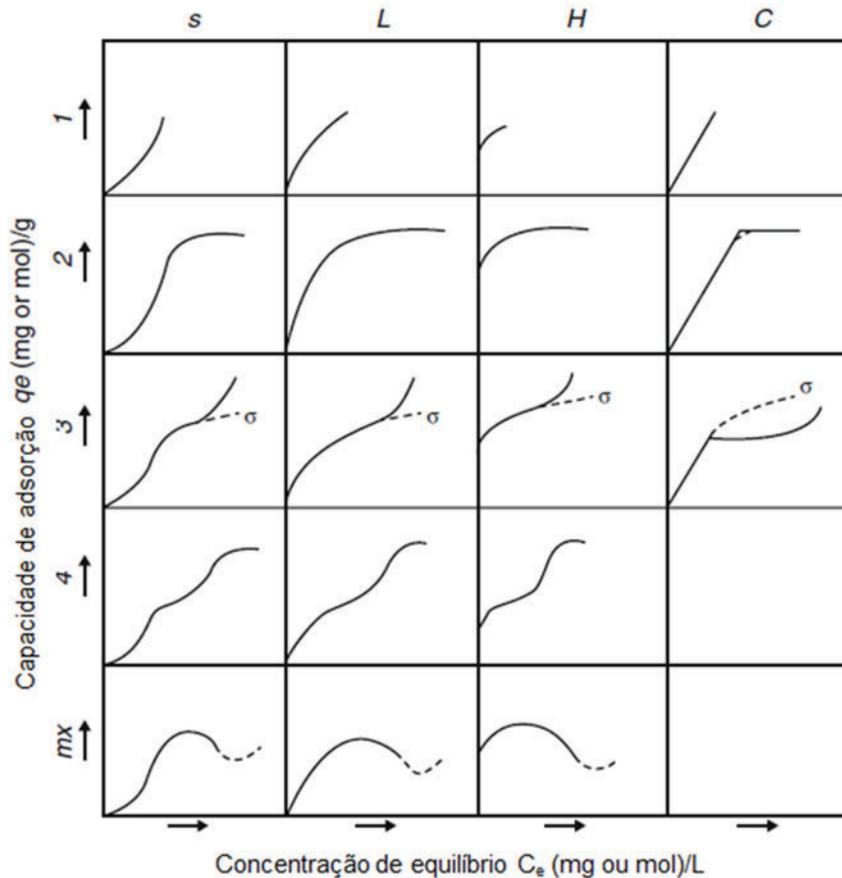
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção em (mg/g), C_0 a concentração inicial do adsorvato em (mg/L), C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), V o volume da solução em (L), m a massa do adsorvente em (g).

De acordo com Giles et al. (1960) o perfil da isoterma de equilíbrio sólido-líquido relaciona com a natureza da adsorção. Com isso, desenvolveu-se uma categorização para adsorção de componentes orgânicos de uma mistura aquosa, organizando as isotermas em quatro classes principais: S (*sigmoidal*), L (*Langmuir*), H (*high affinity*) e C (*constant partition*), fazendo a distinção de acordo com a inclinação da porção inicial da curva. A categorização das isotermas pode ser vista na Figura 4.

A isoterma do tipo S representa a situação na qual as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as restantes com o solvente. A isoterma L é a mais comum, ela possui a curvatura inicial voltada para baixo e segue praticamente constante, uma vez que acompanha a disponibilidade de sítios ativos. Na curva tipo H é evidente a alta afinidade do adsorvato com o adsorvente. Por fim, a C apresenta o início linear quando o número de sítios ativos é constante.

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1960)



Fonte: adaptado de Giles et al. (1960)

A literatura reporta inúmeros modelos para representar as curvas de equilíbrio (MOHAMMAD et al., 2020; WANG; GUO, 2020; PICCIN et al., 2017). Destacam-se as equações de isotermas proposto por Langmuir, Freundlich e a de Redlich-Peterson.

Segundo a isoterma de Langmuir (1918) o adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos, e prevê que o processo de adsorção ocorre na monocamada. Considera-se que todos os sítios ativos tem afinidade igual pelo adsorvato. Dessa forma, quando uma molécula ocupa determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local, tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância. O modelo de Langmuir para sistemas aquosos monocomponente é descrito pela Equação 2.

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

sendo, q_m e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio e a máxima capacidade de adsorção da monocamada (mg/g), K_L a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L/mg) e C_e a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L).

Isoterma de Freundlich (1926) é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade em relação a lei de Henry é caracterizada pelo fator $1/n$. Nesse modelo forma-se multicamadas e a saturação do adsorvente não é estimada. Portanto, quando a concentração do contaminante na solução de equilíbrio tende ao infinito a quantidade adsorvida do poluente também tende ao infinito. O modelo de Freundlich para sistemas aquosos monocomponente é descrito pela Equação 3.

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

sendo, q_e a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g); K_F a constante de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n}); $1/n$ o fator de heterogeneidade e C_e a concentração do sobrenadante no equilíbrio (mg/L).

O modelo Redlich-Peterson (1959) combina elementos do modelo de Langmuir e da equação de Freundlich, e o mecanismo de adsorção é um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal (CHEUNG et al., 2009). O modelo pode ser visto pela Equação 4.

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}})} \quad (4)$$

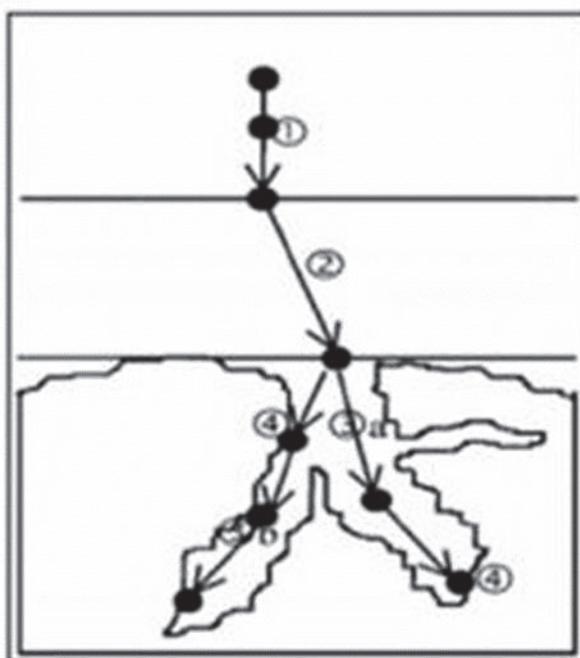
sendo, q_e a capacidade de adsorção (mg/g), K_{RP} e a_{RP} são as constantes de Rendlich-Peterson (L/g ou mg/L) e C_e a concentração de equilíbrio (mg/L) onde β_{RP} é um expoente que varia de 0 a 1.

2.2.3 Efeitos cinéticos de adsorção e mecanismos de transferência de massa

O estudo cinético é importante em um processo de adsorção pelo fato de que por ele pode-se controlar o processo. O estudo fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem, ou seja, a velocidade em que o adsorvato é retido na superfície do material adsorvente, e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção. Além disso, fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorvato/adsorvente, ou seja, os mecanismos de transferência de massa (CRINI e BADOT, 2008).

A cinética de adsorção é explicada pelos mecanismos de transferência de massa, constituídos por algumas etapas que explicam a adsorção do seio da solução contaminante para a partícula do material adsorvente: (1) transporte das moléculas do contaminante para a superfície externa do adsorvente, ou seja, transferência de massa no seio da solução; (2) movimento das moléculas do contaminante através da interface do adsorvente, a adsorção é governada por convecção nos sítios externos do adsorvente; (3) migração das moléculas do contaminante nos poros internos do adsorvente, governados por difusão; (4) adsorção das moléculas de contaminante nos sítios de adsorção disponíveis (PICCIN et al., 2013; WEBER; SMITH, 1987). As etapas do mecanismo de transferência de massa são mostradas pela Figura 5.

Figura 5 – Mecanismo de transferência de massa na cinética de adsorção



Fonte: adaptado de Weber e Smith, (1987)

Geralmente na etapa (1) e (4) a transferência de massa e a adsorção nos sítios disponíveis, ocorrem de forma espontânea, contudo, os mecanismos que controlam a cinética de adsorção são geralmente a convecção na camada limite e a difusão no interior da partícula (PICCIN et al., 2013).

A literatura fornece diversos modelos que representam o mecanismo de transferência de massa na cinética de adsorção. Dentre estes modelos, os mais indicados são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren (1898), baseado na lei de resfriamento de Newton, assume que a adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada a partir de uma diferença de concentração. E que a adsorção é controlada pelo coeficiente de transferência de massa externo. A Equação 5 representa o modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREM, 1898).

$$q_t = q_1(1 - \exp^{-K_1 t}) \quad (5)$$

sendo, q_e e q_t a capacidade de adsorção (mg/g) no equilíbrio e em um determinado tempo t (min) e k_1 (min^{-1}) é a constante cinética da taxa de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético pseudo-segunda ordem representa não só a adsorção no ambiente externo do material, mas como o mecanismo de difusão interno. Logo, assume na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de adsorção química. A Equação 6 representa o modelo de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 2000).

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (6)$$

sendo, k_2 (g/mg/min) a constante cinética da taxa de pseudo-segunda ordem e q_2 é o valor da capacidade de adsorção (mg/g) obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo a teoria de Weber e Morris (1963), construindo um gráfico da capacidade de adsorção em função do tempo da raiz quadrada do tempo (q_t vs. $t^{0.5}$) é possível a identificação de diferentes porções lineares, sendo que cada uma delas representa um mecanismo distinto de transferência de massa. A Equação 7 representa o modelo de Weber e Morris.

$$q_t = K_P t^{0.5} + C \quad (7)$$

sendo, q_t a capacidade de adsorção em (mg/g) no tempo t , t em (min), K_P o coeficiente de difusão intrapartícula, C é o coeficiente linear e $t^{0.5}$ a raiz quadrada do tempo.

2.2.4 Efeito da temperatura na adsorção

O aumento da temperatura aumenta a velocidade de difusão das moléculas de soluto, porém diminui a viscosidade da solução. A difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente, também aumenta com o aumento da

temperatura. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção, embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores (área superficial e porosidade). Dessa forma, variações de temperatura pode afetar a capacidade e a velocidade de adsorção (HUNTER, 1993; PICCIN et al., 2009; AÇIKYILDIZ et al., 2015).

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, como dito anteriormente, logo, a mesma depende da temperatura para ser calculada. Conhecendo as constantes de velocidade de adsorção em diferentes temperaturas, a energia de ativação da adsorção pode ser encontrada pela equação de Arrhenius. A modelo de Arrhenius é apresenta pela Equação 8 (PENHA et al., 2001).

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

sendo, K (g/mol s) é a constante de velocidade da adsorção; A o fator de frequência de Arrhenius; E_a é a energia de ativação da adsorção; R a constante dos gases ideais (8,314 J/mol K) e T a temperatura (K). A inclinação da reta $\ln K$ versus $1/T$ fornece o valor de $-E_a/R$.

A termodinâmica de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos a diferentes temperaturas e concentrações, com o objetivo de verificar possíveis mecanismos de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS). Estes valores indicam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico e oferece informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; ELWAKEEL, 2009). ΔG pode ser calculado pela Equação 9.

$$\Delta G = -RT \ln k_e \quad (9)$$

sendo, R é a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol), T é a temperatura (K), k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (L/mg), que pode ser obtida plotando q_e/C_e versus q_e e extrapolando q_e para zero.

De acordo com a termodinâmica, a Energia Livre de Gibbs corresponde a diferença entre a entalpia de adsorção (ΔH) e a entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante. Desta maneira, aplicando este conceito à Equação 9, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 10 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017; ELWAKEEL, 2009).

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

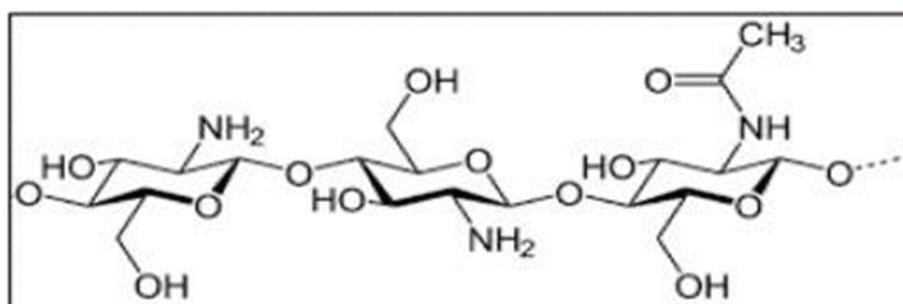
sendo, R é a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol), T é a temperatura (K), k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (L/mg), que pode ser obtida plotando q_e/C_e versus q_e e extrapolando q_e para zero.

Valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo é espontâneo e favorável em baixas temperaturas, não necessitando de um fornecimento de energia externa ao sistema. Valores negativos de ΔH^0 indica que o processo é exotérmico e valores positivos indicam que é endotérmico, sendo que o endotérmico é mais afetado pela temperatura (PICCIN et al., 2013; PICCIN et al., 2017).

2.3 USO DE QUITOSANA COMO UM ADSORVENTE

A quitosana é um copolímero formado por unidades repetidas de unidades de 2-amino 2-desoxi-d-glucopirranose e unidades residuais de 2-acetamido-2-desoxi-d-glucopirranose (NEGM et al., 2020). A estrutura química da quitosana é mostrada pela Figura 6.

Figura 6 - Estrutura molecular da quitosana



Fonte: adaptado de Negm et al. (2020)

A quitosana é obtida a partir da hidrólise alcalina (desacetilação) da quitina, e também é encontrada naturalmente em algumas paredes celulares dos fungos. A quitosana possui grupos funcionais acessíveis, como amina primária (NH), grupo hidroxila primária e secundária (OH) em seu monômero. A modificação química da quitosana é uma técnica poderosa para controlar a interação do polímero com outros componentes, como por exemplo íons metálicos e compostos orgânicos (NEGM et al., 2020).

Os grupos amino disponíveis, lhe confere propriedades diferentes da quitina, como natureza policatiónica, sendo solúvel em soluções ácidas diluídas. Estes grupos também conferem propriedades como polieletrólito e agente quelante, que possibilitam a ela ter conformações estruturais diferentes (AZEVEDO et al., 2007; SINGLA; CHAWLA, 2001; SHI et al, 2006; SILVA; SANTOS; FERREIRA, 2006).

Suas propriedades podem variar, dependendo do seu processo de fabricação que influencia nas características do produto final. Assim, a quitosana deve ser caracterizada de acordo com suas propriedades intrínsecas como: pureza, massa molecular, viscosidade e grau de desacetilação, sendo estes fatores determinantes nas características finais do produto e em que será utilizada (BEZERRA, 2011; KHAN; PEH; CHING, 2002).

Os grupos aminos livres ao longo da sua cadeia, adquirem carga positiva na presença de soluções ácidas diluídas, conferindo propriedades surpreendentes a quitosana, das quais se destaca a capacidade de ligação. Muitos materiais que possuem cargas negativas, tais como as proteínas, ácidos nucleicos, ácidos graxos e outros, podem estabelecer interações com a quitosana carregada positivamente. Dependendo das condições do meio em que a quitosana se encontra e do seu grau de desacetilação (porcentagem de grupos amino presentes no biopolímero), ela pode adsorver (reter) de 4 a 5 vezes o seu peso em gordura (FERREIRA e ANCELMO, 2014; MATHUR; NARANG, 1990).

A partir de então, muitos estudos com quitosana são realizados com as técnicas de adsorção, usando a quitosana na forma *in natura*, para a remoção, principalmente, de corantes têxteis e alimentícios de águas residuárias. No entanto, quando usada nesta forma, apresenta algumas desvantagens, como maior solubilidade em meio ácido, que dificulta sua recuperação, a remoção do material adsorvido da fase aquosa após a adsorção se torna mais difícil, e possui baixa área superficial, que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino), fazendo com que a velocidade e a capacidade de adsorção sejam reduzidas (DIAS et al., 2008; SAHA et al., 2010; SARKAR et al., 2012 DOTTO et al., 2013). Portanto, novos estudos com o uso da quitosana estão sendo realizados a partir de diversas formas de sintetização, afim de melhorar estas características da quitosana *in natura*. A Tabela 1 mostra alguns destes estudos com a quitosana sintetizada na remoção de corantes alimentícios em meios aquosos.

Tabela 1 – Adsorção de corantes alimentícios a partir de compósitos adsorventes a base de quitosana

Material	Corante	q_e (mg/g)	T. (° C)	pH	Referência
Hidrogel de quitosana	Azul alimentar 1 e	1508/	25	3	Oliveira et al., (2020)
	Vermelho alimentar 17	1480			
Espuma de poliuretano/quitosana	Vermelho alimentar 17	267,24	55	2	Da Rosa Schio et al., (2019)
Nanopartículas de quitosana magnéticas	Vermelho reativo 239	200	25	7	Banaei et al., (2018)
Quitosana/polianilina	Amarelo tartrazina	584	25	7	Sahnoun; Boutahala, (2018)
Quitosana <i>in natura</i>	Azul brilhante	814,27	25 a 55	3	Zhang et al., (2020)
	Amarelo sol	1432,98			
	Amarelo tartrazina	1065,55			

q_e : capacidade de adsorção; T: temperatura

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

A Tabela 1 mostra adsorventes a base de quitosana ou quitosana *in natura* para remoção de corantes alimentícios, além dos materiais apresentados, muitos outros estudos estão sendo desenvolvidos a partir da quitosana para a remoção de variados materiais contaminantes.

Ling-li Min et al. (2019) desenvolveram uma nova esteira de nanofibra de quitosana dopada com ferro, para adsorção de arsênio (III), no qual os parâmetros de processo estudados foram, dose de adsorvente, pH da solução, concentração inicial de arsênio (III), tempo de contato, força iônica, ânions coexistentes e matéria orgânica natural. Os resultados experimentais indicaram que a capacidade máxima de adsorção foi de até 36,1 mg g⁻¹, especialmente, quando a dosagem do adsorvente foi superior a 0,3 g L⁻¹, a concentração de arsênio (III) foi reduzida de 100 µg L⁻¹ para menos de 10 µg L⁻¹, o que indicou que o novo adsorvente poderia efetivamente remover o traço de arsênio (III) a partir de uma larga gama de pH (de 3,3 a 7,5).

Pengbo Sun et al. (2019), preparou uma membrana híbrida de quitosana por sinterização para adsorção de metais pesados Chumbo (II) e Cobre (II). A membrana teve a capacidade máxima de adsorção para Cu (II) e Pb (II) de 19,6 mg g⁻¹ e 30,4 mg g⁻¹, respectivamente. Íons

de paládio também poderiam ser adsorvidos pela membrana para formar materiais compósitos carregados de paládio, que poderiam ser usados como um catalisador para a redução de p-nitrofenol, e a taxa de conversão poderia chegar a 96% em 20 min. Sutirmam et al. 2019, desenvolveram esferas de quitosana para remoção do corante Laranja G de águas residuárias e compararam com quitosana não modificada, levando em consideração aos parâmetros iniciais do corante como pH, tempo de contato e concentração, observaram que as esferas de quitosana obtiveram capacidade máxima de adsorção de 63,7 mg/g, baseado na equação de Langmuir, este resultado foi relativamente superior ao da quitosana não modificada 1,7 mg/g.

Lai et al. 2019, preparou um óxido de grafeno a base de quitosana, modelado por gelo para remoção do corante amarelo de metanil. O desempenho de adsorção do adsorvente foi investigado pela variação da massa de adsorvente, velocidade de agitação, pH inicial, tempo de contato, concentração e temperatura. Exibindo grandes eficiências de remoção (91,5-96,4%) em uma ampla faixa de pH (3–8) e uma alta capacidade de adsorção de 430,99 mg / g a 8 mg de massa de adsorvente, concentração de 400 mg / L, tempo de contato de 35,19 min e 175 rpm.

Matusiak et al., 2018, avaliou a estabilidade, adsorção e propriedades eletrocinéticas do sistema quitosana/sílica, e observou que a estabilidade de suspensões de sílica aumentou de acordo com o aumento da concentração de quitosana, tendo uma adsorção maior quando se aumenta também o pH da solução.

2.4 MATERIAIS A BASE DO SISTEMA SOL-GEL

O termo sol-gel refere-se a um processo no qual partículas sólidas coloidais dispersas em um líquido (sol) aglomeram-se para formar uma rede tridimensional contínua (3D) que se estende por todo o líquido (gel) (AMIRI, 2016). Desta forma, para o sol existir, as partículas coloidais têm que ser mais densas que o líquido circundante e ser suficientemente pequenas (2 nm ou 0,2 µm) para que as forças responsáveis pela dispersão sejam maiores do que aquelas da gravidade. Estas partículas coloidais colidem umas com as outras gerando dois tipos de fenômenos: precipitação (associação de uma partícula com a outra) ou peptização (dispersão das partículas após a colisão) (SANCHEZ, 2014).

A obtenção de um sol é, normalmente, realizada pela remoção dos ânions de uma solução de cátions polivalentes que conduz à formação de cátions polinucleares. Esses cátions polinucleares finalmente se agregam em unidades sólidas discretas chamadas partículas primárias. Estas partículas primárias podem continuar crescendo até atingirem dimensões coloidais formando um sol, usualmente, denominado *sol particulado*. Por outro lado, a

formação de sol também é obtida com alcóxidos. Neste caso o processo pode começar com uma mistura de alcóxido e água num solvente, normalmente um álcool, os alcóxidos sofrem reações de hidrólise em contato com a água formando ligações de óxido de metal. As ligações são formadas randomicamente, e isso geralmente conduz à formação de aglomerados poliméricos fractais, usualmente denominado *sol polimérico* (FILHO, 1998; MORAIS, 2002).

Um gel é composto por uma rede sólida e uma matriz líquida, muitas propriedades especiais resultam dessa composição dupla líquido-sólido, como as transformações reversíveis que podem ser descritas na termodinâmica de equilíbrio, como a expansão ou contração dentro do líquido em certos casos. Outras propriedades são as transformações irreversíveis, tais como a sinérese, envelhecimento e secagem (PIERRE, 1998). No entanto, isso nem sempre é o caso, os géis poliméricos são compostos de uma única fase termodinâmica como as soluções. Sua estrutura elástica é de natureza molecular, em vez de ser composta por partículas sólidas com dimensões macroscópicas em três direções, em comparação com o tamanho de uma molécula. A melhor maneira de caracterizar a rede sólida num gel coloidal é descrever sua porosidade (SANCHEZ, 2014).

Portanto, a técnica Sol-Gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (Sol), e formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente (gel). Ou seja, o processo consiste no estabelecimento de ligações entre as partículas, ou espécies moleculares, que leva à formação de uma rede sólida tridimensional.

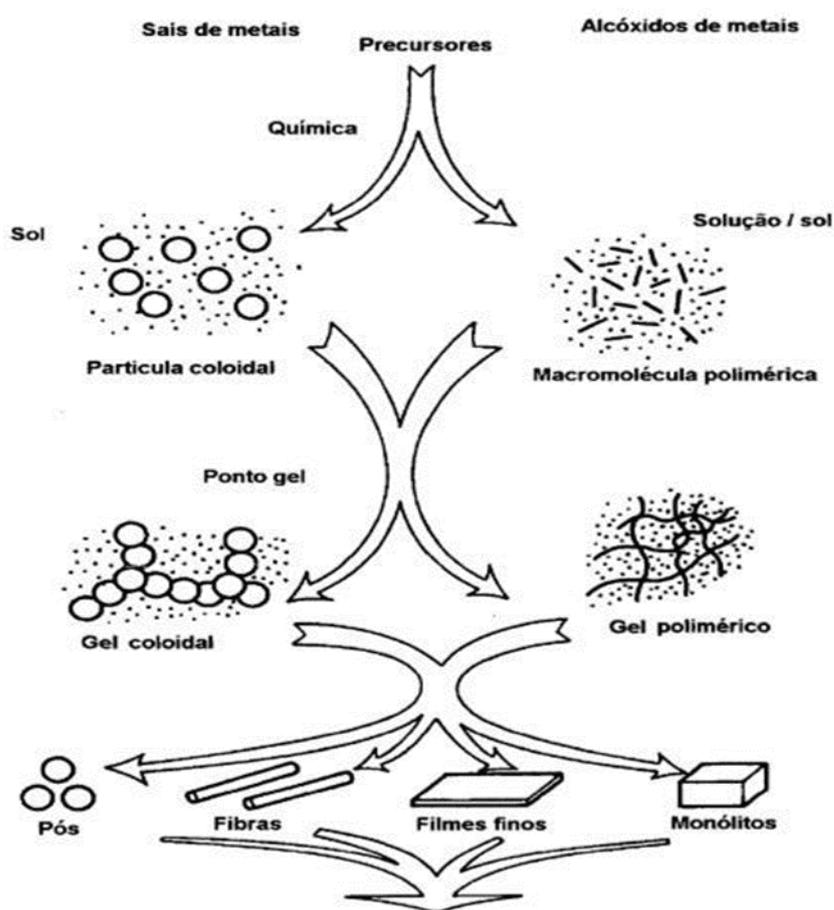
Para que isso ocorra, deve-se ter compostos de partida, chamados *precursores*, que precisam formar monômeros ou oligômeros reativos de modo a serem usados na tecnologia sol-gel. Um dos precursores mais usados é o tetraetoxissilano (TEOS), pois a formação de redes robustas com reatividade moderada e um alto grau de controle é proporcionada por simples variações nas condições de síntese, como pH, temperatura e aditivos (YANG et al., 2012). Até mesmo partículas de sílica finamente divididas podem ser peptizadas e usadas como precursoras para preparação de sóis (FILHO, 1998).

A técnica segue normalmente duas rotas, dependendo da natureza dos precursores, rota dos precursores inorgânicos (cloretos, nitratos, etc) e rota dos precursores metalorgânicos, que incluem, principalmente, alcóxidos, como mostra a Figura 7.

Na rota de géis coloidais (rota inorgânica), a formação se dá pela dispersão ou pela formação de partículas carregadas ou não. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados. Já na rota de géis poliméricos (rota metalorgânico) o processo sol-gel envolve a

dissolução de compostos organometálicos em solvente adequado, seguido de uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. A rota que envolve o uso de alcóxidos como precursores mostra ser a mais versátil, pois todos os elementos metálicos formam alcóxidos e estes são facilmente hidrolisáveis em seus próprios álcoois de origem ou nos demais como metanol, etanol e também em soluções contendo água, proporcionando um enorme raio de ação para uso em processamento sol-gel (BRAGA et al., 2014).

Figura 7 - Rotas do sistema sol-gel

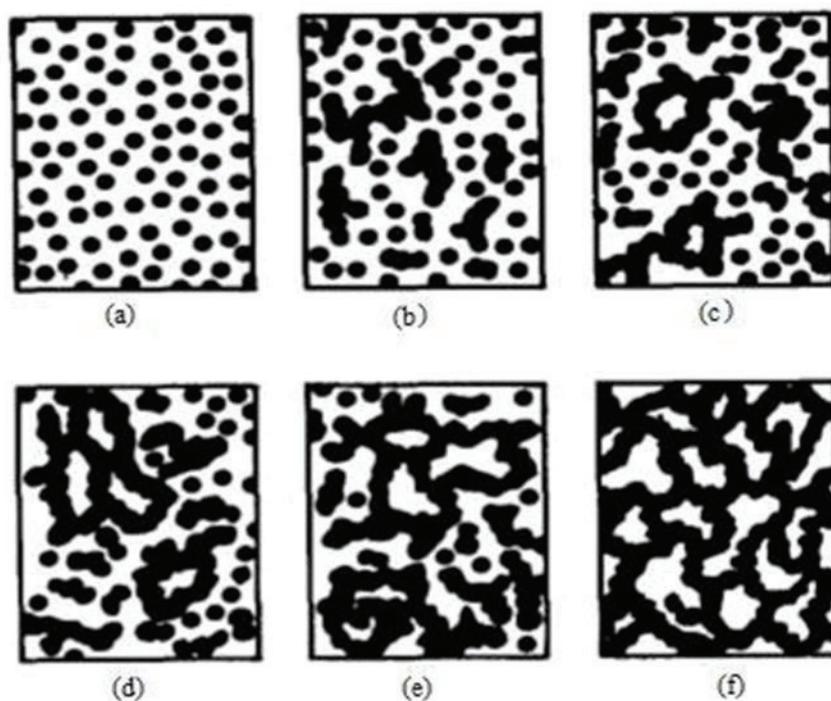


Fonte: Filho (1998)

As modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel são demonstradas pela Figura 8. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas, Figura 8a, resultantes de polimerização de monômeros. Dependendo das condições do meio (temperatura, pH entre outros) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias

ramificadas ou tridimensionais, Figura 8b e Figura 8c, denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total, Figura 8d, situação onde a viscosidade tende ao infinito, e o sistema atinge a ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel, as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, Figura 8e, culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema, Figura 8f (SANCHEZ, 2014; BRAGA et al., 2014).

