



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA**

**UTILIZAÇÃO DE QUITINA E MORDENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE PRETO
REMAZOL B POR ADSORÇÃO**

Autor: Tadashi Ohashi

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Co-orientadora: Profa. Dra. Galba Maria de C. Takaki

**Tese apresentada à Faculdade
de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo

Maio / 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Oh19u Ohashi, Tadashi
Utilização de quitina e mordente na remoção do corante
preto Remazol B por adsorção / Tadashi Ohashi. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Elias Basile Tambourgi
Coorientador: Galba Maria Campos Takaki.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Meio ambiente. 2. Indústrias textéis. 3. Corantes. I.
Tambourgi, Elias Basile. II. Takaki, Galba Maria
Campos. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Use of chitin and mordant in the removal of Remazol Black B dye by
adsorption

Palavras-chave em Inglês: Environment, Textile industries, Dyes

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: José Carlos Curvelo Santana, Luiz Carlos Bertevello, Giovana da
Silva Padilha, Patricia Bernardi Leite da Silva

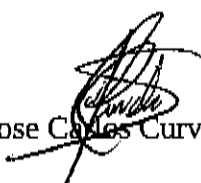
Data da defesa: 31-05-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Tadashi Ohashi, em 31 de maio de 2012, e aprovada pela banca examinadora composta pelos doutores:



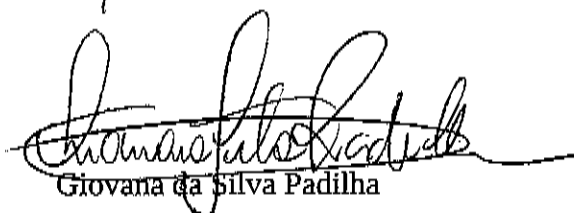
Elias Basile Tambourgi



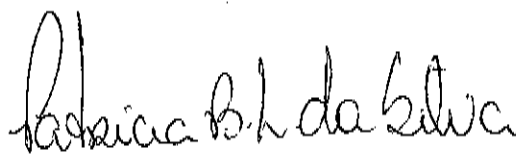
Jose Carlos Curvelo Santana



Luiz Carlos Bertevello



Giovana da Silva Padilha



Patricia Bernardi Leite da Silva

2012

Esta versão corresponde à final , defendida por Tadashi Ohashi , em 31 de maio de

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized 'E' followed by a cursive 'B' and a final flourish.

Prof Dr Elias Basile Tambourgi – orientador

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por ter sempre me dado força e persistência;

À minha esposa Cristina, pelo incentivo, carinho e compreensão sabendo entender a dedicação que foi necessária a este trabalho;

À minha família por ter me suportado e compreendido a razão do meu esforço para cumprir este estudo;

À minha irmã Seiko que mesmo distante esteve sempre torcendo por mim;

Ao orientador Professor Doutor Elias Basile Tambourgi pela orientação científica, apoio e amizade;

À co-orientadora Professora Doutora Galba Maria de Campos Takaki, pela orientação científica, como também pelo apoio durante a realização de todo o trabalho; pela serenidade, amizade, conselhos e orientação precisas que sempre me dispensou;

Aos professores do Departamento de Sistemas de Processos Químicos e Informática da UNICAMP;

Ao Reitor da Universidade de Campinas, Prof. Dr. Fernando Ferreira Costa, por estar preocupado com a formação de recursos humanos, oferecendo ensino de qualidade;

Ao Diretor Regional do SENAI Pernambuco, Professor Sérgio Gaudêncio Portela de Melo, pelo apoio e pela cooperação de reduzir a minha jornada de trabalho na empresa, para que eu pudesse me dedicar melhor ao curso;

Ao Diretor da Escola Técnica SENAI Paulista, Professor Vicente Calazans, pela amizade e pelo apoio liberando toda estrutura da escola, principalmente a biblioteca da escola para pesquisa e Xerox;

Ao pessoal de apoio, principalmente a bibliotecária Ana Cecília que me ajudou na busca de artigos científicos.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o tratamento físico-químico para a remoção do corante reativo Preto Remazol B por adsorção utilizando quitina isolada de resíduo industrial (exoesqueleto de camarão). A extração da quitina foi feita a partir do resíduo industrial de exoesqueleto de camarão através do tratamento de descoloração com NaClO, seguido de desproteínização por álcali à temperatura de 100°C e liofilização. A quitina obtida foi separada por granulometria, sendo selecionada para os estudos com adsorção a fração da malha 16. O processo de remoção do corante reativo Preto Remazol B foi utilizado como um novo método, aplicando a técnica de adsorção, com posterior laqueadura com soluções inorgânica e orgânica como mordentes, no sentido de aumentar e melhorar a fixação do corante hidrolisado. Um planejamento fatorial de dois níveis foi empregado para analisar a influência da velocidade de agitação, pH, tempo de adsorção e temperatura num sistema de banho finito, contendo uma solução do corante Preto Remazol B, operando em sistema de pressão ambiente. Nos experimentos, o volume do banho e as quantidades do adsorvente foram mantidas constantes em sistema aberto, sob agitação constante. A variação das velocidades foi planejada em baixa, média e alta agitação em Banho-Maria. Os resultados obtidos demonstraram que a adsorção realizada em temperatura elevada apresentou melhor rendimento nos tingimentos, como também no pH 3,0 do banho. O produto formado da complexação Preto remazol B e quitina foi separado da solução por decantação, sendo a quantidade do corante não adsorvida determinada por espectrofotometria em UV-Vis, usando uma curva de calibração do corante a 597nm. Os ensaios 11 e 13 respectivamente, indicaram absorvância zero a $\lambda = 597 \text{ nm}$, sugerindo que, no tingimento propriamente dito, a eficiência de adsorção dos corantes ocorreu no meio ácido, e que outros fatores como tempo, temperatura e velocidade não influenciaram diretamente no rendimento. A operação pós-tingimento denominada de polimento, determinou definitivamente o resultado final da adsorção, onde o uso da solução de sulfato de alumínio a 2%, como mordente possibilitou maior adesão do corante reativo hidrolisado à quitina no banho de tintura. O novo tratamento físico-químico proposto removeu totalmente o corante do efluente têxtil, apresentando baixo custo, além de gerar um produto similar a não-tecido.

Palavras – chave: Quitina, Preto Remazol B, Mordentes, Adsorção

ABSTRACT

In this work was investigate the physical-chemical treatment for the removal Remazol Black B dye reagent by adsorption using chitin isolated from industrial waste (exoskeleton shrimp). The extraction of chitin was made from industrial waste of shrimp (exoskeleton of shrimp) in the decolorization treatment with NaClO, followed by deproteinization of alkali solution at temperature of 100⁰C, and freeze dried. The chitin were separated by granulometry corresponding to fraction mesh 16. The removal process of Remazol Black B dye was used a new method applying the technique of adsorption with subsequent ligation with inorganic and organic mordants solutions, in order to enhance and improve the fixing of dye hydrolyzate. A two –level of factorial design was employed to analyze the influence of stirring speed, the pH, and temperature in adsorption system containing a finite bath synthetic solution of Remazol Black B dye, operating in pressure system. In the experiments, the volume of the bath and the amount of the adsorbent were kept constant agitation. The ranges of speeds were planned in low medium and higher agitation in water bath. The results showed that the adsorption carried out at elevate temperature has a better efficiency in dyeing, but also the bath pH3.0. The product formed by complexation Remazol Black B and chitin was separated from the solution by decantation, and the amount of the dye do not adsorbed was determined by UV-Vis spectrophometer using a calibration curve in colorant at 597nm. The assays 11 and 13, respectively, indicated absorbance at $\lambda = 597$ nm zero, suggesting adsorption efficiency of the dyes takes place in acid médium, and other factors such as time, temperature and speed (rpm) do not directly influenced the process. The operation after dyeing called polishing definitively determine the final result of adsorption, where the use of aluminium sulphate solution at 2%, promoted greater adherence allowed hydrolyzate of the reactive dye in the bath and chitin, suggesting the new proposed physical-chemical treatment to removal dyes pigments from textile effluent, and showed low cost, beyond that generate similar to a non-woven.

Key words: Chitin, Remazol Black B, Mordants, Adsorption.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. JUSTIFICATIVA DA PESQUISA.....	6
3. OBJETIVOS.....	8
3.1 Objetivo geral	8
3.2 Objetivo específicos	8
4. REVISÃO DA LITERATURA	9
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ÁGUA	9
4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	10
4.2.1 Classificação dos corantes segundo modo de fixação à Fibra	10
4.2.1.1 Corantes substantivos (Diretos).....	10
4.2.1.2 Corantes Reativos.....	11
4.2.1.3 Corantes Sulfurosos.....	11
4.2.1.4 Corantes à Tina	12
4.2.1.5 Corantes Dispersos	13
4.2.1.6 Corantes Azóicos	13
4.2.1.7 Corantes Ácidos	14
4.2.1.8 Corantes Pré-Metalizados.....	14
4.2.1.9 Corantes Branqueadores Óticos.....	15
4.3 INTEREÇÕES QUÍMICAS NO PROCESSO DE FIXAÇÃO DOS CORANTES...	18
4.4 PRETO REMAZOL B	20
4.5 MECANISMO DE REAÇÃO DOS CORANTES REATIVOS	26
4.6 MECANISMO DE TINGIMENTO DA QUITINA	29
4.7 EFLUENTE TÊXTIL	32
4.8 QUITINA.....	34
4.8.1 Propriedades e Características da Quitina.....	37
4.8.2 Extração da Quitina.....	43
4.8.3 Aplicações de Quitina e Quitosana	45

4.9 MORDENTES	47
4.9.1 Mordentes Metálicos	50
4.9.2 Mordantes Orgânicos	51
4.10 ESTUDO DOS COLÓIDES	53
4.10.1 Classificação dos Sistemas Coloidais	53
4.10.2 Interações entre Partículas Coloidais	54
4.10.3 Propriedades dos Colóides	55
4.10.3.1 Adsorção	55
4.10.3.2 Carregamento Micelar	56
4.10.3.3 Propriedades Elétricas	57
4.11 PROCESSO DE ADSORÇÃO	58
4.11.1 Características entre Fisissorção e a Quimissorção	59
4.11.2 Cinética de Adsorção	60
4.11.3 Isotermas de Adsorção	62
4.12 TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS TÊXTEIS	63
4.12.1 Métodos Biológicos	65
4.12.1.1 Remoção por Lodo Ativado	67
4.12.2 Métodos Físicos	69
4.12.3 Métodos Físico-Químicos	70
4.12.3.1 Remoção por Adsorção	71
4.12.3.2 Remoção por Coagulação/Floculação	73
4.12.3.3 Remoção por Ozonização	75
4.12.3.4 Remoção por Oxidação Avançada	76
4.12.4 Métodos Fotoquímicos	77
4.12.5 Métodos Eletroquímicos	78
CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS	79
2.1 MATERIAIS	80
2.1.1 Corante	80
2.1.2 Reagentes	82
2.1.3 Soluções Utilizadas na Preparação do Banho de Tingimento	83
2.1.4 Adsorventes	86

2.1.5 Procedência de Exoesqueleto de Camarão	86
2.2 MÉTODOS	86
2.2.1 Quitina	86
2.2.2 Extração da Quitina	90
2.2.3 Determinação do Grau de Acetilação da Fração de Quitina	92
2.2.4 Adsorção	93
2.2.4.1 Equilíbrio de Adsorção e Isotherma de adsorção	95
2.2.5 Tingimento	96
2.2.5.1 Equipamentos Utilizados no Tingimento	97
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
2.2.7 Espectroscopia ao raio infravermelho - IR	100
2.2.8 Determinação do grau de desacetilação (DD%)	100
2.2.9 Massa Molar	101
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
3.1 OBTENÇÃO DA QUITINA E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	104
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA QUITINA	105
3.2.1 Análise Elementar da Quitina	105
3.2.2 Análise da Quitina pelo Espectro de Absorção ao raio infravermelho	107
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109
3.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO: PRETO REMAZOL B E QUITINA	114
3.3.1 Efeitos do pH no processo de adsorção da quitina	115
3.3.2 Efeitos do pH e do Mordente na capacidade de adsorção	120
3.3.3 Efeitos da temperatura na capacidade de adsorção	121
3.3.4 Efeitos do tempo de contato na capacidade de adsorção	122
3.3.5 Efeitos da Velocidade (r.p.m) na capacidade de adsorção	123
3.3.6 Efeitos do Mordente na capacidade de adsorção	124
3.3.7 Efeitos do Eletrólito na capacidade de adsorção	125
CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
4.1 CONCLUSÕES	128
4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 130

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 – Estrutura química do Corante Preto Remazol B	24
Figura 2 – Estrutura química da Quitina.....	31
Figura 3 – Os quatro passos do fenômeno da adsorção	60
Figura 4 – Isotermas mais comuns na adsorção	63
Figura 5 – Um possível mecanismo de degradação dos corantes	69

CAPÍTULO II

Figura 6 – Estrutura Química de Azocorante Preto Reativo 5	80
Figura 7 – Banho-Maria DUBNOFF	98
Figura 8 – Espectrofotômetro UV/ Vis Libra S 32	99

CAPÍTULO III

Figura 9 – Espectro no Infravermelho de α -quitina comercial e quitina extraída do exoesqueleto de camarão	108
Figura 10 – Microfotografias da Quitina com aumentos de 1000 x; 2500 x; 1000x e 10.000x.....	110
Figura 11 – Microfotografias da Quitina Tinta com Preto Reativo 5 com aumentos de 1000x; 2500x;10.000x e 20.000x	113
Figura 12 – Efeitos do pH e do Mordente na Capacidade de Adsorção I [Parâmetros Fixos: Quitina (0,2g); Volume do Banho (50mL); Concentração do Corante (3,4 mg/L); Temperatura (30°C); Tempo (45 min.); Agitação (80 rpm); com adição de eletrólito de 5 g/L no Tratamento Posterior e a leitura no Espectrofotômetro UV-Vis em $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$]	120

Figura 13 – Efeitos do pH e do Mordente na Capacidade de Adsorção II [Condições mantidas: Quitina (0,2g); Volume do Banho (50 mL); Concentração do Corante (3,4 mg/L); Temperatura (80°C); Tempo (60 min.); Velocidade (25 rpm); sem adição de eletrólito no Tratamento Posterior e a leitura no Espectrofotômetro UV-Vis em $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$] 121

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 – Classificação dos Corantes por Fixação	16
Tabela 2 – Classificação dos Corantes por Aplicação	17
Tabela 3 – Consumo de Água segundo as Etapas de Processos Utilizados na Indústria Têxtil	32
Tabela 4 - Fontes Naturais de Quitina e Quitosana	41
Tabela 5 – Comparação das Capacidades Adsorptivas da Quitina, Quitosana e Outros Adsorventes para Alguns Corantes	42
Tabela 6 – Áreas de Emprego de Quitina e Quitosana.....	47
Tabela 7 – Mordentes Metálicos	49
Tabela 8 – Principais Diferenças de Quimissorção e Fisissorção	61
Tabela 9 – Eficiência de Fixação dos Corantes nos Tingimentos.....	64
Tabela 10 – Processos de Tratamento de Efluente Têxtil	71

CAPÍTULO II

Tabela 11 – Reagentes Utilizados nos Ensaios.....	83
---	----

CAPÍTULO III

Tabela 12 – Análise granulométrica da quitina isolada do resíduo industrial de camarão	105
Tabela 13 – Dados comparativos do processo de desacetilação da quitina e da quitosana utilizando a Análise Elementar e a relação C/N	105

Tabela 14 – Análise Elementar da quitina selecionada obtida de resíduo industrial de camarão	107
Tabela 15 – Efeito do pH no processo de adsorção de Preto de Remazol B pela quitina isolada de resíduo industrial (camarão).....	117
Tabela 16 – Efeito do pH no processo de adsorção do Preto de Remazol B pela quitina isolada de resíduo industrial (camarão), variando a agitação e tempos de contato.....	118
Tabela 17 – Efeitos do pH no processo de adsorção do Preto de Remazol B pela quitina isolada de resíduo industrial (camarão), variando a agitação, tempo de corante e temperatura	119
Tabela 18 – Efeitos da Temperatura na Capacidade de Adsorção	122
Tabela 19 – Efeitos do Tempo de Contato na Capacidade de Adsorção	123
Tabela 20 – Efeitos da Velocidade (rpm) na Capacidade de Adsorção	124
Tabela 21 - Efeitos do Mordente na Capacidade de Adsorção	125
Tabela 22 – Efeitos do Eletrólito na Capacidade de Adsorção	126

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. Ting.	Absorvância no Tingimento
Abs. Trat.	Absorvância no Tratamento com Mordente
Ce	Concentração de Equilíbrio
Co	Concentração Inicial do Adsorvato
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GA	Grau de Acetilação
GD	Grau de Desacetilação
MEV	Microscópio Eletrônica de Varredura
MM	Massa Molar
PET	Politereftalato de Etileno
PMC	Peso Molecular de Corte
POAs	Processo de Oxidação Avançada
PP	Polipropileno
q	Quantidade de Adsorvato/Massa do Adsorvente
Qe	Quantidade de Material Adsorvido
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TNT	Tecido Não Tecido
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta/Visível

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais difíceis e freqüentes, principalmente devido ao crescimento populacional exagerado e ao aumento da atividade industrial. Estima-se hoje, cerca de 10.000 corantes comerciais estão disponíveis no mercado representando uma produção de 900.000 toneladas/ano, sendo que 50% representam a corantes têxteis (ZOLLINGER, 2003).

A indústria têxtil representa um segmento importante na economia mundial, principalmente no Brasil, onde empregam milhares de pessoas nas regiões sul, sudeste e nordeste. Basicamente essas pessoas atuam no processamento de algodão, desde fiação até o beneficiamento do tecido, gerando grandes volumes de efluentes líquidos altamente contaminados (PAVAN et al., 2008).

Os efluentes provenientes destes setores, principalmente do Beneficiamento são complexos, contendo uma grande variedade de corantes e outros auxiliares como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, entre outros. O efluente final provém de águas de processo e água de lavagem. As águas de lavagem representam cerca de 60 a 70% do total de consumo de água no beneficiamento.

Geralmente, os efluentes de Beneficiamento são altamente coloridos, com altas demandas químicas e biológicas de oxigênio, alta condutividade e normalmente alcalinos (Al-DEGS et al., 2008; VIJAYARAGHAVAN et al., 2009). Portanto, a descarga desses efluentes para os corpos de água afeta não somente os valores estéticos do meio, mas a cor interfere na penetração da luz solar na água, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade de

gases no corpo de água, bem como, liberando substâncias tóxicas para os organismos aquáticos e os seres humanos (AKSU, 2005; ZOLLINGER, 2003). Alguns corantes e seus subprodutos da classe dos azos têm demonstrado evidências claras das propriedades cancerígenas baseados na benzidina (JOE et al., 2011; PINHEIRO et al., 2004).

Neste contexto, torna-se preocupante o fato que os corantes da classe dos reativos são os mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão.

Esta classe de corantes caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir por covalência com a celulose, porém esta reação é estendida na purificação de proteínas por comprovada reação com moléculas biologicamente importantes. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo. A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte (ANLIKER, 1986; PEARCE et al., 2003; PINHEIRO et al, 2004).

Alguns autores têm confirmado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos (CETIN e DÖNMEZ, 2006; HAO et al., 2000).

Baseados em experiências publicadas por Robinson et al (2001), considera-se ser necessária uma descoloração do efluente sempre que a concentração do corante no curso de água exceder 5 ppm. A coloração é em maioria dos países é considerada como a primeira avaliação da qualidade do efluente industrial. Neste sentido muitos

pesquisadores têm-se dedicado a uma pesquisa mais profunda de encontrar métodos alternativos e eficientes para sanar essa questão do efluente têxtil (ELIZALDE-GONZÁLEZ & HERNÁNDEZ- MONTOYA, 2009; ROYER et al., 2010).

O tratamento convencional envolve um processo físico-químico de coagulação-floculação. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, o qual pode ser utilizado isoladamente ou combinado com o tratamento biológico, assim promovendo uma elevada remoção de cor de efluentes das indústrias têxteis (ANJANEYULU et al., 2005; AKAR et al., 2008). No entanto, este processo apresenta como desvantagem a geração de grande volume de lodo, uma vez que o teor de corantes absorvido no lodo é bastante elevado, além das demais substâncias utilizadas o processo têxtil (FANG et al., 2010; KUNZ et al., 2002).

A remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos (CICEK et al., 2007; CUNICO et al., 2009; KHRAISHEH et al., 2002). A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente no processo (FENG et al., 2012). Uma grande variedade de adsorventes tem sido empregada, destacando carvão ativo, turfa, sílica, alumina, celulose e, mais recentemente, quitina e quitosana (CHATTERJEE et al., 2005; SAFA & BHATTI, 2011).

Os biopolímeros têm sido considerados uma classe promissora de bioadsorventes usados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de ambiente aquático (LEE et al., 2009). A quitosana faz parte dessa classe de biopolímero e tem mostrado ser um excelente adsorvente para corantes aniônicos (ANNADURAI et al., 2008; DOTTO et al., 2011; MAHMOODI et al., 2011). No entanto, o uso deste

material num efluente ácido limita a remoção de corantes devido a sua tendência de solubilização. As soluções aquosas ácidas protonam os grupos NH_2 da cadeia polimérica, produzindo um polycation e a mútua repulsão entre cadeias do polycation, determinando a dissolução do polímero. Por isso, o pH da solução é um dos parâmetros mais importantes que afeta o processo de adsorção quando se emprega este biopolímero como adsorvente (QIN et al., 2009.; UZUN, 2006).

O biopolímero quitina torna-se um material adsorvente interessante por ser de origem natural, biodegradável e disponível, em todas as cidades litorâneas do país. As grandes quantidades de casca de camarão geradas nos beneficiamentos de pescados criam grandes volumes de lixo nas cidades costeiras, trazendo um grande problema ambiental.

Para resolver as questões ambientais de ambos lados; a geração de efluente colorido das indústrias têxteis e da geração de lixos dos pescados das cidades costeiras, a esta pesquisa propõe usar a quitina extraída do exoesqueleto de camarão para remover o corante hidrolisado do efluente têxtil que tanto prejudicam o ser humano e o meio ambiente.

2.JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

No Brasil, as cidades portuárias produzem grandes quantidades de resíduos de pescados. O beneficiamento de crustáceos produz os resíduos da casca de camarão que apresenta uma biodegradação lenta, devido à quantidade de quitina presente, tornando-se uma das principais preocupações em relação ao meio ambiente (BASINELLA JÚNIOR et al., 2009; CRAVEIRO et al, 1999; SAKKAYAWONG, et al., 2005).

As cascas de camarão não aproveitadas pelas indústrias são depositadas em locais impróprios, trazendo riscos ao homem e ao ambiente, devido a lixiviação que atinge o solo e contamina os lençóis freáticos (ASSIS e BRITTO, 2008).

A quitina é o segundo mais abundante biopolímero na natureza, depois da celulose, apresentando uma estrutura semelhante a essa fibra vegetal, encontrada principalmente em invertebrados. Pesquisas recentes confirmam a utilização de quitina em seus derivados na química, medicina, agricultura, alimentos, proteção ambiental e produção têxtil (SYNOWIECKY e AL-KHATEEB, 2003; ZHANG et al., 2009). O mesmo autor afirma que o desenvolvimento de tecnologias baseadas na utilização de quitina e derivados de quitina são causados por suas propriedades polieletrólíticas devido a presença de grupos reativos funcionais, habilidades de formação de gel, alta capacidade de adsorção e biodegradabilidade (SYNOWIECKY e AL-KHATEEB, 2003).

A quitina está na carapaça de artrópodes, juntamente com proteínas, lipídeos e carbonato de cálcio, contudo, as fontes de quitina tem um período de vida muito curto (MOURA et al, 2005).

Um dos grandes problemas gerados na indústria têxtil são os corantes, que como compostos químicos orgânicos prejudicam a fotossíntese quando diluídos, além de alterar a estética da água, polui rios e lagos causando desequilíbrio da vida aquática.

Os corantes reativos, após a exposição no meio alcalino no banho de tingimento, uma parte reage com a fibra e a outra indesejável, porém inevitável, reage com a água. O corante que reage com a água é chamado corante hidrolisado e se comporta como corante substantivo, porém, com maior dificuldade de fixação (MAHMOUD et al., 2012). Contudo, o uso de um mordente permite melhor fixação do corante ao tecido. Neste sentido, estudos foram realizados para retirar o corante reativo hidrolisado e transferência do mesmo para a quitina por meio de adsorção a fim de produzir um bem material industrializável com a finalidade de abastecer o mercado de não-tecido.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Esta pesquisa teve como objetivo extrair e caracterizar o polímero quitina a partir de carapaças de camarão (resíduo industrial), com a finalidade de aplicar como adsorvente na remoção do corante reativo Preto Remazol B de efluente têxtil, e propor a geração de produtos alternativos a base da quitina tingida.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar quitina a partir de resíduo industrial de carapaças de camarão;
- Caracterizar o biopolímero produzido;
- Investigar a possibilidade de utilização de quitina como adsorvente do corante preto reativo Preto Remazol B hidrolisado;
- Realizar a descoloração do efluente têxtil;
- Propor um novo método de remoção de azo corante em efluente têxtil;
- Criar alternativas de utilização comercial do produto formado pela adsorção do reativo Preto Remazol B

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE ÁGUA

Apesar de ocupar 71% da superfície terrestre que corresponde em torno de 361 milhões de quilômetros quadrados, a situação da água no mundo é escassa e mal distribuída. De toda água disponível na terra, apenas 2,5% estão na forma de água doce, e encontra-se na maioria das vezes, nos locais como calotas polares e nas neves de cumes montanhosos da Ásia, Américas e Europa. Os 30% restantes se encontram em estoques subterrâneos e apenas 0,7% estão armazenadas na forma de umidade dos solos. Nestas condições, a água disponível nos rios e lagos é praticamente insignificante, representando apenas 0,3 % (RIBEIRO, 2008)

O Brasil por outro lado é um país bastante privilegiado no ponto de vista de aquíferos: o país detém cerca de 8% de toda água doce do planeta. Porém, 70% desta água se encontra na reserva hídrica da Amazônia. No sudeste, a região mais desenvolvida do país, a oferta natural é pouca e de má qualidade. Também nas regiões sul e nordeste, o panorama é praticamente semelhante. Todavia, algumas das maiores bacias hidrográficas brasileiras têm a vantagem de nascerem e morrerem no território do Brasil (RIBEIRO, 2008).

Os 88% da água disponível no mundo são utilizados na agricultura, e apenas 7% são consumidos na indústria, ficando apenas os 5% restantes para o uso doméstico. Da parte da água para indústria, o setor têxtil consome perto de 15% e, devolve depois dos processos, água altamente contaminada. A maior parte da carga poluidora contém

impurezas inerentes à matéria-prima, produtos de fiação, tecelagem e acabamento têxtil (RIBEIRO, 2008).

4.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Hoje em dia existem mais de 10.000 tipos de corantes sintéticos espalhados no mercado. Entretanto, estima-se que apenas 2.000 tipos estão disponíveis para a indústria têxtil (AKSU, 2005; GUARATINI e ZANONI, 2000). Esta oferta é justificada pela diversidade de fibras no mercado a serem coloridas, uma vez que os corantes a serem aplicados devem apresentar características próprias e bem definidas.

4.2.1 Classificação dos Corantes segundo Modo de Fixação à Fibra

Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo modo de fixar à fibra (GUARATINI e ZANONI, 2000).

4.2.1.1 Corantes Substantivos (Diretos)

São corantes poliazóicos derivados de diaminas simétricas, estilbênicas e tiazóicos, sendo usados para tingir diretamente o algodão, por possuir na sua estrutura a linearidade do composto semelhante a forma alongada da celulose. São corantes que possuem alta solubilidade e baixa solidez ao úmido. Sendo corantes azóicos devem-se ter cuidados especiais no descarte, considerando a formação de aminas aromáticas que são altamente mutagênicas e potencialmente carcinogênicas (BARCELLOS et al., 2009).

