

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE DE COMPÓSITOS ADSORVENTES A BASE DE
QUITOSANA E CARVÃO ATIVADO PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Flávia Melara

Passo Fundo



Flávia Melara

Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana e carvão
ativado para tratamento de efluentes da indústria têxtil

Dissertação, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin.

Passo Fundo

2020

CIP – Catalogação na Publicação

M517s Melara, Flávia

Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana e carvão ativado para tratamento de efluentes da indústria têxtil [recurso eletrônico] / Flávia Melara. – 2020.
1.8 MB ; PDF.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) –
Universidade de Passo Fundo, 2020.

1. Resíduos industriais. 2. Adsorção. 3. Carvão ativado.
4. Corantes e tingimento. 5. Quitosana. 6. Indústria têxtil.
I. Piccin, Jeferson Steffanello, orientador. II. Título.

CDU: 628.54

Catalogação: Bibliotecária Jucelei Rodrigues Domingues - CRB 10/1569

Universidade de Passo Fundo
Faculdade de Engenharia e Arquitetura
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação de mestrado, Síntese de compósitos adsorventes a base de quitosana e carvão ativado para tratamento de efluentes da indústria têxtil, elaborada por Flávia Melara, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Data de aprovação: 07 de maio de 2020

Membros componentes da banca examinadora:

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin

Orientador

Prof. Dra. Luciane Maria Colla

Universidade de Passo Fundo

Prof. Dra. Aline Dettmer

Universidade de Passo Fundo

Prof. Dr. Marcelo Godinho

Universidade de Caxias do Sul

Passo Fundo

2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família,
namorado e todos os amigos que
estiveram comigo nesta jornada

AGRADECIMENTO

A Deus pela força e persistência nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Silverio e Lorizete, ao meu irmão Sidiclei, e ao meu namorado Cleber, pelo apoio e compreensão, pois sem vocês com certeza teria sido muito mais difícil o caminho até aqui.

A empresa Adubos Coxilha, aos Diretores por me permitirem conciliar as atividades do mestrado ao trabalho e aos colegas pela colaboração. As colegas e amigas Marina Brandão e Susy Koch pelo apoio e amizade.

A Fundação Universidade de Passo Fundo e ao CNPQ (Processo n° 405311/2016-8), pelo apoio financeiro.

Aos professores e colegas do PPGENG pela troca de conhecimento.

Ao Prof. Dr. Jeferson Stefanello Piccin pela orientação e por todos os conhecimentos compartilhados e exemplo de docente.

Ao grupo de pesquisa de adsorção pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho e amizade que construímos nesse período. Aos bolsistas e voluntários por toda ajuda na condução dos experimentos, bem como aos colegas mestrandos e doutorandos pela troca de experiência e colaboração.

“Tudo o que você pode imaginar é real”