Figura 8 - Evolução da solução sol para a obtenção da fração gel, sistema coloidal (a), microgel (b,c), rede sólida (d), cadeias estruturadas (e) e rede contínua (f)



Fonte: Sanchez (2014)

A etapas de hidrólise e policondensação podem ser afetadas pela seleção de precursores, pH, natureza e concentração do catalisador. Com isso, as propriedades inerentes a uma matriz sol-gel, como porosidade, área superficial, polaridade e rigidez, poderão ser afetadas consequentemente (SANCHEZ, 2014; AMIRI, 2016).

Mas este método tem possibilitado a produção de compósitos em diferentes configurações, como monólitos, revestimentos, espumas, fibras, monocamadas, membranas porosas e compostas sem intermediários de pó ou uso de tecnologias caras de processamento (ALFAYA e KUBOTA, 2002; SANCHEZ, 2014; OWENS et al., 2016). A diversidade de materiais que podem ser obtidos tornou o método sol-gel uma importante rota de síntese em vários domínios de pesquisa, incluindo óptica, eletrônica, semicondutores / supercondutores e

biomateriais. Nesse caso, os métodos não têm influência na composição química final do material, mas na maneira como o material é obtido fornece o benefício (OWENS et al., 2016).

Muitos estudos que utilizam o sistema sol-gel usam como precursor a sílica. Kelechi et al., (2018) por exemplo, sintetizaram um aerogel híbrido de quitosana-sílica, que foi preparado usando o método sol-gel combinando uma rede inorgânica na presença de um polímero orgânico. Na adsorção, Diosa et al. (2019) estudaram pelo sistema sol-gel mecanismos de formação de materiais híbridos quitosana-sílica e seu desempenho como suporte sólido à adsorção de peptídeos. Já, Benvenuti et al. (2019) desenvolveram um material adsorvente à base de sílica com bagaço de uva encapsulado pelo método sol-gel para a adsorção do corante Basic Blue 41, atingindo capacidade máxima de adsorção na monocamada de 268,1 mg/g a 40 °C.

Marwni et al. (2017) desenvolveram um compósito líquido à base de sílica-iônico obtido pelo processo sol-gel para adsorção seletiva de meios aquosos contaminados com 4-clorofenol. Os resultados demonstraram que o compósito possui propriedades significativas envolvendo alta área superficial e capacidade de adsorção estática, oferecendo características adsorventes que aumentaram a adsorção direta da fase sólida em direção aos compostos-alvo para a detecção seletiva de 4-clorofenol. A eficiência da metodologia foi confirmada aplicando-a em amostras de água reais com resultados satisfatórios.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta sessão é descrito o delineamento do presente trabalho, a partir da produção da quitosana e dos materiais adsorventes. Sendo os mesmos, submetidos a caracterização físico-química e posteriormente a testes de adsorção monocomponente e multicomponente.

3.1 MATERIAL

O corante utilizado foi o Amarelo Tartrazina (AT) (CAS N° 1934-21-0, 534.35 g/mol, grau alimentício, pureza de 90%), gentilmente cedido pela empresa Duas Rodas S/A. O surfactante Linear Alquil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS) (LAS, CAS N° 25155-30-0, 348,48 g/mol, pureza de 80%), adquirido da Sigma Aldrich. A concentração do corante AT e do LAS em solução aquosa foi determinada por espectrofotometria a 429 nm e 223 nm, respectivamente. As curvas padrões estão apresentadas no Apêndice C.

Todos os reagentes utilizados são de padrão analítico, sendo eles: Ácido acético; Fosfato dissódico; Ácido cítrico; Hidróxido de sódio; Tetraetoxissilano (TEOS); Hidróxido de amônio; Álcool etílico (etanol) e Ácido clorídrico.

A quitosana foi obtida a partir de cascas de camarão pelo procedimento descrito por Weska et al. (2007), conforme adaptações sugeridas por Moura et al. (2015). Com grau de desacetilação de 91,22%. Seguindo as etapas de desmineralização, desproteinização, desodorização, secagem da quitina, desacetilação da quitina e purificação da quitosana.

A etapa de desmineralização tem o intuito de reduzir os compostos carbonatados presentes na casca do camarão, sendo mantidas em agitação por 2 horas em HCl 2,5% (v/v), e lavadas em água corrente. Após esta etapa, as cascas foram desproteinizadas em uma solução de NaOH 5% (m/v) mantidas em agitação por 2 horas, posteriormente lavadas em água corrente. A desodorização foi realizada com solução de NaClO 0,36% (v/v), mantendo o material em agitação por 3 horas, dando origem a quitina, que foi lavada, seca por convecção (60°C por 24 h, Tecnal, TE-394) e triturada.

A desacetilação termoquímica da quitina foi realizada em um reator com refluxo aberto (confeção própria, de inox, com diâmetro de 22 cm e capacidade útil de 6 L) acoplado com agitador mecânico, entrada para condensadores e termômetro interno. Nesta etapa foi usada uma solução de NaOH 45% (m/v). O sistema foi aquecido na temperatura de ebulição da solução (110 °C), permanecendo por 4 horas. Após o resfriamento a solução de NaOH foi

vertida e o material foi lavado com água corrente até pH próximo ao neutro (7,5 a 8,0), obtendo-se a quitosana não purificada.

A quitosana foi purificada através da solubilização em solução de ácido acético 2% (v/v), sendo 100 mL de solução para cada 1 g de sólidos, em agitação por aproximadamente 12 horas. Esta solução foi centrifugada a 3500 min^{-1} por 20 min (Eppendorf, modelo 5810r) e o material sólido foi descartado. O sobrenadante teve seu pH ajustado para 12 com NaOH 2 mol/L. Nesta condição, a quitosana obtida foi precipitada do sobrenadante. Após a completa precipitação (aproximadamente 30 min), a suspensão teve seu pH ajustado para 7,5 com HCl 1 mol/L e então centrifugada a 3500 min^{-1} por 20 min (Eppendorf, modelo 5810r), obtendo-se a quitosana purificada úmida. A quitosana obtida foi liofilizada (Terroni/modelo LS 3000), e moída em almofariz para posterior uso. O fluxograma do processo segue no Apêndice B.

3.2 DESENVOLVIMENTO DO COMPÓSITO ADSORVENTE PELO SISTEMA SOL-GEL

A metodologia previamente estabelecida pela Patente PI0306829-3 foi adaptada e é brevemente descrita da seguinte forma: inicialmente, 10 mL de TEOS foram misturadas com 12 mL de etanol e 1,73 mL de HCl 0,05 mol/L à uma temperatura de 35 °C por 2 horas, sob agitação 100 rpm (etapa de hidrólise do TEOS). Para policondensação, a solução de TEOS foi misturada a 2,33 mL de solução de hidróxido de amônio/etanol por spray. A mistura foi seca em estufa à 35 °C por 72 horas para completar a policondensação. Posteriormente, foi realizada a remoção do solvente com o uso de um extrator tipo Soxhlet, com acetona, por 6 horas, e lavagem com água destilada. A secagem foi realizada em dessecador à vácuo por 3 dias.

O material obtido foi denominado como compósito base com 0% de quitosana (0%Chi), os demais materiais obtidos a partir do 0%Chi foram denominados como compósitos com 20% de quitosana (20%Chi), com 30% de quitosana (30%Chi) e com 40% de quitosana (40%Chi). A Tabela 2 mostra os materiais e suas formulações. A quantidade de HCl 0,05 mol/L foi calculada estequiometricamente para cada formulação, assim como a quantidade de NH_4OH foi calculada para neutralizar o ácido acético adicionado e manter uma concentração em excesso proporcional ao 0%Chi. A quantidade de água adicionada na etapa de policondensação manteve uma proporção de 14,15:1 (v/v) em relação ao NH_4OH .

Para as formulações dos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi, após a hidrólise do TEOS, 50 mL de solução aquosa de quitosana 2% (p/v) e ácido acético 2% (p/v) foi preparada e mantida em agitação até a homogeneização. Posteriormente, estas duas soluções

(TEOS/Quitosana) foram misturadas por 1 hora, à 55°C e agitação de 100 rpm. Para policondensação, a solução de TEOS/Quitosana foi misturada a solução de hidróxido de amônio, de acordo a Tabela 2, por spray. O final do processo se dá de acordo ao 0%Chi para secagem e lavagem.

Tabela 2 - Formulações dos compósitos adsorventes para testes de adsorção

Etapa	0%Chi	20%Chi	30%Chi	40%Chi
Hidrólise	10 mL TEOS +	15 mL TEOS +	10 mL TEOS +	5 mL TEOS + 6
	12 mL etanol	18 mL etanol	12 mL etanol	mL etanol
	1,73 mL HCl	3 mL HCl	2 mL HCl	1 mL HCl
Policondensação	0,33 mL NH ₄ OH	15,84 mL	12,21 mL	9,90 mL NH ₄ OH
	+ 2 mL etanol	NH ₄ OH + 224,16 mL H ₂ O	NH ₄ OH + 172,79 mL H ₂ O	+ 140,1 mL H ₂ O
Lavagem	Acetona/heptano	Acetona	Acetona	Acetona
		Água desmineralizada	Água desmineralizada	Água desmineralizada

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

3.2.1 Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente quanto a sua química superficial foi realizada pelas análises de Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A caracterização morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A resistência térmica foi avaliada através de termogravimetria (TGA/dTGA).

3.2.1.1 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. O seu conhecimento permite prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua interação com espécies de metal em solução (FREITAS et al., 2015). Para a determinação do ponto de carga zero, inicialmente foi feita uma solução de cloreto de sódio (NaCl 0,05 mol/L) com pH variando de 2 a 10, sendo os mesmos ajustados com HCl e NaOH 0,1 mol/L. Em seguida foi pesado aproximadamente 50 mg de adsorvente em erlenmeyers e adicionado ao mesmo 20 mL

de solução de NaCl com pH ajustado, os quais foram transferidos para uma mesa agitadora (TECNAL, modelo TE-421) sob agitação de 100 rpm, por 24 horas a 25 °C. Depois de 24 horas de equilíbrio será medido o pH final com o auxílio de um pHmetro de bancada (DIGIMED DM-22). O ponto de carga zero (PCZ) da amostra foi obtido na faixa onde se observar o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variar (independentemente do pH inicial). Desta forma, foi feita uma média aritmética dos valores de pH final que tendem ao mesmo valor para a determinação do PCZ.

3.2.1.2 *Espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de infravermelho foram realizadas para identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície do adsorvente. O adsorvente foi analisado por FTIR (Cary 630, Agilent Technologies) antes e depois da adsorção, sendo as amostras preparadas pelo método de pellets de KBr, com transmitância registrada em uma faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , escaneado 48 vezes cada espectro com uma resolução de 4 cm^{-1} , e o processamento dos espectros foi realizado com o software MicroLab versão B.5 (Agilent Technologies).

3.2.1.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Para a realização das análises morfológicas MEV das partículas, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (VEGA 3, Tescan) usando uma tensão de aceleração de 10 a 15 kV. As amostras foram fixadas em *stubs* de alumínio usando fita de carbono e, em seguida, revestidas com uma fina camada de Au (ouro) usando o equipamento da Quorum, modelo Q150R ES. A metalização das amostras foi realizada com o intuito de permitir a melhor condução do feixe de elétrons e melhorar o contraste nas amostras.

3.2.1.4 *Termogravimetria (TGA)*

A decomposição térmica de polímeros é normalmente verificada pelo ensaio de termogravimetria (TGA). As curvas de TGA revelam as perdas de massa em relação ao aumento de temperatura a uma temperatura e taxa controlada. Os ensaios de TGA foram realizados em um equipamento Netzsch modelo STA 449 F3 em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 20 mL/min. 10 a 15 mg de amostra foram submetidas a temperaturas variando

de 0 °C até 800 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A variação da massa das amostras foi monitorada ao longo do aquecimento.

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE

Para determinar a capacidade de adsorção do adsorvente, foram realizados testes de pH, Curvas de Equilíbrio e Termodinâmica de adsorção e Cinética de adsorção. Testes de reuso do adsorvente foram realizados para determinar o ciclo de vida do material. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.3.1 Determinação do pH de adsorção

O pH do meio controla a magnitude da carga eletrostática a qual é transmitida para as moléculas ionizadas do efluente e é um fator importante na adsorção (FERREIRA et al., 2014). Desta forma, foram realizados ensaios preliminares para estabelecer o melhor pH do processo de adsorção. Para isso foram realizados ensaios de adsorção na faixa de pH 2,5 a 8,5. Foram utilizados 50 mg de adsorvente e 5 mL de solução tampão (fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol/L) deixando em contato por 5 minutos para a correção do pH e equilíbrio de temperatura. Em cada solução de adsorvente com tampão, foram adicionados 50 mL de uma solução contendo 100 mg/L de contaminante.

Os experimentos foram realizados em uma incubadora (TECNAL, modelo TE-421), sob agitação constante de 100 rpm e temperatura ambiente (25°C). Alíquotas foram retiradas após 2 horas e centrifugadas, para análise em espectrofotômetro com comprimento de onda característico do contaminante, sendo então determinada a concentração final do contaminante (QUIMIS, modelo Q108 DRM, São Paulo, Brasil). O percentual de remoção de contaminante (%R) foi determinado pela Equação 5:

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \quad (11)$$

sendo, C_0 a concentração inicial em mg L^{-1} ; C_t a concentração final na fase líquida mg L^{-1} .

3.3.2 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção monocomponente

De uma solução mãe de contaminante contendo 1000 g/L, foram preparadas soluções de 400 e 300 mg/L (soluções 1 e 2). Então, estas soluções foram diluídas sucessivamente na proporção de 1:1, gerando soluções com 200, 150, 100, 75 e 50 mg/L. Então 50 mL das soluções iniciais foram transferidas para erlenmeyer de 250 mL, contendo 50 mg de adsorvente e 5 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol/L no pH ideal definido anteriormente. Todas as soluções foram previamente equilibradas as temperaturas antes do experimento. Com os frascos tampados, o sistema ficou sob agitação de 100 rpm num agitador termostatizado até que a solução atingisse a concentração de equilíbrio.

A capacidade de adsorção foi caracterizada após as soluções não apresentarem diferença na concentração do contaminante na solução em três medidas seguidas em intervalos de 2 h. A concentração do contaminante remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria no comprimento de onda característico do contaminante. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 6 (PICIN 2009; DOTTO, 2011).

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (12)$$

sendo, C_0 a concentração inicial em mg L^{-1} ; C_e a concentração final em mg L^{-1} ; m a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (L).

As curvas de equilíbrio de adsorção foram analisadas através de modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, descritos na seção 2.4.2 da revisão bibliográfica, utilizando metodologia de regressão descrita no item 3.5 da seção de metodologia.

3.3.3 Efeito da temperatura na termodinâmica de adsorção

A análise da termodinâmica de adsorção foi realizada através do cálculo dos valores da energia livre de Gibbs ΔG^0 , da entalpia de adsorção ΔH^0 e da entropia de adsorção ΔS^0 na condição padrão (25 °C, 1 mol/L) obtidos pela Equações 9 e 10, descritas na seção 2.4.4 da revisão bibliográfica e pela Equação 13.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13)$$

sendo, ΔG^0 a energia livre de Gibbs, ΔH^0 a entalpia de adsorção e ΔS^0 a entropia de adsorção

3.3.4 Capacidade de adsorção esperada pelo compósito adsorvente

Para verificar se o sistema de síntese contribui ou não na capacidade de adsorção dos materiais desenvolvidos, foram realizadas isotermas de adsorção dos materiais 0%Chi e da quitosana pura, sendo estes os elementos básicos para produção do compósito adsorvente. A capacidade de adsorção esperada ($q_{esperado}$) foi calculada de acordo com a Equação 14.

$$q_{esperado} = (P_q \times q_q) + (P_x \times q_x) \quad 14$$

sendo, P_q , P_x a proporção (%) de quitosana e sílica, respectivamente; e q_q , q_x a capacidade de adsorção (mg/g) da quitosana e sílica, respectivamente. A massa de quitosana e sílica foi estimada por balanço de massa dos componentes no produto final, considerando que não houveram perdas de matéria durante o processo.

3.3.5 Cinética de adsorção

A partir da cinética de adsorção é possível obter dados relativos à velocidade de adsorção e a eficiência dos processos, e também determinar qual modelo (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) é capaz de prever o comportamento da adsorção, oferecendo perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (DOTTO et al., 2017).

Foram preparadas soluções de 100 mg/L contendo o contaminante. Em erlenmeyer de 500 mL foi adicionado aproximadamente 0,3 g de adsorvente e 25 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 N com pH ajustado para o processo. As soluções foram agitadas por 10 min para que o pH alcançasse o equilíbrio, sendo este medido antes e após o processo de adsorção. 250 mL da solução contendo 100 mg/L de contaminante (na temperatura do experimento) foram adicionados a cada frasco e levado para agitação constante de 100 rpm e temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C. Aliquotas foram retiradas em intervalos de tempos pré-estabelecidos, sendo determinada a concentração da solução por espectrofotometria (QUIMIS, modelo Q108 DRM, São Paulo, Brasil) com comprimento de onda característico do contaminante. Foi verificado o efeito da concentração do contaminante e pH ótimo de processo em relação a cinética de adsorção (PICCIN, 2009).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, descritos na seção 2.4.3 da revisão bibliográfica, foram utilizados para correlacionar as cinéticas de adsorção.

3.3.6 Ciclo de vida do adsorvente

Em um tubo de Falcon de 50 mL foi adicionado 0,02 g de adsorvente e 3 mL de solução tampão no pH ideal de adsorção. Em seguida foi adicionado 30 mL de solução de contaminante com concentração de 200 mg/L. O tubo foi levado para agitação a 100 rpm em uma temperatura de 25 °C por 3 horas. Após, a solução de contaminante foi removida por centrifugação a 3000 rpm por 10 min (QUIMIS, modelo Q222T204, São Paulo, Brasil) e uma alíquota foi retirada para determinação da concentração de poluente remanescente. Para a dessorção foi adicionado 5 mL de solução de NaOH 0,05 mol/L ao material sólido e levado para agitação por 10 min a 100 rpm a 25 °C. A solução de NaOH foi removida por centrifugação e, em seguida, o material foi lavado duas vezes com 10 mL de água destilada. A concentração de contaminante do líquido de dessorção e lavagem foi determinada por espectrofotometria (QUIMIS, modelo Q108 DRM, São Paulo, Brasil). A capacidade de remoção foi calculada pela equação 15 e o grau de regeneração pela equação 16.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_{ads}}{C_0} \times 100 \quad 15$$

sendo, C_0 a concentração inicial (mg/L), C_{ads} a concentração final após o ciclo de adsorção (mg/L).

$$\text{Regeneração (\%)} = \frac{m_{des} \times 100}{m_{ads}} \quad 16$$

sendo m_{des} a massa de corante dessorvida no ciclo de dessorção (mg), e m_{ads} a massa adsorvida no ciclo de adsorção (mg).

3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE

Nesta etapa do estudo foi adotada a base molar de apresentação da quantidade de material evitando, assim, distorções na capacidade de adsorção em relação ao tamanho de cada molécula. A partir de soluções mãe de corante amarelo tartrazina (AT) e surfactante LAS foram realizadas diluições sucessivas em proporção estequiométrica. Desta forma, três isotermas de equilíbrio foram confeccionadas variando a proporção estequiométrica nas concentrações iniciais de AT:LAS em 1:2, 1:1 e 2:1. O intuito deste estudo foi verificar como a concentração de um dos componentes influencia na capacidade do outro. Além disso, nesta etapa do estudo

a correção do pH foi realizada com HCl e NaOH 0,1 mol/L pelo fato do tampão influenciar nas medidas de concentração do LAS na região UV. Os experimentos foram conduzidos em erlermeyers de 250 mL contendo 50 mg de adsorvente e 50 mL da solução multicomponente, a 25°C e 100 rpm até o equilíbrio, de forma similar aos ensaios anteriores.

3.5 MÉTODOS DE REGRESSÃO E ANÁLISE DE DADOS

O ajuste dos parâmetros dos modelos de isotermas e cinéticas de adsorção aos dados experimentais foi realizado através de regressão não linear utilizando o software Statística 7.0, através do método numérico de Gauss-Newton, tendo como função objetivo a minimização da soma dos quadrados dos resíduos (Piccin et al, 2017; Piccin et al, 2013). A análise da regressão foi realizada através dos parâmetros estatístico de coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado), conforme as equações 17 e 18, respectivamente:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - \overline{y_{i,exp}})^2} \quad (17)$$

$$R_{aju}^2 = 1 - \left(\frac{n - 1}{1 - (n_p + 1)} \right) (1 + R^2) \quad (18)$$

sendo, para a equação 17, $y_{i,exp}$ o valor da variável independente, $y_{i,mod}$ o valor modelado e $\overline{y_{i,exp}}$ a média dos valores observados. Para a equação 18, o n é o número de informações e n_p o número de parâmetros do modelo.

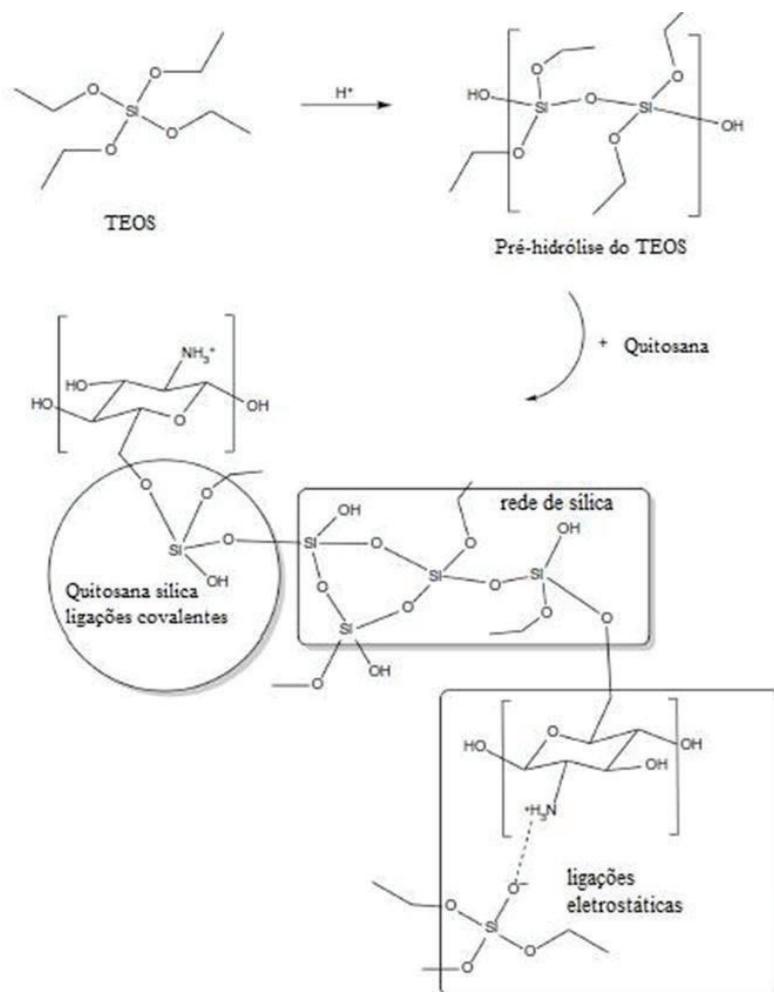
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão, serão discutidos inicialmente, os resultados obtidos no desenvolvimento dos materiais adsorventes quanto as análises físico-químicas e térmicas. Posteriormente, serão explanados os resultados quanto a adsorção monocomponente do corante AT com a escolha do melhor material adsorvente e em seguida, a adsorção multicomponente com o corante AT e o surfactante LAS.

4.1 DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A Figura 9 apresenta uma imagem ilustrativa das reações químicas que acontecem entre a quitosana e o xerogel 0%Chi durante a produção dos compósitos desenvolvidos pela técnica de sol-gel de sílica. Durante o processo, duas etapas ocorrem simultaneamente no precursor de TEOS: a hidrólise do silanol e a reação de policondensação dos silicatos, conforme mostrado pela Figura 9. A adição da quitosana com o TEOS durante a hidrólise, leva a formação de uma rede inorgânica com fortes ligações químicas entre os grupos silicatos e interações de fase fraca, como ligações de hidrogênio, que leva a nucleação da sílica em macromoléculas. Posteriormente os grupos amino da quitosana auxiliaram na hidrólise do TEOS e na condensação dos grupos silanol formados, bem como a reação de grupos silanol da sílica com os grupos carbonila do polímero, criando ligações Si-O-C (BUDNYAK et al., 2016). O pH ácido também é um fator que favorece a hidrólise do precursor, pois o grupo amina da quitosana é protonado e forma um NH_3^+ carregado positivamente, que favorece as ligações de hidrogênio (BUDNYAK et al., 2016; ZOU et al., 2008).

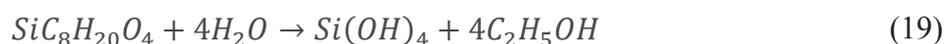
Figura 9 – Esquema de síntese do composto adsorvente quitosana/silica



Fonte: adaptado de Budnyak et al. (2016)

A Tabela 3 apresenta o rendimento dos materiais. Os cálculos de massa e percentual de quitosana esperados foram realizados considerando as variações que ocorreram na formulação apresentados na Tabela 2 do item 3.2, e as seguintes considerações:

- a) hidrólise completa dos TEOS, de acordo com a seguinte equação química:



- b) policondensação dos silicatos gerados pela hidrólise do TEOS na forma de SiO_2 , conforme a seguinte equação estequiométrica:



- c) reagentes e produtos de reação são completamente removidos durante as etapas de lavagem;
- d) não ocorre perda de material em todas as etapas;
- e) o percentual esperado de quitosana no compósito é dado pela relação entre a massa de quitosana adicionada a solução de TEOS e a quantidade esperada de material ao fim das reações.

A quantidade de material obtido foi determinada por pesagem ao fim do processo e, relacionando a massa de quitosana utilizada em cada formulação, foi determinado o percentual de quitosana em cada uma das formulações.

Como pode ser observado na Tabela 3, a massa de material esperada pela estequiometria da reação é inferior ao valor obtido na prática. Isso sugere que a hidrólise do TEOS pode não ter sido completa, levando a resíduos de silanóis na rede inorgânica de sílica. Além disso, a quitosana é um polímero com características hidrofílicas, que pode levar a absorção de água e o aumento da massa final de compósito. Por este motivo, a quantidade final de quitosana em cada uma das formulações foi inferior ao percentual esperado no desenvolvimento das formulações.

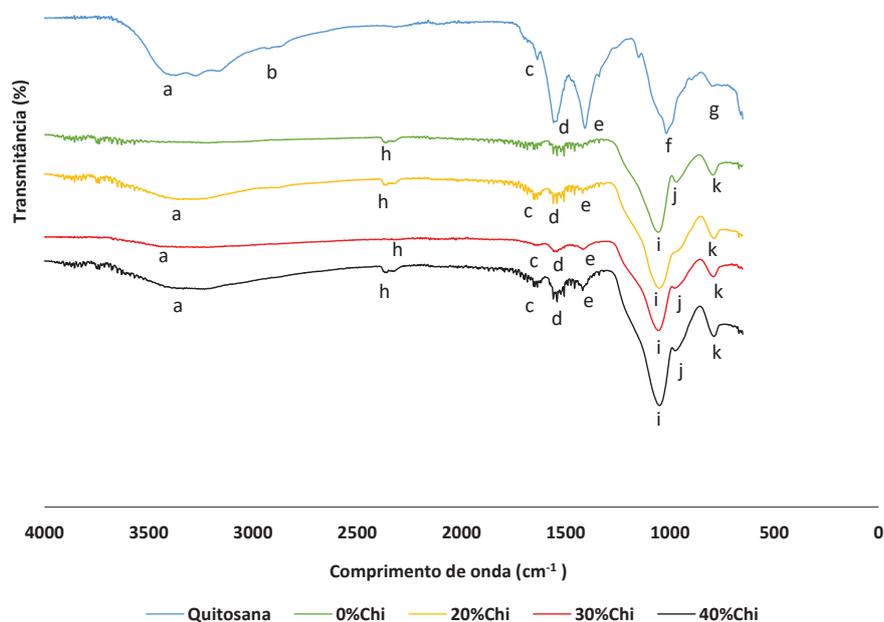
Tabela 3 - Rendimento estequiométrico e real de cada compósito adsorvente em relação a quantidade de quitosana

Composto	20%Chi	30%Chi	40%Chi
Quantidade de TEOS (mL) na formulação	15	10	5
Quantidade de quitosana (g) na formulação	1	1	1
Massa de compósito esperada por estequiometria (g)	5,03	3,69	2,34
Percentual de quitosana esperado por estequiometria (%)	19,9	27,1	42,7
Percentual de silicato esperado por estequiometria (%)	80,1	72,9	57,3
Massa de compósito obtido (g)	7,30	5,39	2,58
Percentual de quitosana determinado por balanço de material (%)	13,7	18,6	38,8
Percentual de silicato determinado por balanço de material (%)	86,3	81,4	61,2

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Para identificar os grupos funcionais dos materiais bem como possíveis interações entre o xerogel 0%Chi e a quitosana, foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tanto nas bases (quitosana in natura e no 0%Chi) como nos compósitos 40%Chi, 30%Chi e 20%Chi. Os espectros de FTIR são mostrados na Figura 10 e o resumo das bandas características de cada amostra é apresentada na Tabela 4.