Nas últimas décadas as pesquisas referentes aos corantes diretos tem sido insignificantes em relação a grande demanda desta classe de corantes. A grande vantagem dos corantes substantivos é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito (BOUJAADY et al., 2011; GUARATINI e ZANONI, 2000).

4.2.1.2 Corantes Reativos

Os corantes reativos representam uma classe de corante mais usado atualmente no mundo, voltado para as fibras de algodão. Estes corantes foram lançados no mercado em 1956, e teve grande sucesso devido as suas características favoráveis quanto à rapidez de reação, boa solidez e principalmente, por produzir brilho no tecido. Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade. Nessas condições, muitas vezes ocorre uma reação paralela entre a molécula de água, formando o corante hidrolisado que se comporta como um corante direto conduzindo a fraca solidez ao molhado (AZIZI et al., 2011; GUARATINI e ZANONI, 2000; SOUZA, 2009).

4.2.1.3 Corantes Sulfurosos

Os corantes sulfurosos é um grupo de corantes têxteis que são produzidos pela

sulfonação de compostos orgânicos, contendo grupos nitro e amino. A reação ocorre geralmente na presença de sulfetos em altas temperaturas com ou sem solventes. Os corantes enxofres atuais são na maioria corantes na forma líquida, reduzida estabilizada e clarificada. Estes corantes são aqueles cujos produtos de redução originam o tio-derivados aromáticos possuidores de grupamentos ativos mercaptos, que apresentam afinidade pela fibra celulósica, sendo conhecidos como mercapto-corantes (ECCLES et al., 1982; GUARATINI e ZANONI, 2000; IMMICH, 2006).

4.2.1.4 Corantes à Tina

Os corantes à tina mais conhecidos no mercado como “Indanthren”, são corantes insolúveis em água e pertencem aos grupos antraquinônicos. Por não se dissolverem em água, primeiramente são solubilizados através de processos de redução com hidrossulfito de sódio e soda cáustica, de modo que nessas condições possam montar na fibra celulósica. E para completar o tingimento, o corante é insolubilizado pela oxidação. No ponto de vista da solidez é um corante completo e portanto, nos testes de resistência, submetido ao tingimento obtém-se excelentes notas, inclusive na solidez à luz. Entretanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto (GUARATINI e ZANONI, 2000; IMMICH, 2006).

4.2.1.5 Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são compostos orgânicos insolúveis na água, geralmente de natureza básica, contendo grupamentos amínicos, nitros, nitroazos, amidas e outras, e apresenta baixo poder de absorção, o que explica no mecanismo de tingimento, a elevação da temperatura para conseguir o inchamento da fibra. Usualmente, o processo de tingimento ocorre na presença de dispersante que estabiliza a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tingimentos de fibras sintéticas como poliéster, acetato, poliamida e outras (ALMEIDA, 2006; FU et al., 2011; GUARATINI e ZANONI, 2000; IMMICH, 2006).

4.2.1.6 Corantes Azóicos

São compostos insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, **naftol**, que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. A insolubilidade do corante formado determina alta solidez do tingimento, principalmente na resistência à luz e à umidade. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas com alto

padrão de fixação (ALMEIDA, 2006; GUARATINI e ZANONI, 2000; GULNAZ et al., 2011).

4.2.1.7 Corantes Ácidos

Os corantes ácidos são sais alcalinos de ácidos sulfônicos e carboxílicos, derivados de compostos azóicos, xantenos e quinolinas. Os corantes ácidos são usados para o tingimento de lã, seda e fibras poliamídicas (GAO et al., 2010). Estes corantes se distinguem pela economia na aplicação e pela vivacidade das cores e, possuem boa solidez em todos os itens, exceto na lavagem alcalina. No processo de tingimento, o corante previamente neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par eletrônico livre dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes que caracterizam-se por substâncias com estruturas químicas baseadas em compostos acima citados fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação. Os corantes ácidos são classificados de acordo com a sua afinidade pela fibra: alta, muito alta e moderada. Os corantes ácidos que exibem moderada afinidade montam lentamente sobre a fibra produzindo por isso, tingimentos de boa igualização. Já os corantes que têm uma afinidade muito alta, montam rapidamente na fibra e por esse motivo, em geral, tingimentos não são bem igualizados (SOUZA, 2009; ZOLLINGER, 2003).

4.2.1.8 Corantes Pré-Metalizados

Os corantes pré-metalizados são caracterizados pela presença de um grupo

hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos do tipo cromo. Neste tipo de tingimento, o mecanismo de reação é acionado em funções da capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares eletrônicos livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. A contaminação ecológica desta classe de corante é alta concentração de metal pesado nas águas de rejeito (ALMEIDA, 2006; GUARATINI e ZANONI, 2000).

4.2.1.9 Corantes Branqueadores Óticos

Os branqueadores óticos são corantes que apresentam grupos carboxílicos, azometinos ou etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta. Estes corantes têm por função diminuir a aparência amarelada das fibras naturais, após a oxidação da fibra com alvejantes químicos (GUARATINI e ZANONI, 2000; IMMICH, 2006).

Tabela 1. Classificação dos Corantes por Fixação

Classe	Campos de Aplicação
Branqueadores Óticos	Detergentes, Fibras Naturais, Fibras Artificiais, Fibras Sintéticas, Óleos, Plásticos, Sabões, Tintas e Papel
à Cuba Sulfurados	Fibras Naturais e Fibras Artificiais
à Tina	Fibras Naturais
Ácidos	Alimentos, Couro, Fibras Naturais, Fibras Sintéticas, Lã e Papel
Ao Enxofre	Fibras Naturais
Azóicos	Fibras Naturais e Fibras Sintéticas
Básicos	Couro, Fibras Sintéticas, Lã, Madeira e Papel
Diretos	Couro, Fibras Naturais, Fibras Artificiais e Papel
Dispersos	Fibras Artificiais e Fibras Sintéticas
Mordentes	Alumínio Anodizado, Lã, Fibras Naturais e Fibras Sintéticas
Reativos	Couro, Fibras Naturais, Fibras Artificiais e Papel
Solventes	Ceras, Cosméticos, Gasolina, Madeira, Plásticos, Solventes Orgânicos, Tinta de Escrever e Vernizes
Pigmentos Orgânicos	Tintas Gráficas, Tintas e Vernizes, Estamparia Têxtil e Plásticos
Pigmentos Inorgânicos	Tintas Gráficas, Tintas e Vernizes, Estamparia Têxtil e Plásticos

Fonte: ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química, 2007).

Tabela 2. Classificação de Corantes por Aplicação

Classe	Classificação por Aplicação
Acridina	Básico e Pigmentos Orgânicos
Aminocetona	à Tina, Mordentes
Antraquinona	Ácidos, Mordentes, à Tina, Dispersos, Azóicos, Básicos, Diretos, Reativos, Pigmentos
Enxofre	Enxofre, à Tina
Azina	Ácidos, Básicos, Solventes, Pigmentos Orgânicos
Azo	Ácidos, Diretos, Dispersos, Básicos Mordentes, Reativos
Azóicos	Básicos, Naftóis
Base de Oxidação	Corantes especiais para tingimento de pêlo, pelegos e cabelo
Difenilmetano	Ácidos, Básicos, Mordentes
Estilbeno	Diretos, Reativos, B. Óticos Pigmentos Orgânicos, Ácidos,
Ftalocianina	Diretos, Azóicos, à Tina, Reativos, Solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, Solventes
Indigóide	à Tina, Pigmentos Orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, Dispersos
Nitro	Ácidos, Dispersos, Mordentes
Nitroso	Ácidos, Dispersos, Mordentes
Oxazina	Básicos, Mordentes, Pigmentos Orgânicos
Quinolina	Ácidos, Básicos
Tiazina	Básicos , Mordentes
Tiazol	B. Óticos, Básicos, Diretos
Triarilmetano	Ácidos, Básicos, Mordentes
Xanteno	Ácidos, Básicos, Mordentes, B. Óticos

Fonte: ABIQUIM (2007)

4.3 INTERAÇÕES QUÍMICAS NO PROCESSO DE FIXAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis apresentam estruturas bastante complexas que envolvem muitas reações intermediárias até a obtenção do produto final (EL-GHALI et al., 2010). E apresentam estabilidade pela força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos.

A fixação do corante à fibra acontece em solução aquosa através de reações químicas envolvendo basicamente 4 tipos de interações: pontes de hidrogênio, força de Van der Waals, ligações iônicas e ligações covalentes.

- Pontes de Hidrogênio – são tingimentos provenientes das ligações entre átomos de hidrogênio ligados por covalência ao corante com o par eletrônico disponível em centros presentes na fibra.
- Força de Van der Waals – são tingimentos provenientes das interações com orbitais π do corante à fibra, de tal modo que as moléculas do corante são fixadas firmemente sobre à fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita.
- Ligações Iônicas – são tingimentos baseados em interações mútuas de íons positivos e negativos da fibra/corante ou vice-versa.
- Ligações Covalentes – são tingimentos provenientes da formação de ligações covalentes entre a molécula do corante (grupo eletrofílico) e a fibra (grupo nucleofílico) (IMMICH, 2006; SOUZA, 2009; ZOLLINGER, 2003).

O processo de tingimento de substrato têxtil consta de três etapas: a montagem, a fixação e o tratamento final (GUARATINI e ZANONI, 2000).

As moléculas dos corantes utilizadas para a tintura das fibras têxteis podem ser divididas em duas grandes partes, grupo cromóforo e grupo auxocromo.

Existem vários tipos de grupos cromóforos, tais como antraquinona, nitro e azo, no entanto, o grupo mais amplamente usado pertence a família dos azocorantes que representa 60% dos 2000 corantes disponíveis para a indústria têxtil (KUMAR et al., 2006.; KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2002). Embora os cromóforos forneçam cores às substâncias, a sua intensidade ou o brilho da cor depende da presença de um ou mais grupos químicos, denominados auxocromos. Esses auxocromos também fornecem ligação química como os grupos cromóforos, que fixam o corante na fibra.

Os corantes são aplicados em meio aquoso e devem migrar para a fase sólida (fibra) e não sair com adição de água. A retenção das partículas do corante pelas fibras do tecido envolve várias forças atrativas no tingimento tais como, interações entre o centro positivo dos grupos aminos e carboxilatos que estão presentes na fibra e a carga da molécula do corante são denominados interações iônicas, como no tingimento da lã, seda e poliamida. A interação de Van der Waals constitui-se de uma aproximação entre os orbitais π do corante e da molécula da fibra, de forma que a molécula do corante se interage com a fibra, sem formar uma ligação propriamente dita como na tintura de lã e poliéster. As interações de ponte de hidrogênio são ligações entre átomos de hidrogênio e pares de elétrons livres de átomos presentes na fibra como tintura de lã, seda e fibras sintéticas. E a ligação entre grupos eletrofílicos do corante e nucleofílicos da fibra constitui-se uma ligação covalente como na tintura de algodão (GUARATINI & ZANONI, 2000; IMMICH, 2006).

Corantes Diretos: são corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações de Van der Waals. Estes corantes caracterizam-se por possuir mais do que um grupo azo em sua estrutura (ABD EL-RAHIM & EL-ARDY, 2011).

Corantes Reativos: são corantes contendo um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos aminos, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos aminos das poliamidas. Entre os principais corantes reativos existem o grupo cromóforo azo e antraquinona e grupos reativos clorotriazina e sulfatoetilsulfona.

Corantes Ácidos: são corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos tornam o corante solúvel em água. No processo de tingimento, o corante neutralizado se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo par de elétrons livres do grupo amino e carboxilato das fibras protéicas da lã e da seda (NETHAJI & SIVASAMY, 2011).

Corantes Dispersos: são corantes insolúveis em água aplicados através de suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre a hidrólise e precipita-se lentamente sobre a fibra sintética (ALMEIDA, 2006).

4.4 PRETO REMAZOL B

C.I. Reactive Black 5 (MM = 991,8 g/mol)

Os corantes reativos constituem uma classe de corantes que vêm sendo utilizados em escala crescente pelas indústrias têxteis devido a sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor. Desde o seu aparecimento no mercado, apresentam uma aplicação crescente: atualmente dominam 20 a 30% do consumo total de corantes. São

utilizados principalmente para tintura e estampagem de fibras celulósicas como algodão e viscose. Esses corantes são os mais populares no Beneficiamento Têxtil devido principalmente as suas características favoráveis a alta solidez, facilidade operacional e principalmente baixo consumo de energia na aplicação (KUNZ et al., 2002).

Os corantes reativos representam a maior classe de corantes, os azóicos, possuindo uma grande variedade de cores, inclusive o Preto Remazol B (Dystar). Um dos maiores problemas com relação a esses corantes está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil, e a reação do corante com a água (AKSAKAL & UCUN, 2010). Basicamente os corantes reativos apresentam três problemas durante o processo de tingimento (ZOLLINGER, 2003):

A reação do grupo eletrofílico do corante com a água compete com a reação de fixação do corante à fibra. O corante hidrolisado não reage com a fibra.

Na década de 60 alguns autores mostraram que a hidrólise é geralmente uma reação de maior probabilidade que a reação de fixação (BASINELLA JÚNIOR et al., 2009; KOROISHI et al., 2000).

A afinidade dos corantes reativos deve ser ajustada às condições de aplicação.

A solidez à lavagem dos corantes reativos depende da estabilidade da ligação corante-fibra, que deve resistir à hidrólise alcalina e hidrólise ácida (ZOLLINGER, 2003).

A questão da hidrólise de corantes reativos tem merecido destaque nos últimos anos devido a contaminação do meio ambiente, de forma que inúmeros autores têm publicado trabalhos no sentido de oferecer alternativas para a eliminação do corante hidrolisado dos efluentes das indústrias que utilizam este corante e diminuindo sua carga no efluente (BASINELLA JÚNIOR et al., 2009; KOROISHI et al., 2000).

A maioria dos corantes normalmente são compostos aromáticos e heterocíclicos

sendo que na maioria são tóxicos e, que algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos ou mutagênicos e apresentam uma cinética de degradação muito lenta para os processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais com uma coloração ainda muito intensa (ZOLLINGER, 2003).

As moléculas dos corantes reativos podem ser definidas pelos seguintes sistemas estruturais:

- Sistema cromofórico, que é a parte responsável pelo fenômeno da cor;
- Grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante;
- Grupo reativo, que pode formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica.

Os grupos reativos mais comuns apresentam dois tipos de estruturas: estruturas anelares heterocíclicas carbono-nitrogênio e vinil sulfônicos (ASPLAND, 1992; PICCOLI, 2008; ZOLLINGER, 2003).

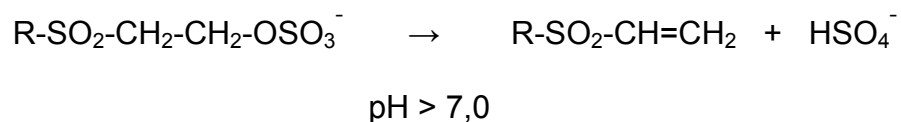
Nos grupos reativos com anéis heterocíclicos C-N, a ligação com a outra parte da molécula do corante é feita por grupos de ligação como imino (-NH-), imino substituído e amidas (-NHCO-).

O anel heterocíclico apresenta grupos de saída como cloro, flúor e metil sulfonil, também denominados nucleofúgicos pela tendência de se afastarem de nucleófilos. Estes átomos estão ligados a átomos de carbono adjacentes ao nitrogênio, que são eletronicamente deficientes devido ao efeito indutivo negativo dos átomos de nitrogênio. As reações de substituição nucleofílica nos átomos de carbono ficam facilitadas, permitindo a reação com os ânions hidroxila da celulose, que substituem os grupos de

saída, sendo expelidos carregando um elétron com eles, normalmente como um íon inerte (ASPLAND, 1992; MARTINELLI e BREHMER, 1994; PICCOLI, 2008).

Os grupos reativos vinil-sulfônicos são normalmente transientes, sendo mascarados por grupos de saída solúveis em água. Embora estes grupos sejam na verdade $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, não são, em geral, encontrados em corantes, sendo descritos como: $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3^-$ (H^+ ou Na^+). A presença dos íons H^+ ou Na^+ dependerá do pH da solução (WANG et al., 2003).

O elemento de ligação do grupo reativo vinil sulfônico é a sulfona: $(-\text{SO}_2)$, que retira elétrons do grupo reativo. Em presença de álcali, o grupo de saída $(-\text{OSO}_3^-)$ sai levando o hidrogênio próximo do grupo sulfona, descobrindo o grupo vinil:

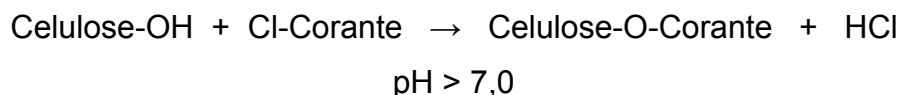


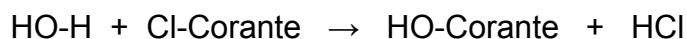
Nesta reação, o íon bissulfato é mais ou menos neutralizado a sulfato, dependendo do pH. O grupo vinil adiciona novamente o outro íon hidrogênio a partir de nucleófilos que se encontram ao redor, como as hidroxilas da celulose, ocorrendo a reação com a fibra (PINHEIRO, 2011; SALEM, 2000).

Exemplos de substituição nucleofílica e adição nucleofílica entre o corante e a celulose:

Reação de Substituição Nucleofílica: a parte reativa da molécula é um anel heterocíclico em que o grupo de saída, normalmente cloro ou flúor, é substituído pelo íon Celulose-O^- , formando HCl que é neutralizado pelo álcali:

Reação de Fixação:

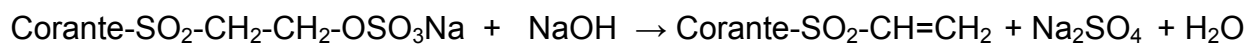


Reação de Hidrólise:

Reação de Adição Nucleofílica: ocorre com grupos reativos vinil-sulfona, em duas etapas (WANG et al., 2003).

Reação de Fixação:

Na primeira etapa, há formação do grupo vinil-sulfona:



Na segunda, a ligação do corante com a fibra:

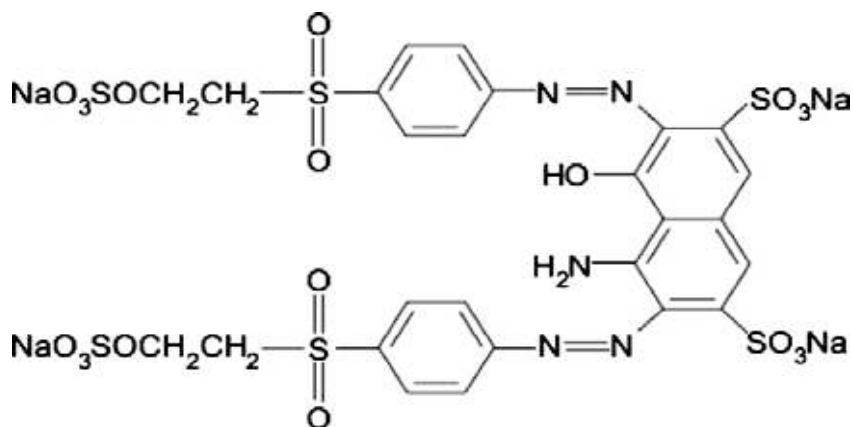
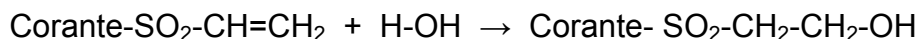
**Reação de Hidrólise:**

Figura 1. Estrutura Química do Corante Preto Remazol B. Fonte: CUNICO et al., (2009)

De acordo com o Color Index (C.I), o corante Preto Remazol B é do tipo diazo, contendo dois grupos vinil-sulfônico que apresenta o número C.I 20505, fabricado pela Dystar (Suzano-SP).

Apesar do corante Preto Remazol B ser conhecido no ramo têxtil como corante de excelentes propriedades de brilho e solidez, é importante lembrar que alguns problemas envolvendo este corante são realmente preocupantes, principalmente se considerarmos que este grupo diazo constitui-se em um dos corantes mais utilizados no país para o tingimento de algodão (SAMARGHANDY & HOSEINZADE, 2011). O corante que pertence a este grupo caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir por covalência com a celulose, porém esta reação é estendida em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, dentre outras substâncias orgânicas (ANLIKER, 1990; FRANCISCON et al., 2009).. Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo.

A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise de seus grupos funcionais, que torna o corante quimicamente inerte. Alguns autores têm confirmado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida de 50 anos em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação a esta contaminação (FÁVERE et al., 2010; GUARATINI e ZANONI, 2000).

4.5 MECANISMO DE REAÇÃO DOS CORANTES REATIVOS

A estrutura de um corante reativo à grosso modo, é composta de 3 partes:

- grupo cromóforo
- grupo solubilizante
- grupo reativo

Teoricamente, o grupo cromóforo pode ser considerado como qualquer espécie colorida. Contudo, alguns aspectos como solidez, afinidade tintorial, ecologia e economia devem ser satisfeitos.

Nos grupos que representam cromóforos, o azo é o mais importante, pois mais de 60% de corantes comerciais possuem esta estrutura. Esta classe abrange todas as tonalidades desde o amarelo ao marinho (FRANCISCON et al., 2009; KUNZ et al., 2002), e apresenta coeficientes de extinção (ϵ) relativamente altos, o que significa grande força tintorial, permitindo utilizar pequenas quantidades de corantes para se obter as mesmas intensidades de cor obtidas com corantes de médio ou baixo grau de (ϵ) (GREGORY, 1992). O grupo azo é também entre os corantes reativos o mais importante (ASPLAND, 1992; PINHEIRO, 2011), seguido de antraquinona (GUARATINI & ZANONI, 2000), ftalocianina, azo metalizado, formazan e trifendioxazina (ASPLAND, 1992).

A alta solubilidade é uma das características mais importantes dos corantes reativos (PICCOLI, 2008). O grupo solubilizante utilizado é sulfonato de sódio, que ao dissociar-se em solução aquosa produz corante-sulfonato, colorido e negativamente carregado, e íon de sódio incolor (PICCOLI, 2008)). A maioria dos corantes reativos apresenta de um a quatro grupos sulfonatos em sua molécula (PICCOLI, 2008).

Os grupos reativos são responsáveis pela ligação entre o corante e a fibra. Por serem eletrofílicos, são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, permitindo alto grau de solidez, principalmente úmidos.

Os principais grupos reativos são: Monoclorotriazina, Diclorotriazina, Tricloropirimidina, Dicloroquinoxalina, Dicloropiridazona, Diflúorcloropirimidina, Monoflúortriazina, Flúorclorometilpirimidina, 2-metilsulfonil-4-metil-6-cloropirimidina e Vinil Sulfônico.

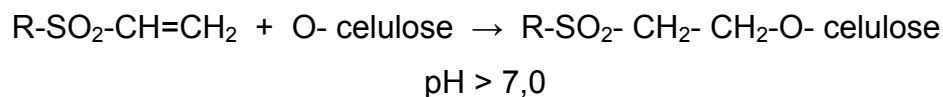
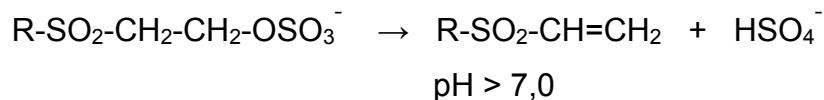
Os grupos reativos apresentam dois tipos de estruturas principais: estruturas anelares heterocíclicas clorotriazinas e vinil sulfônicos (ASPLAND, 1992; PICCOLI, 2008).

Nos grupos reativos com o clorotriazinas, a ligação com a outra parte da molécula do corante é feita por grupos de ligação como imino (-NH-), imino substituído e amidas (-NHCO-).

O anel heterocíclico apresenta grupos de saída como cloro, flúor e metil sulfonil também chamados de nucleofúgicos pela tendência de se afastarem de nucleófilos.

Estes átomos estão ligados a átomos de carbono adjacentes ao nitrogênio, que são eletronicamente deficientes devido ao efeito indutivo negativo dos átomos de nitrogênio. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. (ASPLAND, 1992; GUARATINI e ZANONI, 2000; MARTINELLI e BREHMER, 1994; PICCOLI, 2008).

O grupo de ligação do reativo vinil sulfônico é a sulfona: (-SO₂), que retira elétrons do grupo reativo. Em presença de álcali, o grupo de saída (-OSO₃⁻) sai levando o hidrogênio próximo do grupo sulfona, desmascarando o grupo vinil:



Nesta reação, requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Porém, durante a reação de fixação ocorre uma reação secundária chamada de hidrólise. Isto faz com que parte dos corantes usados não se fixe à fibra, com índice de até 50%, sendo então despejados no efluente (LEWIS, 2000; VENTURA, 2009).

A reatividade de um corante é medida pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. Quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura que um corante necessita para reagir, menor a sua reatividade. Sendo assim, nos últimos anos os desenvolvimentos em corantes reativos têm sido no sentido de aumentar a fixação do corante à fibra. Foram introduzidos mais de um grupo reativo na mesma molécula e selecionados grupos mais reativos com o substrato e menos susceptíveis à hidrólise, a fim de obter maior fixação sob determinadas condições de uso (BELTRAME, 2006; WANG et al., 2003).

4.6 MECANISMO DE TINGIMENTO DA QUITINA

A remoção de corante de efluentes têxteis por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos (FÁVERE et al., 2010; LONGHINOTTI et al., 1998; VIEIRA et al., 2010). A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante e a reutilização do adsorvente no processo (HUBBE et al., 2012). Uma variedade de

adsorventes tem sido empregada para a remoção destes corantes, tais como, carvão ativo, turfa, sílica, alumina e celulose (BASINELLA JÚNIOR et al., 2009; FÁVERE et al., 2010; NASEHI et al., 2012; VIEIRA et al., 2010) e mais recentemente, quitina e quitosana (FÁVERE et al., 2010; LONGHINOTTI et al., 1998; VIEIRA et al., 2010).

Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos e diferentes tecnologias de aplicação. São compostos aromáticos e heterocíclicos sendo que na maioria são tóxicos e, que algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e mutagênicos (CUNICO et al., 2009).

Os corantes azoicos são responsáveis por aproximadamente 65% das formulações comerciais, sendo a classe química mais importante para a indústria de tingimento.

Os corantes reativos são comumente usados no tingimento de fibras celulósicas na indústria têxtil. Estes corantes são caracterizados pela dupla ligação nitrogênio-nitrogênio ($-N=N-$) e a cor do corante é devida a ligação azo associada ao grupo cromóforo (HUBBE et al., 2012). O cromóforo e o grupo funcional do corante se ligam a fibra celulósica pela ligação covalente que é muito mais resistente do que outras ligações físico-químicas conhecidas das outras classes de corantes com fibras celulósicas (ONG et al., 2005).

Apesar disso, os corantes reativos apresentam três situações adversas durante o processo de tingimento (ZOLLINGER, 2003):

- 1) A reação do grupo eletrofílico do corante reativo com a água, hidrólise, compete com a reação de fixação entre o corante e o substrato têxtil. O corante

hidrolisado não reage com a fibra. Na década de 60 alguns autores mostraram que a hidrólise é geralmente uma reação de maior probabilidade que a reação de fixação (HAGEN et al., 1996; ZOLLINGER, 2003);

- 2) A afinidade dos corantes reativos deve ser ajustada às condições de aplicação;
- 3) A solidez à lavagem dos corantes reativos depende da estabilidade da ligação corante-fibra, que deve resistir à hidrólise alcalina e hidrólise ácida.

O problema de hidrólise do corante reativo merece maior atenção devido à contaminação do meio ambiente, de forma que inúmeros artigos têm sido publicados no sentido de oferecer alternativas para a eliminação do corante hidrolisado dos efluentes das indústrias que utilizam este corante, e ainda melhorar a fixação do corante reativo, diminuindo sua carga no efluente (PEARCE et al., 2003).