Pablo Picasso

RESUMO

Na indústria têxtil, durante a etapa de tingimento, parte dos corantes não é fixada às fibras têxteis e é carregada pelos efluentes líquidos. Estes efluentes, mesmo tratados, podem apresentar resíduos de corantes, que se lançados em corpos hídricos ocasionam desequilíbrio e toxicidade aos organismos. Dessa forma, técnicas avançadas de tratamento podem ser efetivas na remoção destes poluentes, como por exemplo, a adsorção. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de obter adsorventes alternativos a partir de materiais abundantes como resíduos. O carvão ativado produzido a partir de aparas de couro apresenta elevada área superficial e capacidade de adsorção, porém a sua forma em pó dificulta o uso em sistemas contínuos de adsorção. A quitosana é o biopolímero natural com características atraentes para uso como adsorvente. Porém, na forma *in natura*, ela é solubilizada em condições ácidas e apresenta baixa área superficial, dificultando a sua aplicação em sistemas de maior escala. Diante disso, métodos de modificação da quitosana, como a formação de compósitos com outros compostos vêm sendo utilizados para superar estas desvantagens. Estudos de formação de compósitos de quitosana, utilizando os métodos sol-gel e de gelificação, com a incorporação de carvão ativado não são relatados na literatura. Assim, o objetivo deste trabalho foi verificar se compósitos adsorventes de quitosana e carvão ativado são efetivos na remoção de corantes têxteis. As técnicas sol-gel usando sílica e gelificação com alginato de sódio foram utilizadas para a produção de compósitos. Inicialmente, foi avaliada a adição de carvão ativado nos níveis de 0% e 10% (m/m) em relação a massa de quitosana nos compósitos, que foram comparados em testes de efeito do pH, isoterma e cinéticas de adsorção, identificando qual o material base mais efetivo para modificação. Utilizando a base mais promissora foi verificado o efeito da concentração de carvão ativado, aumentando o teor para 20% e 30% (m/m) em relação ao teor de quitosana, e comparando-os em ensaios de equilíbrio e cinéticos. Os materiais foram caracterizados a fim de identificar a morfologia, os grupos químicos de superfície e a solubilidade. O compósito com melhor desempenho foi então submetido aos ensaios de adsorção em diferentes temperaturas, regeneração e reuso e tratamento do efluente real. Os compósitos produzidos a base de alginato de sódio foram considerados os mais efetivos. A caracterização dos materiais mostrou que o aumento do teor de carvão ativado aumentou a área superficial e, por consequência, a capacidade de adsorção. O pH de adsorção foi de 2,5. Foi possível regenerar o compósito a base de alginato com 30% de carvão ativado por 10 vezes. Usando uma concentração de 1,2 g/L em 240 min este mesmo material foi capaz de remover 30% da DBO₅, 39% da DQO, 78% da turbidez e 67% da cor do efluente têxtil real. Ao comparar as capacidades de adsorção experimentais e esperadas no equilíbrio observou-se que a adição de carvão ativado fez com que a superação da capacidade esperada ocorresse em todas as concentrações de equilíbrio testadas. Além disso, a adição de carvão ativado resultou na diminuição do tempo necessário para que a capacidade experimental supere a esperada. A união de uma matriz porosa com dois materiais adsorventes com alta eficiência resultou em um efeito sinérgico, produzindo compósitos com desempenho superior ao esperado, sendo uma alternativa para o tratamento avançado de efluentes de indústrias têxteis.

Palavras-chave: Quitosana, alginato de sódio, carvão ativado, sinergia, efluente real.

ABSTRACT

In the textile industry, during the dyeing stage, part of the dyes is not attached to the textile fibers and is carried by liquid effluents. These effluents, even if treated, can present residues of dyes, which if released in water bodies cause imbalance and toxicity to the organisms. Thus, advanced treatment techniques can be effective in removing these pollutants, such as adsorption. Much research has been carried out to obtain alternative adsorbents from abundant materials such as waste. Activated charcoal produced from leather shavings has a high surface area and adsorption capacity, but its powder form makes it difficult to use in continuous adsorption systems. Chitosan is the natural biopolymer with attractive characteristics for use as an adsorbent. However, in its fresh form, it is solubilized in acidic conditions and has a low surface area, making it difficult to apply in larger systems. Therefore, chitosan modification methods, such as the formation of composites with other compounds, have been used to overcome these disadvantages. Studies of the formation of chitosan composites, using the sol gel and gelation methods, with the incorporation of activated carbon are not reported in the literature. Thus, the objective of this work was to verify whether chitosan and activated carbon adsorbent composites are effective in removing textile dyes. The sol-gel techniques using silica and gelation with sodium alginate were used for the production of composites. Initially, the addition of activated carbon at the levels of 0% and 10% (w/w) in relation to the chitosan mass in the composites was evaluated, which were compared in pH effect tests, isotherms and adsorption kinetics, identifying which most effective base material for modification. Using the most promising base, the effect of activated carbon concentration was verified, increasing the content to 20% and 30% (w/w) in relation to the chitosan content, and comparing them in equilibrium and kinetic tests. The materials were characterized to identify the morphology, surface chemical groups, and solubility. The best performing composite was then subjected to adsorption tests at different temperatures, regeneration, and reuse and treatment of the actual effluent. The composites produced based on sodium alginate were considered the most effective. The characterization of the materials showed that the increased content of activated carbon increased the surface area and, consequently, the adsorption capacity. The adsorption pH was 2.5. It was possible to regenerate the alginate-based composite with 30% activated carbon 10 times. Using a concentration of 1.2 g/L in 240 min this same material was able to remove 30% of the BOD₅, 39% of the COD, 78% of the turbidity, and 67% of the color of the actual textile effluent. When comparing the experimental and expected adsorption capacities in equilibrium, it was observed that the addition of activated carbon caused the expected capacity to be exceeded in all tested equilibrium concentrations. Also, the addition of activated carbon resulted in a reduction in the time required for the experimental capacity to exceed that expected. The union of a porous matrix with two adsorbent materials with high efficiency resulted in a synergistic effect, producing composites with superior performance than expected, being an alternative for the advanced treatment of effluents from textile industries.