Figura 10 - Espectros de infravermelho da quitosana em *in natura* (azul), xerogel 0%Chi (verde), compósitos adsorventes 20%Chi (amarelo), 30%Chi (vermelho) e 40%Chi (preto) antes da adsorção



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 4 - Picos relacionados aos comprimentos de onda de cada compósito

cm ⁻¹	Quitosana	0%Chi	20%Chi	30%Chi	40%Chi	Grupo
A	3369	-	3358	3350	3365	O-H
B	2922	-	-	-	-	N-H
C	1636	-	1636	1636	1636	C=O
D	1558	-	1541	1558	1559	NH ₂
E	1407	-	1418	1418	1418	NH ₂
F	1017	-	-	-	-	C-O-C
G	797	-	-	-	-	C-H
H	-	2361	2359	2350	2359	Si-OH
I	-	1056	1051	1054	1049	Si-O-Si
J	-	969	-	976	974	Si-OH
K	-	793	786	790	788	Si-O-Si

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

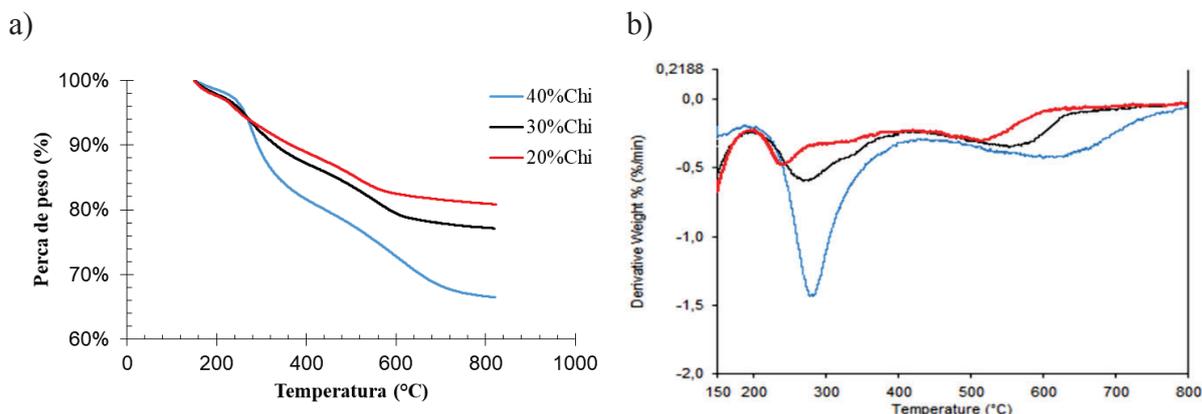
Em relação ao espectro da quitosana *in natura* o espectro de FTIR mostra a banda 3369 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação OH ligados à estrutura de quitosana. As bandas de 1017 cm^{-1} indicam o estiramento da ligação C-O-C presente no ciclo existente na molécula de quitosana (BUDNYAK et al., 2016; BARROS et al., 2006). O sinal em 1636 cm^{-1} é relativo ao estiramento da carbonila, proveniente da quitina, demonstrando que a quitosana não foi completamente desacetilada (SAYED et al., 2018; HERNÁNDEZ et al., 2008). O estiramento da ligação N-H de amina primária, característica da quitosana, encontra-se na banda de 2922 cm^{-1} (SAYED et al., 2018; SAKKAYAWONG et al., 2007). A deformação da amina pode ser observada nas bandas de 1558 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} (SU et al., 2020; BUDNYAK et al., 2016; HERNÁNDEZ et al., 2008).

Já o espectro do xerogel sem quitosana (0%Chi) é observado que os sinais característicos Si-OH da sílica (TEOS), encontram-se nas bandas de 2361 e 969 cm^{-1} respectivamente, que são alongamentos do grupo silanol presentes na sílica (RODRIGUES MOTA et al., 2017; KARMAKAR et al., 2000). A vibração do alongamento do grupo Si-O-Si, encontra-se nas bandas de 1056 e 193 cm^{-1} . A presença dessas bandas nos espectros de FTIR coletados confirma que amostras de sílica no sistema sol-gel foram obtidas com sucesso (RODRIGUES MOTA et al., 2017; KELECHI et al., 2017). A inexistência do grupo Si-O-CH₂-CH₃, característico do TEOS, geralmente presente entre as bandas de 1075, 1100 e 1180 cm^{-1} , é possivelmente devido a sobreposição do grupo Si-O-Si da sílica na banda de 1056 cm^{-1} . Contudo, o TEOS pode também ter sido consumido durante o processo de hidrólise do material, ou ainda, resíduos de TEOS presentes no material podem ter sido removidos durante as etapas de lavagem.

Em todos os materiais desenvolvidos, nota-se que há degradação da amina primária da quitosana, e a sobreposição do estiramento da ligação C-O-C e C-H nas bandas de 1017 e 797 cm^{-1} , pelo grupo Si-O-Si da sílica. Apenas no compósito 20%Chi não há a presença do grupo Si-OH do silanol presente na banda de 969 cm^{-1} . De modo geral, como observado pela Figura 10 e a Tabela 4, os compósitos adsorventes obtidos a partir da quitosana *in natura* e do xerogel 0%Chi desenvolvidos a partir do sistema sol-gel, apresentam as principais bandas de vibração da quitosana e da sílica.

A caracterização quanto a decomposição térmica foi realizada por termogravimetria (TGA e dTGA). A Figura 11 mostra as curvas de degradação dos materiais 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi.

Figura 11 - Análise termogravimétrica TG dos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (a) e DTGA dos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (b)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

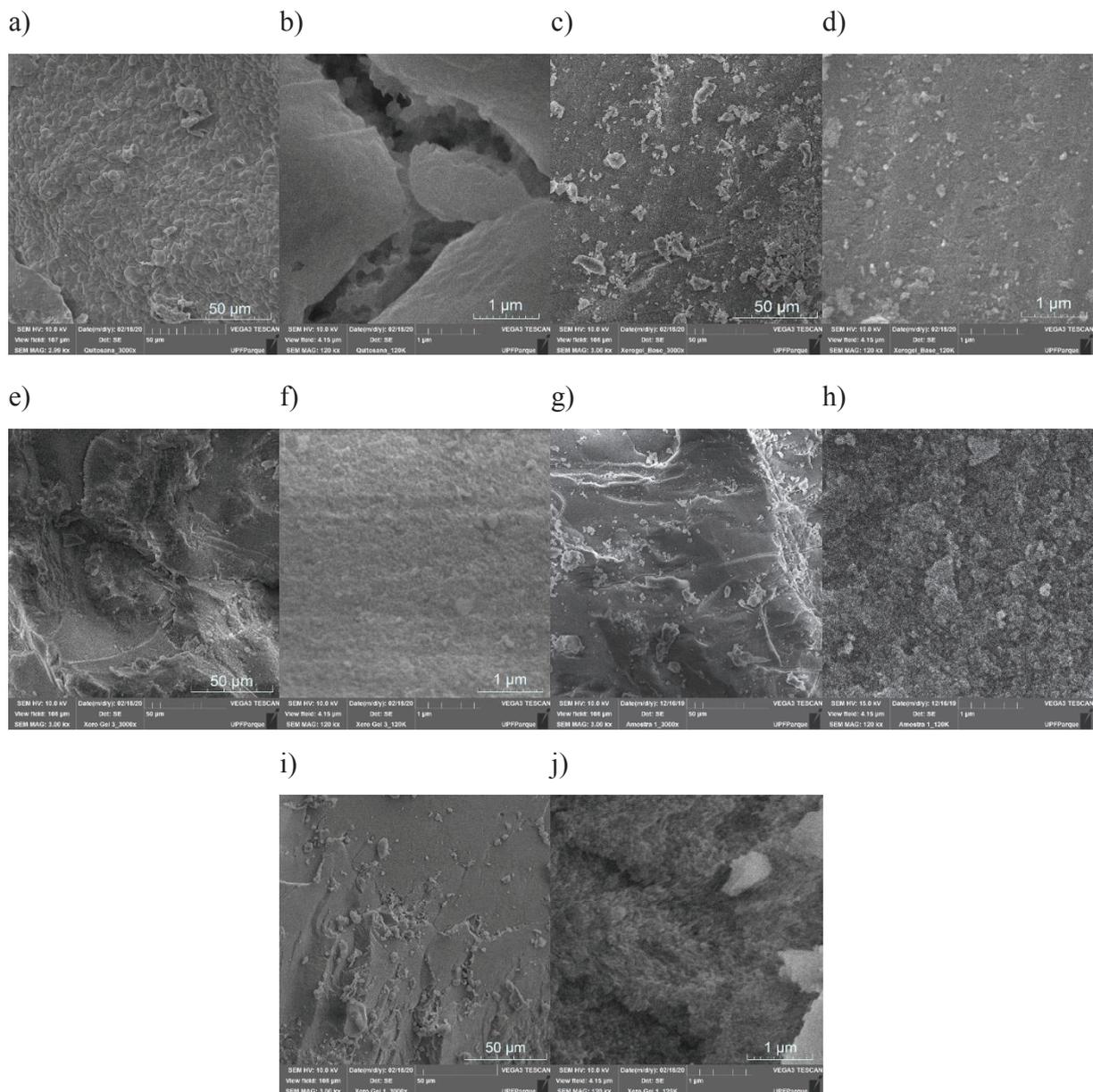
A Figura 11a mostra que o residual de matéria a 823 °C foi de 81%, 77% e 66% para os compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi, respectivamente. Como pode ser observado, para os compósitos 20%Chi e 30%Chi os valores residuais de massa estão entre os valores de silicato esperados por estequiometria e observados na prática, conforme apresentados na Tabela 4, o que corrobora com a teoria de que nem todo o TEOS tenha sido convertido a silicato. Já o compósito 40%Chi possui residual de massa superior tanto ao teor de silicato esperado quanto observado nos balanços de massa. Isso sugere que com a redução do teor de quitosana as interações entre ela e o xerogel sejam mais fortes, levando a uma maior estabilidade térmica do material (DIOSA et al., 2020).

A Figura 11b, mostra um evento inicial entre 200 a 290 °C, relativa a degradação térmica da quitosana. Em relação a este evento, observa-se que o aumento da quantidade de quitosana no compósito fez com que a temperatura do pico de degradação fosse superior. É provável que está elevação do pico é devido ao processo de condensação e eliminação do grupo hidroxila da quitosana (BUDNYAK et al., 2016; KELECHI et al., 2018). Já um segundo evento é observado entre 450 e 650 °C. A 500 °C ocorre a condensação do grupo silanol, contudo, representa menos de 5% de perda de peso em uma sílica pura e é negligenciada em materiais híbridos de quitosana-sílica (WITOON et al., 2009; BUDNYAK et al., 2015; DIOSA et al., 2020), logo, a elevação do pico de temperatura é devido a degradação adicional da quitosana até 700 °C (BUDNYAK et al., 2016; KELECHI et al., 2018). Diosa et al, (2020) relatam que a redução de quitosana numa rede de sílica, em temperaturas entre 520 e 650 °C, a degradação da mesma é menor. Devido a maior incorporação da quitosana na rede de sílica, ou seja, uma fração da quitosana pode estar mais retida na rede, conferindo-lhe maior estabilidade térmica. Pois,

agentes sililantes do grupo silanol do TEOS fornecem maior estabilidade térmica a materiais a base de sílica (XI et al., 2006). Da mesma forma, a maior quantidade de quitosana no compósito leva a um incremento na temperatura do pico máximo de degradação.

A caracterização morfológica dos compósitos é mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura aumentada em 3000x e 120000x da quitosana *in natura* (a, b), da base de xerogel (0%Chi, c, d), e dos compósitos 20%Chi (e, f), 30%Chi (g, h) e 40%Chi (i, j)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

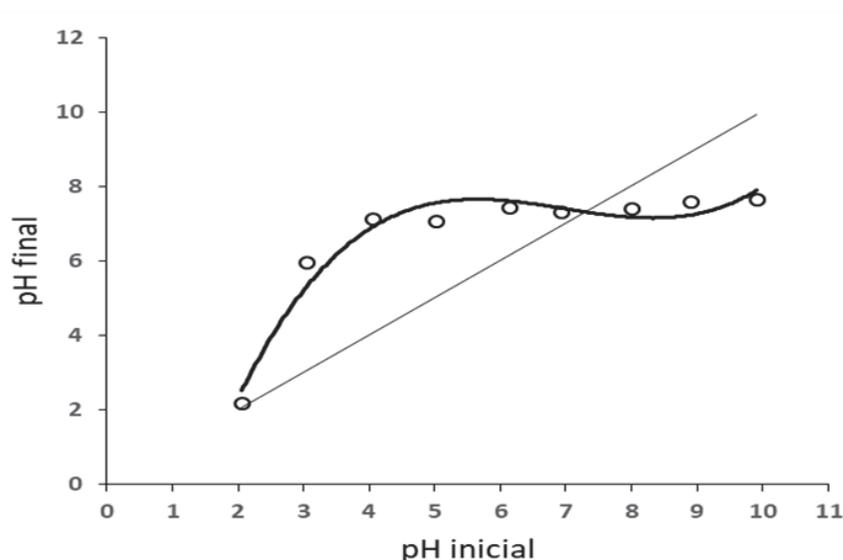
A Figura 12 demonstra as alterações na superfície de cada material quanto a introdução da quitosana. As Figuras 12(a, b) representam a quitosana *in natura* e as Figuras 12(c, d) o xerogel base, que não possui quitosana em sua estrutura, estas imagens são para fins de

comparação aos demais materiais. As Figuras 12(e, g, i) dos materiais 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi respectivamente, mostram que não houve alteração na superfície em relação ao 0%Chi, o qual possui uma superfície compacta. Quando as imagens foram aumentadas para 120000x, observa-se que há alteração na superfície de cada material, nota-se em cada imagem 12(f, h, j) a superfície rugosa, característica da quitosana. Sendo que na Figura 12f a superfície é mais compacta, devido a menor proporção de quitosana nesse material. Logo, as imagens do MEV mostram que o sistema sol-gel foi eficaz na produção dos adsorventes, corroborando com os resultados da Tabela 3, pois, o 40%Chi e 30%Chi possuem mais quitosana em suas estruturas, logo tendem a ter uma superfície mais rugosa que o 20%Chi, que possui menos quitosana, mantendo assim, mais características do 0%Chi.

Observa-se também nas imagens de MEV, que os materiais possuem a superfície áspera. Budnyak et al, (2016) obteve resultados semelhantes no desenvolvimento de adsorventes orgânicos pelo sistema sol-gel. Assim como, Kelechi et al, (2018) que desenvolveram um adsorvente híbrido quitosana/sílica pelo sistema sol-gel.

A influência do pH sobre o material adsorvente se dá em relação a sua carga superficial. De acordo com Yagub et al (2014) o pH_{PCZ} é um parâmetro que descreve a variação das cargas superficiais. A Figura 13 apresenta a caracterização do 30%Chi em relação ao pH_{PCZ} .

Figura 13 - Ponto de carga zero do compósito adsorvente 30%Chi



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com a Figura 13 pode-se observar que em pH entre 7,3 e 7,4 não há alteração do pH da solução, indicando que nesta condição as cargas superficiais do compósito estão

completamente balanceadas. Em pHs inferiores a este, observa-se um incremento do pH final das soluções, indicando que íons de H^+ deixaram a solução para protonar a superfície do material adsorvente. Nestas condições, o compósito tem maior afinidade com compostos aniônicos. Ao contrário, acima do pH_{PCZ} , íons de OH^- reagem com a superfície do adsorvente, levando a cargas negativas e maior interação com compostos catiônicos (KODAMA; SEKIGUCHI, 2006). Resultados semelhantes foram encontrados por Júnior (2012), que sintetizou um material adsorvente a base de sílica-epóxi-quitosana para remoção de Hg (II) em meio aquoso, tendo um pH_{PCZ} de 7,62. Esta característica dos materiais, deve-se pela protonação da quitosana em ambientes ácidos e desprotonação em ambientes básicos (GUPTA e SUHAS, 2009).

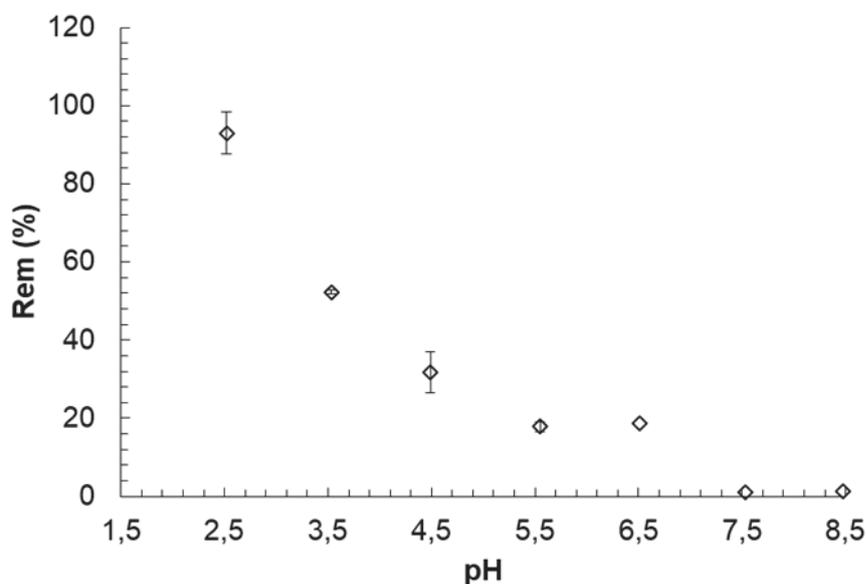
4.2 ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO TARTRAZINA

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados relativos a efeito do pH, as isotermas e cinéticas de adsorção monocomponente do corante alimentício amarelo Tartrazina.

4.2.1 Efeito do pH

O efeito do pH é um dos parâmetros mais importantes do processo de adsorção quando se trata de águas residuais, pois ele pode alterar a disposição das cargas eletrônicas do adsorvato, influenciando em sua ionização na superfície do adsorvente. A Figura 14 apresenta o efeito do pH na adsorção do corante amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi.

Figura 14 - Efeito do pH na adsorção do corante amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi ($C_0=100$ mg/L, $T=25$ °C, $m/V=0,05$ g/L, 100 rpm, 2h)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

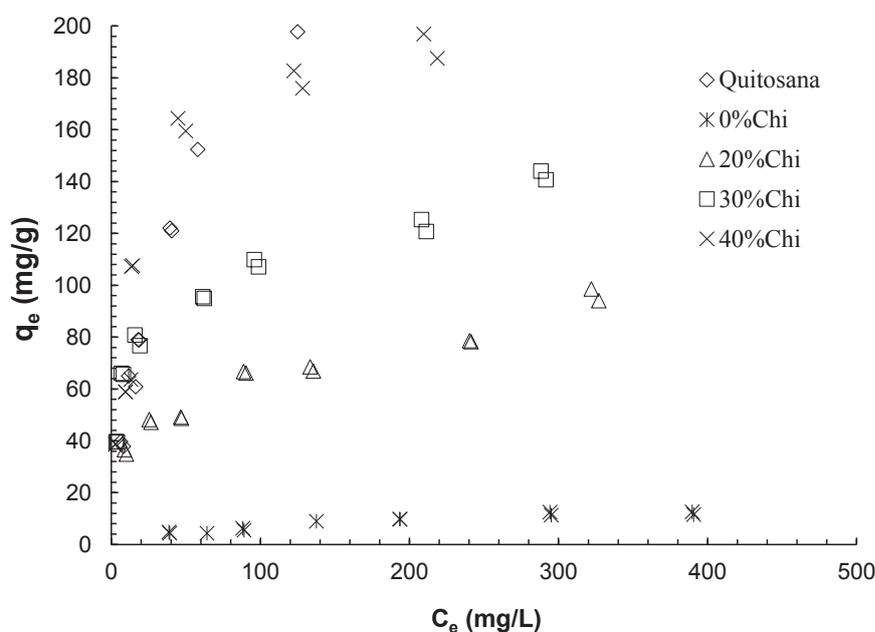
A Figura 14 mostra o efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito 30%Chi. O aumento do pH da solução provocou uma redução na remoção do corante, especialmente em pH acima do pH_{pcz} , na qual a superfície do adsorvente encontra-se carregada negativamente, provocando repulsão do corante. Desta forma, em pHs ácidos os grupamentos amina da quitosana são carregados positivamente, levando a interações eletrostáticas com o corante (CEROVIC et al., 2007).

Logo, o pH teve influência direta na adsorção do corante. Isso pode ser explicado principalmente, pela quitosana presente no adsorvente, pois ela possui grupos reativos em sua estrutura (grupos amina e hidroxila). Segundo Gupta e Suhas (2009), dependendo o pH do meio, estes grupos podem ser protonados ou desprotonados, podendo assim interferir na eficiência da adsorção. Já o corante, de acordo Crini e Badot (2008), é dissolvido inicialmente pela água e dissociado em meios ácidos, convertendo então seus grupos sulfonados em ânions. Logo, a adsorção ocorre devido as atrações eletrostáticas destes íons de carga opostas, conforme observado por Dotto et al., 2011. Cheung et al., (2009) estudaram a interação da quitosana com corantes em ambientes ácidos, e confirmaram a interação entre os grupos amino da quitosana e os grupos sulfonados dos corantes. Sendo assim, o pH 2,5 foi definido como ideal para a adsorção do corante amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos, sendo este utilizado nos ensaios de equilíbrio e cinéticos.

4.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio fornecem informações relevantes a respeito do adsorvente, como a capacidade máxima e mecanismo de adsorção (BLÁZQUEZ et al., 2010). Também relaciona a quantidade de adsorvente necessária para tratar determinado volume de solução até uma concentração final esperada (PICCIN et al., 2017). A Figura 15 mostra as isotermas de equilíbrio do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos e dos materiais base quitosana e o xerogel 0%Chi. As isotermas foram obtidas em pH 2,5, com o objetivo de verificar a capacidade de adsorção dos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi.

Figura 15 – Isotermas de adsorção a 25 °C do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos e os materiais base (pH= 2,5)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com a Figura 15 pode ser observado que a capacidade de adsorção do compósito 40%Chi > 30%Chi > 20%Chi. Isso indica que o aumento da quantidade de quitosana no compósito provocou um incremento na capacidade de adsorção. Isso se deve-se ao fato de que os sítios de adsorção estão relacionados aos grupamentos amina da quitosana. Logo, o aumento da fração de quitosana no compósito faz com que mais sítios de adsorção estejam disponíveis. Piccin et al. (2009) observou que o aumento do grau de desacetilação da quitosana, que está relacionado à disponibilidade dos grupamentos amina, favorece a adsorção do corante Vermelho nº 40, levando a um incremento na capacidade de adsorção.

Segundo a classificação de isotermas de adsorção em meio líquido proposta por Giles (1960), a isoterma de adsorção do compósito 40%Chi é classificada como L2 enquanto que as isotermas dos compósitos 30%Chi e 20%Chi são classificadas como L1. A classe de isotermas L significa que as moléculas estão adsorvidas na superfície do material adsorvente, e na medida em que os espaços vão sendo preenchidos fica mais difícil para a molécula de soluto encontrar um local disponível. A subclasse 1 indica que não há formação de monocamada, ou seja, os locais de adsorção não estavam completamente ocupados ou os sítios ativos de adsorção diminuíram sua disponibilidade com o aumento de concentração do soluto (GILES, 1960; PICCIN et al., 2017). Isotermas do tipo L1 são observadas para a adsorção do corante Vermelho Ácido 97 por esporos do fungo *Beauveria bassiana* (GEORGIN et al., 2019), azo-corantes (Amarelo Tartrazina e Amaranto) por filmes de quitosana (CAETANO et al., 2013) e na remoção do corante azul de metileno por mesocarpo de coco verde (OLIVEIRA et al., 2018). Já a subclasse 2 indica que há formação de monocamada de adsorção do corante e que quanto maior a concentração de soluto maior será a capacidade de adsorção, até que os sítios ativos sejam todos ocupados (GILES, 1960; PICCIN et al., 2017), como observada para a adsorção de corante Preto Reativo 5 por filmes de quitosana (MOURA et al., 2013), e na remoção dos corantes têxteis Azul Reativo 5G por casca de soja tratada com NaOH (RIGUETO et al., 2019) e Violeta 5R Remazol por quitosana (CHAVES et al., 2009). A formação de monocamada do compósito adsorvente 40%Chi, indica que o incremento da quantidade de quitosana provocou um aumento da capacidade de adsorção, devido a maior disponibilidade de sítios ativos entre o adsorvente e o corante, como mostra a Figura 15.

Para a análise de curvas de equilíbrio de adsorção classificadas como tipo L1 e L2 os modelos Langmuir (Equação 2), Freundlich (Equação 3) e Redlich-Peterson (Equação 4) são os mais utilizados (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018; BANAEI et al., 2018; SENOL et al., 2020; SUBRAMANI et al., 2017; CHEUNG et al., 2009; PICCIN et al., 2009). A Tabela 5 apresenta o ajuste destes modelos aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos.

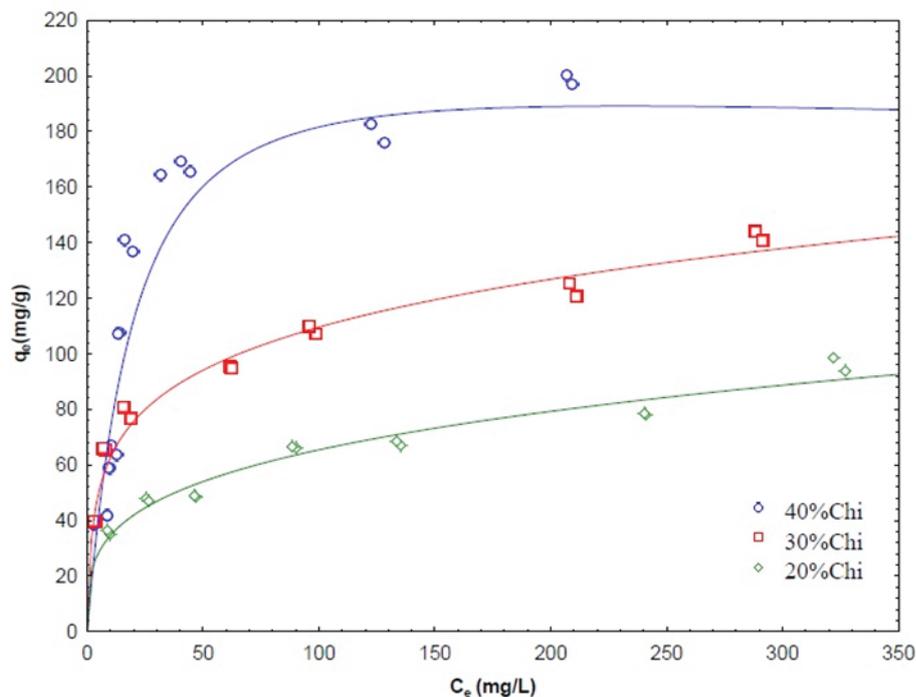
Tabela 5 - Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (pH=2,5; t=25°C)

Isoterma	Parâmetros	Compósito		
		20%Chi	30%Chi	40%Chi
Langmuir	K_L (mg/L)	0,039	0,097	0,055
	q_m (mg/g)	89,3	128,3	209,9
	R^2	0,809	0,892	0,954
	R^2 ajustado	0,793	0,883	0,950
	K_F (mg/L)	18,28	35,75	38,08
Freundlich	$1/n_F$	3,612	4,173	3,166
	R^2	0,955	0,973	0,887
	R^2 ajustado	0,952	0,971	0,880
	K_{RP} (mg/L)	348,787	54,125	9,952
Redlich-Peterson	a_{RP}	35,174	1,206	0,029
	β_{RP}	0,727	0,802	1,089
	R^2	0,955	0,979	0,957
	R^2 ajustado	0,946	0,975	0,951

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com os coeficientes de determinação R^2 e o R^2 ajustado observa-se que para os compósitos 20%Chi e 30%Chi o modelo de Freundlich apresentou ajuste satisfatório aos dados experimentais, enquanto que para o compósito 40%Chi o modelo de Langmuir foi o mais adequado. Já o modelo de Redlich-Peterson apresenta o melhor ajuste satisfatório ($R^2 > 0,95$) aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina para todos os compósitos desenvolvidos. O modelo de Redlich-Peterson é um modelo empírico com três parâmetros, sendo possível representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração, incorporando características dos modelos de Langmuir e Freundlich (REDLICH; PETERSON, 1959; CHEUNG et al., 2009), e por isso o seu ajuste satisfatório para todos os compósitos. O ajuste do modelo de Redlich-Peterson é mostrado na Figura 16. O modelo mostra que há maior variabilidade superficial de sítios de adsorção, quer dizer que os sítios não são homogêneos e que há heterogeneidade na superfície de adsorção (PICCIN et al., 2009). Logo, a adsorção do corante AT foi governada pela formação da monocamada e interações de múltiplos locais ocorrendo concomitantemente (VILELA et al., 2019).