O pesquisador Yoshida e seus colaboradores estudaram a adsorção de corante ácido sobre fibras de quitosana reticuladas (BORGES, 2002; YOSHIDA et al., 1993). Em $\text{pH} \leq 4,0$ foi observado que a capacidade de saturação da fibra era próxima da concentração de grupos amino do polímero.

A quitosana é um biopolímero obtido a partir da hidrólise alcalina dos grupos acetamida da quitina, que tem mostrado ser um excelente adsorvente para corantes aniônicos. No entanto, o uso deste biomaterial num efluente ácido limita a remoção de corantes devido a sua tendência de solubilização (SHARMA et al., 2011). As soluções aquosas ácidas protonam os grupos NH_2 da cadeia polimérica, produzindo um polycation e a mútua repulsão entre cadeias do polycation, determinam a dissolução do polímero (KIMURA et al., 1999; OLIVEIRA, 2011).

Contudo, a quitina, precursor da quitosana tem estabilidade química frente a maioria dos solventes, inclusive ácidos e bases. A quitina pode substituir a celulose como adsorvente para a separação de compostos extraídos de plantas medicinais (NGAH et al., 2011; RODRIGUES, 2003).

A adsorção apresenta-se como um método alternativo no tratamento de efluentes contendo corantes, pois faz uso de biopolímeros adsorventes de baixo custo, como a quitina (FENG et al., 2012). Como pode ser visualizado na Figura 2, a quitina é um adsorvente que apresenta características adequadas para a implementação em escala industrial, pois possui alta capacidade de adsorção, resistência a grandes variações de pH no meio, baixa relação custo-benefício e abundância.

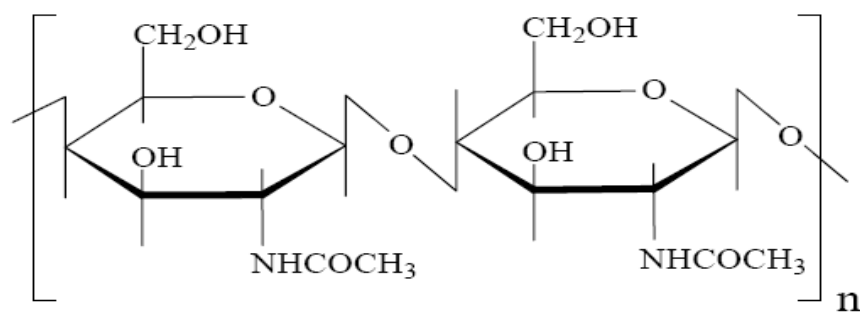


Figura 2. Estrutura Química da Quitina Fonte: SANTOS (2004)

4.7 EFLUENTE TÊXTIL

A indústria têxtil é um dos maiores segmentos produtoras de efluentes líquidos, sendo necessários cerca de 150 litros de água por cada quilo de tecido acabado, onde

80% desse volume são descartados como efluente, e, apenas 12% do total compõem as perdas por evaporação. Assim, como pode ser visualizado na Tabela 3, o alto consumo de água demandado pela indústria têxtil é devido às operações de lavagem, tingimento e preparação dos tecidos, sem qualquer recuperação deste líquido após cada operação (ASGHER e BHATTI, 2012; IMMICH, 2006).

Tabela 3. Consumo de Água segundo as Etapas de Processos Utilizados na Indústria Têxtil

Etapas	Consumo de Água (L/kg)
Purga	19,0 – 43,0
Alvejamento	2,50 – 125,0
Mercerização	233,0 – 309,0
Tingimento com Corante Básico	150,0 – 300,0
Tingimento com Corante Direto	14,0 – 53,5
Tingimento com Corante Naftol	19,0 – 140,0
Tingimento com Corante Enxofre	24,0 – 214,0
Tingimento com Corante à Cuba	8,50 – 167,0

Fonte: LEÃO et al. (2002)

Por sua vez os efluentes têxteis contêm inúmeras substâncias contaminantes, devido a intensa utilização de produtos químicos, os quais podem causar danos ao meio ambiente se não forem adequadamente removidas ou tratados (SIDDIQUE et al., 2011). Dependendo da origem, os efluentes apresentam normalmente vazões, cargas orgânicas, condutividade, cor, pH normalmente alcalino, com contaminação na forma solúvel (RAMOS, 2002).

A composição de um efluente misto da indústria têxtil contém cor intensa, alta temperatura, alta concentração de matéria orgânica, grande quantidade de DQO e altas

concentrações de AOX (Organo Halogenados Adsorvíveis) (BITENCOURT, 2002; SINGH et al., 2011).

Portanto, os efluentes têxteis se caracterizam por serem altamente coloridos devido a presença de corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento. Os corantes são moléculas normalmente orgânicas, altamente estruturadas e de difícil degradação biológica. Sua concentração é muitas vezes menor do que de outros produtos químicos encontrados nos despejos, mas sua cor é visível, mesmo em baixas concentrações (SARASA et al., 2005; SOUZA, 2009).

Contudo, descarte dos corantes para o ambiente depende do tipo do corante, do tipo de fibra e do grau de fixação (RAMOS, 2002).

A poluição de corpo de água juntamente com outros compostos, como produtos auxiliares e o amido provocam além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando, principalmente, o fenômeno da fotossíntese. Além deste fato, as pesquisas têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente azo corantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e mutagênicos (BARCELLOS et al., 2009). Neste contexto, devido a complexidade do problema novas tecnologias vêm sendo estudados visando à retenção destes compostos em efluentes têxteis (RAMOS, 2002).

4.8 QUITINA

Quitina é um polissacarídeo, insolúvel, constituído por unidades repetitivas de dissacarídeo formado por 2-acetamida-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose unidos por ligação glicosídica.

A sua nomenclatura deriva da palavra grega “*chiton*”, significando um revestimento protetor para invertebrados (FURLAN, 1993). Ela se apresenta na forma de sólido cristalino ou amorfo. Apresenta também em três diferentes formas polimórficas, descritas como α -quitina, β -quitina e γ -quitina, dependendo de sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A fibra de quitina, precursora da quitosana, é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera sendo superada apenas pela celulose, mas supera esta última em termos de taxa de reposição, que chega a ser duas vezes maior que a da celulose (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A quitina e a celulose possuem características semelhantes e atuam como invólucros protetores e materiais de suporte e defesa nos organismos em que ocorrem. A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e outros materiais como insetos e moluscos (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Por outro lado, autores como (CAMPANA-FILHO et al., 2007; GILDBERG & STENBERG, 2001) afirmam que a quitina nativa, tal como ocorre associada a outros materiais para constituir, como carapaças de caranguejos e cascas de camarões, é um produto de composição variável, quanto ao comprimento das cadeias, conteúdo de unidades de glicosamina acetiladas e desacetiladas e sua distribuição ao longo das cadeias (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Também podem ocorrer variações em função da espécie considerada, bem como de seu estágio de crescimento (CAMPANA-FILHO et al., 2007). A quitina natural raramente ocorre na forma pura, portanto, a completa eliminação de impurezas naturalmente associadas não é uma tarefa simples, é por

vezes muito difícil atingir um padrão de pureza condizente com determinadas aplicações (CAMPANA –FILHO et al., 2007).

As principais matérias-primas para produção industrial de quitina são carapaças de crustáceos oriundos do processamento industrial de frutos do mar. A síntese química de quitina é uma tarefa difícil e custosa e sua produção por meio de biotecnologia ainda não é economicamente atrativa. Os maiores produtores mundiais de quitina são o Japão, os EUA e a China, porém, o polímero também é produzido, em menor escala na Índia, Noruega, Canadá, Itália, Polônia, Chile e Brasil (SANTOS, 2004).

A quitina foi inicialmente descoberta em 1811 a partir de fungos pelo Henri Braconnot, recebendo a denominação inicial de fungina. O nome quitina foi dado por Odier, em 1823, quando esta foi isolada de insetos. Por muitos anos, houve a indefinição quanto ao novo material, já que o mesmo tinha uma grande semelhança com a celulose. E finalmente, em 1843, Payen identificou a presença de átomos de nitrogênio na sua estrutura (SANTOS, 2004).

A quitina começou a ser produzida industrialmente a partir de 1970 no Japão, fazendo uso de resíduos da indústria pesqueira (HIRANO, 1996; ASSIS e BRITTO, 2008), material que ainda é a maior fonte fornecedora de matéria-prima. Dados apresentados por GATES em 1991, apontava uma extração superior a 300 toneladas/ano de quitina no Japão. A quitina tem sido extraída, além de caranguejos, lagostas e lulas, principalmente de camarões de água salgada da espécie *Pacific shrimp*, gênero *Pandalus borealis*, (KNORR, 1991). No Brasil, estudos têm demonstrado boa quantidade de quitina no cefalotórax de camarões de água salgada, do gênero *Pandalus argus* (camarão rosa) (ASSIS & BRITTO, 2008; TANUTA &

ZUCAS, 1985) e do de água doce *Macrobrachium rosengergii* (BATTISTI & CAMPANA-FILHO, 2001).

A extração de quitina a partir da biomassa, envolve a execução de tratamentos químicos seqüenciais, destinados a eliminar as substâncias que a acompanham. Esses tratamentos envolvem etapas de: preparação, desmineralização, desproteínização, desodorização e secagem (MOURA et al., 2005).

4.8.1 Propriedades e Características da Quitina

A quitina é um polímero de cadeia longa derivado da glicose encontrado em muitos lugares da natureza.

O termo quitina é amplamente usado, porém não representa uma estrutura química única. Geralmente quitina não existe na natureza como uma substância simples, pois ocorre complexada com outras substâncias. A quitina pura somente foi identificada, até agora, em espinha dorsal de *Thalassiosira fluviatilis* e *Gycolotella cryptica*. Desta forma, quitina pura é somente obtida no laboratório após rigorosos processos de purificação que removam outros componentes (ARANAZ et al., 2009).

A quitina pura refere-se ao material isolado e purificado e não a uma composição química precisa, uma vez que as cadeias de polímero contêm unidades de D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina. Não se sabe se os grupos aminos ocorrem naturalmente na cadeia de quitina ou se a sua ocorrência é resultado da hidrólise dos grupos acetamida durante o processo de purificação e isolamento (ARANAZ et al., 2009).

A quitina tem uma estrutura cristalina altamente ordenada. E encontra-se em três formas polimórficas denominadas de α , β e γ -quitina. A α -quitina é encontrada em estruturas rígidas e resistentes, como a cutícula de artrópodes, e nesses casos encontra-se fortemente associada a proteínas, materiais inorgânicos ou ambos.

As formas β -quitina e γ -quitina ocorrem em estruturas flexíveis embora também resistentes. Nas lulas do gênero *Loligo* a α -quitina constitui uma fina capa que reveste as paredes do esôfago e do estômago, a β -quitina ocorre como o principal componente de gládios, ou plumas, e a γ -quitina integra uma espessa cutícula que recobre outras zonas do estômago (ABRAM et al., 2004). A α -quitina é a forma mais abundante e estável, visto que a conversão das duas últimas formas em α -quitina é irreversível (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

As três formas polimórficas da quitina correspondem a diferentes arranjos no estado sólido, decorrentes das disposições distintas das cadeias do polímero nas lamelas ou folhas que constituem os domínios cristalinos.

A α -quitina corresponde a um empacotamento denso resultante da disposição antiparalela das cadeias poliméricas em diferentes lamelas ou folhas, o que favorece a existência de numerosas ligações hidrogênio inter e intra cadeia da mesma lamela e de lamelas vizinhas.

A β -quitina as cadeias pertencentes a diferentes lamelas dispõem-se paralelamente, o que dificulta o estabelecimento de ligações hidrogênio intermoleculares envolvendo cadeias de lamelas adjacentes e resulta em material menos denso.

A γ -quitina parece ocorrer em combinação dos dois arranjos anteriores, pois as cadeias de duas lamelas em disposição paralela são intercaladas por lamela em que as cadeias se dispõem antiparalelamente (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A quitina se sintetiza no organismo a partir de glicose com ajuda de algumas enzimas entre elas a quitinasintetase. A hidrólise enzimática da quitina a acetilglucosamina se realiza por um sistema consistente de dois hidrolases: quitinase e quitobiase. As quitinases são enzimas amplamente distribuídas e são sintetizadas por bactérias, fungos e glândulas digestivas dos animais cuja dieta inclui quitina (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Como consequência de seus diferentes arranjos no estado sólido, α e β -quitina têm propriedades diferentes. A α -quitina é um sólido denso, insolúvel em água, mas capaz de adsorver e reter umidade. Já a β -quitina tem aspecto fibroso e também não se solubiliza em água, mas, como seu empacotamento é menos denso do que a primeira, adsorve mais umidade que a α -quitina.

A solubilidade da quitina é restrita a uns poucos sistemas solventes e embora possa ser dissolvida em ácido fórmico anidro (β -quitina) e em soluções concentradas de ácido clorídrico, fosfórico e sulfúrico, a dissolução é lenta, tanto de α -quitina quanto como β -quitina, provocando severa despolimerização (ANTONINO, 2007; ARANAZ et al., 2009; MOURA et al., 2005).

Deve ser ainda observado que no caso da dissolução em ácido sulfúrico além da degradação das cadeias também ocorre a sulfatação e, portanto, é um derivado da quitina que se solubiliza nesse caso. Soluções concentradas a quente, maior que 95°C de sais neutros como, CaI_2 , CaBr_2 e CaCl_2 também são utilizadas para dissolução da quitina, sendo que a forma β -quitina se dissolve mais rapidamente que a α -quitina

(ABRAM et al., 2004). De fato, a β -quitina também é mais solúvel em ácidos clorados, como ácido di e tricloroacético (LAVALL, 2003.; POIRIER, 2002).

As cascas secas de crustáceos possuem 15-20% de quitina, 25-40% de proteína e 40-55% de carbonato de cálcio, além de pigmentos e lipídios em pequena quantidade. Essa composição varia com a espécie e com a sazonalidade do camarão (ASSIS e BRITTO, 2008.; CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Os gládios de lulas, moluscos que também são processados industrialmente, contêm 35-40% de β -quitina, 60-65% de proteínas e uma quantidade mínima de sais inorgânicos, constituindo-se em uma fonte potencialmente importante para a produção industrial de quitina para o futuro (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

O maior mercado atual para os derivados de quitina é o setor biomédico, que está estimado em 1,2 bilhões de dólares por ano (ARCHER et al., 2001).

O preço final dos materiais processados evidentemente flutua em função do grau de pureza, matéria-prima, processo de extração e fabricante, podendo variar de 10 a 1000 dólares o quilograma (JOHNSON, 2002).

Segundo a academia Nacional Americana de Ciências, NAS, quitosana e seus derivados de alta pureza, produzidos exclusivamente para uso médico, pode chegar valor de 4000 dólares por quilograma, nos Estados Unidos. Como a quitina é também um composto complexante de metais, há uma pequena, porém sólida demanda para usos em purificação de água. Segundo NAS (1999), quitinas brutas, apropriadas para usos em purificação de água, podem atingir valores próximos a 20 dólares o quilograma (NAS, 1999). Em função do valor de mercado, as substâncias que acompanham a quitina, como proteínas e os pigmentos, principalmente a astaxantina, também podem

ser comercialmente exploradas, dependendo do processamento adotado para sua dissociação da quitina (CAMPANA-FILHO, 2007).

A quitina é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera sendo superada apenas pela celulose, mas supera a celulose em termos de taxa de reposição, que chega a ser duas vezes maior que a da celulose (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Quitina e celulose possuem características estruturais semelhantes e atuam como invólucros protetores e materiais de suporte e defesa nos organismos em que ocorrem. A quitina encontra-se na matriz da estrutura esquelética de invertebrados, como artrópodes, anelídeos, moluscos e celenterados, em algas diatomáceas, e também está presente nas paredes celulares de alguns fungos conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Fontes Naturais de Quitina e Quitosana

Crustáceos/Moluscos	Insetos	Microrganismos
Anelídios	Escorpiões	Algas Verdes
Moluscos	Aranhas	Leveduras
Celenterados	Formigas	Fungos
Lagostas	Besouros	Esporos
Camarão		Algas Marrons
Krill		

Fonte: Adaptado de CAMPANA-FILHO et al., (2007)

O carvão ativado, adsorvente considerado mais popular no processo de adsorção física é um material relativamente caro comparado com outros produtos considerando a sua origem. Por isso, materiais alternativos vêm sendo utilizados para resolver problemas de adsorventes mais baratos (AHMAD et al., 2011). A quitosana e

a quitina, são biomacromoléculas que têm atraído a atenção dos pesquisadores no campo de tratamento de efluentes têxteis (ZHANG et al., 2012).

É importante mencionar que a quitina é o segundo polímero natural mais abundante, no entanto a sua baixa solubilidade está limitando o seu uso. Apesar disso, devido a certa quantidade de grupos amino e hidroxila na sua estrutura, responsáveis pela capacidade adsortiva, permite usar este polímero para adsorção de diversos corantes têxteis, principalmente aniônicos.

A Tabela 5 mostra a capacidade adsortiva da quitina e da quitosana comparada a de outros adsorventes para alguns corantes.

Tabela 5. Comparação das Capacidades Adsorptivas da Quitina, Quitosana e Outros Adsorventes para Alguns Corantes

Corantes	Adsorventes	Capacidade	
		Adsorptiva (mg/g)	Referência
RR 189	Pérola/Quitosana	1642-1936	CHIOU et al.,(2002)
RR 189	Pérola/Quitosana	1189	CHIOU et al.,(2002)
Alaranj. Ácido II	Fibra/Quitosana	1226-1678	YOSHIDA et al.,(1993)
RR 222	Quitosana	299-380	JUANG et al.,(1997)
RR 222	Quitosana	1026-1106	WU et al.,(2000)
RR 222	Quitosana	1653	WU et al.,(2001)
RR 222	Quitina	~100	JUANG et al.,(1997)
RR 222	Carvão Ativado	~ 50	JUANG et al.,(1997)
RB 222	Quitosana	1009	WU et al.,(2001)
RB 222	Quitosana	54-87	JUANG et al.,(1997)
RY 145	Quitosana	117-179	JUANG et al.,(1997)
RY 145	Quitosana	885	WU et al.,(2001)
Azul Telon	Carvão Ativado	~160	McKAY (1984)
Azul Astrazone	Sílica	~25	McKAY (1984)
Amar. Mord. 5	Quitina	52	McKAY et al.,(1983)
AB 25	Quitina	183	McKAY et al.,(1983)
AB 158	Quitina	216	McKAY et al., (1983)
Verm. Direto 84	Quitina	44	McKAY et al., (1983)
RY 2	Bactéria	52-124	HU et al.,(1996)
RB 2	Casca de Arroz	130	LOU et al.,(1997)

Fonte: MORAIS (2007)

4.8.2 Extração da Quitina

As principais matérias-primas para produção industrial de quitina são as carapaças de crustáceos originadas do processamento industrial de frutos do mar (ABRAM e HIGUERA, 2004.; ANTONINO, 2007.; ARANAZ et al., 2009). Nestes materiais, a quitina está associada com proteínas, materiais inorgânicos, pigmentos e lipídios. Assim, a extração da quitina é descrita como um processo essencialmente de desmineralização, desproteinização e despigmentação (remoção principalmente de astaxantina), que é conseguida com banhos em acetona (ASSIS e BRITTO, 2008; SHAHIDI & SYNOWIECKIT, 1991). Diversas seqüências e diferentes procedimentos de obtenção de quitina têm sido descritos, mas não havendo um processamento padronizado adotado, embora que seja sabido que as características finais do material são fortemente afetadas pelas condições empregadas ao longo da extração (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A quitina é um pó amarelado que apresenta estrutura cristalina ou amorfa, insolúvel em água, solvente orgânico e em alguns ácidos e bases diluídos. Em ácidos minerais concentrados ocorre degradação da cadeia polimérica. Uma das formas de se solubilizar a quitina é usar uma solução de N,N-dimetil acetamida contendo 5% de cloreto de lítio ou empregando uma solução concentrada, à quente, de tiocianato de lítio, precipitando a quitina, em seguida, pela adição de água, álcool ou acetona (ARANAZ et al., 2009; MATHUR e NARAG, 1990).

Dependendo da matéria-prima, a extração da quitina, muitas vezes é necessário um pré-tratamento com água corrente, uma das operações preliminares que tem como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles material vegetal, porções de

tecido e outros materiais que eventualmente possam acompanhar o resíduo. No caso de siri ou mesmo em outros exoesqueletos mais resistentes, esse pré-tratamento inclui ainda a moagem, a fim de obter menor granulometria.

A etapa de desmineralização tem por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima. É realizada normalmente com ácidos, como o HCl, o HNO₃, o H₂SO₃, o HCOOH e o H₃CCOOH. Nesta etapa são eliminados os sais minerais, principalmente carbonato e fosfato de cálcio. O tratamento pode ser executado em diferentes condições, tais como: a temperatura e o tempo de tratamento que podem variar entre 0 e 100°C e de 30 minutos até 48 horas, respectivamente (ARANAZ et al., 2009). Mas as condições vigorosas devem ser evitadas, pois provocam severa despolimerização e a conseqüente degradação das propriedades ligadas ao caráter macromolecular da quitina.

O tratamento com soluções de EDTA é muito mais brando, mas também menos eficiente que o tratamento com ácido diluído. O tratamento com soluções diluídas de HCl por tempos curtos e à temperatura ambiente assegura a completa remoção dos sais minerais da matéria-prima (PERCOT et al., 2003).

A etapa de desproteinização tem a função de reduzir o teor de nitrogênio protéico e consiste em adicionar solução aquosa de bases, tais como: NaOH, KOH e Ca(OH)₂, mas o emprego de NaOH (1-10%) e de temperaturas relativamente elevadas (60-120°C) é a prática mais comum (ARANAZ et al., 2009; CANELLA & GARCIA, 2001). Entretanto, não se deve exceder estas condições, de não provocar a ocorrência de hidrólise dos grupos acetamida presentes na quitina.

Os tratamentos enzimáticos a base de pepsina, tripsina, alcalases e outras proteases podem ser empregadas, apesar de serem brandos, são menos eficientes que

o tratamento químico. Embora ainda não sejam empregados em larga escala, propiciam melhor aproveitamento do hidrolisado protéico pela indústria alimentícia.

Os exoesqueletos de crustáceos contêm pigmentos que não parecem estar complexados com materiais inorgânicos ou proteínas, pois não são eliminados durante os processos de desproteinização e desmineralização.

A remoção dos pigmentos pode ser realizada por extração com solventes, sendo que os que usam o etanol e a acetona são os mais utilizados, ou por branqueamento com uso de KMnO_4 , NaClO , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou H_2O_2 .

Na desodorização/despigmentação a matéria desproteinizada é submetida a um tratamento com a solução de hipoclorito de sódio a 0,36% com objetivo de reduzir o odor proveniente do material e a retirada do pigmento.

Embora a seqüência de desmineralização, desproteinização e despigmentação possam ser alterada (a execução da desproteinização como a primeira etapa leva à obtenção de quitina calcárea, a qual têm suas próprias aplicações). Esta parece ser a mais adequada à preservação da quitina, pois a associação proteínas/quitina preserva, em certa medida, a estrutura nativa do polissacarídeo do ataque ácido (CAMPANA-FILHO, 2007; MOURA et al., 2005).

4.8.3 Aplicações de Quitina e Quitosana

Muitas são as possíveis aplicações destes polímeros, devido à sua versatilidade, conforme mostra a Tabela 6. A lista de aplicações de quitina e quitosana é ainda mais extensa quando são incluídos os vários derivados de quitosana obtidos por meio de reações químicas através das quais são inseridos diferentes grupos funcionais às suas

moléculas, conferindo diferentes propriedades e aplicações (KUMAR, 2000). Devido às características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, a quitina e a quitosana têm sido largamente utilizadas em experiências com vistas ao tratamento de efluentes, sendo empregados como agentes quelantes de metais, como floculantes, como adsorventes de corantes e outros (HUANG et al., 2000; MOURA et al., 2005).

Quitina e quitosana podem atuar também como sorventes de ânions metálicos devido principalmente à atração eletrostática entre tais ânions e os grupamentos protonados das cadeias poliméricas em meio ácido. Estudos têm sido realizados com vistas à sorção de íons de cobre quelado por EDTA (WU et al., 2001), além da sorção de corantes reativos aniônicos (LONGHINOTTI et al., 1998; NGAH et al., 2005).

Tabela 6. Áreas de Emprego de Quitina e Quitosana

Área	Emprego
Biomédica	Biomembranas Artificiais
	Sutura Cirúrgica
	Agente Cicatrizante
Farmacêutica	Aditivo de Medicamentos
	Controle de Colesterol
	Lente de Contato
Cosmética	Umectante
	Fungicida
	Bactericida
Indústria de Alimentos	Aditivos Alimentares
	Nutrição Animal
	Embalagem Biodegradável
Biotecnologia	Separação de Proteínas
	Cromatografia Imobilização de
	Enzimas e Células
Indústria Têxtil e de Papel	Tratamento de Superfície
Papel para Indústria Fotográfica	Filmes

Fonte: KUMAR (2000)

4.9 MORDENTES

Os ligantes são compostos químicos usados isoladamente ou em conjunto com corantes no tingimento a fim de fixar o corante sem afinidade à fibra (MELO et al., 2006).

A utilização de mordentes na tinturaria é muito antiga. Sabe-se que na América,

no Oriente Médio e principalmente na Grécia já usavam o alúmen como mordente para o índigo. Os óleos vegetais também foram usados, muitas vezes rancificados, para o tingimento com o Vermelho Turco. Este era um processo demorado em que se utilizavam vários mordentes com o objetivo de obter uma laca aderente ao tecido, formada por Alizarina, Alumínio e Cálcio (PICCOLI, 2008).

Os mordentes são classificados em dois grandes grupos: Metálicos e Orgânicos.

Os primeiros são os mordentes propriamente ditos, e são formados por compostos metálicos polivalentes, facilmente hidrolisáveis, e produzem hidróxidos, e no seu estado coloidal é capaz de combinar com os corantes, para formar lacas e, com sua propriedade anfotérica, reagem indistintamente com bases ou com ácidos para produzir sais.

Os mordentes orgânicos são menos importantes que os anteriores. Contudo, tem também sua aplicação adequada no tingimento. Podem dividir-se em mordentes graxos, que atuam sobre os corantes na forma análoga, contudo não igual aos metálicos, e mordentes tânicos, os quais podem servir como elementos de preparação para o tingimento de tecidos celulósicos com corantes básicos. Mas também podem ser aplicados como mordente intermediário, ou ainda, como coadjuvante na ação de fixação com mordente metálico. Podem empregar-se com o mesmo fim de outras substâncias nitrogenadas, como a albumina, gelatina, etc.

Os mordentes são importantes na indústria de beneficiamento de tecidos uma vez que muitos corantes, quando aplicados diretamente, não são fixados à fibra a não ser que se aplique um mordente. Esta situação ocorre tanto quanto com as fibras animais ou com as vegetais. O mecanismo de reação que ocorre na maioria dos casos

é a formação de ligações; fibra-mordente-corante. Isto conduz a uma melhoria na solidez de tingimento. Esta técnica é normalmente usada com corantes ácidos em fibras protéicas. Contudo, corantes diretos possuem grupos químicos semelhantes aos corantes ácidos, permitindo a utilização desta técnica (GUARATINI e ZANONI, 2000; PICCOLI, 2008).

Os corantes ao mordente possuem na sua estrutura química dois grupos reativos capazes de mordentar o metal. São de suma importância no ponto de vista colorístico as presenças de dois grupos que podem alterar a tonalidade e de fixação dos corantes (PICCOLI, 2008).