Keywords: Chitosan, sodium alginate, activated carbon, composite, real wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção	22
Figura 2 - Reação de desacetilação da quitina para a obtenção de quitosana.	26
Figura 3 - Fluxograma do delineamento da pesquisa	32
Figura 4 - Molécula do corante Azul Brillante Remazol R.	33
Figura 5 - Fluxograma das etapas dos ensaios de adsorção	38
Figura 6 - Fluxograma de determinação do efeito do pH sobre a adsorção	38
Figura 7 - Fluxograma da construção de isotermas de adsorção	39
Figura 8 - Fluxograma do teste de cinética de adsorção.....	40
Figura 9 - Imagem dos compósitos desenvolvidos pela técnica sol-gel: a) XE00CA; b) XE10CA; c) AG00CA; d) AG10CA	45
Figura 10 - Efeito do pH sobre a adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE) (pH=2,5; T=25°C)	46
Figura 11 - Curvas de equilíbrio de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE), sendo a linha sólida o modelo de Langmuir e a linha tracejada o modelo de Freundlich (T=25°C, pH 2,5, 100 rpm)	47
Figura 12 - Cinética de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE), sendo a linha sólida o modelo pseudo-segunda ordem (T=25°C, pH 2,5, massa 1,2g/L, 100 rpm)	49
Figura 13 - Fotografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos AG00CA (a e b) e AG30CA (c e d).....	52
Figura 14 - Efeito da quantidade de carvão ativado em relação quitosana nos compósitos a base de alginato sobre a isoterma de adsorção de N ₂	53
Figura 15 - Efeito da adição de carvão ativado no ponto de carga zero dos compósitos AG00CA e AG30CA.....	54
Figura 16 - Espectro de FTIR-ATR dos compósitos a base de alginato de sódio.....	55
Figura 17 - Efeito da temperatura sobre a solubilidade do compósito AG30CA.....	55
Figura 18 - Isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos produzidos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=2,5; T=25°C, 100 rpm)	57
Figura 19 - Cinéticas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=2,5; T=25°C; massa=1,2 g/L, 100 rpm)	59