Figura 16 - Ajuste do modelo de Redlich-Peterson para as isotermas do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos adsorventes (pH=2,5; T=25°C)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

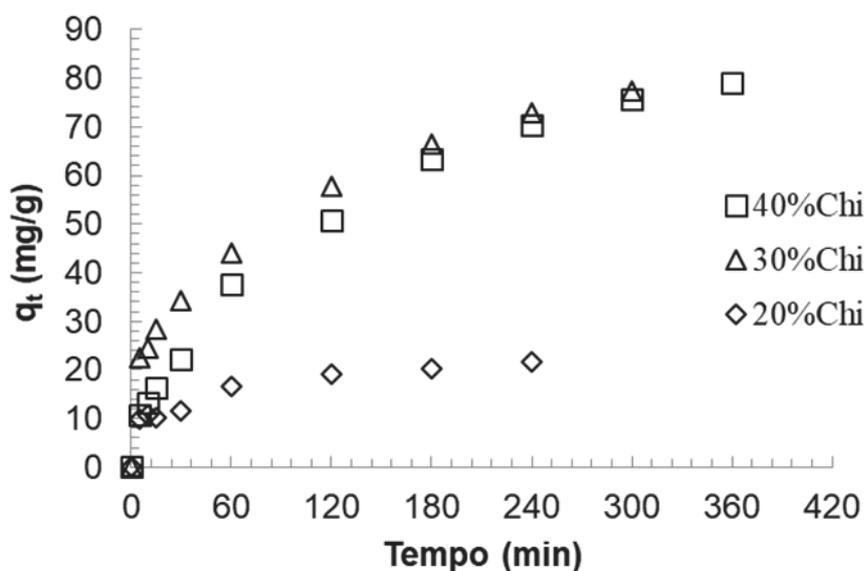
Como pode ser observado na Tabela 5 a redução dos parâmetros K_{RP} e a_{RP} indicam que a maior concentração de quantidade de quitosana no compósito leva a uma redução da afinidade de adsorção. Isso ocorre por que a redução da quitosana faz com que o impedimento estérico dos sítios de adsorção seja menor, levando a uma maior afinidade. Resultados semelhantes foram encontrados por Repo et al. (2011) na síntese de quitosana/sílica modificada com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) na adsorção de metais pesados (Co (II), Ni (II), Cd (II) e Pb (II)). Já o valor de β_{RP} próximo a 1 para o compósito 40%Chi indica a formação de monocamada, simplificando o modelo RP ao de Lagnmuir. Os valores de β_{RP} inferiores a 1, observado nos compósitos 20%Chi e 30%Chi indicam que os dados de adsorção não formaram monocamada, correspondendo ao modelo de Freundlich. Isso demonstra que a modulação da quantidade de quitosana no compósito altera a disposição dos sítios de adsorção.

4.2.3 Cinética de adsorção

Estudos de cinéticas de adsorção fornecem informações sobre a taxa de adsorção, tempo de equilíbrio e eficácia do adsorvente. Além disso, com base na curva cinética, é possível inferir os mecanismos de transferência de massa que são as etapas de limitação de taxa do processo de

adsorção (DOTTO et al., 2017). As cinéticas de adsorção do corante amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos são apresentados na Figura 17. A cinética de adsorção foi realizada a uma temperatura de 25 °C em pH de 2,5 e comparadas entre os materiais, afim de determinar a velocidade e os mecanismos de adsorção.

Figura 17 - Cinética de adsorção do corante amarelo Tartrazina pelos compósitos desenvolvidos (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com a Figura 17, observa-se que o compósito 20%Chi possui um incremento da densidade de adsorção (q_t) durante os primeiros 60 min. Após este período, a pequena variação da densidade de adsorção mostra que este compósito foi praticamente saturado pelo corante adsorvido, sugerindo que o equilíbrio tenha sido alcançado. Diferentemente, para os compósitos 30%Chi e 40%Chi observa-se que a densidade de adsorção continua a aumentar durante todos os experimentos, indicando que os materiais não foram saturados pelo corante adsorvido.

Por outro lado, a demora no estabelecimento do equilíbrio faz com que os compósitos 30%Chi e 40%Chi possuam uma densidade de adsorção aproximadamente 4 vezes maior que o 20%Chi. Este incremento na densidade de adsorção está relacionado a maior quantidade de quitosana presentes nestes dois materiais. Entretanto, observa-se que o incremento não é proporcional, como observado nas isoterms de adsorção, visto que as cinéticas dos compósitos 30%Chi e 40%Chi possuem comportamento semelhante. Isso demonstra que o compósito

30%Chi possui uma menor resistência a transferência de massa, facilitando o acesso do corante aos sítios de adsorção.

Os parâmetros cinéticos de adsorção são encontrados na Tabela 6, calculados conforme equações 5 e 6, representados no item 2.4.3 da revisão bibliográfica.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (Equação 6) na adsorção do corante amarelo tartrazina pelos compósitos adsorventes (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)

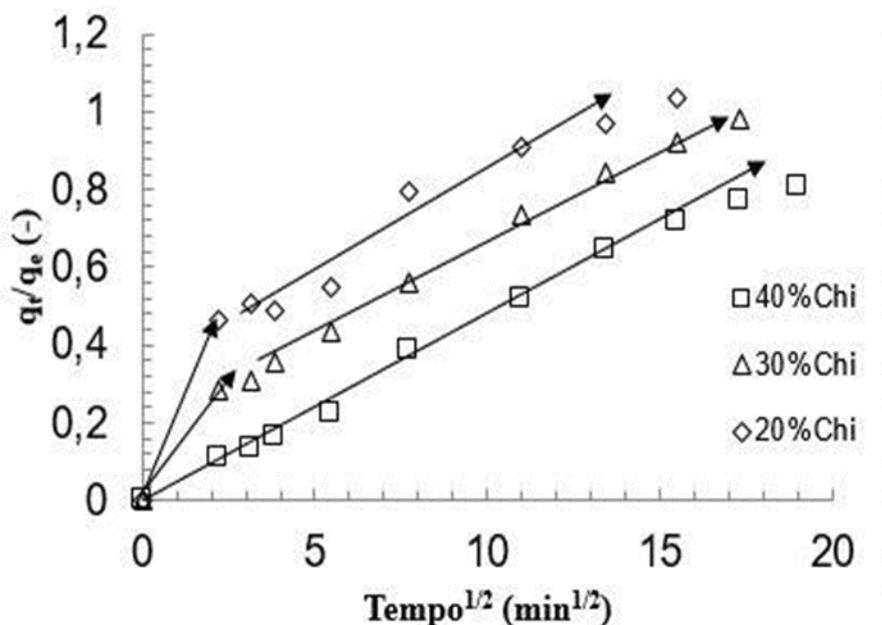
Modelo	Parâmetro	Compósito adsorvente		
		20%Chi	30%Chi	40%Chi
Pseudo-primeira ordem	k_1*1000 (min^{-1})	19,134	69,156	77,763
	$q_{e,1}$ (mg/g)	57,262	24,879	10,492
	R^2	0,824	0,896	0,976
	R^2 ajustado	0,801	0,883	0,973
Pseudo-segunda ordem	k_2*1000 (g/mg/min)	3,968	0,409	0,107
	$q_{e,2}$ (mg/g)	20,908	78,798	98,163
	R^2	0,899	0,942	0,984
	R^2 ajustado	0,888	0,935	0,982

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com os valores dos coeficientes de determinação R^2 e R^2 ajustado sumarizados na Tabela 6, a cinética de adsorção do corante Amarelo Tartrazina é melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda. Além disso, os valores de q_e estimados do modelo de pseudo-segunda ordem, são próximos aos encontrados nas isotermas de adsorção mostrados pela Figura 15.

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a transferência de massa durante a adsorção seja controlada tanto pela convecção externa (difusão no filme) como por difusão no interior da partícula (PICCIN et al., 2011a). O mecanismo de adsorção na partícula, pode ser melhor explicado pela teoria de Weber e Morris (Equação 7). A teoria é uma simplificação do modelo difusivo de transferência de massa durante a adsorção em um sólido homogêneo e é utilizado para prever os mecanismos de transferência de massa durante a adsorção. A Figura 18 apresenta a linearização dos dados experimentais conforme o modelo de Weber e Morris, sendo que conjuntos de porções de dados lineares indicam diferentes mecanismos de adsorção (WEBER; MORRIS, 1963).

Figura 18 - Gráficos Weber e Morris da cinética de adsorção de corante amarelo tartrazina pelos compósitos desenvolvidos (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)



Fonte: elaborado pelo Autor

De acordo com a Figura 18, os dados de adsorção dos compósitos 30%Chi e 20%Chi possuem duas porções lineares: uma inicial, que indica o limite efeitos de difusão de camada limite; e uma final, que é o resultado de efeitos de difusão no interior da partícula. Diferentemente, o compósito 40%Chi possui apenas uma porção linear, sugerindo que a adsorção do corante ocorra na superfície externa do compósito. Resultados semelhantes para os gráficos de difusão intrapartícula para a cinética de adsorção foram obtidos por Piccin et al, (2012) na remoção dos corantes Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210 por resíduos sólidos da indústria coureira.

O fato do compósito 40%Chi ter uma adsorção na superfície externa deve-se a este ter maior quantidade de quitosana e, por consequência grupos amina disponíveis na superfície para remover o corante. Entretanto, a inclinação da segunda parcela de dados dos adsorventes 30%Chi e o 20%Chi, relacionada a adsorção no interior da partícula, que é semelhante a inclinação do compósito 40%Chi, sugere que a resistência interna a transferência de massa destes adsorventes é semelhante a resistência externa do compósito 40%Chi. Isso mostra que a maior quantidade de sílica no compósito facilita a transferência de massa externa, contribuindo para uma maior disponibilidade de sítios de adsorção da quitosana. Repo et al. (2011) conseguiu

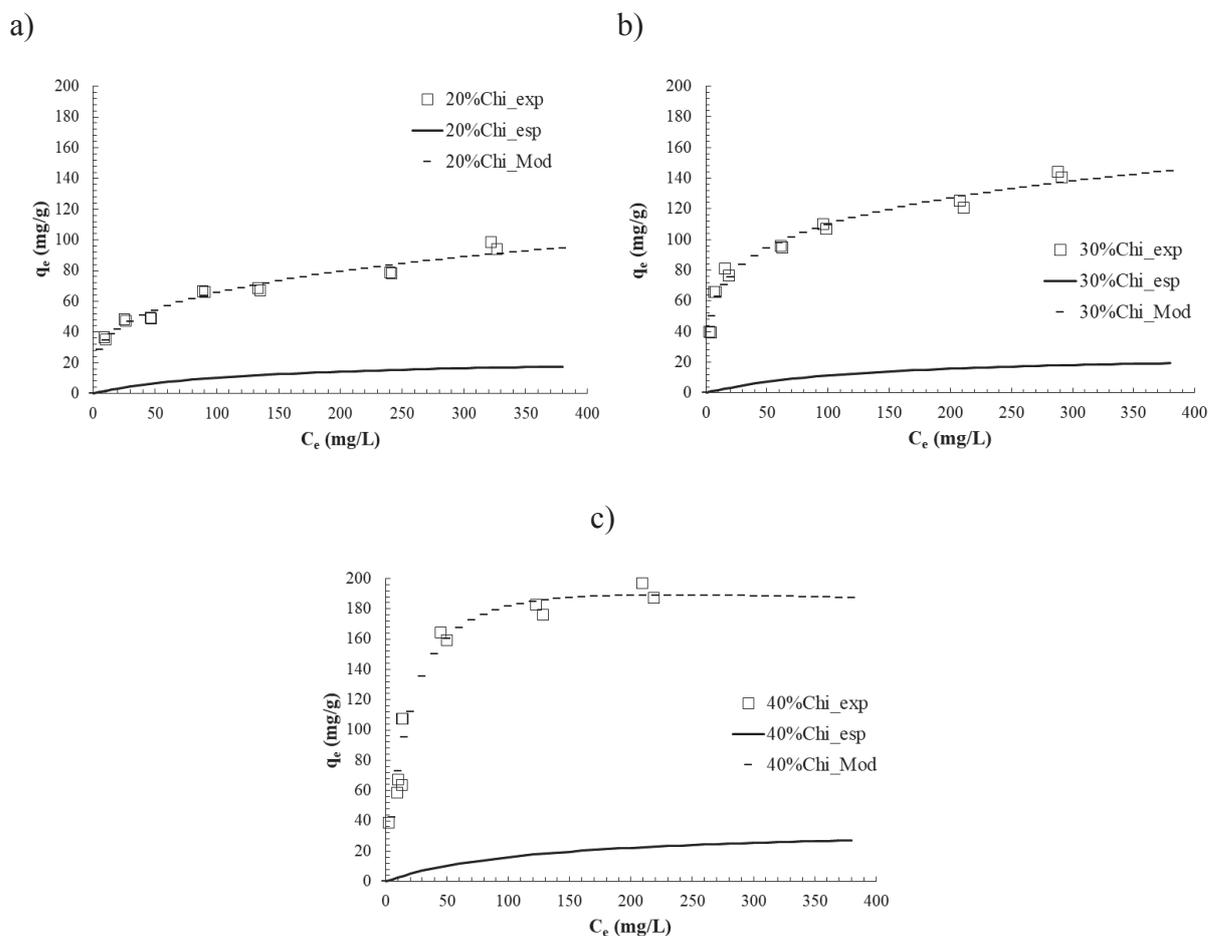
resultados semelhantes na síntese de quitosana/sílica modificada com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) na adsorção de metais pesados.

4.3 AVALIAÇÃO DO MELHOR MATERIAL ADSORVENTE

Para avaliar os materiais produzidos foram propostas três abordagens de análise dos dados da capacidade de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos produzidos.

Na primeira, as isotermas de adsorção apresentadas na sessão anterior (4.2.2), juntamente com o modelo que melhor se ajustou as isotermas, foram comparadas com a predição de dados de equilíbrio do compósito, levando em consideração as isotermas dos materiais constituintes (quitosana e xerogel 0%Chi, apresentadas no Apêndice D e a respectiva composição dos compósitos (Tabela 3), calculadas de acordo com a equação 14. Os dados são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Ajuste do modelo de Redlich-Peterson e comparação das capacidades de adsorção experimentais, esperadas e modeladas do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos 20%Chi (a) 30%Chi (b) e 40%Chi (c) (pH=2,5; T=25°C)

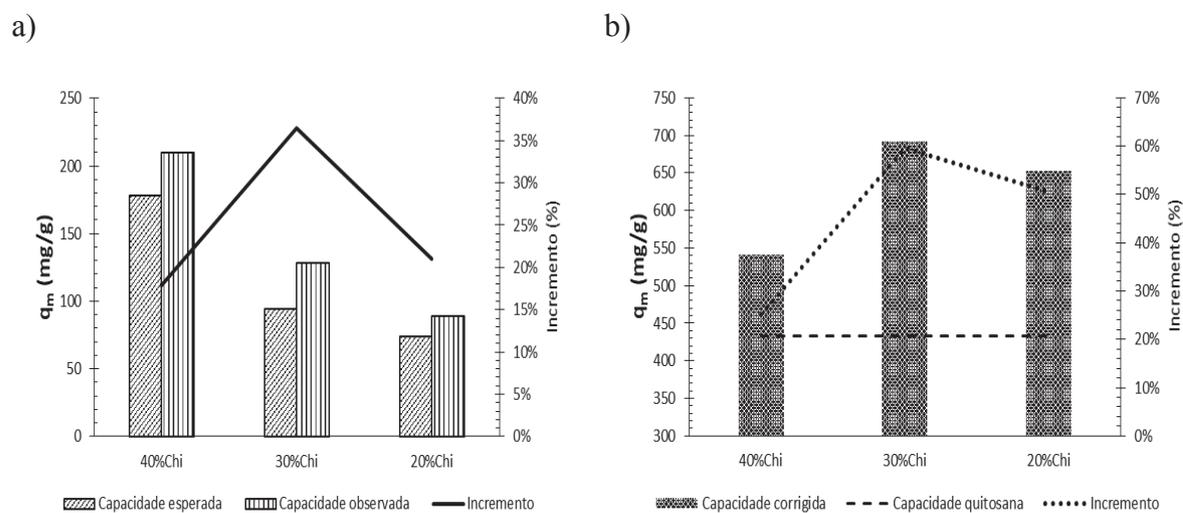


Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Como pode ser observado na Figura 19, a adição de quitosana nos materiais elevou a capacidade de adsorção dos mesmos em relação ao esperado. Logo, pode-se verificar que houve uma maior interação da quitosana com o corante AT, devido a maior exposição dos grupos amina e hidroxil da quitosana. De acordo Budnyak et al, (2016) o aumento da capacidade de adsorção pode ser explicado pela quantidade expandida de locais de adsorção acessíveis do compósito quitosana-sílica e alta área superficial, bem como uma morfologia mais adequada do compósito sintetizado. Além disso, o grau de desacetilação da quitosana tem uma contribuição importante no aumento da capacidade de adsorção dos compósitos adsorventes, pois, quanto maior o grau de desacetilação da quitosana, maior será a disponibilidade do grupamento amina, favorecendo a adsorção. Fato também comprovado por Piccin et al. (2009) que estudou o aumento do grau de desacetilação da quitosana, obtendo incremento na capacidade de adsorção do corante Vermelho nº 40. Com isso, também é possível destacar que o reator desenvolvido e usado para o processo de desacetilação da quitosana, foi eficaz. Pois, o material obtido teve um auto grau de desacetilação, e quando submetido a sintetização via sistema sol-gel, auxiliou no aumento da capacidade de adsorção dos compósitos adsorventes.

Na segunda abordagem (Figura 20a) a capacidade de adsorção da monocamada, calculada pelo modelo de Langmuir (Tabela 5) é comparada ao valor da média ponderada pela composição (Tabela 4) das capacidades de adsorção da monocamada dos materiais individuais (Tabela 22, Apêndice E), chamado de capacidade esperada.

Figura 20 - Capacidade máxima de adsorção esperada e observada dos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (a), capacidade máxima de adsorção corrigida dos compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi e capacidade máxima de adsorção da quitosana *in natura* (b)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Nota-se pela Figura 20a que a capacidade de adsorção da monocamada observada foi maior que a capacidade de adsorção da monocamada esperada para todos os compósitos desenvolvidos. Os incrementos observados na capacidade de adsorção foram de 18%, 36% e 21% para os compósitos adsorventes 40%Chi, 30%Chi e 20%Chi, respectivamente. Como apresentado na Apêndice C, o xerogel 0%Chi apresenta capacidade de adsorção baixa, não contribuindo de forma individual para a capacidade de adsorção esperada do compósito.

Desta forma, em uma terceira abordagem foi proposta uma correção da capacidade de adsorção da quitosana, através da divisão da capacidade de adsorção da monocamada do compósito pela fração de quitosana nele presente. Estes dados são mostrados pela Figura 20b. Nota-se que a capacidade de adsorção na monocamada da quitosana *in natura* é de 433,26 mg/g e a capacidade de adsorção da monocamada dos compósitos corrigida pelo teor de quitosana foram de 652,10, 691,52 e 541,66 mg/g para os compósitos 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi, respectivamente, fornecendo um incremento na capacidade de adsorção da monocamada da quitosana de 51%, 60% e 25%, respectivamente.

Além disso, como observado na Figura 17, a cinética de adsorção do corante amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi tem perfil semelhante de densidades de adsorção ao compósito 40%Chi, demonstrando que o compósito 30%Chi possui maior taxa de transferência de massa em relação ao 40%Chi. Desta forma, o compósito 30%Chi foi selecionado para a continuidade do referido trabalho.

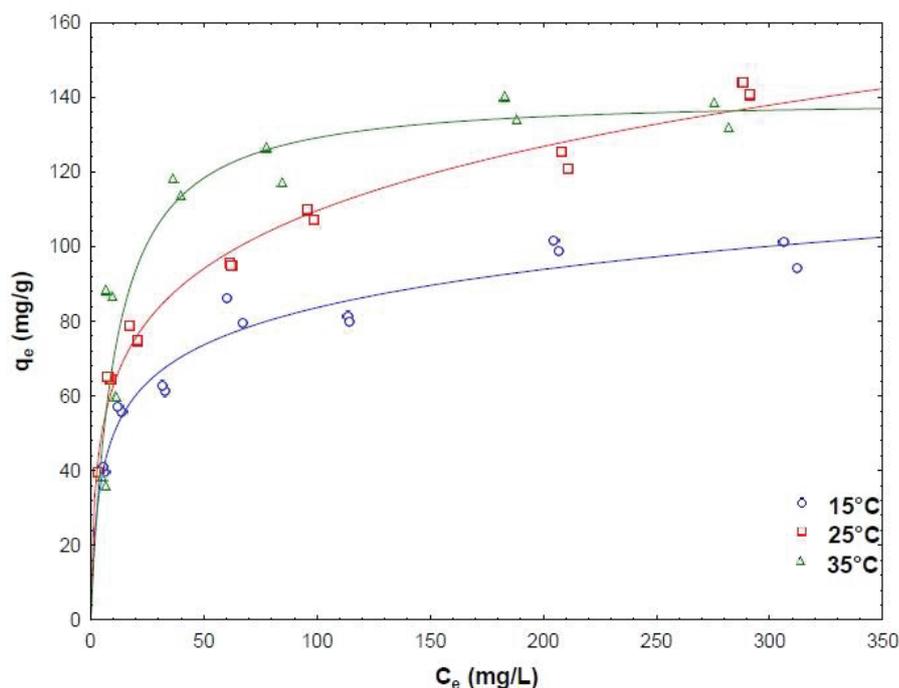
4.4 EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA

A temperatura influencia principalmente na velocidade de adsorção, pois um aumento na temperatura aumenta a energia cinética e a difusão intrapartícula do adsorvato. Contudo, baixas temperaturas afetam a velocidade e a extensão da adsorção. Dessa forma, variações de temperatura pode afetar a capacidade e a velocidade de adsorção (PICCIN et al., 2009; AÇIKYILDIZ et al., 2015). Nesta sessão o efeito da temperatura na adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi foi avaliado em ensaios cinéticos e de equilíbrio. O compósito foi selecionado anteriormente, com base nas conclusões apresentadas no item 4.3

4.4.1 Isotermas de adsorção

O efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção fornece informações sobre como o contaminante interage com o adsorvente e investiga a distribuição de moléculas de adsorção entre as fases líquida e sólida quando o estado de equilíbrio é alcançado (RUTHVEN, 1984). As isotermas de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi foram construídas em pH 2,5 nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C, que podem ser observadas na Figura 21.

Figura 21 - Efeito da temperatura nas isotermas de adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito 30%Chi (pH=2,5. As linhas sólidas referem-se ao ajuste do modelo de Redlich e Peterson aos dados experimentais)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

A Figura 21 mostra que a adsorção do corante AT teve a capacidade de adsorção aumentada de acordo com o aumento da temperatura de 15 para 35 °C. Segundo Annadurai et al. (2008) o aumento da temperatura pode produzir um efeito de inchamento na estrutura interna da quitosana, permitindo que as moléculas do corante difundam ainda mais na estrutura do adsorvente. Resultados semelhantes foram obtidos por Schio et al., (2019) na síntese de uma espuma composta de poliuretano/quitosana de base biológica usando ácido ricinoleico para a adsorção do corante alimentício Vermelho 17. Além disso, é possível observar que uma porção inicial inclinada dos gráficos, indicam alta afinidade do corante AT em baixas concentrações com o compósito 30%Chi. Em altas concentrações de contaminante, as curvas tendem a atingir um platô, indicando que a superfície do compósito adsorvente possivelmente tenha atingido a saturação. As curvas mostradas pela Figura 21, indicam o perfil típico de isotermas do tipo H2. Este tipo de isoterma, segundo a classificação de Giles (1960) aparece quando o contaminante tem grande afinidade pelo o adsorvente, e a quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. Isotermas do tipo H2 também foram obtidas por Piccin et al. (2012) na adsorção do corante Vermelho nº 357 por resíduos sólidos de curtume.

Os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson ajustados os dados de equilíbrio de adsorção são sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo 30%Chi (pH=2,5)

Isoterma	Parâmetros	Temperatura		
		15 °C	25 °C	35 °C
Langmuir	K_L	0,093	0,097	0,095
	q_m	96,778	128,296	142,128
	R^2	0,883	0,891	0,875
	R^2 ajustado	0,873	0,882	0,864
Freundlich	K_F	31,671	35,752	43,603
	$1/n_F$	4,860	4,172	4,616
	R^2	0,926	0,973	0,784
	R^2 ajustado	0,920	0,970	0,766
Redlich-Peterson	K_{RP}	24,362	54,125	13,134
	a_{RP}	0,546	1,205	0,087
	β_{RP}	0,855	0,801	1,011
	R^2	0,941	0,978	0,875
	R^2 ajustado	0,930	0,975	0,852

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com os coeficientes de determinação R^2 e R^2 ajustado sumarizados na Tabela 7, observa-se que o modelo de isoterma de Redlich-Peterson apresentou melhor ajustes aos dados experimentais de equilíbrio, conforme descrito anteriormente. As linhas sólidas na Figura 21 mostram o ajuste do modelo de Redlich-Peterson aos dados experimentais.

Os efeitos da temperatura sobre as características de adsorção de um material são expressos em parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia de adsorção (ΔS^0) e entropia de adsorção (ΔH^0). Estes parâmetros dão informações sobre a espontaneidade, energia liberada e reorganização do sistema durante a adsorção, ou seja, é possível verificar se a adsorção é favorável, espontânea, endotérmica ou exotérmica (PICCIN et al., 2017). De acordo com a definição, a energia livre de Gibbs é descrita pela equação 9:

$$\Delta G = -RT \ln k_e \quad (9)$$

sendo, R a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol), T é a temperatura e K_e é o equilíbrio constante termodinâmico.

De acordo a Bonilla-Petriciolet et al. (2017) e Lima et al. (2019) a constante de equilíbrio termodinâmico k_e pode ser obtida da seguinte forma:

$$k_e = \frac{(K_L \times 1000 \times \text{massa molecular do adsorbato}) \times [\text{Adsorbato}]}{\gamma} \quad (21)$$

sendo, K_L a constante de Langmuir (ou a constante da isoterma a qual os dados apresentaram melhor ajuste), $[\text{Adsorbato}]$ a concentração padrão do adsorbato (1 mol/L) e γ é o coeficiente de atividade (sem dimensão).

A relação de ΔG com ΔH° e ΔS° pode ser expressa como:

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

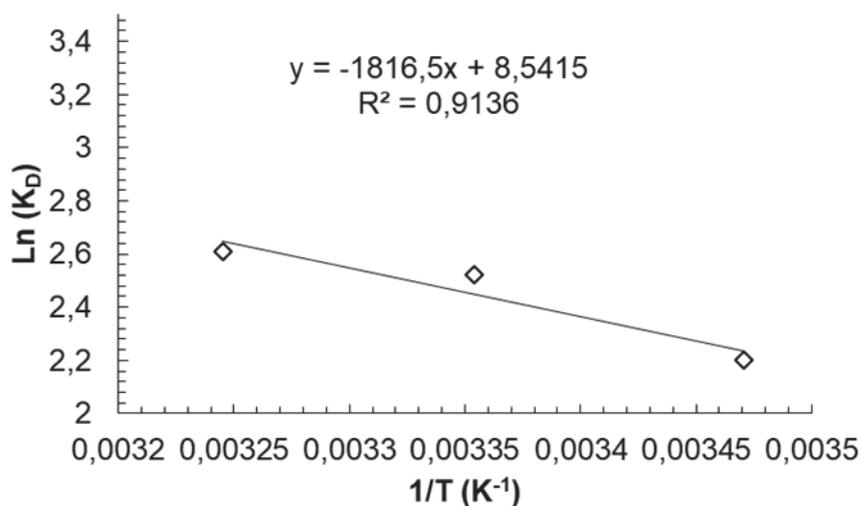
Substituindo a equação 9 na equação 13, a seguinte relação é obtida:

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

sendo, R é a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol), T é a temperatura (K), k_e é a constante de equilíbrio termodinâmico (L/mg).

A equação 10 é conhecida como equação de Vant Hoff's e correlaciona à constante de equilíbrio obtida nas isotermas de adsorção em diferentes temperaturas, ou seja, (gráfico plotado com $\ln k_e$ vs. $1/T$) conforme demonstra a Figura 22. Observa-se o adequado ajuste da equação aos dados experimentais ($R^2 > 0,91$). Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir da regressão linear são apresentados na Tabela 8.