Um estudo químico preliminar a respeito da garantia de fixação dos corantes que não tem afinidade com a fibra conduz-se sempre no estudo dos mordentes conforme mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Mordentes Metálicos

Alumínio	Cromo	Ferro	Estanho	Cobre	Chumbo	Zinco
Hidróxido	Cloreto	Sulfato	Cloreto	Sulfato	Acetato	Pó de Zn
			Estanhoso			
Cloreto	Fluoreto	Sulfato	Cloreto IV			Óxido
		Alcalino				
Sulfato	Sulfato	Acetato				Sulfato
Alúmen	Alúmen					Cloreto
Aluminato	Bissulfito					
	Acetato					

Fonte: PICCOLI (2008)

Mordentes Orgânicos

Mordentes Tânicos

Mordentes Graxos

4.9.1 Mordentes Metálicos

O sulfato de alumínio é um dos compostos mais utilizados na indústria tanto no tratamento de água, como mordente na indústria de tingimento de tecidos.

O produto possui 18 moléculas de água e é bastante solúvel em água fria, sendo próximo de 85% o seu grau de solubilidade. A sua dissolução aquosa tem reação ácida até o ponto de atacar certos metais, propriedade esta, devida a hidrólise, originando a decomposição do sulfato de alumínio em H_2SO_4 e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Estes por sua vez, se ionizam imediatamente produzindo um número de íons H^+ superior ao do OH^- fazendo com que a solução tenha um pH menor que 7,0.

O hidróxido de alumínio obtido através da hidrólise apresenta-se com aspecto gelatinoso fazendo com que as partículas coloidais negativas sejam atraídas através de adsorção à sua superfície (CLAAS e MAIA, 2003).

O sulfato de alumínio é usado como mordente nos tingimentos de lã e seda (SERRANO et al., 2007). Também se aplicam como igualizante de tingimento de algodão, e como formadores de laca no substrato têxtil.

O sulfato monobásico de alumínio é bastante aplicado em tinturas com mordentes, e tem melhor eficiência na absorção do que os hidróxidos, e são obtidos pela reação com os carbonatos ou hidróxidos alcalinos.

4.9.2 Mordentes Orgânicos

Neste grupo compreende o ácido tânico, uma substância amorfa, muito presente no reino vegetal, de sabor adstringente e solúvel em água.

O ácido tânico é uma mistura de compostos da família dos taninos hidrolisáveis, mais especificamente, de carboidratos simples, goma hidróxido coloidais, fenóis e aminoácidos (ETHERINGTON, 1997; FIORENTINI, 2005). Entretanto, uns definem como ésteres de açúcar com o ácido gálico.

O nome de ácido tânico é muitas vezes usado como sinônimo de ácido gálico e tendem a formar estados coloidais mais do que uma verdadeira dissolução, em muitos casos, elevando-se consideravelmente o peso molecular produzindo taninos condensados (FIORENTINI, 2005).

O ácido tânico é extraído da noz da Galha, da raiz da Ratânia, da madeira Campeche, das folhas de *Hemamelis*, entre outros. A utilização deste tipo de mordente manteve-se em muitos países até ao século passado, principalmente pelos asiáticos, americanos e europeus.

Os taninos são macromoléculas polifenólicas. A sua massa molecular encontra-se em geral entre os 300 a 3.000 Daltons, embora já tenham sido isoladas moléculas cuja massa molar é superior a 20.000 Dalton e que ainda são classificadas como taninos (FIORENTINI, 2005).

Comumente os taninos são divididos em duas grandes classes: taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

Os taninos hidrolisáveis devem este nome ao fato de, por ação da água quente ou por ação de enzimas, poderem ser hidrolisados a componentes mais simples, como o ácido tânico, o qual é formado por ácido gálico e glucose.

A outra categoria de taninos é a dos taninos condensados, que são formados por unidades de catequina unidas entre si por ligações carbono-carbono, que se estabeleceram entre o carbono 3 de uma unidade e o carbono 8 de outra unidade de catequina. Estes compostos são designados por proantocianidinas, pois por cisão oxidativa em álcool, à quente, dão origem as antocianidinas (FIORENTINI, 2005).

Os taninos têm grande variedade de aplicações na área de tinturaria como, corantes propriamente ditos, por sua propriedade de precipitar com certos sais metálicos, produzindo várias cores. Ou na função de mordente nos tingimentos de algodão com corantes básicos, ou como mordente intermediário na aplicação dos sais metálicos nos tingimentos indiretos (ARAÚJO, 2005; PICCOLI, 2008).

As substâncias tanantes obtidas de vegetais, têm propriedades que consistem em combinarem com as proteínas da pele dos animais tornando-as impermeáveis e imputrescíveis, bem como, propriedades de adsorverem os metais dissolvidos em água, pela sua viscosidade.

Devido a estas propriedades, o tanino pode ser empregado em indústria de curtimento, floclulantes, bebidas e plásticos (FIORENTINI, 2005; MARTINEZ, 1996).

Os taninos formam sais complexos com todos os metais, tendo assim a propriedade de um polímero, posteriormente um floclulante.

O tanino pode ser encontrado abundantemente em várias partes das árvores como: raízes, galhos, folhas, flores, frutos e sementes.

Os taninos condensados de estrutura flavonóide, que através da reação de condensação formam proantocianidinas (polímeros de tanino) (DUTRA, 1997).

4.10 ESTUDO DOS COLÓIDES

Os colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida que podem ser sólido, líquido ou gás, denominada de fase dispersa, misturada com a fase contínua, denominada meio de dispersão (JAFELICCI e VARANDA, 1999).

O sistema coloidal está relacionado com o estudo das dimensões dos componentes da mistura com valores que vão de 1 nanômetro a 1000 nanômetros. As soluções macromoleculares são misturas homogêneas e também são consideradas colóides porque a dimensão das macromoléculas está no intervalo de tamanho coloidal e, como tal, apresentam as propriedades características dos colóides (JAFELICCI e VARANDA, 1999).

4.10.1 Classificação dos Sistemas Coloidais

Embora cada sistema tenha suas características particulares, costuma-se agrupá-los em:

Dispersões Coloidais – são aquelas que apresentam estabilidade termodinâmica, devido a elevada energia livre acumulada na superfície das partículas dispersas.

A dispersão de um líquido em outro líquido recebe o nome de “emulsão”.

Denominam-se “sóis” as dispersões de sólidos em líquidos ou gases, respectivamente,

no caso de água têm-se um hidrosol e do ar, um aerosol.

Soluções Verdadeiras de Substâncias Macromoleculares Naturais ou Sintéticas – apresentam estabilidade termodinâmica especialmente devido a afinidade atrativa entre soluto e solvente. Do ponto de vista termodinâmico são estáveis e reversíveis, porque após sua preparação não apresentam tendência a deposição do disperso e ainda quando de alguma maneira a substância macromolecular é separada do solvente, pode-se com relativa facilidade recompor a solução.

Colóides de Associação – resultam da aglutinação de partículas menores, tais como moléculas ou íons, são termodinamicamente estáveis, e esses novos corpúsculos são denominados “micelas”. As ligações entre essas partículas correspondem, ao tipo de Van der Waals, ou seja, são devidas a presença de dipolos em consequência da ordem interna as moléculas ou íons (RANGEL, 2006).

O gel por se tratar também de associações devido a polaridade elétrica, com características distintas das micelas, quando se formam precipitados volumosos de hidróxidos floculados, longas moléculas filamentosas, cadeias poliméricas ou lamelas, podem interligar-se por processos físicos ou químicos, dando origem a estruturas reticulares tridimensionais contínuas. Se todo o solvente onde foi produzida essa estrutura for retido mecanicamente e imobilizado dentro da mesma, o corpo adquire um aspecto sólido e é definido como um “gel”.

4.10.2 Interações entre Partículas Coloidais

Quando átomos, moléculas ou íons aproximam um dos outros podem ocorrer dois fenômenos: primeiro, eles podem reagir entre si ou eles podem interagir. Uma

reação química, por definição, requer que ligações químicas sejam quebradas ou formadas. Estas interações são freqüentemente chamadas de interações intermoleculares. As energias envolvidas em tais tipos de interações são muito menores que aquelas envolvidas em processos reativos (RANGEL, 2006).

O estudo das interações entre as partículas coloidais está fundamentado na teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek no estudo do colóide e de superfície entre macromoléculas, são elas; forças eletrostáticas da dupla camada e as forças atrativas de Van der Waals que agem em função da distância entre as partículas.

4.10.3 Propriedades dos Colóides

4.10.3.1 Adsorção

Muitas propriedades dos colóides são devido a grande superfície de contato das partículas. A divisão de uma massa de uma substância até o tamanho de um colóide aumenta muita a superfície total (GALAI et al., 2012). Com essa grande superfície, o número de átomos, moléculas ou íons na superfície do colóide também é grande

Na superfície de um colóide não há a total saturação das forças em torno da superfície, explicando a tração que pode ocorrer com as substâncias do meio. Essa propriedade dos colóides é adsorção e devido a grande superfície, as propriedades de adsorção são bastante pronunciadas (RANGEL, 2006).

4.10.3.2 Carregamento Micelar

Os colóides são classificados quanto a estruturas das partículas em moleculares e micelares.

O colóide micelar é um sistema coloidal formado por partículas denominadas micelas, que são aglomerados de átomos, moléculas ou íons.

Numa dispersão coloidal, as micelas apresentam a propriedade de adsorver os íons existentes no sistema (RANGEL, 2006).

Deste modo pode ocorrer:

As micelas adsorvem cátions, fixando-os firmemente na sua superfície. Com isso, as micelas adquirem carga positiva formando um colóide positivo.

As micelas adsorvem ânions, fixando-os firmemente na sua superfície. Com isso, as micelas adquirem carga negativa formando um colóide negativo.

Conseqüentemente, as micelas de um colóide apresentam todas as mesmas cargas, o que não ocorre com as soluções, onde aparecem partículas positivas e negativas. Desse modo, um colóide pode ser eletrolisado.

O carregamento micelar está na dependência da quantidade dos íons presentes na solução. Desse modo, nos colóides aquosos o carregamento da micela é bastante influenciado pelos íons H^+ e OH^- , dependendo, portanto, do pH do meio.

Assim temos:

- em meio ácido ($pH < 7,0$) ocorre predominância de íons H^+ ; logo a probabilidade de termos colóide positivo é bastante grande.
- em meio básico ($pH > 7,0$) ocorre predominância de íons OH^- ; logo, a probabilidade de termos colóide negativo é bastante grande.

O ponto isoelétrico (pI) de um colóide é o particular valor do pH desse colóide no qual suas micelas se apresentam descarregadas.

4.10.3.3 Propriedades Elétricas

A estabilidade de um colóide está relacionada aos choques entre as partículas de uma dispersão e as agregações dessas partículas dependem parte das forças de Van der Waals, que se manifestam entre elas.

Em função da interação de repulsão entre as camadas de cargas iguais, acumuladas sobre um sistema disperso e interação entre as partículas do meio pode ou não ocorrer a estabilidade do colóide. A adsorção de materiais poliméricos na superfície dessas partículas favorece a estabilidade da dispersão (RANGEL, 2006).

A aquisição de cargas elétricas dos corpos quando expostos ao meio polar é bastante conhecido. Baseado neste conhecimento podemos citar três mecanismos que justificam esse fenômeno.

Ionização – É o processo pelo qual ocorre a formação de íons a partir de substâncias moleculares, sendo uma macromolécula, tipo proteína em suspensão. A variação do pH pode obter variações de cargas elétricas positivas ou negativas.

Dissolução de Íons – É do nosso conhecimento que certas substâncias iônicas, quando apresentam dissolução de íons em quantidades diferentes, adquirem carga superficial por meio de forças devido à polaridade.

Adsorção de Íons – Qualquer íon, seja um simples átomo de metal que perdeu um elétron, ou um grupo atômico, pode ser atraído por uma superfície, por forças eletrostáticas. Para que um íon seja adsorvido por uma superfície, basta que interaja

com os átomos da mesma. Tudo isso acontece por alteração no potencial zeta, com o aumento da concentração de íons e pelos íons adsorvidos que são capazes de alterar o sinal do potencial zeta (RANGEL, 2006).

4.11 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico superficial onde acontece a adesão de moléculas ou íons de uma fase gasosa ou líquida em uma superfície sólida ou líquida (GUISADO et al., 2012). O soluto é denominado adsorvato e a fase que adsorve é denominada adsorvente. As forças de adesão superficial são geradas pela existência de um excesso de energia na superfície do adsorvente devido ao desbalanceamento das forças que atuam em suas moléculas ou átomos (KUNJADIA et al., 2012). Essas forças geradas podem ser de natureza física ou química conforme a Tabela 8 (OZMEN & YESILADA, 2012). Na adsorção química, também denominada de quimissorção, as moléculas se unem à superfície do adsorvente através de ligações químicas com transferência de elétrons entre o adsorvente e adsorvato resultando em uma adsorção em monocamadas (FOO & HAMEED, 2011).

Na adsorção física, também denominada de fisissorção, as moléculas ou íons do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de Van der Waals que, apesar de serem interações de longo alcance são fracas e não formam ligações químicas, com entalpia de adsorção baixa, em que é possível uma adsorção em multicamadas, rápida e reversível (ARULKUMAR et al., 2011). Uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da

superfície (IMMICH, 2006; TIGINI et al., 2012).

4.11.1 Características entre Fisissorção e a Quimissorção

Adsorção Física:

- Forças de Van der Waals;
- Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol;
- A espécie adsorvida conserva sua natureza;
- A quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente;
- Especificidade baixa;
- Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato;
- Energia de ativação baixa;
- Adsorção possível em multicamadas;
- Fácil dessorção.

Adsorção Química:

Ligações químicas;

- Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol;
- A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente;
- A quantidade adsorvida depende tanto do adsorbato como do adsorvente;
- Especificidade elevada;
- A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas;
- Energia de ativação pode ser elevada;
- Adsorção no máximo em monocamadas;
- A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas (CASTILLA et al., 2000). (BORGES, 2002)

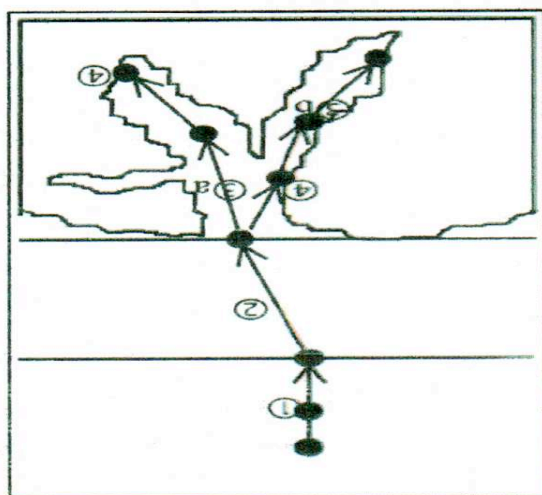


Figura 3. Os quatro passos do fenômeno da Adsorção (BAUP et al., 2000; WEBER & SMITH, 1987)

4.11.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é importante já que controla a eficiência do processo e depende da velocidade relativa entre as quatro etapas sucessivas:

- Transporte no seio da solução, envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.
- Transporte por difusão através da camada-limite, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada-limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
- Transporte através dos poros, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido

contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).

- Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação.

Tabela 8. Principais Diferenças de Quimissorção e Fisissorção

Características	Quimissorção	Fisissorção
Tipo de Forças	Forças comparáveis a ligações químicas	Forças de Van der Waals
- ΔH_{ads} (Calor de Adsorção)	~ 40 - 1000 kJ/ mol	~ 40 - 10 kJ/ mol
Cinética de Ativação	Pode ser ativado. Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não ativado. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato.
Número de Camadas	Monocamada	Multicamadas
Reatividade Química	Pode causar mudanças na reatividade do adsorvato	Pequenas Mudanças

Fonte: CASTILLA et al.(2000)

4.11.3 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas mostram a relação entre a quantidade do adsorvato que é sorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade de adsorvato capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção (MAHMOUD et al., 2012).

A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido (MAGDALENA et al., 2011; RUTHVEN, 1984).

As isotermas traçadas teórica ou empiricamente podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução (REBITANIM et al., 2012).

As isotermas mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich por terem o primeiro, parâmetros interpretáveis e o segundo, aplicável para uma sorção não ideal conforme a Figura 4.

Em um experimento de adsorção pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q em mg/g). As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (AKAR et al., 2009; AL-AOH et al., 2012; RUTHVEN, 1984).

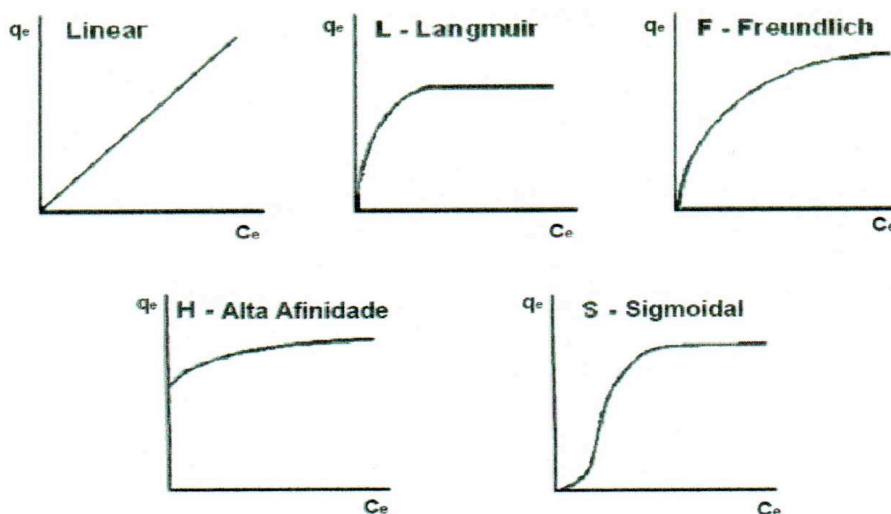


Figura 4. Isotermas mais comuns na adsorção (BAUP et al., 2000; WEBER & SMITH, 1987).

4.12 TRATAMENTOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS TÊXTEIS

Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados nas operações de precipitação e coagulação, seguido de tratamento biológico por sistema de lodo ativado (VERMA et al., 2012). O processo apresenta uma eficiência relativamente alta, porém a remoção não passa de 80% da carga de corantes (KUNZ et al., 2002). Dessa forma, o problema relacionado com o lodo torna-se crítico, uma vez que a concentração de corantes adsorvidos é alta, impedindo qualquer possibilidade do reaproveitamento (KUNZ et al., 2002).

Em função destas desvantagens dos sistemas biológicos tradicionais de tratamento de efluentes, muitos estudos visam verificar o potencial de novas tecnologias vem sendo realizados.

Por outro lado, os efluentes gerados nas indústrias têxteis são tratados normalmente por processos físico-químicos ou biológicos (WU et al., 2012). Estes processos apresentam bons resultados na redução de matéria orgânica, principalmente os resíduos de engomagem. Porém, o efluente têxtil não é apenas goma e sim um resíduo altamente complexo devido a presença de corantes, pigmentos e auxiliares de diversas categorias químicas e funções, gerados pelos tingimentos ineficientes conforme mostra a Tabela 2.11.1. Portanto, não há um tratamento universal para efluente têxtil (ZOLLINGER, 2003).

A caracterização típica dos efluentes têxteis pode ser descrita por vazões e cargas de poluição muito variáveis conforme a Tabela 9. Ocorrem diferenças de coloração, pH e temperatura, conjugados com valores elevados de DQO e baixa DBO, alguns sais inorgânicos, compostos orgânicos de natureza muito diversificada, e por vezes, metais pesados.

Tabela 9. Eficiência de Fixação dos Corantes nos Tingimentos

Classe de Corante	Tipo de Fibra	Grau de Fixação (%)	Perdas para Efluente (%)
Ácidos	Poliamida	89 – 95	5 – 20
Diretos	Celulose	70 – 95	5 – 30
Disperso	Poliéster	90 – 100	0 – 10
Reativos	Celulose	60 – 70	10 – 50
Sulfurosos	Celulose	60 - 90	10 - 40

Fonte: RAMOS (2002)

Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito tornam-se assunto de grande importância científica, tecnológica e socioeconômica. Assim as principais técnicas disponíveis para descolorimento das águas de rejeito envolvem, principalmente, processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica, biodegradação, e entre outros processos (KUNZ et al., 2002).

4.12.1 Métodos Biológicos

A procura de microrganismos capazes de degradar a matéria orgânica e descorar o efluente colorido é muito grande, tornando-se mais difícil a associação da eficiência dos microrganismos e custo da operação. Isto acontece, principalmente, em função da diversidade, concentração e composição de substâncias químicas presentes em cada efluente (KUNZ et al., 2002).

Neste contexto, têm surgido algumas tentativas como a utilização de *Bacillus subtilis* com a finalidade de biodegradar corantes do tipo azo sob condições anóxicas. Recentemente, muitos pesquisadores tentaram demonstrar a eficiência deste processo com implantações em indústrias têxteis. Dos vários segmentos da biologia sendo utilizados para pesquisa no descolorimento de corantes sintéticos, é essencial o emprego de fungos como *Phanerochaete chrysosporium*, causador da decomposição branca, com a finalidade de descobrir um processo destrutivo enérgico e operacional para as empresas têxteis (KUNZ et al., 2002 ; MANIMEKALAI e SWAMINATHAN, 2000; QUADROS, 2005).

Na prática, os resultados obtidos por essas experiências têm mostrado que é possível mineralizar alguns azocorantes sendo que a capacidade de descoloração está diretamente relacionada com a natureza dos grupos cromóforos e anéis aromáticos (CLAAS e MAIA, 2003 ; KUNZ et al., 2002).

A utilização de outros fungos como *Pleorotus ostreatus* e *Trametes versicolor* para degradação de corantes sintéticos também vem sendo estudada. Estes fungos têm a capacidade de catalisar reações de desmetilação, um importante passo para biodegradação de cadeias poliméricas. Em processo de oxidação de muitos compostos, principalmente de compostos fenólicos, a lacase, uma enzima lignolítica é capaz de atuar em grande número de compostos xenobióticos e em efluente têxtil (ABADULLA et al., 2000 ; KUNZ et al., 2002).

O uso de bactérias como *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp* tem sido também relatado como bactérias degradadoras de corantes. Estes microrganismos são úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem redutiva nas ligações azo deste tipo de composto, fato este que geralmente está associado à enzima azoredutase (KUNZ et al., 2002 ; RUSS et al., 2000).

Outro processo de degradação biológica é uso de agentes quelantes naturais, produzidos por fungos e bactérias. Estes compostos denominados sideróforos têm alta afinidade por metais, principalmente ferro, formando complexos de alta estabilidade. A função biológica dos sideróforos é retirar ferro em ambientes com deficiência deste metal (KUNZ et al., 2002).

4.12.1.1 Remoção por Lodo Ativado

Os processos biológicos procuram simular o metabolismo de estabilização dos seres vivos, existentes nos rios e lagos, que transformam a carga orgânica neles despejada em material celular. No processo de lodos ativados, o despejo é estabilizado biologicamente em um tanque de aeração mecanizada ou ar difuso (CLAAS e MAIA 2003). A massa biológica resultante é separada do líquido em um tanque de decantação. Uma parte dos sólidos biológicos sedimentados é continuamente recirculada e a massa remanescente é retirada do sistema e enviada para aterros sanitários.

Reações no Processo de Lodo Ativado

- Remoções iniciais de sólidos em suspensão e colóides por aglomeração física, floculação e absorção pelos flocos biológicos;
- Remoção de matéria orgânica solúvel, resultante da oxidação biológica, em CO₂ e H₂O, e síntese de novos microrganismos;
- Nitrificação, em condições especiais;
- Oxidação das células microbianas.(CLAAS e MAIA, 2003)

Nos processos de lodos ativados as bactérias são organismos mais importantes responsáveis pela decomposição da matéria orgânica afluyente. A população microbiana que se desenvolve em um sistema de lodo é bastante diversificada e constituída, predominantemente, por bactérias, fungos, protozoários e metazoários (CLAAS e MAIA, 2003).

As bactérias constituem a base dos flocos de lodo, muito embora possam crescer bactérias filamentosas, que acarretam problemas de sedimentação do lodo. Os

protozoários, depois das bactérias, são os microrganismos mais abundantes no sistema e dentre eles os ciliados. Sua participação é importante para a sedimentação das bactérias e a presença de determinadas espécies é indicativa na operação do sistema e na qualidade do efluente. Os metazoários, em especial, os rotíferos, aparecem em sistemas de boa depuração, e os fungos se apresentam em baixa quantidade e sua presença não tem muito significado no sistema de Lodo Ativado (CLAAS e MAIA, 2003; PERES e ABRAHÃO, 1998).

A floculação biológica é muito importante para a etapa de separação dos sólidos do efluente (SANTOS et al., 2011). Seu mecanismo não é bem conhecido, mas a aeração tem papel importante na oxigenação do meio para que as bactérias e protozoários exerçam o papel do digestor de matéria orgânica do efluente têxtil conforme mostra a Figura 5. O processo de lodo ativado pode ser adaptado para tratar uma grande variedade de águas residuais, porém, sempre haverá a permanência de matéria orgânica de difícil degradação ou recalcitrante, mesmo com processo de aeração prolongada (HEBERER, 2002; PERES e ABRAHÃO, 1998).

Apesar das bactérias serem os microrganismos mais importantes do tratamento de efluente têxtil, as atividades metabólicas de outros microrganismos são essenciais no sistema. Os elementos como protozoários e rotíferos atuam no polimento do efluente, os primeiros consumindo bactérias dispersas que não flocularam, enquanto que os rotíferos consomem pequenos flocos biológicos de partículas que não sedimentaram (CLAAS e MAIA, 2003).

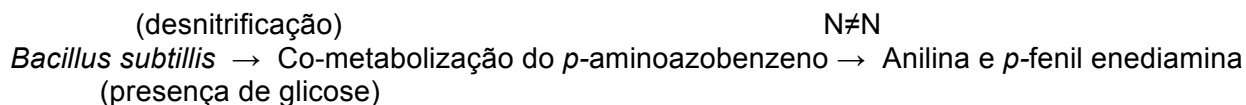


Figura 5. Um possível mecanismo de degradação dos corantes CETESB (2000)

Existem no mercado três tipos de processos com base na idade do lodo, isto é, na relação do peso total dos sólidos em suspensão no tanque de aeração pelo peso de lodo retirado do sistema por dia:

- Convencional, onde a faixa de operação está entre 3 a 15 dias;
- Aeração Prolongada, onde a faixa está entre 20 a 30 dias;
- Rápida, com tempos inferiores a 5 dias.

Entre esses processos, o mais utilizado pela indústria têxtil é o de Lodo Ativado de Aeração Prolongada, o qual permite longos períodos de contato entre o lodo biológico e o resíduo no tanque de aeração (CLAAS e MAIA, 2003).

4.12.2 Métodos Físicos

Os métodos físicos são recomendados como pré-tratamento para qualquer processo de tratamento posterior, pois a sua função é remover os resíduos grosseiros que afluem no efluente têxtil. Os métodos físicos removem sólidos flutuantes de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias, óleos, fibras e gorduras. Para esta função são utilizadas grades, telas, peneiras simples ou rotativas, caixas de areia ou tanques de remoção de óleos e graxas, filtros de areia, etc.

As grades são utilizadas também para retenção de sólidos grosseiros em suspensão e são utilizadas para proteção de bombas, válvulas e outros equipamentos.

As telas geralmente são ideais para remoção de fibras provenientes do fio desgastado pelo atrito entre as superfícies tecido/metal.

As caixas de areia destinam-se a retenção de sólidos como areia e outros detritos inertes, em suspensão nas águas residuais, com o objetivo de proteger bombas e tubulações contra abrasão e entupimento (CLAAS e MAIA, 2003).

4.12.3 Métodos Físico-Químicos

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes têxteis é um dos problemas de grande preocupação nos últimos tempos, devido ao aumento da conscientização e rigidez da legislação ambiental (SOUZA, 2009).