Figura 20 - Gráfico de Weber e Morris da adsorção do corante ABRR nos compósitos a base de alginato de sódio	60
Figura 21 - Comparação das capacidades de adsorção experimentais e esperadas dos compósitos AG00CA (a), AG10CA (b), AG20CA (c) e AG30CA (d).....	61
Figura 22 - Capacidade de adsorção dos compósitos a base de alginato de sódio em comparação com a capacidade de adsorção esperada ao longo do tempo na remoção do corante ABRR	62
Figura 23 - Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção do corante ABRR pelo compósito AG30CA	64
Figura 24 - Gráfico de Van't Hoff para adsorção do corante	65
Figura 25 - Ciclos de regeneração e reuso do compósito AG30CA na adsorção do corante ABRR	67
Figura 26 - Espectro FTIR-ATR do compósito AG30CA antes e após a adsorção do corante ABRR	69
Figura 27 - Curva de calibração do corante ABRR para espectrofotômetro UV-Vis	83
Figura 28 - Imagens de MEV da quitosana (a e b) e carvão ativado (c e d)	84
Figura 29 - Espectro de FTIR-ATR do alginato de sódio e quitosana	85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudos de desenvolvimento de materiais adsorventes a base de quitosana modificados pelo método sol-gel.....	30
Quadro 2 - Estudo de desenvolvimento de compósitos de quitosana modificados com alginato de sódio como adsorvente.....	31
Quadro 3 - Parâmetros e métodos utilizados para análise do efluente bruto e tratado...	41
Quadro 4 - Modelos não lineares das isotermas de adsorção	42
Quadro 5 - Quadro de modelos cinéticos de adsorção	42
Quadro 6 - Equações dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	43
Quadro 7 - Procedimento de lavagem industrial das peças jeans.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização textural do carvão ativado de resíduos de couro.....	34
Tabela 2- Estimativa da composição dos adsorventes desenvolvidos obtida por balanço de massa.....	45
Tabela 3 - Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE) (T=25°C, pH 2,5, 100 rpm)	48
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE) (T=25°C, pH 2,5, massa 1,2g/L, 100 rpm)	50
Tabela 5 - Estimativa da composição dos adsorventes desenvolvidos com base no balanço de massas	51
Tabela 6 - Propriedades da isoterma de adsorção de N ₂ dos compósitos a base de alginato de sódio com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana	53
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos produzidos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=25°C; T=25°C, 100 rpm)	57
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do corante ABRR pelos adsorventes a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=2,5; T=25°C; massa=1,2 g/L, 100 rpm).....	59
Tabela 9 - Parâmetros das isotermas do efeito da temperatura na adsorção do corante ABRR pelo compósito AG30CA	64
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana.....	65
Tabela 11 - Resultado de análise do efluente têxtil tratado por adsorção usando 1,2 g/L do adsorvente AG30CA	68
Tabela 12 - Número de ondas do espectro de FTIR-ATR do compósito AG30CA antes e após a adsorção do corante ABRR	70
Tabela 13 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante ABRR pelos adsorventes desenvolvidos	86
Tabela 14 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante ABRR pelos componentes, e pelo compósito AG30CA em diferentes temperaturas	87

Tabela 15 - Dados cinéticos de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato de sódio.....	88
Tabela 16 - Dados cinéticos de adsorção do corante ABRR pela quitosana, carvão ativado e alginato de sódio, e pelos compósitos XE00CA e XE10CA	89
Tabela 17 - Parâmetros das isotermas de adsorção do corante ABRR pela quitosana, alginato e carvão ativado	90
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos de adsorção do corante ABRR pela quitosana, alginato e carvão ativado	90
Tabela 19 - Dados de equilíbrio modelados para cálculo da $q_{esperada}$ no equilíbrio, à 25°C	91
Tabela 20 - Dados cinéticos modelados utilizados para cálculo de $q_{esperada}$, à 25°C	91