Figura 22 - Ajuste da equação de Vant Hoff's às constantes de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi (pH=2,5)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5)

T (°C)	K _D	ΔH_0 (kJ/mol)	ΔS_0 (J/Kmol)	ΔG_0 (kJ/mol K)
15	9,046			-5,357
25	12,448	15,095	79,979	-6,067
35	13,587			-6,777

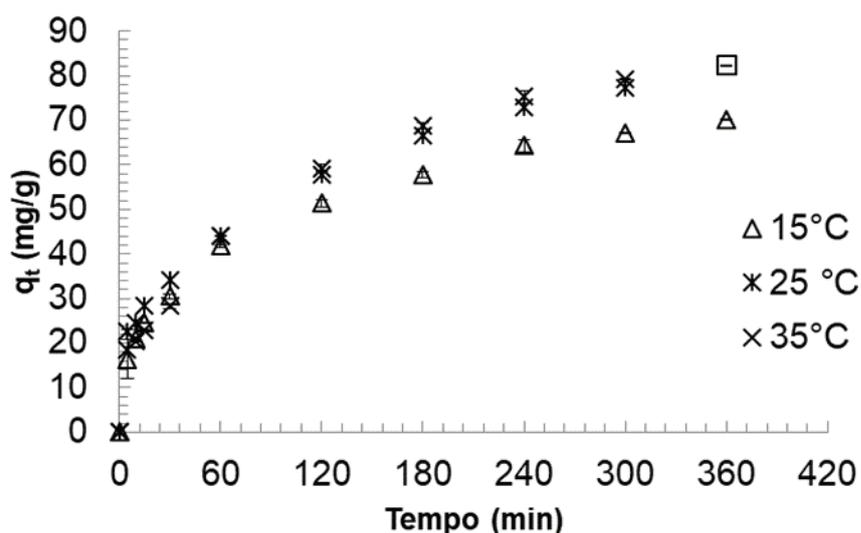
Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Os valores positivos de entalpia padrão de adsorção (ΔH^0) mostram que a mesma é endotérmica. A grandeza da entalpia de adsorção sugere que a adsorção ocorra devido a interações físicas (KUMAR e BARAKAT, 2013), como pontes de Van der Waals, que são consideradas uma interação relativamente fraca, mas que estão sempre presentes (NASCIMENTO et al., 2014) sendo favorecidas em altas temperaturas, como sugere as curvas de equilíbrio. Além disso, a adsorção aumenta a desordem do sistema, como demonstra os valores positivos da entropia padrão de adsorção (ΔS^0). Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG^0) negativos mostram que a adsorção é espontânea, sendo que nas temperaturas de 15 a 35 °C a entropia contribui mais para a adsorção do que a entalpia.

4.4.2 Cinéticas de adsorção

A adsorção ocorre por diferentes interações, como difusão de filme, difusão de superfície, difusão de poros e outras segundas interações entre adsorvente/adsorvato. Logo, a temperatura pode ter influência direta nessas interações, pois a variação da temperatura aumenta ou diminui a velocidade de difusão das moléculas de soluto, difusão das moléculas na camada periférica externa e nos poros internos das partículas do adsorvente, e ainda, interfere na viscosidade da solução. Afetando então a capacidade e a velocidade de adsorção (AÇIKYILDIZ et al., 2015; SENOL et al., 2020; DOTTO et al., 2017). O efeito da temperatura nas cinéticas de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo composto 30%Chi é apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Efeito da temperatura na cinética de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo composto adsorvente 30%Chi (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

A Figura 23 mostra que a temperatura não teve influência na densidade de adsorção nos primeiros 60 min, porém, a partir dos 120 min ela provoca um incremento da densidade de adsorção (q_t) do corante amarelo tartrazina para as temperaturas de 25 e 35 °C. Contudo, não é observado que os materiais tenham sido completamente saturados. Provavelmente isso ocorre pelo fato de que nem todos os sítios de adsorção estejam ocupados.

Quando a temperatura de uma solução é aumentada, as moléculas adquirem maior energia e conseqüentemente maior mobilidade. Logo, como a adsorção está associada a taxa de difusão, o aumento da temperatura favorece a velocidade de adsorção. Além disso, o aumento

da temperatura provoca uma redução da viscosidade do solvente, facilitando a sua entrada nos poros internos da partícula e, por consequência, permitindo um maior número de colisões entre os sítios ativos do adsorvente (AL-ASHEH et al., 2003; PICCIN et al., 2017 AÇIKYILDIZ et al., 2015). O incremento da taxa de adsorção em função da temperatura também é reportado na adsorção de *Chlorella vulgaris* por amido catiônico adsorvente de polímero orgânico (WEI et al., 2019) e na adsorção de metais pesados (Hg (II), Pb (II), Cd (II) e Zn (II)) por adsorventes híbridos baseados em partículas de sílica (RADI, et al., 2016).

O ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na adsorção do corante amarelo tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)

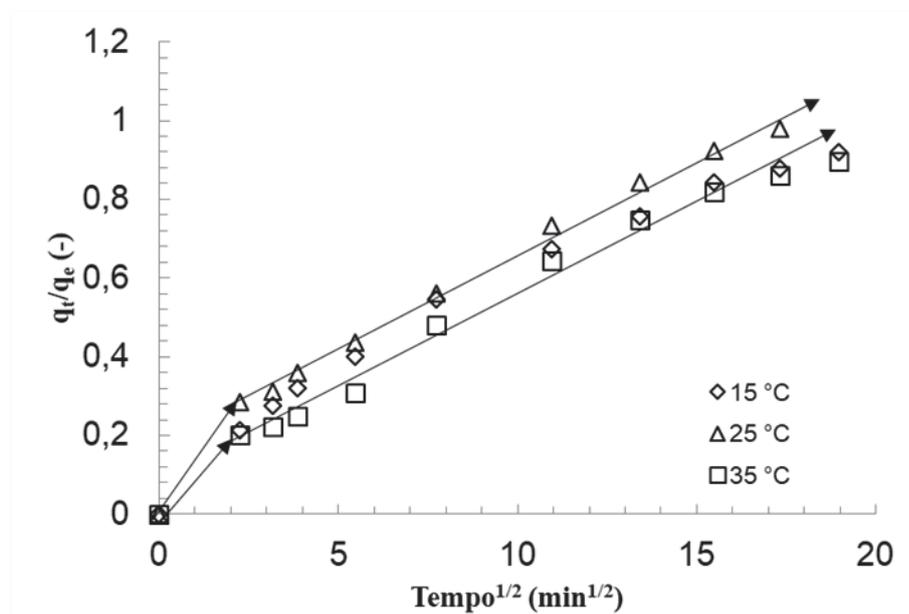
Modelo	Parâmetro	Temperatura (°C)		
		15	25	35
Pseudo-primeira ordem	$k_1 * 1000$ (min^{-1})	18,693	24,879	15,399
	$q_{e,1}$ (mg/g)	67,612	69,156	77,576
	R^2	0,929	0,896	0,944
	R^2 ajustado	0,922	0,883	0,937
Pseudo-segunda ordem	$k_2 * 1000$ (g/mg/min)	0,322	0,409	0,196
	$q_{e,2}$ (mg/g)	76,382	78,798	91,875
	R^2	0,968	0,942	0,963
	R^2 ajustado	0,965	0,935	0,959

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

A Tabela 9 mostra que o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem, na maioria dos casos, não foi satisfatória, devido aos baixos valores de coeficiente de determinação ($R^2 < 0,95$). Já, de acordo com os valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0,96$) do modelo de pseudo-segunda ordem, observa-se que este se ajustou melhor a maioria dos casos. Além disso, os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio preditas pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($q_{e,2}$) são mais similares aos valores experimentais apresentados nas isotermas de adsorção.

Os mecanismos de transferência de massa na adsorção nas diferentes temperaturas foram avaliados através do gráfico de Werber e Morris, conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Modelo de Weber e Morris para a adsorção do corante AT pelo composto adsorvente 30%Chi nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C (pH=2,5, $C_0=100$ mg/L, $m/V=0,3$ g/L, 100 rpm)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Como demonstrado na Figura 24, para todas as temperaturas há a formação de duas porções lineares, a primeira porção linear do gráfico de Weber e Moris indica que houve uma transferência de massa externa instantânea, devido aos sítios ativos da quitosana estarem todos livres. A segunda porção descreve a etapa de adsorção gradual, onde o controle de difusão intrapartícula é limitador de taxa. Isso mostra que a transferência de massa externa e a difusão intrapartícula ocorreram simultaneamente durante a adsorção do corante AT nas temperaturas de 15 a 35 °C (DOTTO et al., 2017).

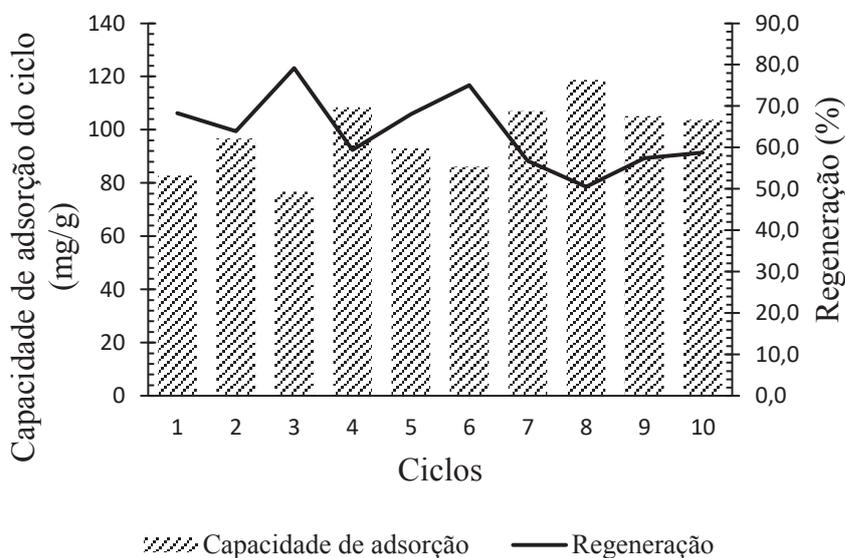
Resultados semelhantes para o gráfico de Weber e Morris foram encontrados em análise da cinética de transferência de massa na bioadsorção de corantes sintéticos em nanopartículas de *Spirulina platensis* (DOTTO; PINTO, 2012) e em composto à base de quitosana/nano-lignina para remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas (SOHNI et al., 2019).

4.5 ESTUDO DE REGENERAÇÃO DO COMPÓSITO ADSORVENTE 30%CHI

Para possíveis aplicações no tratamento de efluentes, a reutilização de um adsorvente desempenha um papel importante no sentido ecológico e econômico. Devido a isso, estudos de regeneração devem ser considerados no desenvolvimento de materiais adsorventes. A Figura

25 mostra a eficiência do compósito adsorvente 30%Chi na remoção do corante amarelo tartrazina em função dos ciclos de reutilização do mesmo.

Figura 25 - Ciclos de reuso do compósito adsorvente 30%Chi



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com a Figura 25 é possível verificar que a regeneração do adsorvente de um ciclo para outro variou entre 79% e 50%. As variações observadas não tiveram uma tendência e, sim, foram aleatórias durante os ciclos. Da mesma forma, a capacidade de adsorção variou entre 118% e 76%, apresentando uma tendência a um aumento com o número de ciclos. Isso demonstra que o uso de NaOH 0,5 mol/L como eluente na dessorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito 30%Chi não provoca a redução da capacidade de adsorção do material, sendo que o mesmo é passível de uso por 10 ciclos. Na presença de NaOH os grupamentos amina da quitosana são desprotonados, levando a quebra das interações eletrostáticas com o corante. Entretanto, parte do corante pode não ser dessorvido devido a outras interações com o compósito em pH alcalino. Resultados similares foram observados por Vieira et al. (2018), que testaram o reuso de esferas de vidro revestidas com quitosana para adsorção do corante Amarelo Tartrazina utilizando NaOH 0,5 mol/L como eluente. Os autores observaram 4 ciclos de regeneração, obtendo no quarto ciclo uma regeneração de 82,3%. Razmi et al. (2019) verificaram que um adsorvente a base de folhas de pandan modificado com quitosana teve 7 ciclos de regeneração na remoção do corante Preto Reativo 5, usando água destilada como eluente, sendo que apenas os 5 primeiros ciclos, tiveram acima de 50% de

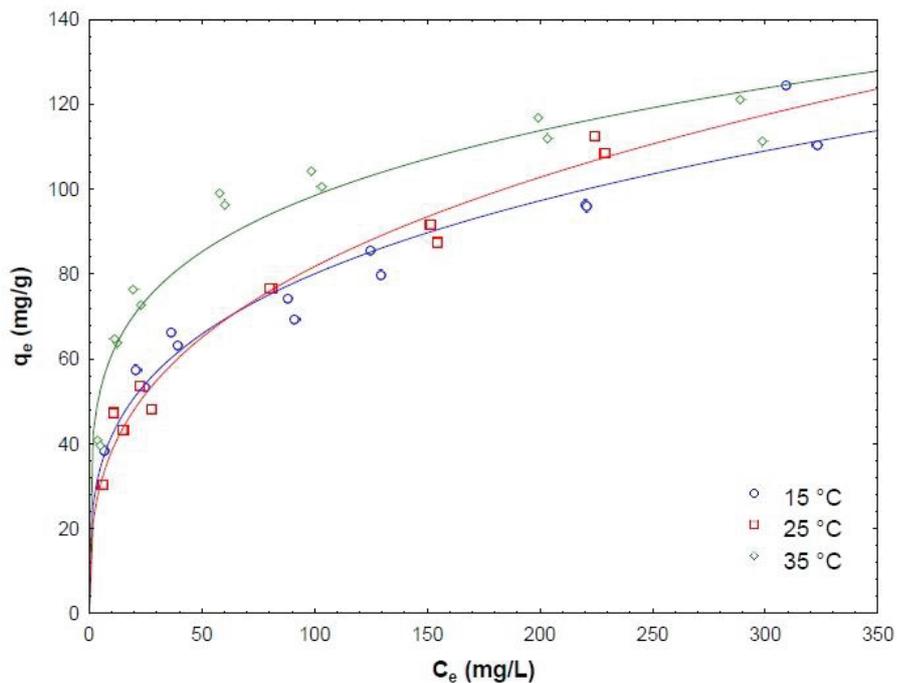
remoção. No sexto e sétimo ciclo o adsorvente atinge 34 e 28% de regeneração, logo, o composto possui 5 ciclos de vida no qual atinge 50% ou mais de regeneração.

4.6 ADSORÇÃO DO SURFACTANTE LAS

4.6.1 Isotermas de adsorção

A adsorção monocomponente do surfactante aniônico LAS pelo composto 30%Chi foi investigada nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C em pH 2,5. A Figura 26 apresenta as isotermas de adsorção.

Figura 26 - Isotermas de adsorção monocomponente de LAS pelo composto adsorvente 30%Chi, pH=2,5. As linhas sólidas representam o ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

A Figura 26 mostra que, de acordo com a classificação de Giles et al. (1960) para isotermas de adsorção em meio líquido, as isotermas de adsorção do LAS são do tipo “H2”. Este tipo de isotermas ocorre quando o contaminante tem grande afinidade pelo adsorvente, e a quantidade adsorvida é alta mesmo em baixas concentrações. Além disso a capacidade de adsorção do surfactante LAS aumentou com o aumento da temperatura. O surfactante LAS em meio ácido assume a forma aniônica, sendo então carregado negativamente, interagindo com

grupos amino da quitosana protonados (ZHANG et al., 2017). O mecanismo proposto é semelhante a interação do corante Amarelo Tartrazina no compósito adsorvente 30%Chi. Isso ocorreu, devido a maior exposição dos sítios de adsorção da quitosana em meio ácido e aumento do volume livre (PICCIN et al., 2009).

A Tabela 10 mostra os parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de LAS pelo compósito 30%Chi em diferentes temperaturas. De acordo os parâmetros de determinação R^2 e R^2 ajustado ($R^2 > 0,97$) o modelo de Freundlich se adequou melhor as temperaturas de 15 e 25 °C, enquanto que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste para a temperatura de 35 °C. Isso indica que há uma tendência de mudança de mecanismos de adsorção com o incremento da temperatura. Já o modelo de Redlich-Peterson foi capaz de prever o comportamento de equilíbrio em uma ampla faixa de temperatura.

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos de isotermas para os dados de equilíbrio de adsorção do LAS pelo compósito adsorvente 30%Chi (pH=2,5)

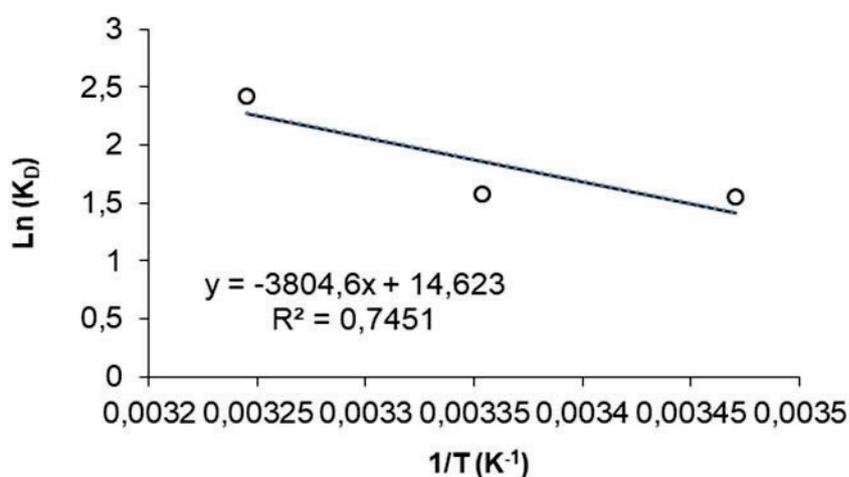
Isoterma	Parâmetros	Temperatura		
		15 °C	25 °C	35 °C
Langmuir	K_L	0,045	0,044	0,097
	q_m	106,774	108,469	116,901
	R^2	0,799	0,903	0,969
	R^2 ajustado	0,782	0,894	0,967
	K_F	21,905	17,875	37,707
Freundlich	$1/n_F$	3,554	3,029	4,798
	R^2	0,948	0,978	0,926
	R^2 ajustado	0,944	0,976	0,919
	K_{RP}	1.175.356,957	429.975,832	16,207
Redlich-Peterson	a_{RP}	53.656,363	24.053,721	0,209
	B_{RP}	0,719	0,670	0,923
	R^2	0,948	0,978	0,982
	R^2 ajustado	0,938	0,973	0,979

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

4.6.2 Termodinâmica de adsorção

A Figura 27 apresenta o ajuste da equação de Vant Hoff's (Equação 7) à constante de equilíbrio obtida nas isotermas de adsorção em diferentes temperaturas (Figura 26). Observe-se que o ajuste da equação aos dados experimentais ($R^2 > 0,74$) não é satisfatório, corroborando com a teoria de alteração de mecanismos de adsorção. Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir do gráfico de Vant Hoff's são apresentados na Tabela 11.

Figura 27 - Ajuste da equação de Vant Hoff's às constantes de equilíbrio de adsorção do surfactante LAS pelo compósito 30%Chi (pH=2,5)



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do LAS pelo compósito 30%Chi (pH=2,5)

T (°C)	K_D	ΔH_0 (kJ/mol)	ΔS_0 (J/Kmol)	ΔG_0 (kJ/mol K)
15	4,757			- 3,399
25	4,822	31,616	121,519	- 4,615
35	11,317			- 5,830

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Os dados termodinâmicos de adsorção mostram que, assim como o corante Amarelo Tartrazina, a adsorção do LAS pelo compósito 30%Chi é espontânea ($\Delta G_0 < 0$), endotérmica ($\Delta H_0 > 0$) e que a adsorção aumenta a desordem do sistema ($\Delta S_0 > 0$). Entretanto, os valores da entalpia de adsorção do LAS são maiores que a do corante Amarelo Tartrazina, o que sugere que a natureza de ligação seja mais forte, o que corrobora com a maior afinidade do LAS pelo

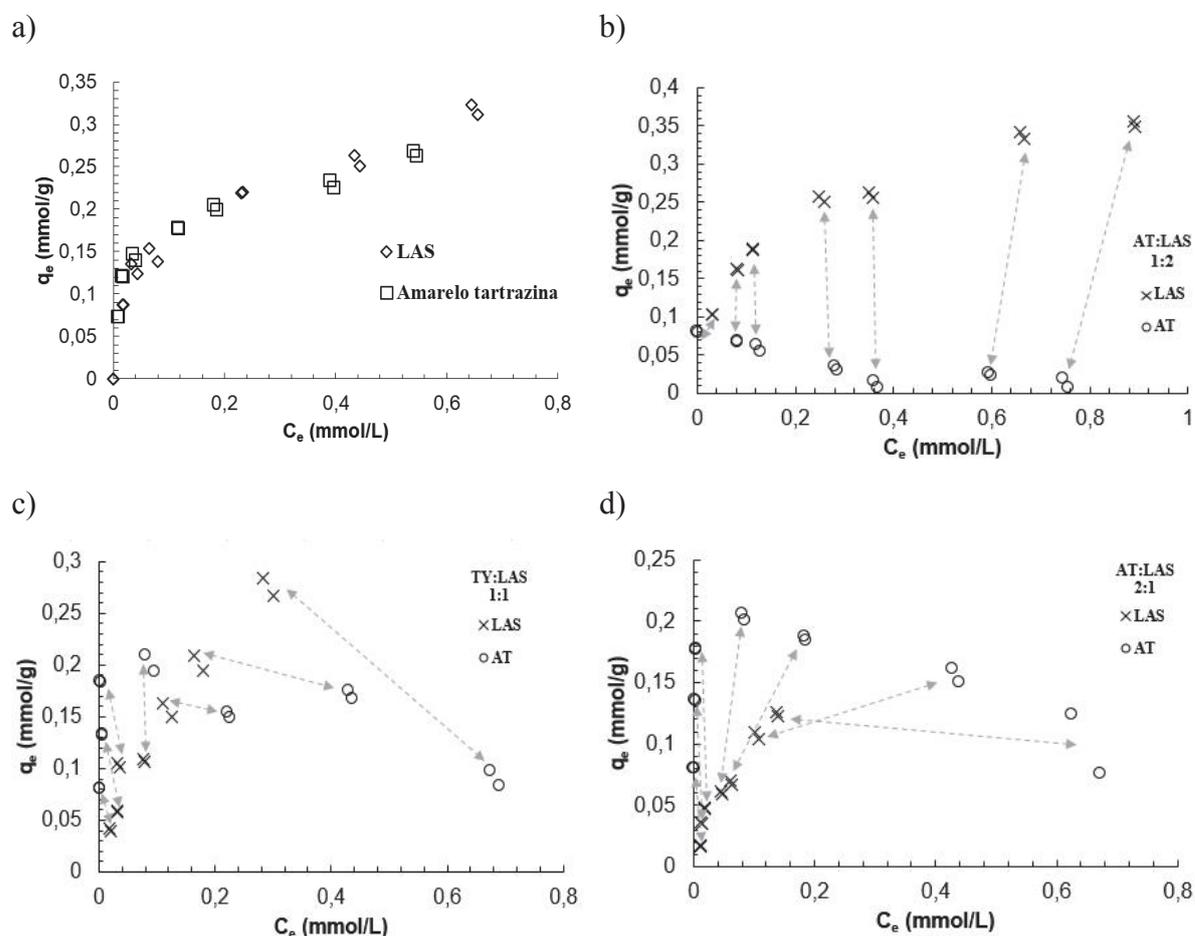
adsorvente, demonstrado pelas isotermas de adsorção. De Rossi et al. (2018) observaram que o tratamento térmico de fermento de levedo de *Saccharomyces cerevisiae* aumentou a afinidade de adsorção de cromo hexavalente. Já Repo et al. (2011) aumentou a afinidade de metais pesados Pb (II) e Ni (II) para o compósito quitosana/sílica modificada com EDTA.

4.7 ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DO CORANTE ALIMENTÍCIO AMARELO TARTRAZINA E DO SURFACTANTE LAS

De acordo com Kadirvelu et al., (2008) e Vocciante et al., (2014) a adsorção depende principalmente, da capacidade de adsorção dos materiais, que em condições de equilíbrio, seu desempenho é influenciado pelas interações competitivas em sistemas de multicomponentes. No caso do corante Amarelo Tartrazina e do LAS, foi verificado que a interação deles, na forma de adsorção monocomponente, possui diferenças de afinidade. Nesse sentido, a adsorção multicomponente merece atenção específica e investigação.

Para observarmos a adsorção do corante alimentício Amarelo Tartrazina (AT) e o surfactante Linear Alquibenzeno Sulfonado (LAS), foram realizadas isotermas de adsorção multicomponente variando a relação estequiométrica da concentração inicial dos componentes AT:LAS (1:2, 1:1 e 2:1). Desta forma, para melhor entendimento, esta sessão as concentrações e capacidades serão apresentadas em base molar (mmol/L e mmol/g, respectivamente). A Figura 28 apresenta as isotermas de adsorção mono e multicomponente.

Figura 28 - Isotermas de adsorção do corante AT e do LAS pelo compósito 30%Chi (pH=2,5; T=25°C): (a) monocomponente e (b-d) multicomponente nas proporções estequiométricas de concentrações iniciais de AT:LAS de 1:2 (b), 1:1 (c) e 2:1 (d). Os dados ligados por setas duplas representam o mesmo ponto experimental



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

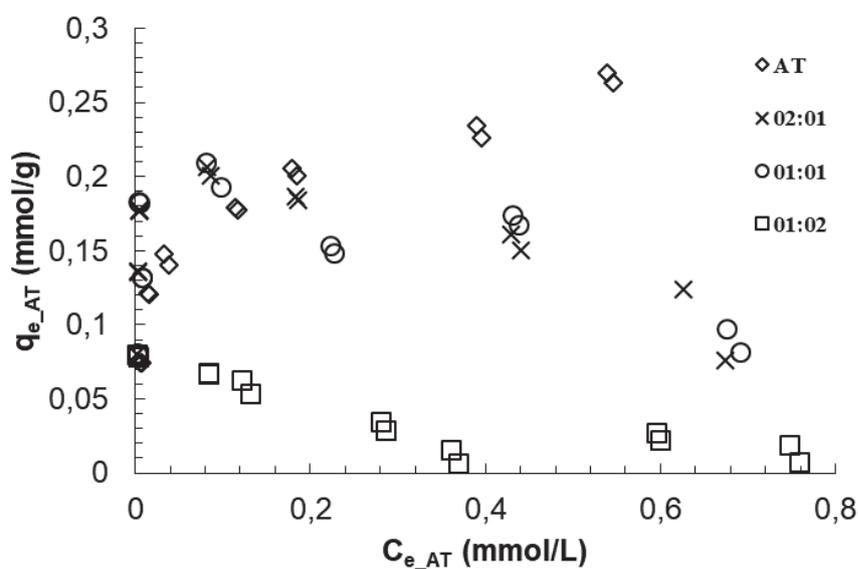
Observa-se na Figura 28.a que as isotermas de adsorção do LAS em concentrações inferiores a 0,4 mmol/L possui capacidades de adsorção semelhantes ao corante Amarelo Tartrazina. Com o aumento das concentrações a capacidade de adsorção do LAS pelo compósito passa a ser maior. Isso ocorre devido o LAS possuir um tamanho da molécula menor que o corante Amarelo Tartrazina, o que facilita que ele chegue aos sítios de adsorção mais impedidos no interior do adsorvente.

Já nos sistemas multicomponente (Figuras 28.b-d) observa-se que quanto maior a concentração de LAS menor é a capacidade de adsorção do corante Amarelo Tartrazina. Entretanto, ao reduzir a concentração inicial de LAS em relação ao Amarelo Tartrazina (proporções estequiométricas), observa-se que a capacidade de adsorção do corante passa a sofrer uma menor redução. Isso evidência a natureza de adsorção de maior afinidade do LAS

pelo composto em comparação ao amarelo Tartrazina, como descritos nos ensaios termodinâmicos monocomponente, e sugere que a adsorção de LAS e Amarelo Tartrazina no composto 30%Chi é de natureza competitiva, associadas ao mesmo sítio de adsorção. A competição por sítios de adsorção é verificada na adsorção de cádmio e zinco por carbono ativado (SELLAOUI et al., 2017), chumbo e cádmio por biocarvão derivado de lodo digerido anaerobicamente (NI et al., 2019) e na adsorção de cobalto e corante Azul de Metileno em quitiana modificada (SELLAOUI et al., 2017)

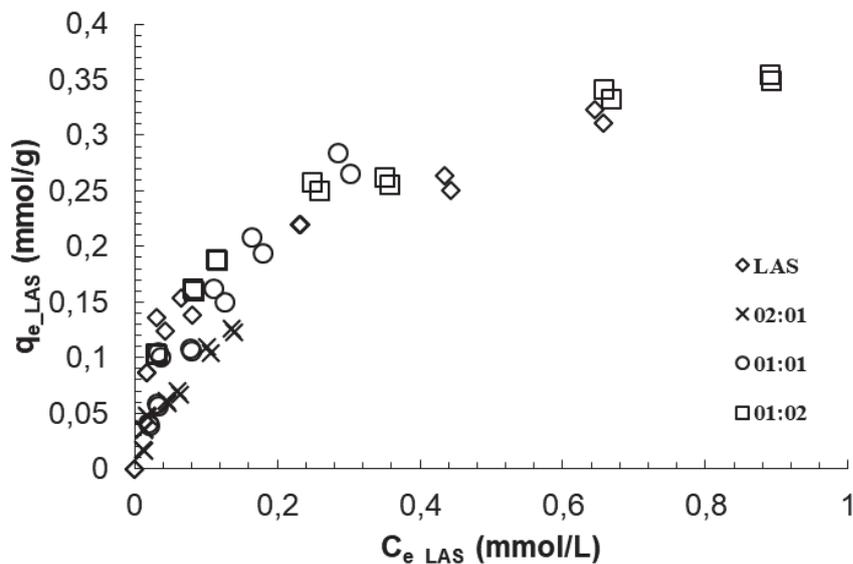
As Figuras 29 e 30 mostram o comportamento da capacidade do adsorvente em comparação com a capacidade monocomponente do composto. Como pode ser observado, a capacidade de adsorção do LAS não sofre alteração quando a adsorção acontece na presença do corante. Já para o corante Amarelo Tartrazina, a capacidade de adsorção do corante tende a reduzir na presença de LAS, exceto quando para concentrações de equilíbrio inferiores a 0,2 mmol/L, quando junto a concentrações iniciais de LAS são iguais ou inferiores e ele.