Estima-se que 15% da produção mundial de corantes são perdidas para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Este panorama representa grande preocupação considerando-se que isto significa um lançamento de cerca de 1,2 toneladas por dia desta classe de produtos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à ineficiência de fixação dos corantes durante a etapa de tintura das fibras têxteis (GUARATINI e ZANONI, 2000). Os métodos físico-químicos podem ser utilizados nos tratamentos de efluentes têxteis para remoção de matéria orgânica, colóides, cor, turbidez, odor, etc, conforme mostra a Tabela 10. de PERES e ABRAHÃO (1998) sobre os processos de tratamento de efluente têxtil.

Tabela 10. Processos de Tratamento de Efluente Têxtil

Tratamento	Tipo de Processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/Sedimentação Flotação
	Químico Físico-Químico	Neutralização Coagulação/Precipitação
Secundário	Biológico	Lodo Ativado Lagoa de Estabilização Filtro Biológico
	Físico-Químico	Carvão Ativado
Terciário	Químico	Ozonização Coagulação/Precipitação Cloração
	Físico	Carvão Ativado Ultrafiltração
Avançado	Físico	Osmose Reversa Evaporação

Fonte: PERES e ABRAHÃO (1998).

4.12.3.1 Remoção por Adsorção

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes sintéticos. Este processo tem grande aplicação industrial, pois associa baixo custo dependendo do adsorvente usado e elevadas taxas de remoção dos poluentes de diferentes origens. Além disso, em alguns casos possibilita a

recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo (ASGHER e BHATTI, 2012; CUNICO et al., 2009).

O fenômeno da adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases, simples, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorvato (MORAIS, 2007). A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção.

O fenômeno da adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de força de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar insaturação. Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, podem-se diferenciar dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção)(ORTIZ, 2000).

A adsorção física ocorre por forças de interação molecular que envolve dipolos permanentes e os dipolos induzidos, causando então uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração de Van der Waals, comportando-se semelhante à condensação de um vapor ou ainda a liquefação de um gás. Esse tipo de adsorção apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimissorção, sendo de caráter reversível (MORAIS, 2007).

A quimissorção ocorre quando no processo de adsorção na superfície do sólido há formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato. Este comportamento localizado, onde as moléculas adsorvidas fixas na superfície do adsorvente, se constitui num processo irreversível com calor de adsorção bem maior que a fisissorção (MORAIS, 2007).

O carvão ativado é o adsorvente mais usado para remoção da cor dos despejos têxteis. É muito eficiente para efluentes que contenham corantes reativos, diretos, básicos e ácidos, porém é ineficaz para corantes como dispersos, tina e pigmentos (GOLIN, 2007; SANTOS, 1998).

O adsorvente carbônico se apresenta no mercado de duas formas: granular e pó. Este último pode inclusive ser usado conjuntamente com processo de lodo ativado. O uso do tipo granular apresenta certa desvantagem devido a sua forma lenta de adsorção, e também pelo fato de ser necessário um pré-tratamento quando as concentrações de sólidos suspensos forem maiores que 50 ppm, pois podem se acumular nos leitos de carvão e reduz a eficiência do descoramento (SANIN, 1997).

As técnicas de adsorção têm se baseado na remoção do corante através da passagem da amostra em carvão ativo, sílica gel, bauxita, resinas de troca-iônica, derivados de celulose, quitosana e muitos outros. Em geral, oferecem métodos antieconômicos, porém muito efetivos, principalmente para volumes de pequena escala (GUARATINI e ZANONI, 2000)

4.12.3.2 Remoção por Coagulação/Floculação

A remoção da cor do efluente têxtil por processo de coagulação/floculação é feita em três estágios: **coagulação/floculação/ filtração**. O processo de coagulação tem como principal objetivo neutralizar as cargas elétricas das partículas em suspensão, por meio da adição de produtos químicos com cargas positivas, como sais de ferro, sais de alumínio e polímeros. O hidróxido formado reage com o sal metálico para formar um hidróxido insolúvel, volumoso, sobre o qual se adsorve a cor (CLAAS e MAIA, 2003).

O processo de floculação, após a coagulação, promove contato entre as partículas desestabilizadas, de modo a possibilitar uma agregação em forma de flocos maiores e mais pesados, que são posteriormente removidos pelo processo de filtração. Nem sempre esse processo é efetivo na remoção da cor residual quando na presença de corantes como ácidos e alguns reativos. Por isso, devem ser utilizados floculantes sintéticos, tipo polieletrólitos, os quais são usados isoladamente ou em combinação com outros coagulantes mais tradicionais (CLAAS e MAIA, 2003; LEE et al., 2006).

Em termos práticos, o que realmente interessa no processo de coagulação e floculação são a dosagem e a condição ótima para a aplicação do coagulante, etapa de grande importância no tratamento, uma vez que as etapas subsequentes dependem desta. Isso porque as reações químicas envolvidas são muito rápidas e dependem da energia de agitação, da dose do coagulante, do pH, e da alcalinidade da água. Caso essas condições estejam ajustadas, as reações ocorrem num espaço de tempo bastante reduzido, exigindo assim ensaios específicos de teste de jarro. Os dados obtidos no ensaio de coagulação são aplicados para as condições reais, o que pode ser feito em dispositivos próprios, como misturadores mecânicos, misturadores hidráulicos ou difusores (AMIRTHARAJAH & O'MELIA, 1990 ; CLAAS e MAIA, 2003; KUNZ et al., 2002).

4.12.3.3. Remoção por Ozonização

O ozônio é muito eficiente na remoção da cor de despejos têxteis por romper as duplas ligações presentes na estrutura química dos corantes responsáveis pela coloração, principalmente nos corantes azóicos. A remoção da cor de águas residuais

varia em função da dosagem de ozônio e da qualidade do material colorido (ASGHER e BHATTI, 2012). Para o corante de menor tamanho, a estrutura química se compacta dificultando a ozonização. Dosagens razoáveis de ozônio permitem uma boa eficiência na remoção da cor para corantes ácidos, mordentes, catiônicos, diretos, reativos e enxofre. Porém, para os corantes dispersos e tinas, as literaturas não registram sucessos no descolorimento, mesmo com altas dosagens de ozônio. Num primeiro momento, a ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes facilitando depois o tratamento posterior. A oxidação com ozônio pode ocorrer de duas formas: **direta ou indireta**. A oxidação direta ocorre ao reagir diretamente com moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica. O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer a átomos com densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio. A oxidação indireta o ozônio reage através de reação radicalar que é gerado pela decomposição do ozônio (KUNZ et al., 2002).

As técnicas de destruição baseadas no uso de ozônio têm se mostrado mais eficientes do que aquelas com oxidantes fortes como o cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes, como dispersos e diretos, além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir íons inorgânicos. O método é baseado na remoção da cor do despejo através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico. Tais técnicas de destruição podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Outro fato que deve ser levado em consideração é a toxicidade de produtos intermediários criados pelo processo de degradação pelo ozônio, o que torna

necessário o acompanhamento rigoroso, através de testes de toxicidade (KUNZ et al., 2002).

4.12.3.4 Remoção por Oxidação Avançada

Os métodos atuais denominados de tecnologias de oxidação avançada estão fundamentados no potencial do efeito sinérgico da associação de fontes de radiação UV e UV-Vis, com adição de oxidantes químicos. Os processos de oxidação avançada (POAs) têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de efluentes têxteis (AMORIM et al., 2009). A grande vantagem desse processo reside no fato dele ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (HIGARASHI et al., 2000).

Os POAs são caracterizados pela formação de radicais hidroxilas, um agente com elevado poder oxidante, extremamente reativo e de reduzida seletividade, capaz de atuar sobre uma grande diversidade de poluentes orgânicos (RAUF e ASHRAF, 2009). Esses radicais são formados pela estimulação de oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio e o ozônio. Por meio desse processo, as possibilidades de aplicação dos processos químicos por oxidação são ampliadas consideravelmente em relação aos procedimentos clássicos. A importância deste processo reside na força de transformação de muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis, como hidrocarboneto clorado, policloreto de bifenila, defensivos agrícolas, adsorventes organohalogenado, DQO refratária, etc em substâncias ecologicamente inofensivas,

biologicamente degradáveis e muitas vezes à total mineralização (GÖZMEN et al., 2009; HIGARASHI et al., 2000; KUNZ et al., 2002).

4.12.4 Métodos Fotoquímicos

O método de degradação por reações fotoquímicas tem se mostrado atraente como etapa primária na degradação de alguns corantes, uma vez que os corantes sintéticos apresentam a princípio, alta estabilidade quando submetidos à luz visível ou ultravioleta (KUNZ et al.; 2002).

Por reação fotoquímica, entende-se qualquer reação química provocada pela absorção de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha. A aplicação de tecnologias por radiação UV no tratamento e desinfecção de águas residuais para o consumo remonta ao início do século XX (GUISE, 2003).

Na década de trinta verificou-se um retrocesso quanto ao uso da tecnologia por radiação UV. As instalações foram desativadas, possivelmente devido a razões econômicas, dificuldades na manutenção do equipamento e envelhecimento das lâmpadas UV. Após a década de quarenta verificou-se uma retomada no interesse sobre as tecnologias com base na oxidação por radiação UV. Hoje em dia estão em funcionamento na Europa mais de 3.000 unidades no tratamento de água e a sua aplicação está restrita à desinfecção de água para consumo e ao sistema de purificação de água para uso farmacêutico ou medicinal. A aplicação da fotocatalise no tratamento de efluentes têxteis tem sido pouco estudada. No entanto, vários artigos têm sido publicados estudando-se a degradação de corantes sintéticos (KUNZ et al., 2002).

4.12.5 Métodos Eletroquímicos

O processo de eletrólise do corante também tem sido empregado como medida alternativa na degradação do corante sintético. Neste processo, a degradação da molécula é realizada eletroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados eletroliticamente. O alto custo com a energia usada, além da produção de reações paralelas, tais como cloro, radicais hidroxila e outras reações indesejáveis, tem diminuído o interesse pelo método. Entretanto, alguns autores têm demonstrado que métodos de degradação destes produtos, via eletroquímica, poderiam ser melhor aproveitados através de novas pesquisas visando a geração de produtos com características menos tóxicas e diminuição no custo (KUNZ et al., 2002; IMMICH, 2006).

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

2.1.1 CORANTE

O corante utilizado neste trabalho foi Preto Remazol B (*C.I Reactive Black 5*) adquirido da Sigma-Aldrich (USA) apresentando as seguintes características: colour index 20505, grau de pureza 55%, massa molecular 991,82 g, apresentando diazo como grupo cromóforo e absorção na região UV máxima de λ_{max} 597 nm.

A estrutura química do Preto de Remazol B está apresentada na Figura 6.

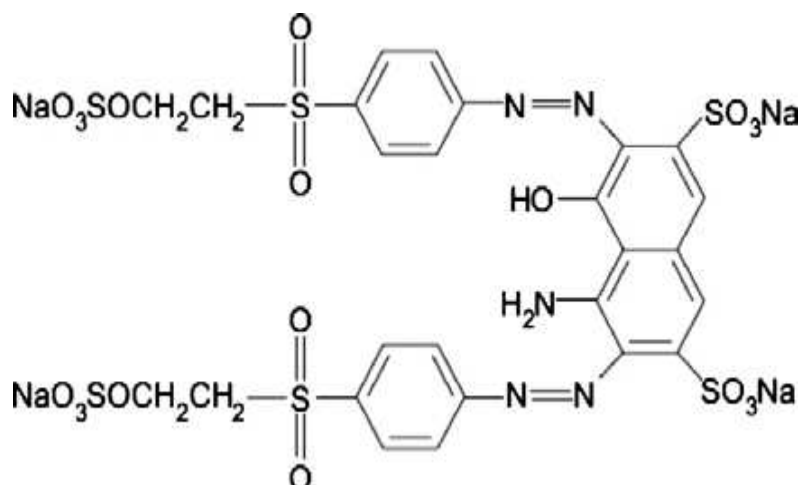


Figura 6. Estrutura Química do Azocorante Preto Reativo 5 (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002)

A estrutura química do corante reativo preto 5 é 2(*p*-aminofenilsulfonil) Etanol Éter Sulfato R e tem como grupo reativo sulfatoetilsulfonila O corante atualmente fabricado pela Dystar contém em sua estrutura grupos sulfato-etilsulfônico

(SO₂CH₂CH₂-SO₃H), que são hidrolisados para vinilsulfônico (SO₂CH=CH₂) e formam ligações covalentes fortes com aminas livres ou outros grupos substituintes na fibra. Ao serem degradados estes corantes provavelmente produzirão produtos semelhantes aos que compõem a sua estrutura química original, lembrando que todos os corantes “Remazóis” são fabricados com a mesma matéria-prima o PBE (para-base-éster), de fórmula molecular (éster para amino fenil β hidroxí etil sulfato).

O corante é do tipo diazo e contém dois grupos vinil sulfônicos. A alta solubilidade do corante Preto de Remazol B é realmente preocupante, principalmente se considerarmos que este grupo diazo constitui-se em um dos corantes mais utilizados no país para o tingimento de algodão. O corante que pertence ao este grupo caracteriza-se por apresentar grupos quimicamente ativos capazes de reagir por covalência com a celulose, porém esta reação é estendida em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras (ANLIKER, 1986). Deste modo, resíduos deste corante poderiam ser altamente nocivos quando presentes em qualquer organismo vivo (COSTA et al., 2012; CUNICO et al., 2009).

A inativação destes rejeitos normalmente é realizada através de reações de hidrólise com moléculas de água, que torna o corante quimicamente inerte. Alguns autores têm confirmado que estes compostos na forma não hidrolisada apresentam alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, permitindo um tempo de vida longo em ambientes aquáticos, causando expressiva preocupação quanto aos aspectos ecológicos (GUARATINI e ZANONI, 2000; KOROISHI et al., 2000; PICCOLI, 2008).

2.1.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados na elaboração de banhos de tingimento (efluente sintético), soluções para ajustar o pH do meio bem como na elaboração das soluções de mordentes (Sulfato de Alumínio e Ácido Tânico) foram utilizados reagentes fornecidos pela Vetec e Synth (Brasil) conforme a Tabela 11.

O ácido tânico apesar de se apresentar na forma puríssima, não foi possível identificar a sua fórmula química exata, possivelmente indicando que seja mistura de diversas substâncias. No entanto, maior problema causado pelo ácido tânico foi quanto à mudança de cor da solução decorrente ao pH, principalmente no meio alcalino. Muitas das leituras no espectrofotômetro não foram possíveis devido a mudança de cor do banho, onde se extraía o filtrado para a leitura.

A mudança de cor provocada pela adição de ácido tânico no banho alcalino deve-se ao fato de que o tanino ter propriedade de se precipitar com certos sais metálicos existentes no banho de tingimento provocando a mudança de cor.

Tabela 11. Reagentes Utilizados nos Ensaio

Reagente	Fornecedor	Fórmula	P. M.	Teor (%)
Acetato de Sódio	Synth	NaC ₂ H ₃ O ₂	82,03	98,0%
Sulfato de Alu Mínio	Vetec	Al ₂ (SO ₄) ₃ . (14 –18) H ₂ O		98,0–102,0 %
Acido Cítrico	Vetec	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	210,0	99,5%
Hidróxido de Sódio	Vetec	NaOH	40,0	97,0%
Ácido Tânico	Vetec			100,0%
Fosfato de Só dio Bibásico	Vetec	Na ₂ HPO ₄	142,04	98,0%
Cloreto de Sódio	Vetec	NaCl	58,44	99,9%

2.1.3. Soluções Utilizadas na Preparação do Banho de Tingimento

1- Solução Tampão de Mcllvaine: (Na₂HPO₄ 0,2 M + Ácido Cítrico 0,1 M)

Para solução pH 3,0: mistura-se 4,1 mL de solução de Na₂HPO₄ 0,2 M com 15,9 mL de Ácido Cítrico 0,1 M e completa-se com água destilada até o volume de 50 mL.

Para solução pH 7,0: mistura-se 16,5 mL de Na₂HPO₄ 0,2 M com 3,5 mL de Ácido Cítrico 1 M e completa-se com água destilada até o volume de 50 mL.

2- Solução Tampão de Ringer: (Na₂HPO₄ 0,1 M + NaOH 0,1 M)

Para solução pH 11,0: mistura-se 50 mL de Na_2HPO_4 0,1 M com 15 mL de NaOH 0,1 M e completa-se com água destilada até o volume de 50 mL.

Preparações de Soluções:

Preparação da solução Na_2HPO_4 0,2 M:

Dissolvem-se cerca de 144 g (71,6 g) de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ em água e completa-se a 1 litro.

Preparação da solução Na_2HPO_4 0,1 M:

Dissolvem-se cerca de 72 g (35,8 g) de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ em água e completa-se a 1 litro.

Preparação da solução de Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$) 0,1 M:

Dissolvem-se 21 g em água e completa-se a 1 litro.

Preparação da solução de NaOH 0,1 M:

Dissolvem-se cerca de 4,0 g de NaOH puro em água e coloca-se 1 a 2 g de cloreto de bário e completa-se a 1 litro (sem gás carbônico).

Efluente Sintético

Foi produzido a partir de uma solução de corante Preto Remazol B (3,4 mg/L) usando 8,5 mL desta solução para 50 mL de banho de tingimento.

A relação de banho é de 1 : 250 para 0,2 g de Quitina.

Mordentes

Os mordentes são compostos químicos usados antes, durante ou depois do tingimento a fim de fixar o corante sem afinidade à fibra.

As soluções de mordentes foram preparadas previamente para serem usadas logo após o tingimento propriamente dito juntamente com eletrólito, com 20 minutos de duração.

Solução de Mordentes:

- 1- Soluções de Sulfato de Alumínio a 2% p/v e 0,2% p/v.
- 2- Solução de Ácido Tânico a 0,2% p/v, 0,5% p/v e 1,0% p/v.
- 3- Quantidade usada da solução: 1,0 mL para 50mL do Banho de Tintura.

Eletrólito:

Foi utilizado o cloreto de sódio de alto grau de pureza a fim de evitar reações secundárias com contaminantes como cálcio, magnésio e ferro que diminui a eficiência do eletrólito que acelera a montagem do corante na fibra.

Cloreto de Sódio:

Solução com 5 g/L

Solução com 20 g/L

Quantidade usada do Cloreto de Sódio: 0,25 g e 1,0 g para 50 mL do Banho de Tintura.

2.1.4 Adsorvente

A matéria-prima utilizada para obtenção da quitina foi exoesqueleto de camarão obtido na indústria local de processamento de pescado.

As partículas de quitina utilizadas para os ensaios foram retidas no mesh 16 e possuem o Grau de Acetilação em torno de 65%.

2.1.5 Procedência do Exoesqueleto de Camarão

A quitina foi extraída de exoesqueleto de camarão *Litopenaeus vannamei* de água salgada, e fornecido pela empresa NETUNO localizada na cidade do Recife.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 QUITINA

A quitina é o poliaminossacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos.

Os polissacarídeos são macromoléculas com estruturas bem definidas, polifuncionais que apresentam a habilidade de formar ligações cruzadas entre seus grupamentos funcionais e tendência a formar géis e resinas macroreticulares (CRINI e BADOT, 2008).

Associado a estes fatores, os polissacarídeos também são considerados materiais de baixo custo, são de fácil aquisição e alta disponibilidade na natureza (CAMPANA-FILHO et al., 2007; KUMAR, 2000). De acordo com conceito de BAILEY et al., (1999), um material adsorvente pode ser considerado de baixo custo se seus

processos de obtenção são simples, além de serem abundantes na natureza, ou possa vir a ser um co-produto, ou seja, um material residual de outros processamentos industriais.

A quitina é um material biologicamente inerte e não apresenta perigo ao ser humano, nem ao meio ambiente. Além disso, possui outras vantagens e características que a faz excelente material para uso diverso, tal como sua não-toxicidade, biocompatibilidade, biodegradação, polifuncionalidade, alta reatividade química, capacidade de quelação e adsorção (CRINI e BADOT, 2008).

O excelente comportamento adsorptivo apresentado pela quitina é principalmente atribuído a :

- Alto poder hidrofílico do polímero, devido aos grupos hidroxila presentes nas unidades de glicose;
- Presença de um grande número de grupos funcionais (acetamida, amina primária e/ou grupos hidroxila);
- Alta reatividade química desses grupos;
- Flexibilidade estrutural da cadeia polimérica.

O maior problema encontrado na extração da quitina é a preparação. Dificilmente se obtém uma quitina com as mesmas características da sintetizada anteriormente, como exemplo, a massa molar e o grau de acetilação (LIMA et al., 2006; QUADROS, 2005).

A quitina e a quitosana têm sido usadas para remover uma grande variedade de poluentes aquáticos. Guibal e seus colaboradores (2004) têm pesquisado sobre os

efeitos das propriedades de quitosana em adsorção de metais, corantes e compostos orgânicos entre outros. O uso de materiais à base de quitosana para remoção de corantes aniônicos foi revisado por CRINI e BADOT (2008). Esse trabalho inclui uma menção específica dos efeitos das características de quitosana sobre o processo de adsorção

O bom funcionamento do processo de coagulação/floculação bem como o processo de adsorção depende de grau de desacetilação. Isso explica a quitosana ser mais eficiente do que a quitina na remoção de íons metálicos, PCBs e corantes aniônicos (GUIBAL, 2004). Por outro lado, a quitina é mais eficiente do que a quitosana na remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em efluentes petroquímicos (CRISAFULLY et al., 2008).

Quando se compara amostras de quitosana de variados graus de desacetilação no processo de adsorção com as amostras de corante azo, os que têm maior grau de desacetilação se apresentam com maior eficiência (SAHA et al., 2005). Contudo, em alguns casos esta regra não é obedecida.

Guibal e seus colaboradores (2004) têm sugerido que em vez do grau de desacetilação ser parâmetro de controle desse processo, seja a possibilidade de alcançar os grupos amino para água e poluentes. Esse acesso é controlado principalmente pela cristalinidade das amostras que dependem das origens das amostras, bem como o tipo de tratamento submetido às amostras.

Zhang e Schiewer (2005) têm pesquisado o efeito de GD e cristalinidade das amostras de quitina e da quitosana (GD de 10 a 90%) sobre o arsênico (V) (ZANG e SCHIEWEW, 2005). Seus resultados confirmaram também o papel da cristalinidade na

adsorção do arsênico (V). Wong e seus colaboradores (2008) estudaram a adsorção de cinco corantes ácidos sobre as amostras de quitina e quitosana (WONG et al., 2008). Eles sugeriram que o mecanismo de adsorção envolva como primeiro passo do processo, a complexação do corante com grupos amino livres. Quando varia GD de 52% para 97% há uma diminuição da capacidade de adsorção do corante. Isso sugere que quanto maior a amorfização pode causar mudanças na estrutura interna da quitosana e reduzir a capacidade de adsorção.

Além disso, Kurita e seus colaboradores (KURITA et al., 1979) encontraram que a taxa de adsorção de metais para as amostras com igual GD foram aumentados quando hidrólise homogênea foi usada para preparar amostras de quitosana, o que indica que a distribuição do grupo acetil ao longo da cadeia afeta também o processo de adsorção (GUIBAL, 2004; KURITA et al., 1979).

Huang e seus colaboradores (2000) mostrou que a eficiência de coagulação da quitosana depende também da massa molecular da amostra. As amostras com igual massa molecular aumentam sua eficiência de coagulação pelo aumento GD, mas quando a MM da amostra aumenta demais ocorre uma redução na eficiência de coagulação, isso porque, o seu GD aumenta demais (86 vs 77%). Bough e seus colaboradores (1978) compararam várias amostras com diferentes massas moleculares e viscosidade e encontraram que valores muito altos de Massa Molar prevêm grande eficiência para coagulação, mas a eficiência não é correlata linearmente com a massa molar.

À parte GD e MM, a pureza das amostras é outro aspecto que afeta a eficiência do material quitinoso na área de tratamento de efluentes já que isso afeta

acessabilidade dos grupos amino livres sobre poluentes. A partir desses resultados, pode-se concluir que a escolha da amostra quitinosa sobre um poluente específico dependerá de vários fatores, tais como tipo de poluente, características do polímero, principalmente do GD, MM e cristalinidade e, as características da água como pH e resistência iônica. Contudo, como regra geral a quitosana é mais eficiente do que a quitina em várias aplicações industriais. Além disso, amostras de quitosana com baixa cristalinidade e alto GD são geralmente as mais procuradas.

2.2.2 EXTRAÇÃO DA QUITINA

A quitina utilizada neste trabalho foi extraída a partir do exoesqueleto de camarão de água salgada usando método modificado de Synowiecky e Al-Khateeb (2003). O processo de obtenção de quitina segue as etapas de: pré-tratamento, despigmentação, desproteinização, desmineralização, desodorização e secagem, como apresentado na figura abaixo. Essas etapas foram otimizadas em estudos anteriores realizados no Laboratório de Físico-Química de NPCIAMB/UNICAP.

Foi utilizada para os ensaios em escala piloto em torno de 815 g de cefalotórax do *Litopenaeus vannamei*, camarão de água salgada.

Para a realização dos experimentos, os exoesqueletos de camarão foram moídas ainda congeladas por 1 hora a fim de adquirirem partículas mais homogêneas para facilitar o contato com reagentes químicos.

O processo utilizado para obtenção de quitina a partir da casca de camarão foi semelhante ao processo utilizado por Synowiecky e Al-Khateeb (2003), porém com uma mudança muito importante, que é a inversão da operação de desmineralização por

desproteínização na 2ª operação e nos dois tratamentos de desodorização, uma, na passagem do pré-tratamento para desproteínização, e a outra na desodorização propriamente dita.

Os experimentos foram feitos em escala de bancada, utilizando-se cerca de 17,5 g de amostra do material quitinoso que foram feitos colocadas em recipientes de vidro devidamente fechados.

O pré-tratamento com água corrente, uma das operações preliminares à obtenção de quitina, com objetivo de separar do material grosseiro como algas, porções de outros materiais como resíduos de siri e outros materiais estranhos à casca de camarão, que eventualmente acompanham o exoesqueleto de camarão.

No caso dos resíduos de camarão, esse pré-tratamento inclui ainda moagem a fim de obter menor granulometria e uniformizar os tamanhos das partículas.

Na primeira etapa do tratamento químico propriamente dito, a amostra foi tratada com a solução de Hipoclorito de Sódio (0,4% cloro ativo) suficiente para cobrir totalmente a amostra (2 litros) à uma temperatura de fervura por 15 minutos. Esta etapa teve por objetivo reduzir o pigmento e o odor da quitina, provenientes da matéria-prima.

A etapa de desproteínização tem a função de reduzir o teor de nitrogênio protéico e consiste em adicionar solução de hidróxido de sódio 1 M à matéria-prima durante 30 minutos a uma temperatura de fervura em Autoclave com vapor fluente sem pressão positiva.

Na etapa de desmineralização, que tem por objetivo reduzir o teor de cinzas, tais como sais de cálcio, utilizou-se a solução de HCl a 0,25 M por 15 minutos a temperatura ambiente. A seguir foram realizadas lavagens com água corrente para retirada do reagente.

Nesta etapa de 2ª desodorização, a matéria-prima desproteínizada e desmineralizada foi colocada em Erlenmeyer de 2 litros de capacidade, ao qual foi adicionada solução de hipoclorito de sódio 0,4% v/v e tratado por 30 minutos à temperatura ambiente. O objetivo dessa operação é acentuar ainda mais a redução de odor e pigmentação do material. Faz-se então a lavagem com água corrente e destilada para retirar o hipoclorito de sódio restante, até pH neutro.

Após a desodorização foi necessária a secagem do produto obtido (quitina úmida). Essa secagem foi realizada à uma temperatura de 60°C em Estufa de Circulação por 24 horas, a fim de evitar resíduos de umidade indesejáveis nos experimentos de adsorção.