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	15
2.	Revisão bibliográfica.....	18
2.1.	Os corantes na indústria têxtil	18
2.2.	Adsorção.....	19
2.2.1.	Fatores de influência na adsorção	20
2.2.2.	Equilíbrio e isotermas de adsorção	21
2.2.3.	Cinética de transferência de massa	23
2.3.	Materiais adsorventes	24
2.3.1.	Resíduos da indústria de couro	24
2.4.	Desenvolvimento de adsorventes a base de quitosana	25
2.4.1.	Aspectos gerais sobre a quitosana.....	25
2.4.2.	Técnicas de desenvolvimento de adsorventes a partir de quitosana	27
3.	Material e métodos	32
3.1.	Material	33
3.2.	Desenvolvimento do adsorvente a base de alginato de sódio	35
3.3.	Desenvolvimento do adsorvente pela técnica de sol-gel.....	35
3.4.	Caracterização dos adsorventes produzidos	36
3.5.	Ensaio de adsorção.....	37
3.5.1.	Influência do pH	37
3.5.2.	Isotermas de adsorção	38
3.5.3.	Cinéticas de adsorção.....	39
3.5.4.	Ensaio de regeneração.....	39
3.5.5.	Tratamento de efluente real	41
3.5.6.	Tratamento dos dados	41
4.	Resultados e discussão	44
4.1.	Etapa 1: desenvolvimentos dos compósitos adsorventes de quitosana com alginato de sódio e sílica, e o efeito da adição de carvão ativado	44
4.1.1.	Efeito do pH.....	45
4.1.2.	Isotermas de adsorção	46
4.1.3.	Cinética de adsorção	48
4.1.4.	Comparação dos compósitos desenvolvidos.....	50
4.2.	Etapa 2: Ensaio de adsorção dos compósitos produzidos a base de alginato de sódio com diferentes concentrações de carvão ativado	51
4.2.1.	Desenvolvimento e caracterização dos compósitos adsorventes	51

4.2.2.	Isotermas de adsorção	56
4.2.3.	Cinética de adsorção	58
4.2.4.	Efeito da técnica de produção do adsorvente sobre as propriedades de adsorção dos compósitos	60
4.2.5.	Termodinâmica de adsorção	63
4.2.6.	Ensaio de regeneração e reuso do adsorvente.....	67
4.2.7.	Ensaio com efluente têxtil real	68
4.3.	Caracterização da adsorção por FTIR-ATR.....	69
5.	Conclusão	71
	Referências bibliográficas	72
	Apêndice A.....	83
	Apêndice B	84
	Caracterização físico-química da quitosana, alginato de sódio e carvão ativado.....	84
	Apêndice C	86
	Descriminação dos dados utilizados nos gráficos de isotermas e cinéticas de adsorção	86
	Apêndice D.....	91
	Descriminação dos dados modelados utilizados para o cálculo de $q_{esperada}$	91
	Anexo I	92

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil demanda de cerca de 80 a 200 litros de água para cada quilograma de tecido produzido (GHALY et al., 2014). No tingimento cerca de 10% a 15% dos corantes não se prendem às fibras têxteis e são carregados pelos efluentes (GITA et al., 2017). Mesmo tratados, os efluentes produzidos pelas indústrias têxteis podem apresentar resíduos de corantes que em concentrações diminutas, podem causar desequilíbrio nos ambientes aquáticos (HOLKAR et al., 2016).

Os corantes têxteis, devido à composição, quando presentes em água na ordem de micro ou nanogramas por litro, podem ser tóxicos para organismos aquáticos (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019), sendo carcinogênicos e mutagênicos a estes organismos (BAFANA et al., 2011), além de impedirem o uso desta água para outros fins como consumo humano, animal, recreação e irrigação (SAHU; SING, 2019).

Devido ao fato de a maioria dos corantes serem resistentes à biodegradação (BILAL et al., 2018), métodos avançados de tratamento podem ser empregados para remover estes poluentes, como, por exemplo, a filtração por membranas (JIANG et al., 2018), eletrólise (TURCANU; BECHTOLD, 2017), os processos oxidativos avançados (RAJORIYA et al., 2018) e a adsorção (YAGUB et al., 2014). Na adsorção os poluentes são transferidos da fase líquida para a fase sólida, chamada adsorvente.