Figura 29 - Comportamento da capacidade de adsorção do corante Amarelo Tartrazina monocomponente em relação ao multicomponente em diferentes proporções estequiométricas do surfactante



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Figura 30 - Comportamento da adsorção do LAS monocomponente em relação ao multicomponente em diferentes proporções estequiométricas de Amarelo Tartrazina

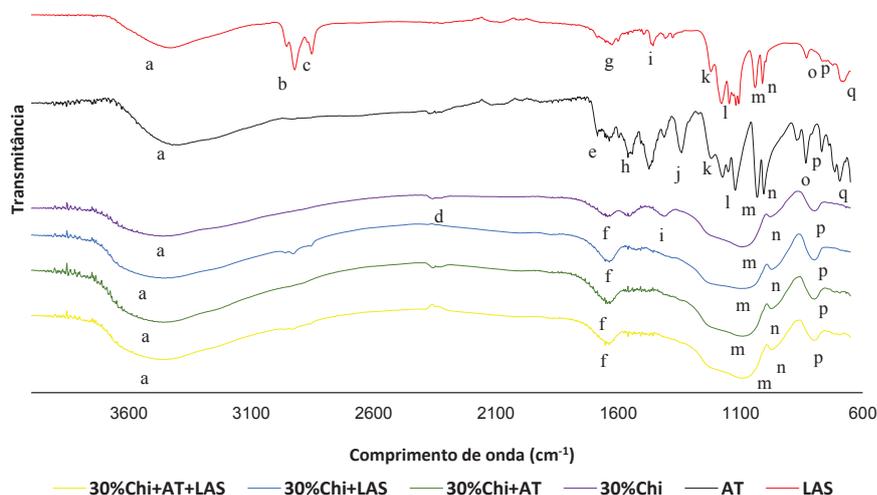


Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

4.8 INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO POR FTIR

As análises de infravermelho foram realizadas para identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície dos materiais, bem como possíveis interações entre o composto adsorvente e adsorvato após adsorção. Neste sentido, foram caracterizados a partir da análise de FTIR os materiais das etapas de adsorção de monocomponente, corante amarelo tartrazina e do surfactante LAS pelo composto 30%Chi, os espectros são mostrados pelas Figuras 28 e 29, respectivamente. Além disso, foram caracterizados os materiais de adsorção multicomponente, 30%Chi com corante amarelo tartrazina mais o surfactante LAS, mostrados na Figura 31. Os dados sumarizados dos espectros são apresentados na Tabela 12.

Figura 31 - Espectros de FTIR do compósito 30%Chi na adsorção monocomponente e multicomponente do corante AT e do surfactante LAS



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Como mostrado pela Tabela 12, os espectros relacionados ao corante AT possui uma banda em 3423 cm^{-1} relacionado a estiramento do grupo OH. Bandas entre e 1684 e 1559 cm^{-1} são devido a presença de núcleos aromáticos, e números de onda de 1172 a 1472 cm^{-1} representam o grupo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ característico dos corantes (CAMPOS, 2014, SAHNOU; BOUTAHALA, 2018; GAUTAM et al., 2015). As bandas 1032 a 1004 cm^{-1} indicam a ligação do carbono terciário com o grupo OH no corante, já as bandas entre 833 a 693 cm^{-1} indicam os anéis aromáticos (SENOL et al., 2010, GAUTAM et al., 2015).

Os espectros do surfactante LAS indicam uma cadeia orgânica entre as bandas 3429 a 2853 cm^{-1} , sendo a banda 3429 cm^{-1} o grupamento OH e o grupo $\text{C}=\text{O}$ entre as bandas 2922 a 2853 cm^{-1} . E um radical polar ligado a cadeia orgânica, entre as bandas 1457 a 678 cm^{-1} sendo o grupo sulfônico do LAS (TAFFAREL; RUBIO, 2010; SALVINI et al., 2005). A banda 1684 cm^{-1} indica o grupamento $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos, com intensidade de fraca a média.

O compósito adsorvente 30%Chi foi caracterizado anteriormente de acordo o item 4.1 dos resultados e discussão.

Tabela 12 - Picos relacionados aos comprimentos de onda de cada material nas adsorções de monocomponente e multicomponente

cm ⁻¹	LAS	AT	30%Chi	30%Chi +	30%Chi +	30%Chi +
				AT	LAS	AT + LAS
A	3429	3423	3350	3458	3458	3466
B	2922	-	-	-	-	-
C	2853	-	-	-	-	-
D	-	-	2350	-	-	-
E	-	1684	-	-	-	-
F	-	-	1643	1643	1653	1643
G	1625	-	-	-	-	-
H	-	1559	1556	-	-	-
I	1457	1472	1418	-	-	-
J	-	1341	-	-	-	-
K	1220	1218	-	-	-	-
L	1177	1172	-	-	-	-
M	1039	1032	1092	1092	1093	1092
N	1010	1004	976	974	972	972
O	829	833	-	-	-	-
P	764	767	790	797	797	799
Q	678	693	-	-	-	-

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo a Tabela 12, não são observadas as bandas dos componentes puros (AT e LAS) nos compósitos adsorventes após a adsorção, isso pode ser devido a presença de pequenas quantidades dos mesmos no compósito ou pela intensidade dos sinais do compósito puro.

Após a adsorção do LAS o sinal relativo ao C=O do compósito em 1643 cm⁻¹ altera para 1653 cm⁻¹. A elevação da banda indica que o grupamento está envolvido na adsorção. Assim como as bandas 1556 e 1414 cm⁻¹ do compósito que somem após a adsorção, indicando que a amina da quitosana está envolvida na adsorção. Resultados similares são encontrados por (SENL et al., 2020; SAHNOU; BOUTAHALA, 2018). Os demais sinais do compósito antes da adsorção não sofrem alterações significativas, inclusive na adsorção multicomponente.

5 CONCLUSÃO

Nesse trabalho verificou-se a possibilidade do uso do biopolímero quitosana como adsorvente sintetizado pelo sistema sol-gel, para a adsorção do corante alimentício amarelo tartrazina e do surfactante LAS. O estudo foi realizado mediante o desenvolvimento do adsorvente e posteriormente pela construção de isotermas de equilíbrio, determinação dos parâmetros termodinâmicos, definição de condições ótimas de processo e cinética de adsorção.

O sistema sol-gel possibilitou desenvolver novos adsorventes a base de quitosana/sílica para remoção de corante e surfactante. Os compósitos adsorventes combinaram com sucesso as propriedades benéficas do gel de sílica e da quitosana. Mantendo características como grupos funcionais dos materiais base, estabilidade térmica e rigidez fornecidos pela sílica.

O compósito adsorvente 30%Chi foi o mais eficiente dos materiais quando submetidos a adsorção do corante, a síntese via sistema sol-gel possibilitou ter um incremento de 60% na capacidade de adsorção quando comparada com a quitosana *in natura*. O estudo termodinâmico mostrou para a adsorção monocomponente do corante AT e do surfactante LAS, que o processo é endotérmico, espontâneo, favorável e que a desordem do sistema aumenta com a adsorção. Entretanto, os valores da entalpia de adsorção do LAS são maiores que a do corante, o que sugere que a natureza de ligação seja mais forte.

A adsorção do corante ocorreu simultaneamente por difusão no filme (superfície externa) e difusão interior da partícula, sendo a adsorção de natureza física. A análise de ciclo de vida do adsorvente mostrou que o mesmo não tem sua capacidade de adsorção reduzida em 10 ciclos de adsorção/dessorção.

A adsorção multicomponente mostrou que a presença do surfactante LAS interfere na capacidade de adsorção do corante Amarelo Tartrazina, sendo que quanto maior a concentração de LAS a capacidade de adsorção do corante é reduzida. Neste sentido, verificou-se que o LAS tem mais afinidade pelo adsorvente que o corante Amarelo Tartrazina, como sugerem os dados termodinâmicos de adsorção. Representando, desta forma, que há uma competição por sítios ativos durante o processo de adsorção.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o desenvolvimento do adsorvente foi eficaz, pois obteve êxito na remoção de monocomponentes e multicomponentes em solução aquosa, melhorando as características dos materiais base (quitosana e sílica). Portanto, os novos adsorventes mostraram seu potencial para serem aplicados em tratamento de água para a remoção de corantes e surfactantes.

REFERÊNCIAS

- ABD-ELHAKIM, Y. M.; HASHEM, M. M.; EL-METWALLY, A. E.; ANWAR, A.; ABO-EL-SOUD, K.; MOUSTAFA, G. G.; ALI, H. A. Comparative haemato-immunotoxic impacts of long-term exposure to tartrazine and chlorophyll in rats. **International Immunopharmacology**, v. 63, p. 145–154, 2018.
- AÇIKYILDIZ, M.; GÜRSES, A.; GÜNES, K.; YALVAÇ, D. A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods. **Applied Surface Science**, v. 354, p. 279-284, 2015.
- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. **Separation and Purification Technology**, v. 33(1), p. 1–10, 2003.
- AL-SHABIB, N. A.; KHAN, J. M.; KHAN, M. S.; ALI, M. S.; AL-SENAIDY, A. M.; ALSENAIDY, M. A.; AL-LOHEDAN, H. A. Synthetic food additive dye “Tartrazine” triggers amorphous aggregation in cationic myoglobin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 277–286, 2017.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, v. 25, p. 835–841. 2002.
- AMIRI, A. Solid-phase microextraction-based sol–gel technique. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 75, p. 57–74, 2016.
- ANASTÁCIO, L. B.; OLIVEIRA, D. A.; DELMASCHIO, C. R.; ANTUNES, L. M. G.; CHEQUER, F. M. D. Corantes alimentícios amarantho, eritrosina b e tartrazina, e seus possíveis efeitos maléficis à saúde humana. **Journal of Applied Pharmaceutical Sciences – JAPHAC**, v. 2(3), p. 16-30, 2016.
- ANNADURAI, G., LING, L. Y., LEE, J.-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152(1), p. 337–346, 2008.
- ARDIZZONE, S.; GABRIELLI, G; LAZZARI, P. Adsorption of Methylene Blue at Solid/Liquid and Water/Air Interface. *Colloids Surface*, v. 76, p. 149-157, 1993.
- AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p. 27-34, 2007.
- BAFANA, A.; DEVI, S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, Ottawa, v. 19, p. 350-370, 28 set. 2011.
- BANAEI, A., FAROKHI YAYCHI, M., KARIMI, S., VOJOU DI, H., NAMAZI, H., BADIEI, A., & POURBASHEER, E. 2,2’-(butane-1,4-diylbis(oxy))dibenzaldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles as a new adsorbent for the removal of reactive red 239 from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 1–11, 2018.

BASTAKI, M.; FARRELL, T.; BHUSARI, S.; PANT, K.; KULKARNI, R. Lack of genotoxicity in vivo for food color additive Tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 105, p. 278–284, 2017a.

BARRETO, M. N. **Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidraulicamente induzidas em poços de petróleo e gás**. Tese (Pós graduação em Engenharia Mecânica) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2010.

BENVENUTI, J., FISCH, A., DOS SANTOS, J. H. Z., & GUTTERRES, M. Silica-based adsorbent material with grape bagasse encapsulated by the sol-gel method for the adsorption of Basic Blue 41 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7(5), p. 103342, 2019.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia. Brasília 2015. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/aditivos-alimentares-e-coadjuvantes>>. Acesso em: 20/12/2019.

BEZZERA, A. M. **Síntese e avaliações físico-química e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Químico-Farmacêutica) Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2011).

BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H.M.N.; LI, C.; WANG, H.; HU, H.; WNAG, W.; ZHANG, X. “Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. Reactive Blue 19 dye”. *Chemical Engineering Research and Design*, v.129, p.384-390, 2018.

BRAGA, A. N. S., DUARTE-NETO, J. F., MENEZES, R. R., LIRA, H. L., NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60 –73, 2014.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. Introduction. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, 2017.

BUDNYAK, T. M.; YANOVSKA, E. S.; KOŁODYŃSKA, D.; STERNIK, D.; PYLYPCHUK, I. V.; ISCHENKO, M. V.; TERTYKH, V. A. Preparation and properties of organomineral adsorbent obtained by sol–gel technology. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125(3), p. 1335–1351, 2016.

BUDNYAK, T. M., PYLYPCHUK, I. V., TERTYKH, V. A., YANOVSKA, E. S., KOŁODYŃSKA, D. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. **Nanoscale Research Letters**, v. 10(1), 2015.

CAETANO, C. M. B.; LOPES, A. C.; RÊGO, T. V.; DOTTO, G. L.; PINTO L. A. A. Estudo das isotermas de adsorção de azo-corantes por filmes de quitosana. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, 2014.

CAMARA, A. S. **Adsorção de cromo (VI) em leite fixo utilizando partículas de areia recobertas com quitosana**. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande/RS, 2014.

CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; PINTO, I.S.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; PINTO, R.B.; ALENCAR, W.S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dye from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

COPELLO, G. J.; MEBERT, A. M.; RAINERI, M.; PESENTI, M. P.; DIAZ, L. E. Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol-gel method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186(1), p. 932-939, 2011.

CHAPPELL, G. A.; RAGER, J. E. Epigenetics in chemical-induced genotoxic carcinogenesis. **Current Opinion in Toxicology**, Amsterdam, v. 6, p. 10-17, 15 jun. 2017.

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. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114 – 120, 2012.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**, v. 100(3), p. 1143-1148, 2009.

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, Londres, parte C, v. 34, n. 4, p. 233-261, out. 2016.

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

CUNHA, B. S. **Adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana na presença de líquidos iônicos**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação Engenharia Química) Universidade de Campinas, Campinas – SP, 2013.

DA ROSA SCHIO, R.; DA ROSA, B. C.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 323-380, 2018.

DAWODU, M. O.; AKPOMIE, K. G. Evaluating the potential of a Nigerian soil as an adsorbent for tartrazine dye: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 4, p. 3211-3218, 2016.

DE ROSSI, A., RIGUETO, C. V., DETTMER, A., COLLA, L. M., PICCIN, J. S. Synthesis, characterization, and application of *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads for adsorption of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 104009, 2020.

DE ROSSI, A., RIGON, M. R., ZAPAROLI, M., BRAIDO, R. D., COLLA, L. M., DOTTO, G. L., PICCIN, J. S. Chromium (VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* subjected to chemical and thermal treatments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25(19), p. 19179-19186, 2018.

DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Quím. Nova**, v. 31, p. 160-163, 2008.

DIOSA, J.; GUZMAN, F.; BERNAL, C.; MESA, M. Formation mechanisms of chitosan-silica hybrid materials and its performance as solid support for KR-12 peptide adsorption: Impact on KR-12 antimicrobial activity and proteolytic stability. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 890-901, 2020.

DOTTO, G. L., MOURA, J. M., CADAVAL, T. R. S., PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8-16, 2013.

DOTTO, G. L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Alimentos) Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, 2011.

DOTTO, G.L.; SALAU, N.P.G.; PICCIN, J.S.; CADAVAL Jr, T.R.S.; PINTO, L.A.A. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. **Springer**, 2017.

EMBRAPA. **Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano**. Disponível em <<https://www.embrapa.br/meio-ambiente/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano>>. Acesso em: 08 set. 2018.

ELWAKEEL, K.Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of hazardous materials**, v. 167, p. 383-392, 2009.

FERREIRA, F. T.; CARDOSO, M. G.; ZANELLA, O.; SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. **Adsorção do corante amarelo tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz**. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto alegre – RS, 2014.

FERREIRA, J.; ANCELMO, G. C. **Aplicações nutricionais da quitosana: uma breve revisão**. Revisão, Universidade Estadual Paulista – UNESP, São Jose do Rio Preto – SP, 2014

FILHO, C. A. **Síntese de materiais via sol-gel. Casos: titanato de alumínio e alumina ativada**. Dissertação (Curso de Pós-Graduação Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC), 1998.

FREITAS, A. S. Tartrazina: uma revisão das propriedades e análise de qualificação. **Acta Tecnológica**, v. 7, n. 2, p. 65-72, 2012.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, nº 1, 2015.

FROTA, E. G. Coimobilização de amilases em matriz porosa de gelatina e alginato de cálcio reticulado. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.) – Universidade de Passo Fundo, 2018.

GAN, S., ZAKARIA, S., CHIA, C. H., CHEN, R. S., ELLIS, A. V., & KACO, H. Highly porous regenerated cellulose hydrogel and aerogel prepared from hydrothermal synthesized cellulose carbamate, *PLoS One*, v. 12 (3), p. 1-13, 2017.

GAUTAM, R. K.; GAUTAM, P. K.; BANERJEE, S.; RAWAT, V.; SONI, S.; SHARMA, S. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of *Lantana camara*: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 79–88, 2015.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, (Resumed), v. 786, p. 3973, 1960.

GEORGIN, J., ALVES, E., DRUMM, F., TONATO, D., GRASSI, P., PICCIN, J. S., MAZUTTI, M. A. Application of *Beauveria bassiana* spore waste as adsorbent to uptake acid red 97 dye from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1-11, 2019.

GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 249, p. 259–264, 2015.

HAN, R.; YU, W.; XIN, Z.; YUANFENG, W.; FULING, X.; JUNMEI, C.; NGSHENG, T. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, v. 245, p. 284 – 287, 2009.

HAO, L.; DENG, J.; SUN, P.; LIU, J.; JI, Y.; NAKADA, N.; YANG, Y. Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. **Science of The Total Environment**, v. 627, p. 1253–1263, 2018.

HIDAKA, H., OYAMA, T., HORIUCHI, T., KOIKE, T., SERPONE, N. Photo-induced oxidative synergistic degradation of mixed anionic/cationic surfactant systems in aqueous dispersions. A detailed study of the DBS/HTAB system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99(3-4), p. 485–489, 2010.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HUMELNICU, I.; BAICEANU, A.; IGNAT, M.E.; DULMAN, V. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection**, v.105, p.274-287, 2017.

HUNTER, R. J. Introduction to modern colloid science. **New York: Oxford University Press**, p. 338, 1993.

ILLUN, L. Chitosan and its uses as pharmaceutical excipient. *Pharm. Res.*, v. 15, p. 1326-1331, 1998.

JIANG, XUAN; CHEN, LIRONG; ZHONG, WEI; “A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan”; *Carbohydrate Polymers* v. 54, p. 457-463, 2003.

JIANG, S.; XU, J.; XU, P.; LIU, L.; CHEN, Y.; QIAO, C.; ZHANG, J. A Novel Molecularly Imprinted Sensor for Direct Tartrazine Detection. **Analytical Letters**, v. 47(2), p. 323–330, 2014.

KARMAKAR, B., DE, G., GANGULI, D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 272(2-3), p. 119–126, 2000.

KAPETANAKI, K., VAZGIOURAKI, E., STEFANAKIS, D., FOTIOU, A., ANYFANTIS, G. C., GARCÍA-LODEIRO, I., MARAVELAKI, P. N. TEOS Modified With Nano-Calcium Oxalate and PDMS to Protect Concrete Based Cultural Heritage Buildings. **Frontiers in Materials**, 7, 2020.

KELECHI, E.; ELVIS, O. A.; KANAYO, A. K. Synthesis and Characterization of Chitosan – Silica Hybrid Aerogel using Sol-Gel Method. **Journal of King Saud University - Science**. 2018.

KHAN, T. A.; PEH, K. K.; CHING, S. H. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. **Journal of Pharmacy e Pharmaceutical Sciences**, v. 5, p. 205-212, 2002.

KNEPPER, T. P., BERNA, J. L. Chapter 1 Surfactants: Properties, production, and environmental Aspects. **Comprehensive Analytical Chemistry**, p. 1–49, 2003.

KRSTIĆ, V.; UROŠEVIĆ, T.; PEŠOVSKI, B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 273–287, 2018.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, SG.; DURAN, N. New tendencies on textile effluent treatment. **Quimica Nova. Soc Brasileira Quimica**, v. 25, n. 1, n. 78, n. 82, 2002.

KUMAR, R., BARAKAT, M.A. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 377-383, 2013.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, n. 4, 1-39, 1898.

LAI, K. C.; HIEW, B. Y. Z.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; CHIU, W. S.; KHIEW, P. S. Ice-templated graphene oxide/chitosan aerogel as an effective adsorbent for sequestration of metanil yellow dye. **Bioresource Technology**, v. 274, p. 134-144, 2018.

LEO, L.; LOONG, C.; HO, X.L.; RAMAN, M.F.B.; SUAN, M.Y.; LOKE, W.M. “Occurrence of azo food dyes and their effects on cellular inflammatory responses”. **Nutrition**, n.46, p.36-40, 2018.

LIMA, J. A. V.; STACIWI, R.; MILITÃO, J. S. L. T. A problemática ambiental dos poluentes emergentes: possíveis impactos por hormônios sexuais. **Nature and Conservation**, v.12 - n.1, Jan a Abr 2019.

MACCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th Ed. **New York: McGraw-hill**, 1993.

MARWANI, H. M., & BAKHSH, E. M. Selective adsorption of 4-chlorophenol based on silica-ionic liquid composite developed by sol-gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 794–802, 2017.

MARTINI, B. K., DANIEL, T. G., CORAZZA, M. Z., & DE CARVALHO, A. E. “Methyl orange and tartrazine yellow adsorption on activated carbon prepared from boiler residue: Kinetics, isotherms, thermodynamics studies and material characterization”. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2018.

MATHUR, N. K., & NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, p. 938, 1990.

MATUSIAK, J.; GRZĄDKA, E.; BASTRZYK, A. Stability, adsorption and electrokinetic properties of the chitosan/silica system. Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 554, p. 245–252, 2018.

MIN, L.-L.; YANG, L.-M.; WU, R.-X.; ZHONG, L.-B.; YUAN, Z.-H.; ZHENG, Y.-M. Enhanced adsorption of arsenite from aqueous solution by an iron-doped electrospun chitosan nanofiber mat: preparation, characterization and performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 535, p. 255-264, 2018.

MO, J.; YANG, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 227, p. 395–405, 2018.

MOHAMMAD, A., GHOUTI, A., DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, vol. 40, N°. 9, p. 1094-1110, 2017.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for Biofilms Production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 470–477, 2015.

MOURA, J. M. **Avaliação da hidrólise alcalina da quitina e elaboração de filmes de quitosana para aplicação na adsorção do corante têxtil reativo preto 5**. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande/RS, 2014.

MOURA, J. M., FARIAS, B. S., RODRIGUES, DIAS, D. A.S., J. S., DOTTO, G. L., PINTO, L. A.A. **Isotermas de equilíbrio e termodinâmica da adsorção do corante têxtil reativo preto 5 utilizando filmes de quitosana**. VII Congresso brasileiro de termodinâmica aplicada. 2013.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência de Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2002.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

NEGM, N. A., HASSAN H.H. HEFNI, ALI A. ABD-ELAAL, EMAD A. BADR, MARAM T.H. ABOU KANA. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 681-702, 2020.

NI, B.-J., HUANG, Q.-S., WANG, C., NI, T.-Y., SUN, J., WEI, W. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge. **Chemosphere**, v. 219, p. 351-357, 2019.

OLIVEIRA GONÇALVES, J., ARRUDA DA SILVA, K., CARDILLO RIOS, E., MARTINS CRISPIM, M., LUIZ DOTTO, G., & ANTONIO DE ALMEIDA PINTO, L. Chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes and its application for food dyes removal in single and binary aqueous systems. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 85-93, 2020.

OLIVEIRA, F.M.; COELHO, L.M.; MELO, E.I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v.23, n.4, 2018.

OWENS, G. J.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F.; ALQAYSI, M.; HAN, C.-M.; MAHAPATRA, C.; KNOWLES, J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 77, p. 1-79, 2016.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre piritita. **Química Nova**. v. 24, n. 5, p. 612-615, 2001.

PENTEADO, J. C. P., SEOUD E. O. A., CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29 (5), p. 1038-1046, 2006.

PIERRE, A. C. Introdução ao processamento de sol-gel. **Springer Science**, v. 1, p. 394, 1998.

PICCIN, J.S.; CADAVAL Jr, T.R.S.; PINTO, L.A.A.; DOTTO, G.L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA- PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, 2017.

PICCIN, J. S., GUTERRES, M., SALAU, N. P. G., & DOTTO, G. L. Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. **Adsorption Science & Technology**, v. 35(3-4), p. 300-316, 2017.

PICCIN, J.S.; FERIS, L.A.; COOPER, M. GUTTERRES, M. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 4, p. 873-882, 2013.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30-38, 2012

PICCIN, J.S.; DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Kinetics and Mechanism of the Food Dye FD&C Red 40 Adsorption onto Chitosan. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 10, p. 3759-3765, 2011a.

PICCIN, J.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C RED N° 40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.28, n.02, p.295-304, 2011b.

PICCIN, J. S., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95(1), p. 16–20, 2009.

RAMPRASAD, C., PHILIP, L. Surfactants and personal care products removal in pilot scale horizontal and vertical flow constructed wetlands while treating greywater. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 458–468, 2016.

RAWAT, D.; SHARMA, R.S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L.S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.148, p.528-537, 2018.

RAWTANI, D.; KHATRI, N.; TYAGI, S.; PANDEY, G. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 749–762, 2018.

RAZMI, F. A., NGADI, N., WONG, S., INUWA, I. M., & OPOTU, L. A. Kinetics, Thermodynamics, Isotherm and Regeneration Analysis of Chitosan Modified Pandan Adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, v. 231, p. 98 – 109, 2019.

RADI, S., TOUBI, Y., EL-MASSOUDI, M., BACQUET, M., DEGOUTIN, S., MABKHOT, Y. N. Efficient extraction of heavy metals from aqueous solution by novel hybrid material based on silica particles bearing new Schiff base receptor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 112-118, 2016.

REPO, E., WARCHOŁ, J. K., BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan–silica hybrid materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 358, p. 261-267, 2011.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RIGUETO, C. V. T., FONSECA, F. C. A., ZANELLA, B. B., ROSSETO, M., PICCIN, J. S., DETTMER, A., GERALDI, C. A. Q. Adsorption study with NaOH chemically treated soybean hull for textile dye removal. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 10(5), p. 161-168, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

SAHNOUN, S., & BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 2018.

SALVINI, V.R., GARCIA, J. R., OLIVEIRA, I.R., PANDOLFELLI, V. C. Avaliação do tipo de espumante nas propriedades físicas de alumina rosa. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo – Brasil, 2005.

SANCHEZ, R. B. M. **Síntese e Caracterização de Nanocompositos de Óxidos e Níquel Metálico para Uso como Catalisadores de Nanotubos de Carbono**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2014.

SELLAOUI, L., DOTTO, G. L., LAMINE, A. B., ERTO, A. Interpretation of single and competitive adsorption of cadmium and zinc on activated carbon using monolayer and exclusive extended monolayer models. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24(24), p. 19902-19908, 2017.

SELLAOUI, L., FRANCO, D. S. P., DOTTO, G. L., LIMA, E. C., LAMIN, A. B. Single and binary adsorption of cobalt and methylene blue on modified chitin: Application of the Hill and exclusive extended Hill model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 233, p. 543-550, 2017.

ŞENOL, Z. M., GÜRSOY, N., ŞİMŞEK, S., ÖZER, A., KARAKUŞ, N. Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 635-646 2020.

SHIRALIPOUR, R.; LARKI, A. Pre-concentration and determination of tartrazine dye from aqueous solutions using modified cellulose nanospheres. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p. 123–129, 2017.

SHI, C.; ZHU, Y.; RAN, X.; WANG, M.; SU, Y.; CHENG, T. Therapeutic Potential of Chitosan and Its Derivatives in Regenerative Medicine. **Journal of Surgical Research**, v. 133, p. 185–192, 2006. SUN, P.; ZHANG, L.; TAO, S. Preparation of hybrid chitosan membranes by selective laser sintering for adsorption and catalysis. **Materials & Design**, v. 173, p. 107780, 2019.

SILVA, N. P. **Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2015.

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Quim. Nova*, v. 29, p. 776-785, 2006.