2.2.3 Determinação do grau de acetilação da fração de quitina

A determinação do grau de acetilação da quitina isolada de resíduos de camarão foi o inverso do grau de desacetilação da quitosana, com base nas informações de ANTONINO (2007).

$$G.D\% = [1 - (C/N) - 5,145 / 6,816 - 5,145] \times 100$$

Sendo:

C/N = Razão Carbono/Nitrogênio

5,145 = Quitosana Completamente Desacetilada (monômero da quitosana)

6,861 = Quitina Inteiramente Acetilada (monômero da quitina)

G.A% da Quitina Padrão (USA) = 97%

G.D% da Quitosana Padrão (USA) = 98%

2.2.4 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certas espécies de carvão retinham em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nos últimos anos com o avanço das pesquisas do desenvolvimento da indústria petroquímica, a adsorção tornou-se uma das operações unitárias mais importantes da engenharia química. Hoje, a adsorção é aplicada em vários processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante inclusive no ponto de vista econômico.

O fenômeno da adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (adsorvido) a uma superfície sólida (adsorvente) e, a sua eficiência de concentração do adsorvido depende da temperatura, da pressão e da área da superfície do sólido poroso.

A adsorção é um método muito eficiente quando se objetiva a separação de misturas em duas ou mais correntes, onde a destilação convencional se revela ineficiente e onerosa (COUTO, 2009; KOUSHA et al., 2012). É o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção ocorre como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo determinado (CHEM et al., 1999).

A adsorção é um dos fenômenos de transporte onde a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um gás ou um líquido (HUBER & CARRÉ, 2012). A migração destes componentes de uma fase para outra

tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa (LAOHAPRAPANON et al., 2010). Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (WALKER et al., 2001).

Segundo LETTERMAN (1999); a adsorção de moléculas pode ser representada como uma Química, segundo a fórmula de Letterman:



onde “ A “ é o adsorvato, “ B “ é o adsorvente e “ A.B “ é o composto sorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas: pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e força de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula fica aprisionada à superfície do adsorvente depende da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campos das outras moléculas vizinhas. São dois tipos de adsorção que existem: quimissorção ou adsorção química e fisissorção ou adsorção física. Todavia, em certos casos podem ocorrer os dois tipos de adsorção simultaneamente (LETTERMAN, 1999).

2.2.4.1 Equilíbrios de Adsorção e Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importante de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada de superfície do mesmo. Uma maneira fácil de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (Q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução. Uma expressão como esta recebe o nome de isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999; NASEHI et al., 2012).

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (Q_e em mg/L). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (McKAY, 1983; NASEHI et al., 2012).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a relação:

$$q = \frac{C_o - C_e}{M} \cdot V$$

onde:

C_o = concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e = concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (mg/L)

V = volume da batelada (L)

M = massa do material adsorvente (g)

As isotermas de adsorção constituem a primeira informação experimental, que é geralmente utilizada como uma janela para discriminar entre diferentes adsorventes e assim escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação (CASTILLA et al., 2000; NASEHI et al., 2012).

2.2.5 TINGIMENTO

Preparou-se uma solução sintética de tintura utilizando água deionizada e corante Preto Remazol B, obtendo uma solução de valor de 3,4 mg/L. Para ajustes de pH utilizaram-se solução tampão de McIlvaine (pH 3,0 e pH 7,0) e solução tampão de Ringer (pH 11,0) conforme necessário. Vários Erlenmeyer de 100 mL contendo 0,2 g de quitina foram alinhados e em cada um foi adicionado 3/4 do volume necessário para completar 50 mL das soluções de tintura. Nos erlenmeyers foram etiquetados, avolumados e conferidos os pHs finais.

Os erlenmeyers com as soluções foram acoplados em aparelho de agitação (Figura 7), usando várias rotações por minuto conforme as velocidades pré-estabelecidas.

Ensaio 11 e 13 demonstram que pH 3,0 e 2% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como mordente é suficiente para atingir o equilíbrio. Contudo, investigaram-se outros parâmetros a fim de avaliar as influências de outros fatores como a temperatura, o tempo e o eletrólito na adsorção do corante à quitina. Realizaram-se os testes conforme já descritos e após as

condições adotadas para cada ensaio, as soluções foram separadas do adsorvato por decantação. Os sobrenadantes foram coletados em frascos de vidro, convenientemente lavados com água destilada e transferidos para cubetas e feitas leituras no Espectrofotômetro (Figura 8).

As leituras foram feitas no $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$ e alguns ensaios foram repetidos várias vezes a fim de certificar da inviabilidade da leitura, principalmente nos ensaios com pH 11,0 usando tanino como mordente, onde aconteceram turvamentos das soluções impedindo as leituras dos mesmos.

No decorrer dos experimentos observou-se que com tanino a 2% como mordente não foi possível fazer a leitura no Espectrofotômetro, isto se deveu ao fato de que a própria solução ter uma coloração amarelada, reforçando ainda mais a dificuldade da leitura pelo aparelho.

Com a finalidade de atenuar essa dificuldade de leitura, foram feitas algumas modificações nas soluções com tanino, baixando a sua concentração na solução de tintura para 0,2% p/v e 1% p/v. Foi desta maneira que se conseguiu fazer a leitura no aparelho.

Os adsorventes foram transferidos para Placa de Petri e postos em Estufa de Circulação para secagem até atingirem os pesos constantes.

2.2.5.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO TINGIMENTO

Autoclave Vertical Mod. 415

Fabricante: FANEM-SP

Banho-Maria DUBNOFF

Fabricante: MARCONI Equipamentos-Piracicaba-SP

Estufa de Circulação de Ar MA 035

Fabricante: MARCONI Equipamentos-Piracicaba-SP

Espectrofotômetro UV/Vis – Libra S 32

Fabricante: Biochrom Ltda.



Figura 7. Banho-Maria **DUBNOFF**



Figura 8. Espectrofotômetro **UV/Vis – Libra S 32**

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O micélio dos fungos crescido nos rejeitos industriais, como também as microfibrilas de quitina foram analisados em microscópio eletrônico de varredura objetivando visualizar o efeito causado pelo tratamento químico. As amostras foram primeiramente acondicionadas e pré-fixadas em solução de Karnovski, em seguida foram lavadas em um ciclo de 3 vezes perdurando 10 minutos cada lavagem em solução de tampão fosfato de sódio monobásico PA (ACS). Em seguida, foram fixadas através da solução de tetróxido de ósmio, permanecendo imersas durante hora, submetidas logo em seguida ao ácido tânico por 1 hora e novamente por tetróxido de ósmio por mais 1 hora, concluindo então a etapa de fixação. A etapa posterior consistiu da desidratação da biomassa através da imersão em solução de acetona com concentração crescente, tais como 30, 50, 70, 90 e 100% p/v, permanecendo cerca de

10 minutos em cada concentração de solução acetônica. Após toda a etapa de lavagem e desidratação, as amostras serão secas em aparelho de secagem ao ponto crítico (EMITCH K850), sendo banhadas com ouro em aparelho metalizador (EMITCH K650) e observadas ao microscópio eletrônico de varredura (ZEISS – DSM 940 A).

2.2.7 Espectroscopia ao raio Infravermelho – IR

Dois miligramas de amostras de quitina e quitosana que foram secas *overnight* a 60°C sob pressão reduzida foram completamente homogeneizadas com 100mg de KBr. Os discos de KBr preparados foram secos por 24h a 110°C, sob pressão reduzida. A espectroscopia ao raio infravermelho foi realizada utilizando-se espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), BRUKER Mod. IFS. Discos de KBr foram utilizados como referência. A intensidade das faixas de absorção máxima foi determinada pelo método de linha base.

2.2.8 Determinação do grau de desacetilação (DD%)

O grau de desacetilação da quitina e acetilação da quitosana foram determinados usando espectroscopia ao raio infravermelho - IR ²², aplicando a faixa usando a relação das áreas das ondas de vibração em 1655 e 3450 cm⁻¹, o qual é calculado de acordo com a equação:

$$DA (\%) = (A_{1655}/A_{3450}) \times 100/1.33$$

2.2.9 Massa Molar

Para a determinação da massa molar média da quitina foi utilizada o método viscosimétrico para polímeros, em que as amostras foram dissolvidas em soluções de ácido acético a 0,1 M, cloreto de sódio a 0,2 M e água destilada. As medições das viscosidades das amostras foram feitas em cinco diferentes concentrações, variando de 0,001 a 0,012 g/mL, em réplicas, e foram analisadas à temperatura de 25°C. Em seguida foram medidas as viscosidades cinemáticas das soluções.

Para análise da viscosidade das soluções foi utilizado um viscosímetro Cannon-Frenske modelo Schott Gerate, GMBH-D65719. A partir desta foi calculado a viscosidade específica (η_{sp}); para estimativa da viscosidade intrínseca utilizando a equação de Huggins, segundo Santos (2003), conforme a equação $\eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c$.

A viscosidade intrínseca da solução foi obtida por meio de um gráfico de (η_{sp}/c) em função da concentração “c” (g/mL) das soluções das amostras, por extrapolação da reta obtida por regressão linear para $c \rightarrow 0$, conforme apresentado pelo Alsarra.

Para a determinação da massa molar viscosimétrica média M_v (Da) de polímeros lineares foi utilizada a equação empírica de Mark-Houwink Sakuraba; $[\eta] = K.M_v^\alpha$, onde $[\eta]$ (mL/g) é a estimativa da viscosidade intrínseca da amostra obtida através da regressão linear.

Equação de Huggins

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_H[\eta]^2c$$

onde:

η_{sp} é a viscosidade específica;

$[\eta]$ é a viscosidade intrínseca;

η_{sp}/c é a viscosidade reduzida (ml/g);

K_H é o coeficiente de Huggins;

C é a concentração do polímero (g/ml).

Equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = KM_v^\alpha$$

onde:

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca;

K = constante (sistema de polímero/solvente/temperatura);

α = constante $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$ é encontrado para conformações de cadeias flexíveis;

α = constante $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$ é encontrado para macromoléculas rígidas.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do processo de obtenção e caracterização físico-química da quitina, como parâmetros necessários para indicação como polímero adsorvente do corante Preto de Reamazol B. Em seguida, são apresentados os estudos realizados com a avaliação da eficiência do uso de mordentes como substância auxiliar no processo de adsorção do corante Preto Remazol B, pelo polímero adsorvente Quitina.

3.1. OBTENÇÃO DA QUITINA E DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A quitina obtida a partir do resíduo industrial de camarão foi submetida à análise granulométrica, por peneiramento após o processo de secagem. Os resultados da distribuição dos grãos de quitina mostraram que 79% das partículas estavam compreendidos entre as malhas entre 9 e 16 MESH/TYLER (2,0 mm e 1,0 mm de aberturas) das peneiras da U.S.Standard Sieve Series ASTM. Como é possível se observar na tabela 12, foram obtidas quatro frações de quitina a partir do resíduo industrial de crustáceos, onde a maior fração de malha tamanho 16, correspondeu a 48,00%, seguido da fração de malha tamanho 9 com 31,00% das malhas, fração da malha 48 com 10,90% e malha 60, apresentou 5,05%, ficando na bandeja 5,05%.

A partir desses dados foi selecionada a fração com partículas da malha 16, considerando o maior índice de ocorrência através da análise granulométrica. A fração quitina correspondente a malha 16 foi caracterizada através de análise elementar, grau de acetilação e difração de raio X, no sentido de avaliar o grau de pureza, para uma posterior aplicação biotecnológica.

Tabela 12. Análise granulométrica da quitina isolada do resíduo industrial de camarão

FRAÇÕES (Malha)	RENDIMENTO (g)	PORCENTAGEM (%)
09 (2,0 mm)	5,4	31,00
16 (1,0 mm)	8,4	48,00
48 (300 mm)	3,4	10,90
60 (250 mm)	0,1	5,05
Resíduo na Bandeja	0,1	5,05
TOTAL	17,4	100,00

3.2. CARACTERIZAÇÃO DA QUITINA

A caracterização da quitina obtida fração malha 16 foi realizada com base nas características físicas e químicas relacionadas à análise elementar, pelo espectro de absorção ao raio infravermelho, pela difração de raio-x e morfologia apresentada por elétron micrografias de varredura.

3.2.1 Análise Elementar da Quitina

Tabela 13. Dados comparativos do processo de desacetilação da Quitina e da Quitosana utilizando a Análise Elementar e a relação C/N

	Quitina	Quitosana A	Quitosana B	Quitosana C
	(%)	(%)	(%)	(%)
C	43,50	39,52	41,62	41,94
H	6,69	7,32	6,86	7,09
N	6,27	6,88	6,76	6,76
C/N	6,93	5,74	6,15	6,20

Fonte: ANTONINO (2007)

Na análise elementar foi avaliado inicialmente o processo de desacetilação o qual está relacionado à eficiência da quitina, através do percentual de nitrogênio, e conseqüentemente, maior o grau de desacetilação (GD). Segundo Antonino (2007) devem ser analisados os percentuais de carbono, nitrogênio e hidrogênio, bem como a relação carbono/nitrogênio encontrados no polímero isolado de resíduo industrial de camarão. O percentual de nitrogênio comprova o menor grau de desacetilação, como também, o percentual de carbono no processo de desacetilação indica a saída do grupo acetamido. Desta forma, a redução da quantidade de carbono indica que o percentual é reduzido quando a estrutura é mais desacetilada, comprovando assim, o menor grau de desacetilação. Para uma maior compreensão do processo de desacetilação é apresentado na Tabela 13 os dados descritos por Antonino (2007).

Este comportamento também foi observado com o valor do grau de desacetilação obtido na espectroscopia na região infravermelha. Desta forma, o resultado da análise elementar está de acordo com a fórmula usada para determinar o grau de desacetilação (GD) da quitosana.

O raciocínio utilizado para comprovar o grau de acetilação da fração selecionada quitina isolada de resíduos de camarão foi o inverso do grau de desacetilação da quitosana, com base nas informações de Antonino (2007), usando a seguinte fórmula:

$$G.D\% = [1 - (C/N) - 5,145 / 6,816 - 5,145] \times 100$$

Neste sentido, o grau de acetilação da quitina isolada de resíduo industrial de camarão foi calculado, sendo determinada uma acetilação de 65,5%, comprovando a eficiência da utilização da análise elementar para cálculo da acetilação. Além disso, o

grau de acetilação comprova também a eficiência do método de extração utilizado conforme mostra Tabela 14 e descrito por Antonino (2007).

Tabela 14. Análise Elementar da quitina selecionada obtida de resíduo industrial de camarão.

Composição	Quitina de camarão (%)	*Quitina Padrão (%)
C	39,08	43,50
H	5,53	6,69
N	5,31	6,27
S	0,00	-
C/N	7,36	6,93

Fonte: ANTONINO (2007)

3.2.2 Análise da quitina pelo espectro de absorção ao raio infravermelho

A espectrofotometria na região do infravermelho com transformada Fourier (FTIR) foi usada como uma das técnicas analíticas para identificar a estrutura polimórfica da quitina conforme mostra Figura 9. Esta ferramenta foi muito útil para obter informações a respeito da estrutura microscópica da amostra como identidade molecular e conformação.

Efetuada o estudo da superposição do espectro da α quitina comercial fornecido pelo CAMPANA-FILHO et al. (2007) com o que foi obtido da nossa amostra notou-se nitidamente que existiu uma pequena diferença no pico da banda definida em 2000-2500 cm^{-1} . No entanto, a análise geral demonstrou que a quitina obtida tem boa qualidade e poderá ser comercializada.

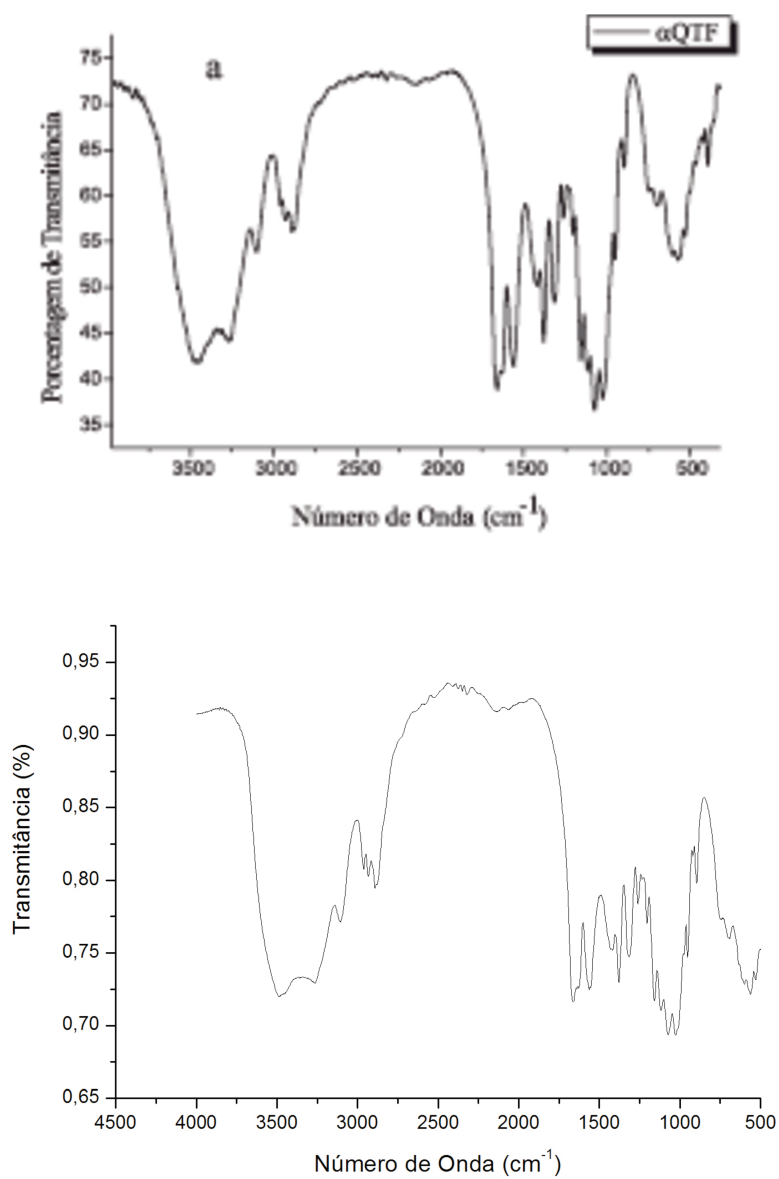


Figura 9. Espectros no infravermelho de α -quitina comercial e quitina extraída do exoesqueleto de camarão.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 10 representa a elétron micrografia da quitina isolada de resíduo industrial de camarão, obtida em vários ângulos. Observa-se que a morfologia da quitina apresenta um caráter homogêneo e compactado, além de evidenciar presença de agregados fixados ao material fibroso na base promovendo estiramento de ambos os lados.

Nesta Figura, observou-se ainda uma superfície fibrosa, sem zonas de orifício, as quais possuem tamanhos regulares e com mesmo aspecto. A superfície se apresentou lisa, homogênea, compacta e com baixo contraste. Porém, observou-se a presença de fibras salientes e soltas do corpo principal do material fibroso, indicando que o processo utilizado para obtenção da quitina a partir do resíduo industrial de camarão deixou resíduos de substâncias associadas à quitina, provavelmente carbonato de cálcio. Contudo, é evidente a presença das microfibrilas de quitina em todas as elétron micrografias com os diferentes aumentos utilizados.

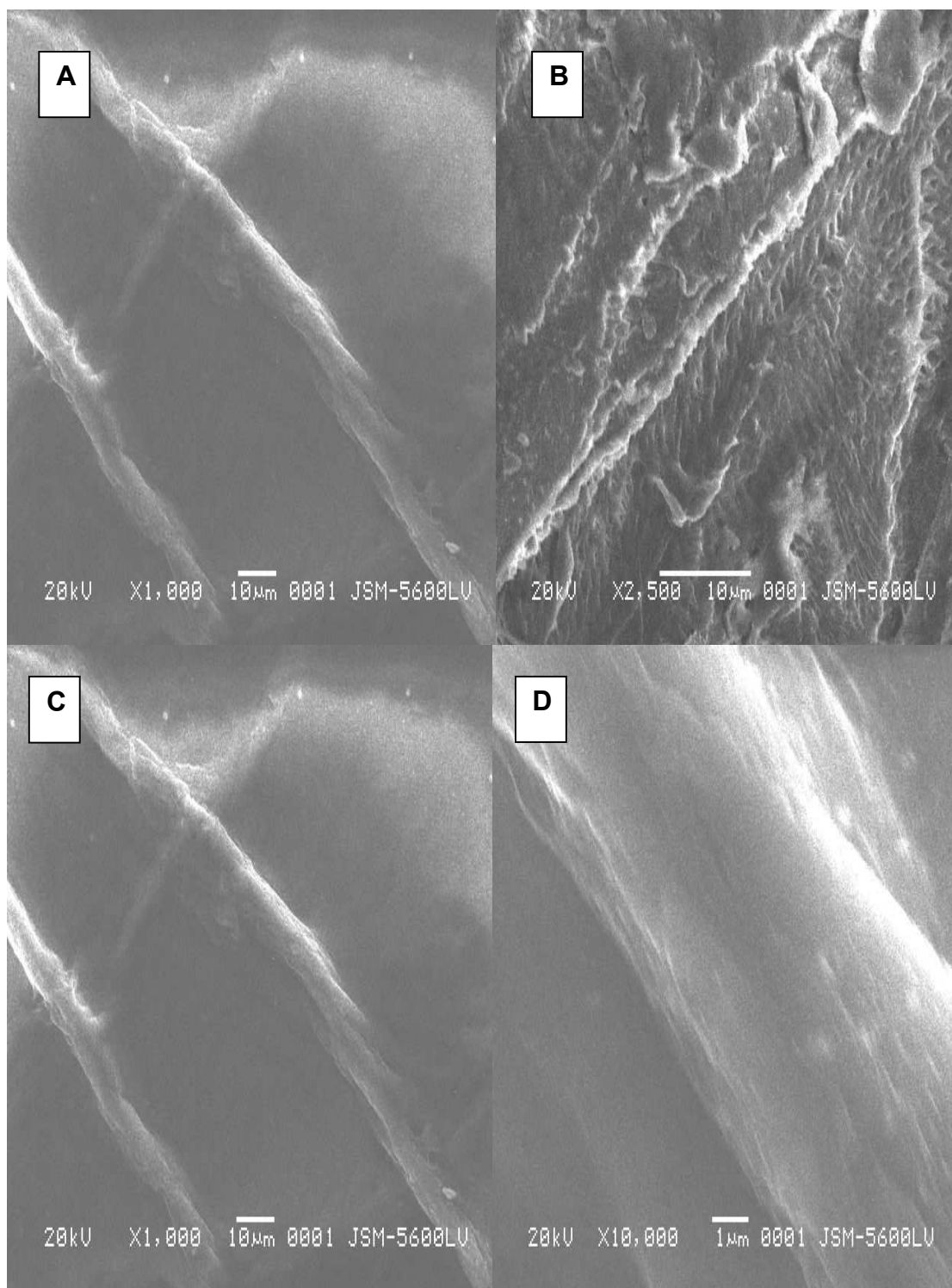


Figura 10. Microfotografias da Quitina com aumentos de 1000 x; 2500 x ; 1000 x e 10.000 x.

Na elétronmicrofotografia seguinte, a Figura 11, observou-se que a quitina apresentou a presença de pequenos orifícios, provavelmente, essas características observadas possibilitam o fenômeno de transporte de massa entre as partículas. Essas características explicam a facilidade do fenômeno de adsorção em relação à porosidade da quitina, a qual em meio ácido induz uma forte repulsão entre as cadeias de quitina carregadas positivamente, resultando na expansão dos poros e favorecendo o processo de adsorção (OLIVEIRA, 2011; SANTOS et al., 2003).

Outro ponto importante a destacar das elétronmicrofotografias é a uniformidade, demonstrando que a adsorção se processou em multicamadas e homogêneas comprovando o fenômeno de fisissorção e, em menor escala a quimissorção na superfície da quitina.

A adsorção física é um tipo de interação que não envolve grandes energias, por isso é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (KRIAA et al., 2011). Como as forças atuantes neste tipo de adsorção são idênticas à força de coesão e força de Van der Waals, as energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. Pelo fato do fenômeno ser reversível optou-se por utilizar o mordente na pesquisa (GIBBS et al., 2004; IMMICH, 2006).

Uma característica mais importante de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo (CHIOU et al., 2002; KUMAR et al., 2010). O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes condições até atingir o equilíbrio (BORGES, 2002; JIRANKOVA et al., 2010). Os dados obtidos fornecem

informações importantes sobre o processo de adsorção. Portanto, os ensaios realizados foram executados em funções de vários fatores como pH do meio, temperatura, tempo de contato e principalmente os efeitos dos mordentes após tingimento (HUBBE et al., 2011).

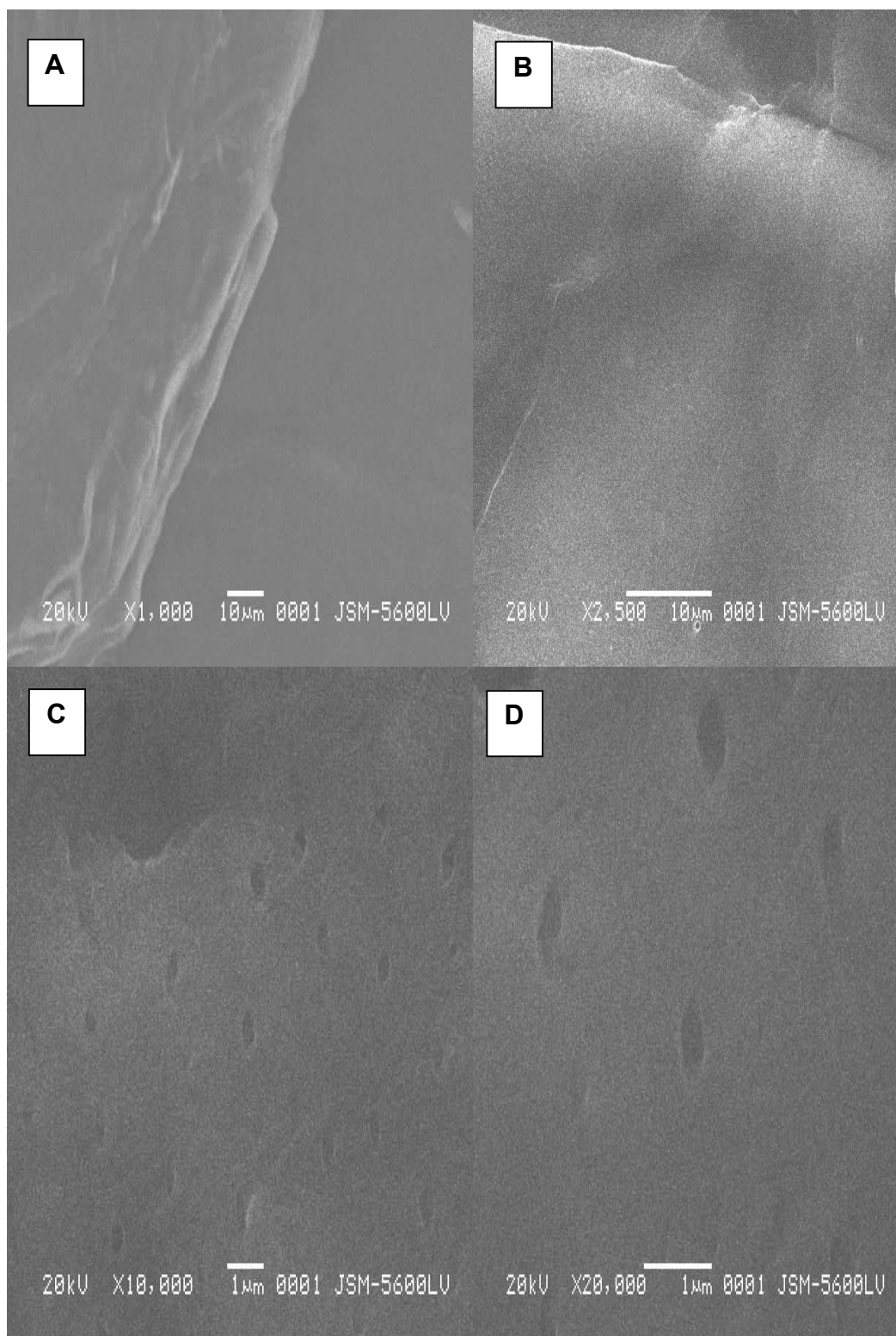


Figura 11. Microfotografias da Quitina Tinta com Preto Reativo 5 com aumentos de 1000 x; 2500 x; 10.000 x e 20.000 x.