O adsorvente mais comum é o carvão ativado convencional, pois apresenta características como áreas superficiais elevadas, e micro e mesoporos que facilitam a adsorção de compostos no seu interior (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019). Apesar disso, pesquisas têm sido realizadas na busca por adsorventes a partir de fontes renováveis e disponíveis em abundância, como os resíduos (HASSAN; CARR, 2018).

Os resíduos agrícolas e industriais podem ser boas alternativas para a produção de novos adsorventes, como materiais celulósicos em geral (MO et al., 2018) e resíduo de aparas de couro, por exemplo (PICCIN et al., 2013). O resíduo de couro curtido ao cromo, originado na etapa de ajuste da espessura, é considerado perigoso e deve ter destinação ambientalmente adequada. A sua transformação em carvão dá uma nova utilidade ao material antes do seu descarte final, além de resultar em um material muito poroso e com elevada capacidade de adsorção (PICCIN et al., 2013; MANERA et al.; 2018).

Além deste, os resíduos da indústria pesqueira de camarões são fonte da quitina, que dá origem a quitosana, um adsorvente potencial, pois apresenta alta capacidade de adsorção, cationicidade e não é persistente no ambiente. A quitosana possui grupos

químicos reativos em sua molécula, como aminas e hidroxilas, que são sítios ativos para adsorção de corantes e metais tóxicos. Apesar disso, sua forma *in natura* possui características indesejáveis para um adsorvente, como baixa área superficial e porosidade, e é solúvel em meio ácido (VAKILI et al., 2014; ESSEL et al., 2018), fazendo com que haja uma baixa transferência de massa (GAMA et al., 2017), impedimento estérico dos sítios de adsorção (DOTTO et al., 2015), dificuldade de regeneração e o uso em sistemas contínuos de adsorção (KASIRI, 2019).

Portanto, modificações estruturais e químicas podem fazer com que estas características da quitosana sejam superadas. São exemplos de técnicas o cross-linking (BUDNYAK et al., 2015), o desenvolvimento de compósitos a base de alginato de sódio (MOUSA et al., 2016) e sílica (ESSEL et al., 2018), entre outros. Estas modificações podem melhorar a resistência mecânica, a estabilidade térmica, a sensibilidade a pHs ácidos, além de preservar ou aumentar a capacidade de adsorção (ESSEL et al., 2018). Ainda, a adição de materiais micro ou mesoporosos pode aumentar a área superficial e porosidade, facilitando os fenômenos de transferência de massa e reduzindo o impedimento estérico nos sítios de adsorção (VAKILI et al., 2014). Há variações no desenvolvimento de compósitos adsorventes a base de quitosana, tanto pela técnica sol gel quanto pela técnica de gelificação. Isso indica que, mesmo tendo sido tema de muitas pesquisas nos últimos anos, o desenvolvimento de compósitos adsorvente ainda não apresenta uma metodologia consolidada e, portanto, é um campo de pesquisa a ser explorado, principalmente quanto ao efeito da formação de compósitos com quitosana e carvão ativado sobre a adsorção.

Assim sendo, o objetivo geral é verificar se compósitos adsorventes de quitosana e carvão ativado a base de sílica e alginato são efetivos na remoção de corantes têxteis.

Os objetivos específicos são:

- a) desenvolver compósitos adsorventes de quitosana utilizando alginato de sódio e sílica, observando o efeito da adição de 10% de carvão ativado através de estudo do efeito do pH, curvas de equilíbrio e cinéticas de adsorção;
- b) selecionar a base mais efetiva de modificação e desenvolver compósitos com 20% e 30% de carvão ativado, caracterizá-los química e fisicamente e compará-los através de curvas de equilíbrio e cinéticas de adsorção;
- c) calcular a capacidade de adsorção esperada para os compósitos através das curvas de equilíbrio e cinéticas de adsorção da quitosana e carvão ativado;

- d) selecionar o compósito mais efetivo e utilizá-lo em estudos termodinâmicos, ensaios de regeneração e reuso, e no tratamento do efluente têxtil real.