SINGLA, A. K.; CHAWLA, M. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects-na update. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 53, p. 1047-1067, 2001.

SIYAL, A. A., SHAMSUDDIN, M. R., RABAT, N. E., ZULFIQAR, M., MAN, Z., LOW, A. Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 232-243, 2019.

SOUSA, R. C. S.; COIMBRA, J. S. R.; AUGUSTO, L. L. X.; REISA, L. S. T. Adsorção de alfa-lactalbumina do soro de leite em hidroxiapatita: efeito do pH e da temperatura e análise termodinâmica. **Quim. Nova**, vol. 37, No. 6, p. 950-955, 2014.

SOPHIA, A. C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1–17, 2018.

SOHNI, S., HASHIM, R., NIDAULLAH, H., LAMAMING, J., SULAIMAN, O. Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 1304-1317, 2019.

TAFFAREL, S. R., RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 771-779, 2010.

TAN, SU CHING; KHOR, EUGENE; TAN, TECK KOON; WONG, SEK MAN; “The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination”; *Talanta* v. 45, p. 713-719, 1998.

TARTARI, L. C. Avaliação do Processo de Tratamento do Chorume de Aterro Sanitário de Novo Hamburgo. **Liberato**, Novo Hamburgo, v.6, n.6, p.66-74, 2005.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2008.

VIEIRA, M. L. G. **Quitosana imobilizada em suporte inerte para a adsorção de corantes alimentícios em coluna de leito fixo**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos) Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, 2014.

VIEIRA, M.L.G.; MARTINEZ, M.S.; SANTOS, G.B.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Azo dyes adsorption infixed bed column packed with different deacetylation degrees chitosan coated glass beads. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3233-3241, 2018.

VILELA, P. B., MATIAS, C. A., DALALIBERA, A., BECEGATO, V. A., & PAULINO, A. T. Polyacrylic acid-based and chitosan-based hydrogels for adsorption of cadmium: Equilibrium isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103327, 2019.

WANG, J., GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. **Journal of sanitary engineering**, v. 89, p. 31-63, 1963.

WEBER, W. J.; SMITH, J. M. Simulation and design models for adsorption processes. **Environ Sci. Technol**, v. 21, p. 1040-1050, 1987

WEI, C., HUANG, Y., LIAO, Q., XIA, A., ZHU, X. ZHU, X. Adsorption thermodynamic characteristics of *Chlorella vulgaris* with organic polymer adsorbent cationic starch: Effect of temperature on adsorption capacity and rate. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122056, 2019.

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.

WITTOON, T., CHAREONPANICH, M., & LIMTRAKUL, J. Effect of acidity on the formation of silica–chitosan hybrid materials and thermal conductive property. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 51(2), p. 146–152, 2009.

XI, F., WU, J., LIN, X. Novel nylon-supported organic–inorganic hybrid membrane with hierarchical pores as a potential immobilized metal affinity adsorbent. **Journal of Chromatography A**, v. 1125(1), p. 38–51, 2006.

XIONG, J.; DI, J.; ZHU, W.; LI, H. Hexagonal boron nitride adsorbent: Synthesis, performance tailoring and applications, **Journal of Energy Chemistry**, 2020.

YANG, P., GAI, S., LIN, J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery. **Chemical Society Reviews**, v. 41(9), p. 3679-3698, 2012.

YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. **Food chemistry**, v. 192, p. 813-824, 2016.

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

ZHANG, L., SELLAOUI, L., FRANCO, D., DOTTO, G. L., BAJAHZAR, A., BELMABROUK, H., LI, Z. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 122952, 2019.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2010.

APÊNDICE A – Artigo científico**REMOÇÃO DE CORANTE ALIMENTÍCIO DE MEIO AQUOSO POR
COMPÓSITOS A BASE DE QUITOSANA****Jonatan R. de Mello^a e Jeferson S. Piccin^{a,*}**

^aFaculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Passo Fundo, 99052-900
Passo Fundo – RS, Brasil

-----*marque uma alternativa, não apague o texto em azul*-----

--

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

*e-mail: jefersonpiccin@upf.br

REMOVAL OF FOOD DYE FROM AQUEOUS MEDIA BY COMPOSITES THE BASIS OF CHITOSAN

The presence of food dyes in watery media stimulate the search for unconventional technologies for the treatment of wastewater. Thus, adsorption appear as an option to remove these compounds in the treatment of effluents, using adsorbents from industrial waste and different synthesise techniques. Therefore, this study aimed to develop chitosan based composites using the sol-gel method and applied for adsorption of yellow dye tartrazine. The ideal pH for dye adsorption was 2.5, hence the Langmuir isotherm model the most suitable for the 35°C isotherm and the Redlich-Peterson model suited for 15°C and 25°C. The maximum adsorption capacity was 140 mg/g at a temperature of 35 °C. Thermodynamic parameters showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic, being favorable in the evaluated temperatures. The chitosan based composite is able to adsorb the yellow dye tartrazine in acid pH at different temperatures.

Keywords: adsorption; yellow dye tartrazine; sol-gel method; isotherm; thermodynamic.

INTRODUÇÃO

Os corantes são aditivos de muitos alimentos com o objetivo de melhorar características sensoriais e torná-los mais atraentes aos consumidores.¹ Estima-se que a produção mundial de corantes sintéticos chegue a cerca de 10^5 toneladas anualmente e metade dessa quantidade são de corantes azo (N=N).²⁻⁴ Um dos corantes utilizados é o amarelo tartrazina, um corante azóico, utilizado para coloração de doces, refrigerantes, cosméticos, medicamentos e outros alimentos.⁵ Leo et al. (2018)⁶, pesquisaram a presença de cinco corantes azo nos alimentos disponíveis em supermercados de Cingapura, estes corantes foram incubados com o sangue humano. Como resultado, observaram que todas as concentrações acima de zero provocaram a produção de metabólitos que desencadeiam o processo inflamatório no organismo humano. Também foram testados efeitos adversos deste corante ao organismo de ratos⁷ e no desenvolvimento de *Allium Cepa L.*⁸ Além disso, o seu grupamento azo pode se ligar ao DNA de diversos organismos, podendo ser carcinogênicos, mutagênicos e genotóxicos.⁹

Além da ingestão direta de alimentos coloridos, estes corantes chegam ao ambiente através dos efluentes das indústrias alimentícias que, mesmo após terem passado por uma etapa de tratamento, podem ser tóxicos aos organismos aquáticos.¹⁰ Técnicas de tratamento convencionais empregadas pelas indústrias muitas vezes não são eficientes na remoção completa destes compostos, devido a maioria dos corantes serem resistentes à biodegradação.¹¹ Assim, métodos avançados de tratamento podem ser empregados para remover estes poluentes, como: filtração por membranas¹², eletrólise¹³, processos oxidativos avançados¹⁴ e adsorção.¹⁵ Contudo, muitos desses processos são desvantajosos devido a produção de subprodutos residuais. Logo, os processos baseados na adsorção têm demonstrado resultados promissores, devido as suas vantagens, como flexibilidade e facilidade de operação, eficiência, níveis baixos de subprodutos e custo.³

Portanto, o desenvolvimento de novos adsorventes de baixo custo, sustentáveis, biodegradáveis e eficientes para remoção de corantes em meios aquosos é um desafio tecnológico. A quitosana é uma alternativa encontrada dentro destas características. Dotto et al. (2012)¹⁶, avaliaram a capacidade de adsorção da quitosana para remoção do corante alimentício amarelo tartrazina, e obtiveram uma capacidade de adsorção de 350 mg/g, que foi superior quando comparado com carvão ativado obtido de babaçu por Reck et al. (2018)¹⁷, que obteve capacidade de 44,02 mg/g. A quitosana é um biopolímero obtido da quitina do exoesqueleto de crustáceos, insetos e também de microrganismos. Tem atraído interesse devido as suas propriedades como alta

capacidade de adsorção, relativamente barato, não tóxica e biodegradável.¹⁸⁻¹⁹ A forma mais comum de obtenção é pela desacetilação alcalina da quitina em que, os grupos acetil da quitina são hidrolisados e resultam em aminas livres, que juntamente com as hidroxilas apresentam alto potencial de adsorção. A conversão em aminas livres é chamada grau de desacetilação.²⁰

Devido às ligações de hidrogênio, a quitosana é insolúvel em água, em meios alcalinos e em solventes orgânicos. Sua dissolução ocorre em meios ácidos devido à protonação dos grupos amina, e devido a isso seus grupos funcionais ficam disponíveis, facilitando a adsorção de contaminantes.²¹

Porém, sua solubilização em meios ácidos faz com que não seja possível o seu uso em sistemas contínuos de adsorção, nem a sua recuperação após o uso.²¹ Além disso, apresenta características indesejáveis em adsorventes, como cristalinidade, baixa resistência mecânica, baixa área superficial e porosidade¹⁸ e impedimento estérico.²²

Dessa forma, modificações na morfologia da quitosana podem ser efetivas para superar as características indesejáveis da quitosana e potencializar o seu uso.¹⁸ Um dos métodos de modificação é a formação de compósitos com sílica pelo método sol-gel. A principal vantagem deste método é a simplicidade de produção, não requerendo condições extremas de temperatura e pressão.^{23,24} O material formado é poroso e possui as características dos materiais inorgânicos, como dureza, estabilidade química e térmica, e a complementação do material orgânico adicionado na formulação, como a abundância de grupos funcionais.²⁵

Portanto, no presente estudo, utilizou-se um novo adsorvente biodegradável e de baixo custo, obtido de resíduos pesqueiros e sintetizado via sol-gel, para remoção de amarelo tartrazina. As características de adsorção do material foram avaliadas por estudos isotérmicos e termodinâmicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

O corante utilizado foi o Amarelo Tartrazina (CAS N° 1934-21-0), adquirido da Sigma Aldrich. Todos os reagentes utilizados são de padrão analítico, sendo eles: Ácido acético; Fosfato dissódico; Ácido cítrico; Hidróxido de sódio; Tetraetoxissilano (TEOS); Hidróxido de amônio; Álcool etílico (etanol) e Ácido clorídrico. A quitosana foi obtida a partir de cascas de camarão

pelo procedimento descrito por Weska et al. (2007)²⁶, conforme adaptações sugeridas por Moura et al. (2015)²⁷, com grau de desacetilação de 91,22%.

Desenvolvimento do adsorvente

O método sol-gel foi desenvolvido com adaptações dos métodos Castro (2003)²⁸ e Shan et al. (2019)²⁹. Inicialmente, 10 mL de TEOS foram misturadas com 12 mL de etanol e 1 mL de HCl 0,5 mol/L à uma temperatura de 35 °C por 2 horas, sob agitação de 150 rpm (etapa de pré-hidrólise do TEOS). Paralelamente, 100 mL de solução aquosa de quitosana 2% (p/v) e ácido acético 2% (p/v) foi preparada e mantida em agitação até a solubilização total da quitosana. Posteriormente, estas duas soluções foram misturadas à 55 °C sob agitação de 100 rpm por 1 hora para completar a hidrólise da solução. Para policondensação do adsorvente, 12,21 mL de hidróxido de amônio foi misturado a 172,79 mL de água destilada. A solução de TEOS/quitosana foi adicionada à solução de hidróxido de amônio na forma de spray, mantidas em agitação, e posteriormente mantidas na estufa à 35 °C por 5 dias. Após a completa reação e secagem, o adsorvente foi lavado em um extrator Soxhlet, com acetona por 6 horas. Após, foi mantido em dessecador à vácuo até completa secagem. O adsorvente foi denominado como xerogel.

Ensaio de equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio do corante alimentício foram realizados em 3 etapas: determinação do pH ideal de remoção, isotermas de equilíbrio e termodinâmica.

O pH ótimo de adsorção foi definindo, variando o pH inicial da solução aquosa do corante na faixa de 2,5 a 8,5. Para isso, 0,05 g de xerogel foi adicionado a 5 mL de solução tampão McIlvaine no pH de estudo. Após 15 min, 100 mL de solução aquosa contendo 100 mg/L de corante foi misturado. As amostras foram mantidas sob agitação de 100 rpm, à 25°C, por duas horas. Após este período a concentração foi determinada por espectroscopia e relacionada com a remoção ou capacidade de adsorção do corante, conforme equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (1)$$

sendo, q a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 a concentração inicial do corante (mg/L), C a concentração final do corante (mg/L), V o volume da solução (L), m a massa do adsorvente (g). Na melhor condição de pH foram construídas isotermas de adsorção. As quais, de uma solução mãe de contaminante contendo aproximadamente 1 g/L, foram preparadas soluções de 400 e 300 mg/L. Então, estas soluções foram diluídas sucessivamente com água destilada na proporção de 1:1, gerando soluções com 200, 150, 100, 75 e 50 mg/L. Então 50 mL das soluções iniciais foram transferidas para erlenmeyer de 250 mL, contendo 0,05 g de xerogel e 5 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 N no pH ideal definido anteriormente. Todas as soluções foram previamente equilibradas a temperatura de estudo antes do experimento. O equilíbrio da capacidade de adsorção foi caracterizado após as soluções não apresentarem diferença na concentração do contaminante na solução. A concentração do contaminante remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria no comprimento de onda característico do corante. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) será determinada pela Equação 1.

Análise das isotermas de equilíbrio

Para analisar os dados experimentais de equilíbrio, utilizou-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, conforme as Equações 2, 3 e 4.

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

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + (a_R C_e^\beta)} \quad (4)$$

sendo, q_m a máxima capacidade de adsorção da monocamada (mg/g), k_L a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg), C_e a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L), k_F a constante de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n}), $1/n$ o fator de heterogeneidade k_R é a constante de Redlich-Peterson (L/mg), a_R é o coeficiente de afinidade (L/mg) e o β é o expoente que varia de 0 a 1.

A análise da termodinâmica de adsorção foi realizada através do cálculo dos valores da energia livre de Gibbs ΔG^0 , da entalpia de adsorção ΔH^0 e da entropia de adsorção ΔS^0 na condição padrão (25°C, 1 mol/L) de acordo com as Equações 5 e 6:

$$\ln(K_D) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (6)$$

sendo, R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol/K), T é a temperatura (K), e K_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (L/g). O k_D foi calculado a partir da declividade da curva de equilíbrio, considerando a primeira parte linear da curva de equilíbrio.³⁰

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeitos do pH

A Figura 1 apresenta o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção do corante Amarelo Tartrazina. Observa-se em pH 2,5 a remoção do corante foi de aproximadamente 95%. O aumento do pH da solução provocou uma redução na remoção do corante. Logo, o pH teve influência direta na adsorção do corante. Isso pode ser explicado principalmente pela quitosana presente no xerogel, pois ela possui grupos reativos em sua estrutura (grupos amina e hidroxila). Segundo Gupta e Suhas (2009)³¹, dependendo o pH do meio, estes grupos podem ser protonados ou desprotonados, podendo assim interferir na eficiência da adsorção. Já o corante, de acordo Crini e Badot (2008)³², é dissolvido inicialmente pela água e dissociado em meios ácidos, convertendo então seus grupos sulfonados em ânions. Desta forma, em meio ácido a quitosana presente no xerogel teve seus grupos amina protonados e o corante seus grupos sulfonados convertidos em ânions. Logo, a adsorção ocorre devido as atrações eletrostáticas destes íons de carga opostas.³³ Sendo assim, o pH 2,5 foi definido como ideal para a adsorção do corante amarelo Tartrazina pelo xerogel desenvolvido, sendo este utilizado nos ensaios de equilíbrio.

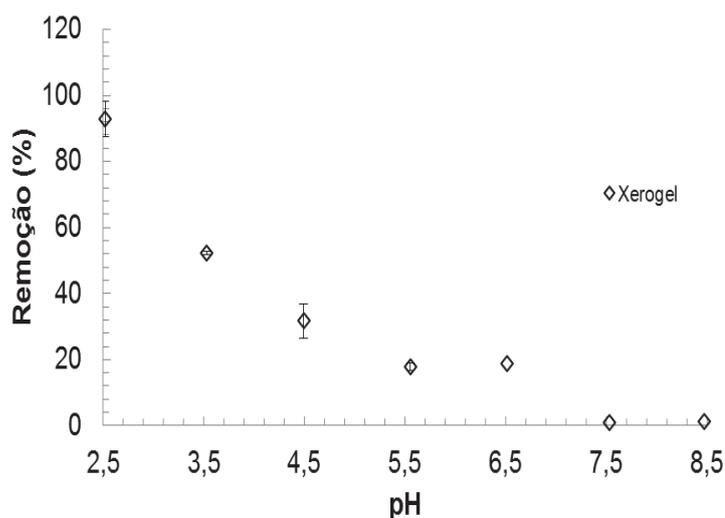


Figura 1. Efeito do pH na adsorção de amarelo tartrazina

Isotermas de equilíbrio e termodinâmica

As isotermas de adsorção foram construídas em pH 2,5 como determinado pela análise de efeito do pH. Além disso, com o intuito de verificar o efeito da temperatura, as isotermas foram obtidas em 15, 25 e 35 °C e relacionadas com os modelos de Langmuir, Freundlich e Ridlich-Peterson, como mostra as Figura 2.

Analisando os dados da Figura 2, percebe-se que a adsorção do corante foi favorecida com o aumento da temperatura em ambos os modelos propostos, a interação entre solvente e superfície sólida foi provavelmente reduzida, contudo, um maior número de sítios de adsorção foi exposto, chegando a uma capacidade máxima de adsorção de 140 mg/g em uma temperatura de 35 °C. Segundo Annadurai et al. (2008)³⁶ o aumento da temperatura pode produzir um efeito de inchamento na estrutura interna da quitosana, permitindo que as moléculas do corante penetrem ainda mais na estrutura do adsorvente. Além disso, temperaturas elevadas causaram um aumento no volume livre, este fato também favoreceu a adsorção do corante.²⁰ Pela classificação de Giles (1960)³⁴, a adsorção do corante amarelo tartrazina é do tipo (H2) para ambos os modelos estudados. Este comportamento indica que as moléculas do corante têm uma afinidade elevada com a superfície do xerogel, apresentando altas capacidades de adsorção mesmo em soluções diluídas.³⁵ Isotermas do tipo H2 também foram obtidas por Piccin et al. (2012)³⁰ na adsorção do corante Vermelho nº 357 por resíduos sólidos de curtume.

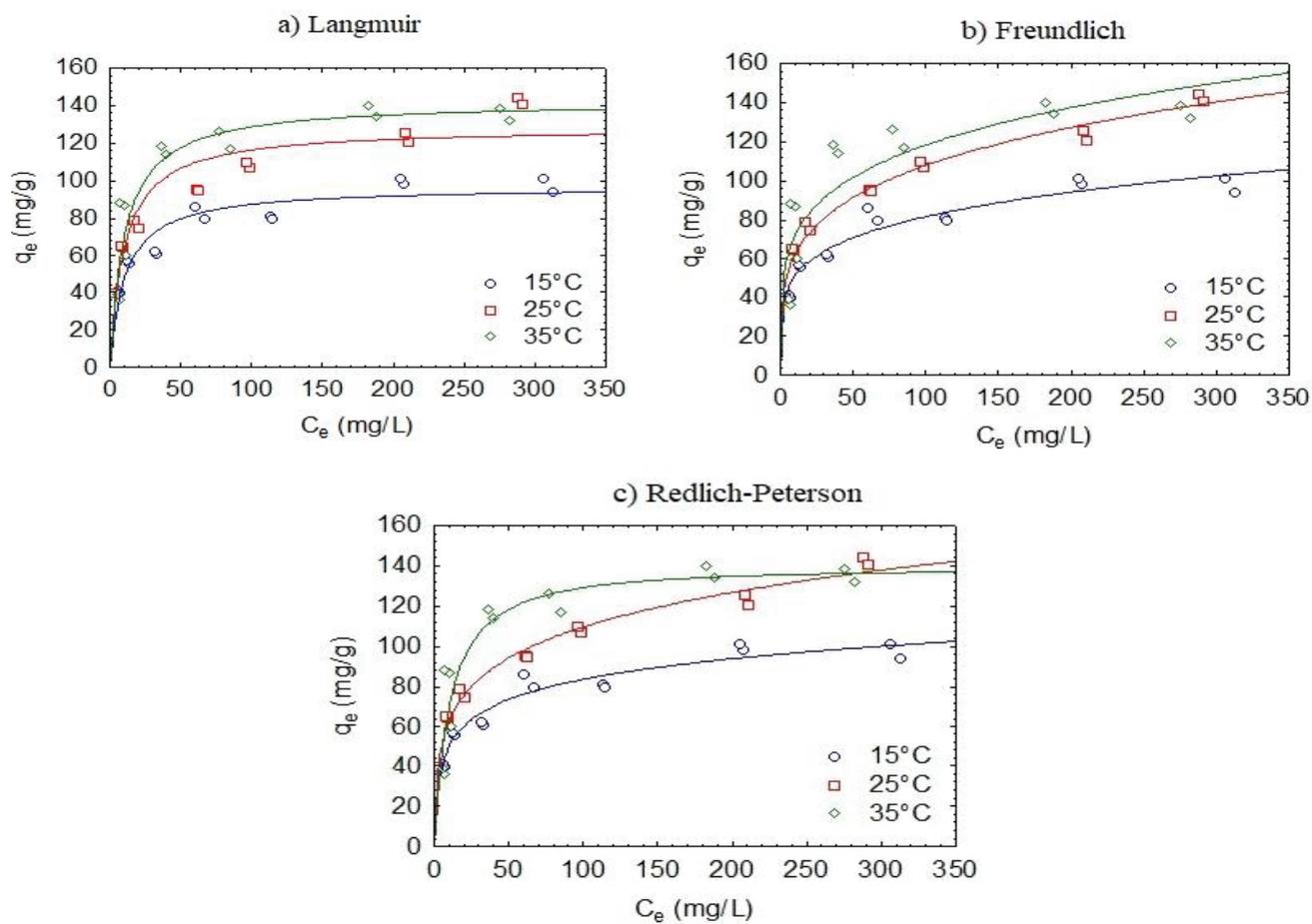


Figura 2. *Isotermas de equilíbrio de adsorção do corante amarelo tartrazina*

Portanto os modelos de Langmuir Freundlich e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados experimentais e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de equilíbrio de adsorção do corante amarelo tartrazina

Isoterma	Parâmetros	Temperatura		
		15 °C	25 °C	35 °C
Langmuir	k_L	0,093	0,097	0,095
	q_m	96,778	128,296	142,128
	R^2	0,883	0,891	0,875
	R^2 ajustado	0,873	0,882	0,864
Freundlich	k_F	31,671	35,752	43,603
	$1/n_F$	4,860	4,172	4,616
	R^2	0,926	0,973	0,784
	R^2 ajustado	0,920	0,970	0,766
Redlichh-Peterson	K_R	24,362	54,125	13,134
	a_R	0,546	1,205	0,087
	β	0,855	0,801	1,011
	R^2	0,941	0,978	0,875
	R^2 ajustado	0,930	0,975	0,852

O coeficiente de determinação R^2 e R^2 ajustado, mostrados na Tabela 1, indicam que para as temperaturas de 15 e 25 °C o modelo de isoterma de Redlich-Peterson apresentou melhor ajustes aos dados experimentais de equilíbrio ($R^2 > 0,95$). Isso mostra que há maior variabilidade superficial de sítios de adsorção, quer dizer que os sítios não são homogêneos e que há heterogeneidade na superfície de adsorção.²⁰

Logo, para a temperatura de 35 °C, segundo o coeficiente de determinação R^2 e R^2 ajustado, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou. Contudo, o modelo de Redlich-Peterson é um modelo empírico com três parâmetros, sendo possível representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentração, incorporando características dos modelos de Langmuir e Freundlich^{37;38}, e por isso o seu ajuste pode ser considerado satisfatório para todas as temperaturas estudadas. Logo, a adsorção do corante AT foi governada pela formação da monocamada e interações de múltiplos locais ocorrendo concomitantemente.^{33; 39}

Termodinâmica de adsorção

A Figura 3 apresenta o ajuste da equação de Vant Hoff's (Equação 5) à constante de equilíbrio obtida nas isotermas de adsorção em diferentes temperaturas. Observa-se o adequado ajuste da equação aos dados experimentais ($R^2 > 0,90$). Os parâmetros termodinâmicos calculados a partir da regressão linear são apresentados na Tabela 2.

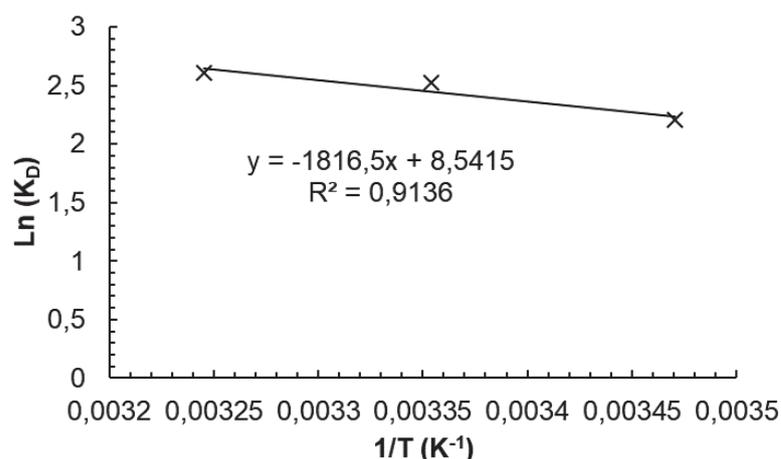


Figura 3. Ajuste da equação de Vant Hoff's às constantes de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

T (°C)	K _D	ΔH ₀ (kJ/mol)	ΔS ₀ (kJ/mol)	ΔG ₀ (kJ/mol K)
15	9,0			-5,4
25	12,4	15,1	79,979	-6,1
35	13,6			-6,8

Os valores positivos de entalpia padrão de adsorção (ΔH^0) mostram que a mesma é endotérmica. A grandeza da entalpia de adsorção sugere que a adsorção ocorra devido a interações físicas⁴⁰, como pontes de Van der Waals, que são consideradas uma interação relativamente fraca, mas que estão sempre presentes⁴¹ sendo favorecidas em altas temperaturas, como sugere as curvas de equilíbrio. Além disso, a adsorção aumenta a desordem do sistema, como demonstra os valores positivos da entropia padrão de adsorção (ΔS^0). Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG^0) negativos mostram que a adsorção é espontânea, sendo que nas temperaturas de 15 a 35 °C a entropia contribui mais para a adsorção do que a entalpia.

CONCLUSÃO

Nesse estudo foi desenvolvido um compósito adsorvente a base de quitosana (xerogel) para remoção do corante amarelo tartrazina de meio aquoso. Os resultados mostraram que em pH 2,5 o xerogel teve aproximadamente 95% de remoção. Com os estudos de equilíbrio em diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C), foi possível observar que o aumento da temperatura elevou a capacidade de adsorção. Os modelos de Redlich-Peterson se ajustou melhor aos dados experimentais, com capacidade de adsorção na monocamada de 140 mg/g.

O comportamento termodinâmico da adsorção foi avaliado de acordo a entalpia 15,1 kJ/mol, entropia 79,979 kJ/mol e valores negativos de energia livre de Gibbs. Estes parâmetros indicam que a adsorção é endotérmica, favorável e que a adsorção aumenta a desordem do sistema.

Portanto, o novo adsorvente mostrou seu potencial para ser aplicado em tratamento de água para a remoção de corante amarelo tartrazina.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de Passo Fundo (UPF) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ – Proc. 405311/2016-8) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Martins, N.; Roriz, C.L.; Morales, P.; Barros, L.; Ferreira, I.C.F.R. *Trends in Food Science & Technology*, **2016**, 52, 1-5.
2. Sahnoun, S., & Boutahala, M. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2018**, 114, 1345–1353.
3. Martini, B. K., Daniel, T. G., Corazza, M. Z., & De Carvalho, A. E. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**.
4. Dotto, G. L; Pinto, L.A.A. *Carbohydrate polymers*, **2018**, 84, 231-238.

5. Walton, K.; Wlaker, R.; Van De Sandt, J.J.M.; Castell, J.V.; Knapp, A.G.A.A.; Koziarowski, G.; Roberfroid, M.; Schilter, B. *Food and Chemical Toxicology*, **1999**, 37, 1175-1197.
6. Leo, L.; Loong, C.; Ho, X.L.; Raman, M.F.B.; Suan, M.Y.; Loke, W.M. *Nutrition*, **2018**, 46, 36-40.
7. Khayyat, L.; Essawy, A.; Sorour, J.; Soffar, A. *PeerJ*, **2017**, 5.
8. Lerda D. *J Food Nutr* 3, **2017**, 1-5.
9. Rawat, D.; Mishra, V.; Sharma, R.S. *Chemosphere*, **2016**, 155, 591-605.
10. Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, D.V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B. *Journal of Environmental Management*, **2016**, 182, 351-366.
11. Bilal, M.; Rasheed, T.; Iqbal, H.M.N.; LI, C.; Wang, H.; Hu, H.; Wnag, W.; Zhang, X. *Chemical Engineering Research and Design*, **2018**, v.129, p.384-390.
12. Jiang, M.; Ye, K.; Deng, J.; Lin, J.; Ye, W.; Zhao, S.; Van, B. D. B. *Environmental science & technology*, **2018**, 52 (18), 10698-10708.
13. Turcanu, A.; Bechtold, T. *Journal of cleaner production*, **2017**, 142, 1397-1405.
14. Rajoriya, S.; Bargole, S.; George, S.; Saharan, V.K. *Journal of hazardous materials*, **2018**, 344, 1109-1115.
15. Yagub, M.T.; Sem, T.K.; Afroze, S.; Ang, H.M. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2014**, 209, 172-184.
16. Dotto, G.L.; Vieira, M.L.G.; Pinto, L.A.A. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51(19), 6862-6868.