Em aplicações em fase líquida, a transferência do adsorvato da solução para a quitina, deve ocorrer pela transferência do adsorvato para a superfície da partícula do adsorvente e também pela migração do adsorvato da superfície do adsorvente para os sítios de adsorção nos poros. A transferência do adsorvato é apreciavelmente maior do que a migração.

A velocidade de adsorção varia com o diâmetro da partícula utilizada nos ensaios. Portanto, foi escolhida amostra de tamanho médio que apresentasse maior quantidade disponível para que pudéssemos efetuar todos estes ensaios garantindo condições iguais de tratamento. Para cada ensaio foi utilizado uma quantidade mínima de 0,2 g de quitina que se pudesse observar plenamente a adsorção do corante sobre o biopolímero. A diminuição do tamanho da quitina não aumenta significativamente a sua área. O aumento na área superficial em muitos casos é menor do que 1%, devido ao fato de que a maior parte da área superficial ser favorecida pelas paredes dos poros mais do que pela superfície externa das partículas. Portanto, a escolha de utilizar material da malha 16 foi conveniente para atender nossos ensaios.

3.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO: PRETO DE REMAZOL B E QUITINA

Na literatura, a interação eletrostática é o principal mecanismo citado para explicar a adsorção de corantes aniônicos em polímeros naturais (LONGHINOTTI et al, 1998). Entretanto, estudos com quitina em solução sugerem outras interações, entre estas, “Van der Waals” e “Pontes de Hidrogênio”, justificando a adsorção de corantes aniônicos mesmo em biopolímero onde haja uma pequena quantidade de grupos amino protonados (JOCIC et al, 2005).

As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados experimentais relativos aos equilíbrios de adsorções do Preto Remazol B em funções de pH e do Mordente. Os resultados mostram que a capacidade de adsorção do corante pela quitina depende do pH e do Mordente.

As Tabelas de 15 a 22 reforçam a teoria de que outros parâmetros como a temperatura, tempo de contato, velocidade e eletrólito influenciam na qualidade e quantidade de adsorção.

3.3.1 Efeitos do pH no processo de adsorção da quitina

As duas variáveis que modificam a físico-química do banho de tingimento são o pH e a força iônica, as quais influenciaram de modo significativo a adsorção de compostos orgânicos em adsorventes como a quitina, segundo Janaki e colaboradores (2004). Esse efeito é descrito pelo autor como o fato do pH ácido ou alcalino do banho fornecer a carga superficial líquida à quitina e à dissociação do corante, enquanto que, a força iônica afetam as interações eletrostáticas entre quitina-corante ou corante-corante (FÁVERE et al., 2010; LONGHINOTTI et al., 1996; VIEIRA et al., 2010)

A partir dessas informações observou-se que a melhor condição de tingimento é no meio ácido, onde a adsorção para o pH 3,0 foi 2,5 vezes maior que para o pH 11,0. Porém, observou-se também que, após o tratamento com o mordente (2% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) houve uma melhora sensível na adsorção no meio alcalino com pH 11, com um rendimento três vezes maior. Neste sentido, sugeriu-se que a maior eficiência de remoção da cor em meio ácido pode ser explicada pela atração eletrostática entre a carga negativa (SO_3^-) e o sítio de adsorção da quitina carregada positivamente

(VIEIRA, 2010). Em meio alcalino, os ânions do corante concorrem com os íons OH^- , diminuindo a eficiência da remoção (AKAR et al., 2009; HAMZEH et al., 2012). Assim, a adsorção ocorre por interação física, reduzindo a capacidade de adsorção. Por outro lado, observou-se um evento contrário quando no tingimento é usado um mordente. No meio alcalino ocorreu uma melhor adsorção do corante, sendo explicada pela adição do sulfato de alumínio ao banho, alterando o pH do meio para ácido, favorecendo assim, o carregamento positivo do grupo amino, o que garante o fenômeno de re-adsorção do corante. Ao mesmo tempo, os produtos da hidrólise do sulfato de alumínio formado colaboram na captação de moléculas do corante, dispersas na solução (METCALF & EDDY, 2003). Estes resultados são corroborados pelas investigações de Chatterjee e seus colaboradores (2007) demonstrando a interação do corante vermelho congo com quitosana através da medida do potencial zeta (a carga da superfície da quitosana é positiva em pH ácido e diminui gradualmente com o aumento do pH).

Tabela 15. Efeito do pH no processo de adsorção do Preto de Remazol B pela quitina isolada de resíduo industrial (camarão)

Amostra	pH	Absorbância após Tingimento ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$)	Absorbância após Tratamento com Mordente ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$)
A	11	0,114	0,035
B	3	0,046	0,037

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume = 50 mL; Corante = 3,4 mg/L; Temperatura = 30°C; Tempo = 30 min.; Agitação=25 rpm; Mordente = 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Eletrólito = 20 g/L de NaCl

A- Efeitos do pH 3 e 11 no processo de adsorção da quitina variando a agitação para 50 r.p.m na presença de mordentes e eletrólitos

Os resultados apresentados na Tabela 16 indicam que não foi observado maior adsorção no meio ácido; contudo, o efeito do mordente após o tingimento não foi suficiente para aumentar o processo de adsorção. No meio básico, a adsorção praticamente não ocorreu devido ao fato da competição com grupos hidroxila nos sítios da quitina, causando a redução no processo de adsorção (VIEIRA, 2010). A única diferença nos resultados entre os primeiros dados apresentados na Tabela 15 foi o processo de agitação de 25 r.p.m para 50 r.p.m. Baseado nos resultados obtidos, sugere-se que o aumento da agitação não influencia no processo de adsorção.

Tabela 16. Efeito do pH no processo de adsorção do Preto de Remazol B pela quitina isolada de resíduo industrial (camarão), variando a agitação e tempos de contato

Amostra	pH	Absorbância após Tingimento ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$)	Absorbância após Tratamento com Mordente ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$)
A	11	0,287	0,026
B	3	0,049	0,048

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume = 50 mL; Corante = 3,4 mg/L; Temperatura = 30°C; Tempo = 30 min.; Agitação=50 rpm; Mordente = 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Eletrólito = 20 g/L de NaCl

B- Efeitos do pH 3 e 11 no processo de adsorção de quitina sob agitação de 80 r.p.m, tempo de contato de 45 min., temperatura de 30°C e ácido tânico como mordente

A continuação dos estudos com o processo de adsorção da quitina foi realizada com a agitação de 80 r.p.m, 45 min. de contato e a utilização do ácido tânico como mordente, conforme a Tabela 17. Observou-se que o ácido tânico em baixa concentração funcionou muito bem como mordente, mesmo no meio alcalino. Neste sentido, sugeriu-se que os corantes residuais ainda dispersos na solução após o tingimento, estivessem disponíveis para se fixarem na superfície da quitina. Contudo, o meio não favoreceu a protonação da superfície para aumentar desestabilização de energia da superfície da quitina. O ácido tânico na concentração utilizada permitiu um pH do meio entre 3,5 a 6,0 favorecendo o processo de adsorção. Porém, nos pHs superiores a 6,0 houve uma redução na cationização da superfície da quitina, obtendo-se a carga negativa segundo Chatterjee et al (2007). Assim, sendo os corantes

aniônicos não tiveram o mesmo mecanismo químico disponível para serem adsorvidos pela quitina.

Tabela 17. Efeito do pH no processo de adsorção do Preto de Remazol B pela quitina isolada de resíduo industrial (camarão), variando a agitação, tempo de contato e temperatura

Amostra	pH	Absorvância após Tingimento ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$)	Absorvância após Tratamento com Mordente ($\lambda_{\max} = 597 \text{ nm}$)
A	3	0,011	0,004
B	11	0,163	0,011

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume = 50 mL; Corante = 3,4 mg/L; Temperatura = 30°C; Tempo = 45 min.; Agitação=80 rpm; Mordente = Ácido tânico e Eletrólito=5g/L NaCl

A Figura 12 demonstra que mesmo mudando as condições dos parâmetros como a temperatura, tempo, velocidade ou eletrólito obteve-se resultado excelente quando se trabalhou com 2% de sulfato de alumínio como mordente na amostra “S”. As mudanças foram feitas na fase do tingimento e do tratamento posterior da amostra “K” para amostra “S” onde os valores variaram na temperatura de 80°C → 30°C; no tempo de 60 minutos → 45 minutos; na velocidade de 25 r.p.m → 80 r.p.m sem contar no eletrólito, que passou de zero (0,0) → 5,0 g/L. Isso significa que os parâmetros como a temperatura, o tempo de contato e a velocidade de agitação não são parâmetros muito relevantes para atingirem a excelência de adsorção plena (100%). São realmente relevantes o pH do banho de tingimento e o mordente (HAMZEH et al., 2012). A adição de eletrólito deve ser regulada sem exceder a quantidade até de 5 g/L, além disso

provoca competição de adsorção entre íons do sal e do corante aniônico na superfície da quitina. Como consequência diminui o rendimento da adsorção do corante (MAGDALENA et al., 2011).

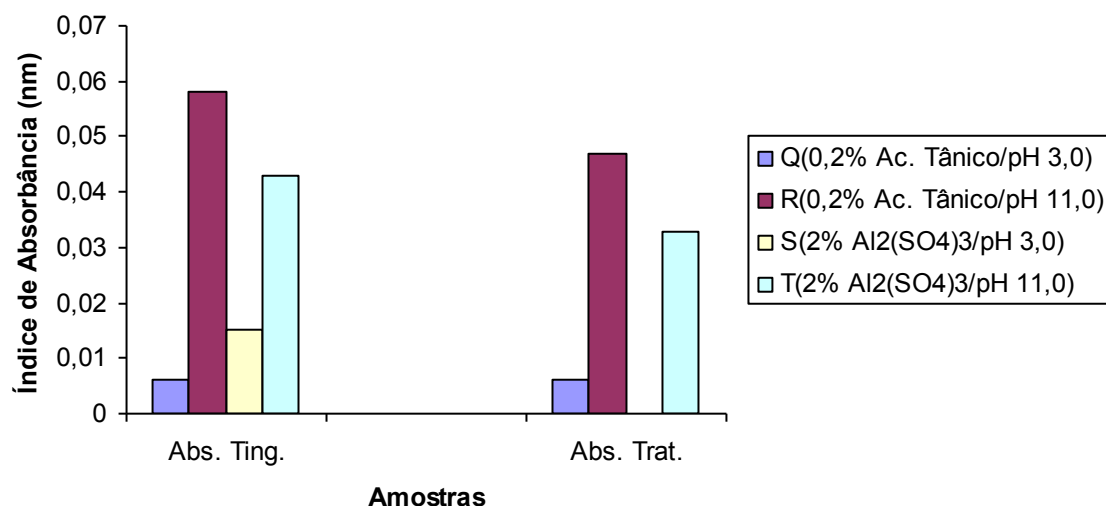


Figura 12. **Efeitos do pH e do Mordente na Capacidade de Adsorção I** [Parâmetros Fixos: Quitina (0,2 g); Volume do Banho (50 mL); Concentração do Corante (3,4 mg/L); Temperatura (30°C); Tempo (45 min.); Agitação (80 r.p.m); com adição de eletrólito de 5 g/L no Tratamento Posterior e a leitura no Espectrofotômetro UV-Vis em $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$]

3.3.2. Efeitos do pH e do Mordente na Capacidade de Adsorção

Na Figura 13 pode-se observar que a adsorção no meio ácido obteve um bom rendimento atingindo o índice de absorvância de 0,012 e com o tratamento posterior chegou ao índice de 0,002 com 0,2% de Al₂(SO₄)₃. Já no ensaio com 2% de mordente de Al₂(SO₄)₃ chegou a índice 0,000. Comparando os dois resultados podemos concluir que 0,2% de Al₂(SO₄)₃ não foi suficiente para quelar os corantes residuais de tingimento. Como se sabe, quando adiciona-se o sulfato de alumínio numa solução, o meio fica ácido, favorecendo o fenômeno de protonação da superfície da quitina

(FÁVERE et al., 2010). Além disso, houve formação de hidróxido de alumínio, um material flocoso e viscoso, que facilitou adesão de partículas do corante disperso na solução. Tanto na condição de 0,2% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bem como 2,0% de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentaram excelentes resultados, apontando para uma receita ideal para tratar o efluente têxtil. As condições são as seguintes: Temperatura 80°C; Tempo de contato 60 minutos; velocidade 25 r.p.m e sem adição de eletrólito no tratamento posterior com mordente.

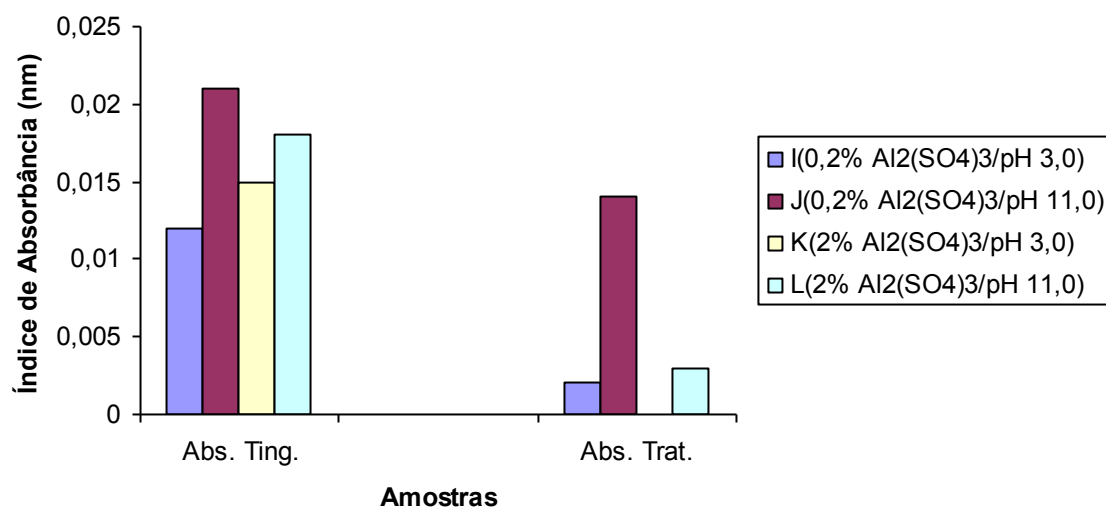


Figura 13. Efeitos do pH e do Mordente na Capacidade de Adsorção II [Condições mantidas: Quitina (0,2 g); Volume do Banho (50 mL); Concentração do Corante (3,4 mg/L); Temperatura (80°C); Tempo (60 min.); Velocidade (25 r.p.m); sem adição de eletrólito no Tratamento Posterior e a leitura no Espectrofotômetro UV-Vis em $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$]

3.3.3. Efeitos da Temperatura na Capacidade de Adsorção

As capacidades de adsorção em função da temperatura mostraram segundo a Tabela 18, que na fase de tingimento não se percebe grande diferença entre a temperatura ambiente e a 80°C. Isto se deve ao fato de que os tingimentos foram feitos no meio ácido. Já na fase do tratamento com o mordente percebeu-se que tanto na

temperatura baixa como na temperatura alta os resultados foram excelentes (QIN et al., 2009; UZUN, 2006). Isso nos leva a crer que a temperatura não é um fator decisivo no rendimento da adsorção.

Tabela 18. Efeitos da Temperatura na Capacidade de Adsorção

Amostra	Temperatura (°C)	Absorbância após Tingimento (λ_{\max} = 597 nm)	Absorbância após Tratamento com Mordente (λ_{\max} = 597 nm)
A	80	0,011	0,001
B	30	0,015	0,000

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume = 50 mL; Concentração do Corante = 3,4 mg/L; pH = 3,0; Tempo de Contato = 45 min.; Agitação = 80 r.p.m; Mordente = 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Eletrólito = 5 g/L NaCl

3.3.4. Efeitos do Tempo de Contato na Capacidade de Adsorção

A partir dos dados obtidos na Tabela 19 observou-se que no meio ácido, o tempo de contato de 60 minutos não influenciou, significativamente, na adsorção da fase de tingimento. No tempo de contato de 30 minutos obteve-se a melhor adsorção. Também na fase de tratamento houve o melhor rendimento de adsorção, em torno de 44% de 30 minutos contra 18% do tempo de 60 minutos. Partindo do raciocínio de que mais tempo de contato aumenta possibilidade de adsorção, no meio ácido isso não aconteceu (Ip et al., 2009). A explicação plausível foi que nestas condições onde o meio foi ácido, a velocidade de adsorção nos primeiros minutos foi muito alta e tempo de contato muito longo provocando também o fenômeno de dessorção (GOLIN, 2007).

Tabela 19. Efeitos do Tempo de Contato na Capacidade de Adsorção

Amostra	Tempo de Contato (min)	Absorbância após Tingimento (λ_{\max} = 597 nm)	Absorbância após Tratamento com Mordente (λ_{\max} = 597 nm)
A	30	0,009	0,005
B	60	0,016	0,013

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume do Banho = 50 mL; Concentração do Corante = 3,4 mg/L; Temperatura = 30°C; pH = 3,0; Agitação = 50 r.p.m; Mordente = 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Eletrólito = Sem Adição

3.3.5. Efeitos da Velocidade(r.p.m.) na Capacidade de Adsorção

Os resultados obtidos na Tabela 20 mostram que no meio ácido, a velocidade do aparelho tem uma função importante no fenômeno de adsorção. O resultado na fase de tingimento já obteve excelente rendimento. Isso explica que a movimentação do banho de tintura fez com que houvesse melhor uniformização na distribuição do corante na solução. Portanto, se não houver a agitação do banho de tingimento, a tendência é a concentração do corante numa única direção, fazendo com que haja o acúmulo do corante nessa região. Isso de certa forma aumenta a competição entre as moléculas disponíveis no banho. O resultado de tudo isso foi: quanto menos houver a competição entre as moléculas do corante, maior é a chance de cada molécula do corante se fixar nos poros da quitina. Por outro lado, se o banho de tingimento estiver estático, a tendência dos corantes será de acúmulo numa única direção, aumentando a competição entre as moléculas do corante, e conseqüentemente, diminuindo a adsorção.

Tabela 20. Efeitos da Velocidade(r.p.m.) na Capacidade de Adsorção

Amostra	r.p.m do Aparelho	Absorbância após Tingimento (λ_{\max} = 597 nm)	Absorbância após Tratamento com Mordente (λ_{\max} = 597 nm)
A	25	0,047	0,016
B	50	0,009	0,005

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume do Baho = 50 mL;
 Concentração do Corante = 3.4 mg/L; Temperatura = 30°C; Tempo de Contato = 30 min.; pH = 3,0;
 Mordente = 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Eletrólito = Sem Adição

3.3.6. Efeitos do Mordente na Capacidade de Adsorção

Considerando os valores obtidos na absorbância na fase de tingimento observa-se na Tabela 21 que no meio ácido o mordente à base de alumínio teve melhor resultado, inclusive tendo aumentado o rendimento na adsorção para 66%. Já para a mesma concentração de ácido tânico, não houve nenhuma melhora na adsorção. Isso indica que, apesar do ácido tânico ser uma substância ecologicamente correta, no meio ácido não exerceu nenhuma ação de adsorção desejada. Isso significou que, o tanino nessa concentração não provoca nenhuma ação de quelação do corante disperso na solução (FIORENTINI, 2005).

Tabela 21. Efeitos do Mordente na Capacidade de Adsorção

Amostra	Mordente	Absorbância após Tingimento (λ_{\max} = 597 nm)	Absorbância após Tratamento com Mordente (λ_{\max} = 597 nm)
A	2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,047	0,016
B	2% Ac. Tânico	0,012	0,012

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume do Banho = 50 mL; Concentração do Corante = 3.4 mg/L; Temperatura = 30°C; Tempo = 30 min.; pH = 3,0; Agitação = 25 r.p.m e Eletrólito = Sem Adição

3.3.7. Efeitos do Eletrólito na Capacidade de Adsorção

Observando os dados obtidos na Tabela 22 nota-se claramente que a condição de não adicionar eletrólito foi a melhor condição para a adsorção. Neste caso, onde o pH do meio foi 3,0 teve um rendimento de 66%. Esse rendimento deveu-se ao fato de que, sem eletrólito no banho não provocou a competição na acomodação dos sítios da quitina pelo íon do eletrólito e o corante disperso. Isso facilitou bastante na adsorção do corante pela quitina. Portanto, a condição ideal para o tratamento posterior foi sem adição do eletrólito.

Tabela 22. Efeitos do Eletrólito na Capacidade de Adsorção

Amostra	Eletrólito	Absorbância após Tingimento (λ_{max} = 597 nm)	Absorbância após Tratamento com Mordente (λ_{max} = 597 nm)
A	Sem Adição	0,047	0,016
B	20 g/L NaCl	0,046	0,037

Valores Constantes: Quitina = 0,2 g; Volume do Banho = 50 mL; Concentração do Corante = 3,4 mg/L; Temperatura = 30°C; Tempo = 30 min.; pH = 3,0; Agitação = 25 r.p.m e Mordente = 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente estudo alcançou-se o objetivo inicialmente proposto de pesquisar a adsorção de corante reativo em quitina a partir do exoesqueleto de camarão de água salgada em sistemas de batelada.

4.1 CONCLUSÕES

- A análise elementar mostrou que a quitina apresentou bom nível de qualidade e pureza;
- As microscopias eletrônicas mostraram que quitina apresentou diferentes geometrias com uma aparência fibrosa e cavidades externas bastante significativas;
- As micrografias apresentaram quitina de forma clara e limpa, com uma fibra natural semelhante à fibra de celulose;
- Os efeitos de pH na capacidade de adsorção sobre a quitina indicaram que o meio ácido foi melhor do que o meio básico, chegando mesmo a 100% de adsorção na fase de tratamento posterior, com mordente à base de alumínio;
- De acordo com os experimentos, os efeitos do pH e do mordente na capacidade de adsorção, a melhor condição foi usar 2% de sulfato de alumínio como mordente no meio ácido;
- Apesar de não ter tido muito sucesso na fase de tingimento no meio básico, na fase de tratamento posterior conseguiu-se com auxílio de mordente valor considerado excelente em adsorção;
- Os efeitos da temperatura na capacidade de adsorção na fase de tingimento demonstraram que a temperatura exerceu uma melhora significativa na adsorção, tanto no meio ácido como no meio básico;
- Na fase de tratamento posterior, o aumento da temperatura influenciou negativamente na adsorção, provocado pelo aumento da entropia na camada do adsorvente, ocasionando dessorção do adsorvato;

- Os efeitos do tempo de contato na capacidade de adsorção no meio ácido apresentou cinética de adsorção favorável com o maior tempo na fase de tingimento bem como na fase de tratamento posterior;
- Os efeitos da velocidade na capacidade de adsorção revelaram que quanto maior é a velocidade de agitação do banho de tingimento maior é a eficiência na adsorção;
- Os efeitos do mordente na capacidade de adsorção em todas as concentrações de sulfato de alumínio são mais adequados para esta função;
- O ácido tânico como mordente demonstrou rápida reação e provocou uma inconveniência de reagir facilmente com os íons presentes na solução provocando mudanças de cor do banho;
- Os efeitos do eletrólito na capacidade de adsorção com a adição do sal na fase de tratamento posterior, criou-se uma competição entre os íons do cloreto de sódio e o corante para se fixarem primeiro nos sítios da quitina.

4.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante das conclusões obtidas, proponho algumas sugestões para a continuidade deste trabalho a saber:

- Estudo da adsorção com efeitos da concentração de quitina usando corante reativo como adsorvato;
- Estudo de adsorção com efeitos do pH e do mordente usando corante disperso;
- Estudo de adsorção com efeitos da concentração da mistura de sulfato de alumínio e ácido tânico na capacidade de adsorção;
- Estudo de viabilidade técnica e econômica na confecção de “Não-Tecido” usando a quitina tinta e recuperada no processo de adsorção com mordente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADULLA, E.; ROBRA, K. H.; GUBITZ, G. M.; SILVA, L.M.; CAVACO-PAULO, A. Enzymatic decolorization of textile dyeing effluents. **Text. Res. J.** v. 70, p. 409-414, .2000.

ABD EL – RAHIM, W. M.; EL- ARDY, O. A. M. Direct-dyes bioremoval using *Aspergillus niger* in pilot scale bioreactor. **Desalination and Water Treatment.** v. 25, n. 1 – 2, p. 39 – 46, 2011.

ABIQUIM. Atividade setoriais: corantes e pigmentos. Classificação dos Corantes por Fixação. 2007. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp> Acesso em 13 de janeiro de 2011.

ABIQUIM. Atividade setoriais: corantes e pigmentos. Classificação dos Corantes por Aplicação. 2007. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp> Acesso em 13 de janeiro de 2011.

ABRAM, A. P.; HIGUERA, I. **Em Quitina y Quitosano: obtencion, caracterizacion y aplicaciones**; Abram, A. P., ed.; Program Cyted 2004, - Pontificia Universidad Catolica Del Peru/ Fondo Editorial: Lima, 2004, cap. 1.

AHMAD, A. A.; IDRIS, A.; MAHMOUD, D. K. Equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of Basic Dye by low-cost adsorbent. **Journal of Advanced Science and Engineering Research.** v. 1, p. 261 - 277, 2011

AKAR, S. T.; ÖZCAN, A. S.; AKAR, T.; ÖZCAN, A.; KAYNAK, Z. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. **Desalination.** v. 249, p. 757 – 761, 2009.

AKAR, T.; OZCAN, A. S.; TUNALI, A. S.; OZCAN, S. Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. **Bioresour. Technol.** v. 99, p. 3057 – 3065, 2008.

AKSAKAL, O.; ; UCUN, H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. **J. Hazard. Mater.** v. 181, n. 1 – 3, p. 666 – 672, 2010.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. **Process Biochemistry.** v. 40, p. 997 – 1026, 2005.

AI-DEGS, Y. S.; EI-BARGHOUTH, M. I.; EI-SHEIKH, A. H.; WALTER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments.** v. 77, p. 16 – 23, 2008.

ALMEIDA, V. C. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais.** 2006. 109f. Tese (Doutorado em ciências) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.

AL-AOH, H. A.; MAAH, M. J.; AHMAD, A. A.; BIN ABAS, M. R. Isotherm and Kinetic studies of 4-nitrophenol adsorption by NaOH-modified Palm Oil Fuel Ash. **Journal of Purity, Utility Reaction and Environment.** v. 1, p. 104 – 120, 2012.

AMIRTHARAJAH, A.; OMELIA, C. R. Coagulation Process: Destabilization, Mixing and Flocculation. In: Pontius, F. W (ed) **Water Quality and Treatment – Handbook of Community Water Supplies.** 4. Ed. New York: Mcgraw – Hill, 1990.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparison of various advanced oxidation processes for azo dye degradation. **Eng. Sanit. Ambiental,** v. 14, n. 4, p. 543 – 550, 2009.

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, p. 337 – 346, 2008.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies - a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* v. 4, p. 245 – 273, 2005.

ANLIKER, R.; STEINLE, D. Prevenção e riscos na utilização e manejo de matérias corantes. Trad. **Exsilveredlung**. v. 25, n. 2, p. 42 – 49, 1990.

ANLIKER, R. Organic Colorants – Interpretation of mammalian, geno and ecotoxicity data in terms of potential risks. **Ed. The Royal Society of Chemistry** – London, p. 166 – 187, 1986.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira Paraibana**. 2007. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) – UFPB, João Pessoa, 2007.