Diante disso, o presente trabalho está inserido na linha de pesquisa de Infraestrutura Sustentável do PPGEng por contribuir com a conservação da qualidade da água, minimizando os impactos negativos causados pelo despejo de resíduos de corantes têxteis em corpos hídricos e na valoração de resíduos sólidos industriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Os corantes na indústria têxtil

Os corantes são compostos que conferem cor a um substrato, como o tecido, por meio de adsorção física, retenção mecânica, formação de ligação covalente ou de complexos com sais ou metais, ou por solução. Até o século XIV os corantes basicamente eram de origem natural, em sua maioria de extratos vegetais. Porém a disponibilidade de cores era limitada. Essa limitação levou a pesquisa e desenvolvimento de corantes sintéticos (BAFANA et al., 2011).

A cor é definida pela capacidade do corante de absorver luz na faixa eletromagnética visível (400–700 nm) (BAFANA et al., 2011). A cor é proporcionada por dois grupamentos químicos principais presentes nas moléculas de corante, que são os grupos cromóforos e auxocromos. O grupo cromóforo é composto de ligações duplas (por exemplo, C=C, N=O, N=N) e é o que confere cor. Os auxocromos são formados de ligações simples (por exemplo, NO₂, NH₂, OH) e são responsáveis pela fixação e potencialização da cor fornecida pelo cromóforo (FERGUSON, 1948).

Os corantes comerciais estão catalogados no Color Index (C.I.) que os classifica em doze categorias: corantes ácidos, diretos, azoicos, dispersos, corantes de enxofre, reativos, básicos, corantes de oxidação, mordentes (cromados), à cuba (vat), clareadores óticos e corantes solventes (GITA et al., 2017). Dentro destas classes existem cerca de 10.000 corantes diferentes, com uma produção anual entre 7.10⁵ e 1.10⁶ toneladas no mundo (GUTIÉRREZ-SEGURA et al., 2012).

Os corantes reativos são largamente utilizados na indústria têxtil, pois apresentam diversas tonalidades, simplicidade de aplicação, cores brilhantes e demandam de pouca energia em seu uso. Podem ser compostos por grupamentos azo, antraquinona, ftalocianina, formazan e oxazina (SAHU; SINGH, 2019). Os corantes reativos compostos de antraquinona, como o Azul Brilhante Remazol R (ABRR), são extremamente resistentes à biodegradação devido aos grupamentos aromáticos fundidos (BILAL et al., 2018).

Concentrações baixas destes compostos podem ser tóxicas aos organismos vivos. Rawat et al. (2018), desenvolveram um estudo de ecotoxicidade da degradação de um corante azóico considerado não tóxico. Um consórcio microbiano de bactérias dos

gêneros *Halomonas* e *Escherichia* foi capaz de descolorir 97% do corante Laranja Ácido 7. Os produtos de degradação identificados foram anilina, 1-amino-2-naftol, naftaleno e fenildiazeno, e submetidos a testes de toxicidade em plantas. Os produtos de degradação ocasionaram diminuição do comprimento da radícula, do comprimento da parte aérea e anormalidades cromossômicas em alho (*Allium cepa*).

De Oliveira et al. (2016) avaliaram o efeito de diferentes doses (1,56, 3,12, 6,25, 12,5 e 25 mg/L) dos corantes Preto Direto 38, Azul Reativo 15, Laranja Reativo 16 e Verde Vat 3 sobre o desenvolvimento de Zebrafish, observando que uma concentração de 6,25 mg/L do corante Preto Direto 38 ocasionou desinsuflação na bexiga natatória.

Darsana et al. (2015), observam a toxicidade do corante Vermelho Reativo 120 no desenvolvimento do microcurstáceo *Daphnia magna* e para a Truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*). Para o crustáceo, o crescimento do mesmo começa a ser afetado quando em contato por 48 horas com uma concentração de 10,4 mg/L. Para o peixe, a concentração de 15,26 mg/L causa mortalidade de 10% da população em um tempo de contato de 96 horas.