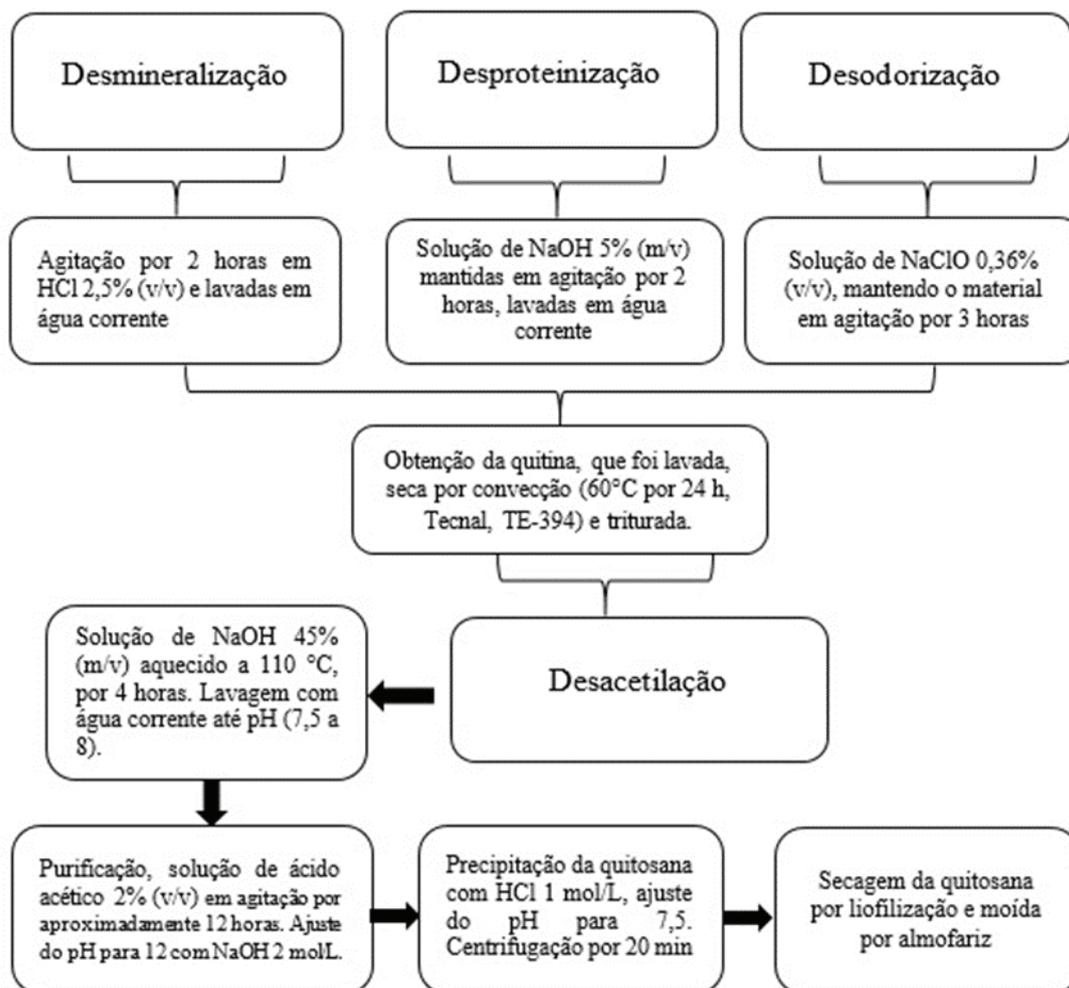
17. Reck, I.M.; Paixão, R.M.; Bergamasco, R.; Vieira, M.F.; Vieira, A.M.S. *Journal of Cleaner Production*, **2018**, 171, 85-97.
18. Vakili, M.; Rafatullah, M.; Salamatinia, B.; Abdullah, A.Z.; Ibrahim, M.H.; Tan, K.B.; Gholami, Z.; Amouzgar, P. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 113, 115-130.
19. Subramani, S.E.; Thinkaran, N. *Process Safety and Environmental Protection*, **2017**, 160, 1-10.
20. Piccin, J.S.; Vieira, M.L.G.; Gonçalves, J.O.; Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A. *Journal of Food Engineering*, **2009**, 95, 16-20.
21. Kasiri, M.B. *In: The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. Woodhead Publishing, **2019**, 417-469.
22. Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A.; Hachicha, M.A.; Knani, S. *Food Chemistry*, **2015**, 171, 1-7.
23. Copello, G.J.; Vilanueva, M.E.; Gonzalez, J.A.; Egües, S.L.; Diaz, L.E. *Journal of Applied Polymer Science*, **2014**, 131(21).
24. Budnyak, T.M.; Pylypchuk, I.V.; Tertykh, V.A.; Yanovska, E.S.; Kolodynska, D. *Nanoscale Research Letters*, **2015**, 10 (1), 87.
25. Kolodynska, D.; Budnyak, T.M.; Hubicki, Z.; Tertykh, V.A. *In: Sol gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Springer, Cham, **2017**, 253-274.
26. Weska, R.F.; Moura, J.M.; Batista, L.M.; Rizzi, J.; Pinto, L.A.A. *Journal of Food Engineering*, **2007**, 80, 749-753.
27. Moura, J.M.; Farias, B.S.; Rodrigues, D.A.S.; Moura, C.M.; Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A. *Journal of Polymers and the Environment*, **2015**, 23 (4), 470-477.
28. Castro, H.F. BR PI0306829-3, **2003**.

29. Shan, W.; Zhang, D.; Wang, X.; Wnag, D.; Xing, Z.; Xiong, Y.; Fan, Y.; Yang, Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 278, 44- 53.
30. Piccin, J. S.; Gomes, C. S.; Feris, L. A.; Gutterres, M. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 183, 30-38.
31. Gupta, V. K., e Suhas. *Journal of Environmental Management*, **2009**, 90 (8), 2313–2342.
32. Crini, G.; Badot, P. M. *Progress in Polymer Science*, **2008**, 33, 399-447.
33. Dotto, G. L.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J. O. & Pinto, L. A. A. *Quim. Nova*, **2011**, 34 (7), 1193-1199.
34. Giles, C. H.; Macewan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. *Journal of the Chemical Society*, **1960**, 3973-3993.
35. Piccin, J. S., Feris, L. A., Cooper, M., Gutterres, M. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2013**, 58 (4), 873–882.
36. Annadural, G., Ling, L. Y., Lee, J.-F. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152(1), p. 337–346, **2008**.
37. Redlich, O. J. D. L.; Peterson, D. L. *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.
38. Cheung, W. H.; Szeto, Y. S.; Mckay, G. *Bioresource Technology*, v. 100(3), p. 1143–1148, **2009**.
39. Vilela, P. B., Matias, C. A., Dalalibera, A., Becegato, V. A., & Paulino, A. T. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, p. 103327, **2019**.
40. Kumar, R., Barakat, M.A. *Chemical Engineering Journal*, v. 226, p. 377-383, **2013**.

41. Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C. *Fortaleza: Imprensa Universitária*, p. 256, **2014**.

APÊNDICE B – Fluxograma de processo e determinação do grau de desacetilação da quitosana

Figura 32 – Fluxograma de processo de obtenção da quitosana de acordo a Weska et al. (2007) e Moura et al. (2015)



Fonte: adaptado de Weskas et al. (2007) e Moura et al. (2015)

**Titulação potenciométrica para determinação do grau de desacetilação da quitosana
(titulação ácido-base) (JIANG et al., 2003; TAN et al., 1998)**

Aparelho:

Medidor de pH.

Calibração do medidor de pH:

Seguir a descrição do manual do equipamento.

Material:

- medidor de pH;
- bureta;
- béquer de 150 mL;
- agitador magnético;
- balão volumétrico de 100 mL;
- pipeta volumétrica de 25 mL;

Reagentes:

- ácido clorídrico 0,1N (padronizado);
- hidróxido de sódio 0,1N (padronizado).

Método:

Dissolver de 0,2 a 0,23g de quitosana (base seca) em 25mL de solução de ácido clorídrico 0,1N. Avolumar a solução até 100mL com AD. Titular a solução de quitosana com NaOH 0,1N. O titulante é adicionado, sob agitação contínua baixa, até o valor de pH da solução ser 2,0 (início da titulação). O NaOH (0,1N) é então adicionado em intervalos conhecidos de 0,5mL e tempo de (25s). A titulação termina quando o valor de pH da solução alcança 6,0.

Procedimento de cálculo:

O valor do $f(x)$ do volume correspondente ao NaOH adicionado, que foi calculado utilizando a equação 22:

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V}{N_B} \right) x ([H^+] - [OH^-]) \quad (22)$$

sendo, V_0 é o volume da solução inicial de quitosana (L); V é o volume do NaOH adicionado (L); N_B é a concentração de NaOH (N); $[H^+]$ é a concentração de íons de hidrogênio que pode ser convertida a partir da atividade dos íons hidrogênio α_H^+ ($\alpha_H^+ = 10^{-pH}$) de acordo com a equação 2; $[OH^-]$ é a concentração de ânions na solução que é obtida através da equação 24.

$$[H^+] = \alpha_H^+ \times 10^{0.08} \quad (23)$$

$$[OH^-] = \frac{k_w}{[H^+]} \quad (24)$$

sendo, k_w é o íon-produto da água que equivale a 10^{-14} .

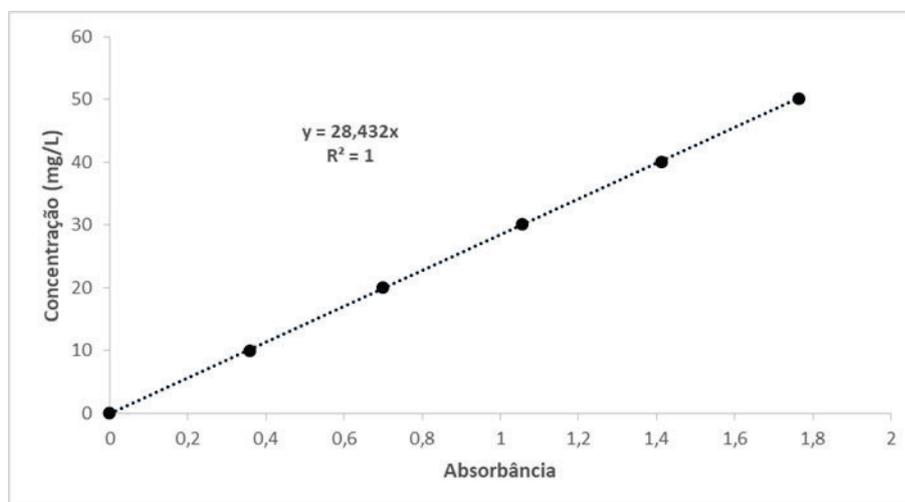
A curva de titulação linear é obtida plotando $f(x)$ vs. o volume corresponde de NaOH. O volume de NaOH no ponto de extremidade da titulação, V_e , foi estimado extrapolando a curva linear da titulação de encontro a $V(L)$. O Grau de desacetilação da amostra de quitosana foi calculado utilizando a equação 25.

$$DD(\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (25)$$

sendo, $\emptyset = (N_A V_A - N_B V_e) / 1000$, o N_A é a concentração de HCl (N), V_A é o volume de HCl (mL); o N_B é a concentração de NaOH (N); V_e é o volume do NaOH no ponto de extremidade (mL); W é a massa da amostra (g); 161 corresponde a massa molar da unidade D-glucosamina em $mg \cdot mol^{-1}$.

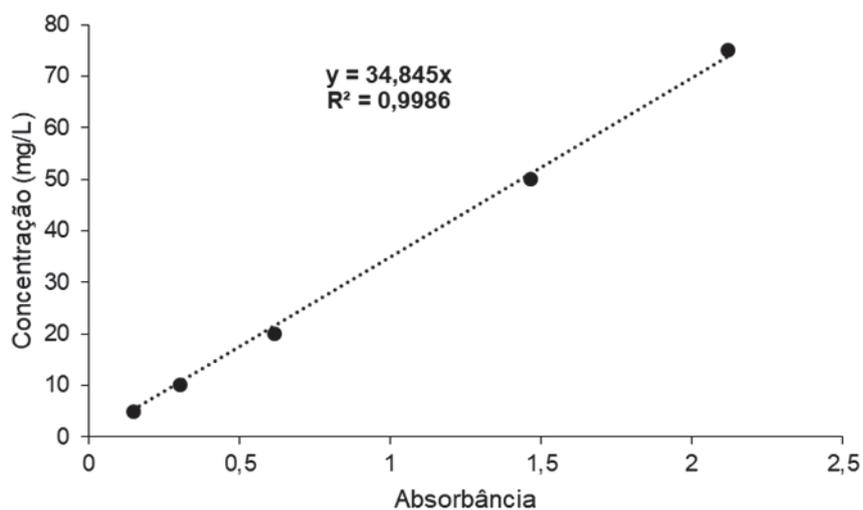
APÊNDICE C – Curvas padrão do corante Amarelo Tartrazina e do Surfactante LAS

Figura 33 - Curva padrão de concentração do corante AT



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Figura 34 – Curva padrão do surfactante LAS



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

APÊNDICE D – Isotermas de adsorção da quitosana *in natura* e da base de sílica obtida pela técnica de sol-gel e modelagem dos valores esperados de equilíbrio para os compósitos

Descriminação dos dados utilizados nos gráficos de isotermas e cinéticas de adsorção da etapa de desenvolvimento e caracterização dos materiais adsorventes monocomponente.

Tabela 13 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos materiais base, quitosana e 0%Chi (m/V= 0,05g, 25 °C, pH= 2,5 e 100 rpm)

Quitosana		0%Chi	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
116,604	301,6426	389,6831	12,51697
128,467	290,3187	390,5511	11,45399
119,7144	205,7072	295,0689	11,3116
124,8502	197,7014	294,2009	12,4974
57,91622	152,3676	193,5106	9,727116
40,43527	120,9961	193,5588	9,655192
39,24897	122,0485	137,5233	8,928536
18,60456	78,89969	88,19083	6,226597
17,96801	78,96761	88,88525	5,451836
11,55431	64,97999	64,17561	4,345887
16,1934	60,79509	39,00303	4,334404
7,918271	37,81378	38,62689	4,760386
6,085785	39,65252	-	-

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 14 - Parâmetros isotérmicos dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para o corante AT, pelos materiais base 0%Chi e quitosana (pH=2,5)

Modelo	Parâmetros	Material	
		0%Chi	Quitosana
Langmuir	K_L	0,007	0,011
	q_m	16,747	433,262
	R^2	0,945	0,895
	R^2 ajustado	0,940	0,885
Freundlich	K_F	0,799	12,164
	$1/n_F$	2,153	1,594
	R^2	0,934	0,901
	R^2 ajustado	0,927	0,892
Redlich-Peterson	K_{RP}	0,123	263,542
	a_{RP}	0,008	21,063
	β_{RP}	0,981	0,377
	R^2	0,945	0,901
	R^2 ajustado	0,933	0,882

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

De acordo com os coeficientes de determinação R^2 e o R^2 ajustado observa-se que para o material 0%Chi o modelo de Langmuir apresentou ajuste satisfatório aos dados experimentais, enquanto que para a quitosana *in natura* o modelo de Freundlich foi o mais adequado.

Com base nos dados das isotermas, foram modelados diferentes valores de C_e para a quitosana e o 0%Chi, sendo calculada a capacidade de adsorção esperada a partir de uma média ponderada pelas concentrações teóricas de quitosana e sílica. Os dados são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Modelagem dos valores esperados de capacidade de adsorção do equilíbrio da quitosana in natura, do xerogel base (0%Chi) e dos compósitos desenvolvidos (o valor dos compósitos é obtido por média ponderada da fração de cada composto)

C_e (mg/L)	0%Chi	Qui	20%Chi esp	30%Chi esp	40%Chi esp
0	0	0	0	0	0
5	0.580909	2.693129	1.400450698	0.973782338	0.870283577
10	1.122869	5.175669	2.695355388	1.876689761	1.678102554
15	1.629669	7.471391	3.89625695	2.71622903	2.429984634
20	2.104623	9.600618	5.013068935	3.498877845	3.131574066
30	2.97029	13.42714	7.027547208	4.91526393	4.402878383
40	3.739312	16.76894	8.794806485	6.162822186	5.524370549
50	4.427017	19.71263	10.35783531	7.270141127	6.521146003
60	5.045655	22.32536	11.75018083	8.259680244	7.412974655
70	5.605134	24.65997	12.99841039	9.149333265	8.21564624
80	6.113551	26.75863	14.12383995	9.953535055	8.941926441
90	6.577593	28.65537	15.14377247	10.68406068	9.602249407
100	7.002827	30.37802	16.07240115	11.35061232	10.2052279
110	7.393924	31.94948	16.92147891	11.961257	10.75803485
120	7.754837	33.38882	17.70082191	12.52275777	11.26669271
130	8.088931	34.71203	18.41869312	13.04082737	11.73629558
140	8.399088	35.93262	19.08209821	13.52032478	12.17118172
150	8.687791	37.06208	19.69701613	13.96540921	12.57506891
160	8.957192	38.11026	20.26858073	14.37966185	12.95116172
170	9.209164	39.08561	20.80122514	14.76618304	13.30223718
180	9.445346	39.99548	21.29879747	15.12767045	13.6307139
190	9.667176	40.84624	21.76465427	15.46648246	13.93870811
200	9.875924	41.64348	22.2017367	15.78468992	14.22807957
210	10.07271	42.39209	22.61263289	16.08411874	14.50046927
220	10.25855	43.09639	22.99962939	16.36638508	14.75733076
230	10.43431	43.7602	23.3647539	16.63292464	14.99995616
240	10.6008	44.38691	23.70981088	16.88501722	15.22949797
250	10.75874	44.97955	24.03641152	17.12380731	15.44698748
260	10.90876	45.54082	24.34599889	17.35032154	15.6533503
270	11.05144	46.07316	24.6398694	17.56548346	15.84941955
280	11.18732	46.57873	24.91919091	17.7701262	16.03594714
290	11.31687	47.05952	25.18501831	17.96500325	16.21361346
300	11.44052	47.51729	25.43830688	18.15079778	16.38303567
310	11.55866	47.95367	25.67992377	18.32813065	16.54477489
320	11.67165	48.37012	25.91065792	18.49756736	16.69934242
330	11.77983	48.76797	26.13122872	18.65962409	16.84720514
340	11.88349	49.14844	26.34229349	18.81477297	16.98879027
350	11.98292	49.51265	26.54445404	18.96344668	17.12448945
360	12.07835	49.86162	26.73826241	19.10604248	17.2546624
370	12.17005	50.19628	26.92422591	19.24292578	17.37964011
380	12.2582	50.5175	27.10281158	19.37443326	17.49972763

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 16 - Capacidade de adsorção dos materiais individuais na monocamada, corrigida em relação a quitosana e xerogel 0%Chi e esperada

	Quitosana <i>in natura</i>	Xerogel 0%Chi	Compósito adsorvente 20%Chi	Compósito adsorvente 30%Chi	Compósito adsorvente 40%Chi
Capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)	433,262	16,746	89,33	128,297	209,948
Capacidade de adsorção corrigida (mg/g)	-	-	652,109	691,521	541,666
Capacidade de adsorção esperada (mg/g)	-	-	73,804	94,022	178,187

**APÊNDICE E – Dados de isotermas de adsorção dos compósitos
adsorventes desenvolvidos**

Tabela 17 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi (m/V= 0,05g, 25 °C, pH= 2,5 e 100 rpm)

20%Chi		30%Chi		40%Chi	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
322,0065	98,57171	288,1199	144,0001	218,6253	187,4261
326,9253	93,99539	291,4956	140,6354	209,5111	196,9249
241,2806	78,18256	211,1555	120,7208	128,2066	175,9643
240,3403	78,58825	208,021	125,339	122,4198	182,6683
135,4545	66,89122	98,6987	107,0649	49,89186	159,4903
133,3568	68,50082	95,8053	109,803	44,58729	164,3296
90,24515	66,10062	61,32561	95,56957	14,13426	107,5702
88,65378	66,65032	62,29008	94,89499	13,32411	107,1768
46,98882	48,59531	15,66776	80,78897	12,9769	63,57095
46,41014	49,13039	19,02411	76,65361	10,24264	67,0524
25,28832	48,11701	7,913449	65,58038	9,591621	58,80401
26,44568	47,0492	6,669287	66,022	9,316748	58,87089
10,00152	34,82605	3,930202	39,54072	2,719796	38,54829
8,603043	36,56984	3,12005	39,63911	2,806598	38,7595

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 18 - Dados cinéticos de adsorção do corante amarelo tartrazina pelos compósitos adsorventes 20%Chi, 30%Chi e 40%Chi a (m/V= 0,3g, 25 °C, pH= 2,5 e 100 rpm)

20%Chi			30%Chi			40%Chi		
t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)
0	103,4396	0	0	113,435	0	0	101,5983	0
5	92,7866	9,7665	5	88,84108	22,5035	5	89,76171	10,8420
10	91,866	10,6119	10	86,73679	24,4294	10	86,99983	13,3742
15	92,2605	10,2494	15	82,52821	28,2800	15	83,71187	16,3866
30	90,9453	11,4550	30	75,9523	34,2974	30	77,26748	22,2902
60	85,3685	16,5681	60	65,21998	44,1168	60	60,45902	37,6877
120	82,6592	19,0525	120	50,2269	57,8354	120	46,04463	50,8922
180	81,3704	20,2339	180	40,75096	66,5057	180	32,58368	63,2253
240	79,7921	21,6816	240	33,89887	72,7752	240	24,83726	70,3221
-	-	-	300	29,00639	77,2518	300	19,01101	75,6588
-	-	-	-	-	-	360	15,24959	79,1040

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Descriminação dos dados utilizados nos gráficos de isotermas e cinéticas de adsorção monocomponente do corante Amarelo Tartrazina e Surfactante LAS pelo compósito 30%Chi.

Tabela 19 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo compósito adsorvente 30%Chi a 15, 25 e 35 °C (m/V= 0,05g, pH= 2,5 e 100 rpm)

15 °C		25 °C		35 °C	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
306,0928	101,1283	288,1199	144,0001	275,5674	138,7218
312,1689	94,12413	291,4956	140,6354	282,0776	132,1155
207,0662	98,65501	211,1555	120,7208	182,8339	140,3299
204,8238	101,4712	208,021	125,339	188,1385	134,2628
113,6817	81,37615	98,6987	107,0649	84,53068	117,298
114,4774	79,865	95,8053	109,803	77,51419	126,6397
67,06901	79,53111	61,32561	95,56957	39,81318	113,8109
60,18272	86,0346	62,29008	94,89499	36,73654	118,3063
13,97512	55,6249	15,66776	80,78897	9,808626	86,86276
12,35482	57,05067	19,02411	76,65361	7,108119	88,41862
6,481216	39,68666	7,913449	65,58038	10,61878	59,9923
5,294922	40,81924	6,669287	66,022	11,21193	60,05975
-	-	3,930202	39,54072	6,770556	36,07124
-	-	3,12005	39,63911	5,217765	38,57288

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 20 - Dados de equilíbrio de adsorção do Surfactante LAS pelo compósito adsorvente 30%Chi a 15, 25 e 35 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm)

15 °C		25 °C		35 °C	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
309,4236	124,3715	224,518	112,5565	289,2135	121,0186
323,0132	110,2844	228,8155	108,4841	299,1443	111,1076
220,5689	96,34643	151,3435	91,69127	199,5457	116,7284
220,9173	95,80636	154,5957	87,39887	203,611	112,01
124,9193	85,45405	81,10174	76,659	103,2283	100,4285
129,6234	79,78125	80,1435	76,5456	98,87269	104,108
91,46813	69,29403	27,876	48,15195	60,45608	96,34643
88,15785	74,17761	22,50987	53,64477	57,78463	99,01788
39,44454	63,02949	10,9181	47,33748	19,82681	76,33851
36,30849	66,18447	15,12273	43,15792	23,13708	72,53173
21,08123	57,44904	5,819115	30,28196	12,47451	63,61956
24,94902	53,26999	5,981725	30,30101	11,25494	64,69258
6,864465	38,37471	-	-	4,007175	40,70405
6,78316	38,22695	-	-	5,24998	39,40069

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 21 - Dados cinéticos de adsorção do corante Amarelo Tartrazina pelo composto adsorvente 30%Chi nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C (m/V= 0,3g, pH= 2,5 e 100 rpm)

15 °C			25 °C			35 °C		
t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)
0	108,4373	0	0	113,435	0	0	108,4373	0
5	90,55082	16,4002	5	88,84108	22,5035	5	88,18349	18,58505
10	85,42161	21,1012	10	86,73679	24,4294	10	86,0792	20,51592
15	81,7391	24,4773	15	82,52821	28,2800	15	83,58035	22,8087
30	75,16319	30,5065	30	75,9523	34,2974	30	77,53052	28,36026
60	62,93156	41,7206	60	65,21998	44,1168	60	60,45902	44,02519
120	52,3575	51,4153	120	50,2269	57,8354	120	43,88773	59,23093
180	45,49225	57,7094	180	40,75096	66,5057	180	33,62268	68,64982
240	38,31788	64,2863	240	33,89887	72,7752	240	26,34972	75,32354
300	35,24035	67,1084	300	29,00639	77,2518	300	22,12799	79,19718
360	31,80773	70,2555	-	-	-	360	18,73482	82,31061

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Descriminação dos dados utilizados nos gráficos de isothermas de adsorção multicomponente do corante Amarelo Tartrazina e Surfactante LAS nas concentrações de 1:2, 1:1 e 2:1 em mmol/L respectivamente, pelo compósito adsorvente 30%Chi.

Tabela 22 - Dados de equilíbrio de adsorção do multicomponente AT:LAS (1:2) pelo compósito adsorvente 30%Chi a 25 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm)

AT		LAS	
C _e (mmol/L)	q _e (mmol/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,74688	0,018733	1,259192	0,502071
0,758252	0,007355	1,261962	0,494403
0,599583	0,022635	0,929297	0,483952
0,595251	0,026916	0,94272	0,470689
0,360497	0,015596	0,505071	0,362421
0,369162	0,006904	0,49513	0,370879
0,286307	0,028903	0,364958	0,353881
0,28008	0,034805	0,350579	0,365248
0,121736	0,063088	0,161894	0,265882
0,130726	0,053883	0,159956	0,266753
0,083829	0,06726	0,117211	0,226857
0,083179	0,067504	0,113214	0,229466
0,003574	0,078372	0,043407	0,145239
0,001697	0,080382	0,041964	0,146952

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 23 - Dados de equilíbrio de adsorção do multicomponente AT:LAS (1:1) pelo compósito adsorvente 30%Chi a 25 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm)

AT		LAS	
C _e (mmol/L)	q _e (mmol/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,691318	0,082152	0,425482	0,376699
0,675885	0,097813	0,401267	0,401767
0,430842	0,174433	0,252698	0,274338
0,43707	0,167563	0,230663	0,29511
0,226279	0,14876	0,156761	0,230086
0,223165	0,153678	0,176735	0,212804
0,096988	0,193082	0,108487	0,154051
0,080878	0,20948	0,112164	0,150703
0,005488	0,182373	0,051679	0,143191
0,002924	0,18346	0,044572	0,149059
0,007762	0,13169	0,046506	0,080805
0,007672	0,132308	0,043963	0,083677
0,002166	0,080527	0,026804	0,058486
0,002292	0,080562	0,029106	0,056302

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 24 - Dados de equilíbrio de adsorção do multicomponente AT:LAS (2:1) pelo compósito adsorvente 30%Chi a 25 °C (m/V= 0,05g, pH = 2,5 e 100 rpm)

AT		LAS	
C _e (mmol/L)	q _e (mmol/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,626064	0,12416	0,193134	0,178333
0,673719	0,075609	0,196797	0,173254
0,429127	0,160769	0,151566	0,146712
0,440138	0,150401	0,144024	0,154841
0,186341	0,184375	0,086012	0,09878
0,183814	0,186897	0,089953	0,094847
0,081555	0,205993	0,06306	0,086842
0,085706	0,20025	0,066047	0,083197
0,005397	0,176725	0,024412	0,068568
0,004802	0,177326	0,025933	0,067034
0,003899	0,135166	0,018654	0,049811
0,003105	0,13596	0,017791	0,050673
0,001733	0,080387	0,016456	0,024159
0,001408	0,08039	0,017852	0,022667

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)