ARANAZ, I.; MENGÍBAR, M.; HARRIS, R.; PANÕS, I.; MIRALLES, B.; ACOSTA, N.; GALED, G.; HERAS, A. Functional characterization of chitin and chitosan. **Current Chemical Biology**, v. 3, p. 203 – 230, 2009.

ARAÚJO, M. E. M. **Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos**. In: Apostila do Curso de Mestrado em Química Aplicada. p. 4 – 8, Lisboa, 2005.

ARCHER, M.; WATSON, R.; DENTON, J. W. Fish waste production in the United Kingdom: The quantities produced and opportunities for better utilization. Edinburgh: The Sea Fish Industry Authority. 57 p. **Seafish Report** n. 537, 2001.

ARULKMAR, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 827 – 834, 2011.

ASGHER, M.; BHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamiss and effect of chemical treatments on sorption potential of *Citrus* waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecological Enginnering**, v.38, p.79 – 85, 2012.

ASPLAND, J. R. Practical application of reactive dyes. **Textile Chemist and Colorist**, v. 24, n. 6, p. 35 – 40, 1992.

ASSIS, O.B.G e BRITTO, D. Processo Básico de Extração de Quitinas e Produção de Quitosana a partir de Resíduos de Carnicicultura. **Rev. Bras. Agrociência, Pelotas**, v.14, n.1, p. 91-100, jan.-mar, 2008.

AZIZI, A.;MOGHADDAM, M. R. A.; ARAMI, M. Wood waste from mazandaran Wood and the paper industry as a low cost adsorbent for removal of a reactive dye. **J. Residuals Sci. Technol**. v. 8, n. 1, p. 21 – 28, 2011.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Res**. 33: 2469, 1999.

BARCELLOS, I. O.; GIOVANELLA, R.; CHIARELLO, L. M.; BLOSFELD, A. M. Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz. **Dinamis**. v. 15, n. 2, p. 1 – 6, 2009.

BASINELLA JÚNIOR, E.; MATSUO, M. S.; WALZ, M.; SILVA, A. F.; SILVA, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado. **Acta Scientiarum**. v. 31, n. 2, p. 185 – 193, 2009.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e Caracterização de Quitina e Quitosana a partir de *M. rosenbergii*. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros, 6., 2001, Gramado/RS Anais ... São Carlos: ABpol**, p. 1504 – 1507, 2001

BAUP, S et al. Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Equipaments – **Adsorption** v. 6, p. 219-228, 2000.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BITENCOURT, R. P. **Reaproveitamento do lodo gerado no processo de tratamento dos efluentes de lavanderia (Tingimento e Lavagem)**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

BORGES, A. M. **Utilização do Resíduo do Processamento do Camarão na Adsorção de Ânions**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BOUGH, W. A.; SAITER, W. L.; WU, A. C. M.; PERKINS, B. E. Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. I. chemical composition, viscosity, and molecular-weight distribution of chitosan products. **Biotechnology and Bioengineering**. v.20, n. 12, p. 1931 – 1943, 1978.

BOUJAADY, H. EL.; EL RHILASSI, A.; BENNANI-ZIATNI, M.; EL HAMRI, R.; TAITAI, A.; LACOUT, J. L. Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates. **Desalination**. v. 275, n. 1 – 3, p. 10 – 16, 2011.

CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, Estruturas e Propriedades de α e β Quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644 – 650, 2007.

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

CASTILLA, C. M.; RAMÓN, N. V. L.; MÁRIN, F. C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, 36, 98, 2000.

CETESB. Relatório Técnico Santista Têxtil S/A – Projeto Piloto de Prevenção à Poluição nas Indústrias do Setor Têxtil, **CETESB**, São Paulo, 2000.

CETIN, D.; DÖNMEZ, G. Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions. **Enzyme Microbial. Technol.**, v. 38, p. 926 – 930, 2006..

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHAT, B. P.; DAS, A. R.; GUHA, A. K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics. Colloids and Surfaces A: **Physicochem. Eng. Aspects**. p. 146 – 152, 2007.

CHEM, J. M.; WU, C. Y. Adsorption of binary dye solution onto activated carbon: Isotherm and Breakthrough Curves. **J. Chin. Instit. Chem. Engin.** v. 30, n. 6, p. 507 – 514, 1999.

CHIOU, M. S.; LI, H. Y. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dyes on cross-linked chitosan beads. **J. Hazard. Mater.**, v. 93, p. 233 – 248, 2002.

CICEK, F.; ÖZER, D.; ÖZER, A.; ÖZER, A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 408 – 416, 2007.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. Efluentes Líquidos. **Meio Ambiente: SENAI/DN**, p. 310. ISBN 85 – 7519 – 100 – 4, Brasília, 2003.

COSTA, M. C.; MOTA, F. S. B.; SANTOS, A. B.; MENDONÇA, G. L. F.; NASCIMENTO, R. F. **Quim. Nova**, v. 35, n. 3, p. 482 – 486, 2012.

COUTO, S. R. Dye removal by immobilized fungi. **Biotechnology advances**, v. 27, p. 227 – 235, 2009.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana: A fibra do futuro**. Fortaleza: PADETEC (UFC), 1999.

CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.**, v. 33, p. 399 – 447, 2008.

CRISAFULLY, R.; MILHOME, M. A. L.; CAVALCANTE, R. M.; SILVEIRA, E. R.; De KEUFELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. **Biores. Technol.** v. 99, p. 4515 – 4519, 2008.

CUNICO, P.; MAGDALENA, P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A. Adsorção de corante reativo Preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. In: **International Workshop Advances in Cleaner Production**, “Key Elements for a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change” – São Paulo – Brazil – May 20th – 22th, 2009.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cu^{2+} removal from aqueous solution by modified chitosan hydrogels. **Carbohydr. Polym.** v. 81, p. 231 – 238, 2011.

DUTRA, C. **Avaliação do potencial de *Actinomicetos* no trabalho de efluentes de indústrias que processam madeira.** 1997. Dissertação (Mestrado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.

ECCLES, E. J.; REIS, J. Considerações atuais sobre corantes sulfurosos. In: **IX Congresso da Federação Latino Americana de Químicos Têxteis**, Rio de Janeiro, 1982.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; HERNÁNDEZ- MONTROYA, V. Syntesis and adsorption properties of activated crbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda minosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **J. Hazard. Mater.** v. 168, p. 515 – 522, 2009.

EL-GHALI, A.; BAOUAB, M. H. V.; ROUDESLLI, M. S. *Stipa tenacissima* L cationized fibers as adsorbent of anionic dyes. **J. Appl. Polymer. Sci.** v. 116, n. 6, p. 3148 – 3161, 2010.

ETHERINGTON, E. R. **A Dictionary of descriptive terminology – boolbinding and conservation of books**, 1997.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Quim. Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476 – 1481, 2010.

FENG, Y.; YANG, F.; WANG, Y.; MA, L.; WU, Y.; KERR, P. G.; YANG, L. Basic dye adsorption onto an agro-based waste material – sesame hull (*Sesamum indicum* L.). **Bioresource. Technol.** v. 102, n. 22, p. 10280 – 10285, 2012.

FIORENTINI, V. **Uso do tanino no processo de tratamento de água como melhoria em sistema de gestão ambiental.** 2005. 107f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005..

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal.** v. 170, p. 338 – 341, 2011.

FRANCISCON, E.; ZILLE, A.; DIAS, F. G.; REGAGNIN, C. M.; DURRANT, L. R.; CAVACO, A. P. Biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Staphylococcus arlettae* strain VN – 11 using a sequential microaerophilic/aerobic process. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 280 – 288, 2009.

FU, G. Y.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Disperse Red 1 from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. **Desalination water Treat.** v. 25, n.1- 3, p. 187 – 194, 2011.

FURLAN, L. **Copolímeros grafitizados de quitina e quitosana com monômeros acrílicos: estudos de adsorção de Ca (II) e aplicações na tecnologia do papel.** 1993. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1993.

GALAI, S.; TOUHAMI, Y.; MARZOUKI, M. N. Response surface methodology applied to laccases activities exhibited by *Stenotrophomonas maltophilia* AAP 56 in different growth conditions. **BioResource.** v. 7, n. 1, p. 706 – 726, 2012.

GAO, J.; ZHANG, Q.; SU, K.; CHEN, R.; PENG, Y. Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. **J. Hazard. Mater.** v. 174, p. 215 -225, 2010.

GATES, K. W. Waste reduction, water conservation, and recovery of seafood by-products. **Marine Technology Society Journal**, Washington, v. 25, n. 1, p. 44 – 51, 1991.

GIBBS, G.; TOBIN, J. M.; GUIBAL, E. Influence of chitosan preprotonation on reactive black 5 sorption isotherms and kinetics. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 43, p. 1 – 11, 2004.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilisation of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 809-812, 2001.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** 2007. 111f. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GÖZMEN, B.; KAYAN, B.; GIZIR, A. M.; HESENOV, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 129 – 136, 2009.

GREGORY, P. Dyes and dye intermediates. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1992. v. 8, p. 542 – 602.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. N. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71 – 78, 2000.

GUIBAL, E. Interaction of metal ions with chitosan-based sorbents: **A review. Sep. Purif. Technol.** v. 38, n. 1, p. 43 – 74, 2004.

GUISADO, G.; LÓPEZ, M. J.; VARGAS-GARCÍA, M. C.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; MORENO, J. "*Pseudallescheria angusta*, a ligninolytic microorganism for Wood fibres modification. **BioResources**. v. 7, n. 1, p. 464 – 474, 2012.

GUISE, L. M. T. **Estudo da Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis por Radiação Ultravioleta**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) -Departamento de Engenharia Têxtil - Universidade do Minho, Portugal, 2003.

GULNAZ, O.; SAHMUROVA, A.; KAMA, S. Removal of reactive Red 198 from aqueous solution by *Poamogeton crispus*. **Chem. Eng. J.** v. 174, n. 2 – 3, p. 579 – 585, 2011.

HAMZEH, Y.; ASHORI, A.; AZADEH, E.; ABDULKHANI, A. Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. **Materials Science and Engineering**. v. 32, p. 1394 – 1400, 2012.

HAO, O.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Descolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 30, p. 449 – 505, 2000.

HEBERER, T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicol. Letters**. v. 131, p. 5 – 17, 2002.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. **Química – Boletim SPQ**; Lisboa. N. 79, p. 16 – 20, 2000.

HIRANO, S. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, VCH: New York, 1986, vol. A 6, p. 231.

HIRANO, S. Chitin biotechnology applications. **Biotechnology Animal Review**. v. 2, p. 237 – 258, 1996.

HU, T. L. Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. **Water Sci. Tech.** v. 34, p. 89 – 95, 1996.

HUANG, C.; CHEN, S. RUHSING PAN, J. Optimal condition for modification of chitosan: A biopolymer for coagulation of colloidal particles. **Water Res.** v. 34, n. 3, p. 1057 – 1062, 2000.

HUBBE, M. A.; BECK, K. R.; O'NEAL, W. G.; SHARMA, Y. C. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 2. Dyes. **BioResources.** v. 7, n. 2, p. 2592 – 2687, 2012.

HUBBE, M. A.; HASAN, S. H.; DUCOSTE, J. J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 1. Metals. **BioResources.** v. 6, n. 2, p. 2161 – 2287, 2011.

HUBER, P.; CARRÉ, B. Decolorization of process Waters in deinking Mills and similar applications: A review. **BioResources.** v. 7, n.1, p. 1366 – 1382, 2012.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente.** 2006.119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis , 2006.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; McKay, G. J. Reactive Black dye adsorption/ desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. **Colloid Interface Sci.** v. 337, p. 32 – 38, 2009.

JAFELICCI, M. J.; VARANDA, L. C. O mundo dos coloides. In: **Química Nova na Escola.** n. 9, 1999.

JANAKI, V.; OH, B. T.; SHANTHI, K.; LEE, K. J.; RAMASAMY, A. K.; KAMALA-KANNAN, S. Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. **Synthetic Metals**. v. 162, p. 974 – 980, 2012.

JIRANKOVA, H.; MRAZEK, J.; DOLECEK, P.; CAKL, J. Organic dye removal by combined adsorption-membrane separation process. **Desalination Water Treat.** v. 20, n. 1 -3, p. 96 – 101, 2010.

JOCIC, D.; VILCHEZ, S.; TOPALOVIC, T.; NAVARRO, A. Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system. **Carbohydr. Polym.** v. 60, p. 51 – 59, 2005.

JOE, J.; KOTHARI, R. K.; RAVAL, C. M.; KOTHARI, C. R.; AKBARI, V. G.; SINGH, S. P. Decolorization of textile dye Remazol Black B by *Pseudomonas aeruginosa* CR-25 isolated from the common effluent treatment plant. **J. Bioremed. Biodegrad.** 2 : 2, 118, 2011.

JOHNSON, H. M. Market outlook in the international fish & seafood sector alternative products/use and food safety. Issues. (S.I.): **H. M. Johnson and Associates**, 2002. 36 p. (study N° 3).

JUANG, R.; TSENG, R. K. L.; WU, F. C.; LEE, S. H. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. **J. Chem. Technol. Biot.** v. 70, p. 391 – 399, 1997.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES, JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. p. 51 – 57, Jul/Set, 1999.

KNORR, D. Recovery and utilization of chitin and chitosan in food processing waste management. **Food Technology**. v. 45, n. 1, p. 114 – 123, 1991.

KOROISHI, E. T.; BONAN, A. A.; ANDRADE, C. B.; SILVA, A. F.; SANTOS, W. L. F.; SILVA, C. F. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas, **Acta Scientiarum.** v. 22, p. 1185 – 1188, 2000.

KOUSHA, M.; DANESHVAR, E.; SOHRABI, M. S.; KOUTAHZADEH, N.; KHATAEE, A. R. Optimization of C. I. Acid Black 1 biosorption by *Cystoseira indica* and *Gracilaria persica* biomasses from aqueous solutions. **International Biodeterioration & Biodegradation.** v. 67, p. 56 – 63, 2012.

KRIAA, A.; HAMDI, N.; SRASRA, E. Adsorption studies of Methylene Blue dye on Tunisian activated lignin. **Russian J. Phys. Chem. A** v. 82, n. 2, p. 279 – 287, 2011.

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

KUMAR, M.; KUMAR, D.; PANDEY, L. K.; GAUR, J. P. Methylene blue sorption capacity of some common waste plant materials. **Chem. Eng. Commun.** v. 197, n. 11, p. 1435 – 1444, 2010.

KUMAR, K.; SARAVANA, D.; KRISHNAMURTHI, K.; GAMPARWAR, S.; MISHRA, N.; PANDYA, G. H.; CHAKRABARTI, T. Decolorisation, biodegradation and detoxification of benzidine based azo dye. **Bioresource Technology.** v. 97, p. 407 – 413, 2006.

KUNJADIA, P. D.; PATEL, F. D.; NAGEE, A.; MUKHOPADHYAYA, P. N.; DAVE, G. S. Crystal Violet (triphenylmethane dye) decolorization potential of *Pleurotus ostreatus* (MTCC 142). **BioResources.** v. 7, n. 10, p. 1189 – 1199, 2012.

KUNZ, A.; PERALTA – ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova.** v. 25, p. 78 – 82, 2002.

KURITA, K.; SANNA, T.; IWAKURA, Y. Studies on chitin VI. Binding of metal cations. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 23, p. 511 – 515, 1979.

LAOHAPRAPANON, S.; MARQUES, M.; HOGLAND, W. Removal of organic pollutants from wastewater using wood fly ash as a low-cost sorbent. **Clean-Soil Air Water.** v. 38, n. 11, p. 1055 – 1061, 2010.

LAVALL, R. L. **Estudos de Obtenção, Desacetilação e Caracterização Físico-Química de β – Quitina dos Gládios de Lulas do gênero Loligo.** 2003. 151 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

LEÃO, M. M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: Acabamento de Malhas.** Belo Horizonte. Segrad. Editora e Gráfica, 2002. 356 p.

LEE, H. C.; JEONG, Y. J.; MIN, B. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane. **Fiber Polymers.** v. 10, p. 636 – 642, 2009.

LETTERMAN, D. Water quality and treatment: **A handbook of community water supplies,** McGraw – Hill, 1999.

LEWIS, D. Coloração 2000. **Química Têxtil.** n. 58, p. 59 – 61, 2000.

LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. M.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova.** v.29, p. 501- 506, 2006 b.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 9, n. 5, p. 435 – 440, 1998.

LOW, K. S.; LEE, C. K. Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes. **Biosource Tech.**, v. 61, p. 121 – 125, 1997.

MAGDALENA, C. P.; FUNGARO, D. A.; CUNICO, P. Adsorção de azo corante reativo utilizando material zeolítico: tempo de contato, pH, temperatura e efeito de sais. **Periódico Tchê Química**, v. 9, n. 17, 2011.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: kinetic and isotherm studies. **Desalination**. v. 267, p. 64 – 72, 2011.

MAHMOUD, D. K.; SALLEH, M. A. M.; KARIM, W. A. W. A. Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: Environmental application review. **J. of Purity, Utility Reaction and Environment**. v. 1, n. 4, p. 170 – 199, 2012.

MAHMOUD, D. K.; MOHD SALLEH, M. A.; ABDUL KARIM, W. A. W.; IDRIS, A.; ZAINAL ABIDIN, Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 182-183, p. 449 – 457, 2012.

MANIMEKALAI, R.; SWAMINATHAN, T. Removal of hazardous compounds by lignin peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**. v. 22, n. 1, p. 29 – 33, 2000.

MARTINELLI, U. A.; BREHMER, M. C. Corantes e Resinas em ação combinada. **Textília – Têxteis Interamericanos**, v. 13, p. 54 – 60, 1994.

MARTINEZ, F. L. **Taninos Vegetais e Suas Aplicações**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1996.

McKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium Studies. **J. Appl. Polym. Sci**, v. 27, p. 3043 – 3057, 1982

McKAY, G. The adsorption of dyestuff from aqueous solution using activated carbon: Analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion. **The Chem. Eng. J.**, v. 27, p. 187 – 196, 1983.

McKAY, G. Analytical solution using a pore diffusion model for pseudoirreversible isotherm for the adsorption of basic dye on silica on using activated carbon : Analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and pore diffusion. **AIChE J.**, v. 30, p. 692 – 697, 1984.

MELO, J. S.; MELO, M. J.; CLARO, A. **Química : Boletim da Sociedade Portuguesa de Química** 101 ABR/JUN, p. 54 – 55, 2006.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering treatment in reuse**. 4th Ed. McGraw-Hill, 2003.

MORAIS, W. A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e Quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri; Avaliação do processo em escala piloto. **Revista de Ciências Exatas e Engenharias**. v. 15, n. 1, p. 7 – 17, 2005..

NAS – The National academy of Science. Lighting The Way: Knowledge Assessment in Prince Edward Island. Washington D. C.: **National Academic**, p. 111, 1999.

NASEHI, S. M.; ANSARI, S.; SARSHAR, M. Removal of dark colored compounds from date syrup using activated carbon: A kinetic study. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 490 – 495, 2012.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinectic studies. **Chemosphere**. v. 82, n. 10, p. 1367 – 1372, 2011.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, n. 4, p. 1446 – 1456, 2011.

NGAH, W. S.; GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behavior of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution of chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 443 – 450, 2005.

OLIVEIRA, F. P. P. **Síntese, Caracterização e Estudo Físico-Químico das nanopartículas formadas pela interação de amino derivados de quitosana com DNA**. 2011. 70f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.

ONG, S. A.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Treatment of azo dye Orange II in aerobic-SBR systems. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2907 – 2914, 2005.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de Magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução**. 2000. 176f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 2000.

OZMEN, N.; YESILADA, O. Valorization and biodecolorization of dye adsorbed on lignocellulosics using White rot fungi. **BioResources**. v. 7, n. 2, p. 1656 – 1665, 2012.

PAVAN, F. A.; LIMA, E.C.; DIAS, S. L. P.; MAZZOCATO, A. C. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit wastw. **J. Hazard. Mater.** v. 150, p. 703 – 712, 2008.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v. 58, p. 179 – 196, 2003.

PERCOT, A.; VITON, C.; DOMARD, A. Optimization of chitin extraction from shrimp shells. **Biomacromolecules**. Washington, v. 4, p. 12 – 18, 2003.

PERES, S. C.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – Uma primeira abordagem. **Química Têxtil**. p. 22 – 39, Setembro, 1998.

PICCOLI, H. H. **Determinação do comportamento tintorial de corantes naturais em substrato de algodão**. 2008. 187f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PINHEIRO, A. S. **Avaliação da toxicidade e genotoxicidade dos corantes azo reativos Remazol Preto B e Remazol Alaranjado 3R e da eficácia da radiação com feixe de elétrons na redução da cor e efeitos tóxicos**. 2011. 139f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

POIRIER, M.; CHARLET, G. Chitin fractionation and characterization in N, N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride solvent system. **Carbohydrate Polymers**. 50, 363, 2002.

QUADROS, S. S. **Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão**. 2005. 110f. Dissertação (Mestrado em

Química) – Centro de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Regional de Blumenau. Blumenau , 2005.

QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. Adsorption of Anionic Dyes on Ammonium Functionalized MCM – 41. **Journal of Hazardous Materials**. v.162, n.1, p. 133 – 139, 2009.

RAMOS, I. R. A. **Aplicação de membranas dinâmicas ao tratamento de efluentes da indústria têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2002.

RANGEL, R. N. **Colóides : Um Estudo Introdutório**. 1ª ed. São Paulo : LTC editora, 2006.

RAUF, M. A.; ASHRA, S. S. Radiation induced degradation of dyes – An overview. **Journal of Hazardous Materials**. v.166, n.1, p. 6 –16, 2009.

REBITANIM, N. Z.; GHANI, A. B. W. A. K.; MAHMOUD, D. K.; REBITANIM, D. K.; MOHD SALLEH, M. A. Adsorption capacity of raw empty fruit bunch biomass onto Methylene Blue dye in aqueous solution. **Journal of Purity, Utility Reaction and Environment**. v. 1, p. 45 – 60, 2012.

RIBEIRO, W. C. **Geografia política da água**. 162 p. 1ª ed. São Paulo: ANNABLUME editora, 2008.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 247 – 255, 2001.

RODRIGUES, C. A. Aproveitamento da Casca de Camarão : Quitina e Polímeros Derivados. In: **I Workshop brasileiro em aproveitamento de sub-produtos do pescado**. NIQFAR (UNIVALI), Universidade do Vale do Itajaí, 2003.

RUTHVEN, D. M. Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. In: **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1 st ed. John Wiley & Sons, New York, 1984, cap. 2, p. 29 -61.

ROYER,B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; MARCEDO, T. R.; AIROLDI, C. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **J. Hazard. Mater.** v. 181, p. 366 – 374, 2010.

RUSS, R.; RAU, J.; STOLZ, A. The function of cytoplasmic flavin reductases in the reduction of azo dyes by bacteria. **Appl. Environ. Microbiol.** v. 66, n. 4, p.1429 – 1434, 2000.

SAHA, Y.; BHATTI, H. N. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination**. v. 272, p. 313 – 322, 2011.

SAHA, T. K.; KARMAKER, S.; ICHIKAWA, H.; FUKUMORI, Y. Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxy-1,1-azonaphtalene-3,4,6- trisulfonate adsorption onto chitosan. **J. Colloid. Interf. Sci.** v. 286, p. 433 – 439, 2005..

SAKKAYAWONG, N. et al. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 286, p. 36-42, 2005.

SALEM, V. **Curso de Tingimento Têxtil** – Módulo 2 – Golden Química do Brasil, 2000.

SAMARGHANDY, M. R.; HOSEINZADE, E.; TAGHAVI, M.; HOSEINAZDEH, S. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using acid-treated biomass from potato peel waste. **BioResources**. v. 6, n.4, p. 4840 – 4855, 2011.

SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. Tecnologia e Meio Ambiente. In: **XIV Congresso da FLAQT** – Caracas, p. 13 – 34, 1997.

SANTOS, J. E. **Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de base shiff biopoliméricos e seus complexos de cobre.** 2004. 124f. Tese (Doutorado em Ciências – Área Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA-FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 13, p. 242 – 249, 2003.

SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; FARIA, L. A.; FREITAS, A. C.; SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante Vermelho GRLX-220 por Ozonização. **Quim. Nova.** v. 34, n. 8, p. 1315 – 1322, 2011.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water and Pigments.** v. 64, p. 217 – 222, 2005.

SHAHIDI, F.; SYNOWIECKIT, J. Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoectes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** v. 39, p. 1527 – 1532, 1991.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environ. Monit. Assess.** v. 183, p. 151 -195, 2011.

SIDDIQUE, M.; FARROOQ, R.; SHAHEEN, A. Removal of Reactive Blue 19 from wastewaters by physicochemical and biological processes – a review. **J. Chem. Soc. Pakistan**. v. 33, n. 2, p. 284 – 293, 2011.

SOUZA, K. V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 2009. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SYNOWIECKI, J.; AL-KHATEEB, N. A. Production, proprieties, and some new applications of chitin and its derivatives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, n. 43 (2), p. 145 – 171, 2003.

TANUTA FILHO, A.; ZUCAS, S. M. Cefalotórax de camarão-rosa. IV – Recuperação e avaliação química da proteína. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 5, n. 2, p. 78 – 85, 1985.

TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; DONELLI, I.; FREDDI, G.; VARESE, G. C. Influence of culture médium on fungal biomass composition and biosorption effectiveness. **Curr. Microbiol**. v. 64, p. 50 – 59, 2012.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. **Dyes and Pigments**. v. 70, p. 76 – 83, 2006.

VENTURA, B. C. **Investigação da mutagenicidade do azocorante commercial BDCP (Black Dye Commercial Product), antes e após tratamento microbiano, utilizando o sistema teste de “*Allium cepa*”**. 2009. 196f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro , 2009.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters. **J. /environ. Manag.** v. 93, n. 1, p. 154 -168, 2012.

VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitina.** 9^a M.P.U. Fundação Universidade do Rio Grande (FURG), 2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; WON, S. W.; YUN, Y. S. Treatment of complex Remazol dye effluent using sawdust and coal based activated carbons. **J. Hazardous Materials.** v. 167, p. 790 – 796, 2009.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C. I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere.** v. 52, p. 1225 – 1232, 2003.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G. Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. **Adsorption.** v.14, n.1, p. 11 – 20, 2008.

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

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. **J. Hazard. Mater.** v. 81, p. 167 – 177, 2001.

WU, Y. K.; JIANG, L.; WEN, Y.; ZHOU, J.; FENG, S. Biosorption of Basic Violet 5 BN and Basic Green by waste brewer's yeast from single and multicomponent systems. **Environ. Sci. Pollut. Res.** v. 19, p. 510 – 521, 2012.

YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers : equilibria. **Chem. Eng. Sci.** v. 48, p. 2267 – 2272, 1993.

ZISSI, U.; LYBERATOS, G.; PAVLOU, S. Biodegradation of *p*-aminoazobenzene by *Bacillus subtilis* under aerobic conditions. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**. v. 19, n. 1, p. 49 – 55, 1997.

ZHANG, Z.; XIA, s.; WANG, Z.; YANG, A.; XU, B.; CHEN, L.; ZHU, Z.; ZHAO, J.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; LEONARD, D. A novel biosorbent for dye removal: Extracellular polymeric substance (EPS) of *Proteus mirabilis* TJ – 1. **J. Hazardous Materials**. v. 163, p. 279 – 284, 2009.

ZHANG, X. T.; ISMAIL, M. H. S. Adsorption mechanism and properties of mixed agricultural wastes adsorbent for Nickel(II) removal. **Journal of Purity, Utility Reaction and Environmental**. v. 1, p. 80 – 103, 2012.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry : syntheses, proprieties and application of organic dyes and pigments**. Third ed. Wiley – VCH, Switzerlandm, 2003, cap. 1, p. 1 – 14.