Como alternativa para remoção destes poluentes de águas residuárias, a adsorção tem se mostrado uma técnica efetiva (PICCIN et al., 2013), principalmente de corantes catiônicos, mordentes, ácidos, dispersos, diretos e reativos (COLLIVIGNARELLI et al., 2019).

2.2. Adsorção

O conceito de adsorção foi introduzido por Kayser em 1881, sendo a acumulação superficial no material adsorvente (GUPTA; SUHAS, 2009). O adsorvente é um sólido poroso que interage com os compostos presentes em solução. Possui grupos funcionais na sua superfície que são responsáveis por interações químicas com os adsorvatos. O mais utilizado é o carvão ativado, pois apresenta elevada porosidade e área superficial superior a 1000 m²/g (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2019).

A adsorção pode ocorrer por forças físicas ou químicas. Na adsorção química as ligações ocorrem devido interações mais fortes entre adsorvato e adsorvente (com variações de energia na ordem de 80 a 800 kJ/mol) pela troca ou compartilhamento de elétrons. Nem todo adsorvente tem sítios de ligação disponíveis para ocorrência da adsorção química, pois são moléculas específicas que irão interagir. Já na adsorção física não há especificidade para que a ligação ocorra e com energias de adsorção variando entre

5 e 40 kJ/mol, devido a interações eletrostáticas, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (PICCIN et al., 2017).

Os processos de adsorção podem ser conduzidos em sistemas descontínuos (em batelada) e contínuos (em colunas). Os sistemas em batelada são importantes para determinar os parâmetros fundamentais de uma operação de adsorção, como capacidade máxima de adsorção, condições ótimas e parâmetros termodinâmicos. Já os sistemas contínuos, mesmo em escala reduzida, são utilizados para conhecer parâmetros importantes para aumento da escala, como tempo de ruptura e saturação, capacidade de adsorção do leito e transferência de massa (BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

2.2.1. Fatores de influência na adsorção

Muitos fatores podem influenciar a adsorção, tais como a temperatura, o pH, a natureza do adsorvente e do adsorvato, o tempo de contato, a concentração inicial de soluto e de adsorvente (YAGUB et al., 2014; HUMELNICU et al., 2017).

A temperatura influencia principalmente na velocidade de adsorção, pois um aumento na temperatura aumenta a energia cinética e a difusão intrapartícula do adsorvato, podendo fazer com que ocorra uma desobstrução de poros, permitindo que moléculas maiores sejam adsorvidas (PICCIN et al., 2009; AÇIKYILDIZ et al., 2015).

O pH irá influenciar no grau de ionização das moléculas do adsorvato e nas cargas eletrônicas da superfície do adsorvente, que irá atrair ou repelir moléculas. Para que o efeito do pH da solução sobre a carga superficial do adsorvente seja conhecido, é preciso que se determine o ponto de carga zero (pH_{PZC}). Com este valor definido, se o pH da solução for menor que este valor, a carga superficial do adsorvente é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, e se o pH do meio for maior, a carga superficial será negativa e a adsorção de cátions ocorrerá (YAGUB et al., 2014).

Quanto às características do adsorvente, a área superficial é importante, pois permite conhecer quanto de área está disponível para ligação de moléculas. Também os grupos funcionais presentes na superfície influenciarão na quantidade adsorvida, podendo repelir ou atrair moléculas.

Conhecer o tamanho dos poros e o tamanho molecular do adsorvato permite um melhor planejamento da adsorção, já que é possível selecionar melhor o adsorvente, que apresente poros do tamanho adequado para remover os solutos desejados (CARDOSO et al., 2011). Bonilla-Petriciolet et al. (2019) afirmam que moléculas, como os corantes,

podem se aglomerar e exercer influência sob o processo, já que a adsorção pode ser restrita pelo tamanho molecular do agregado em relação aos poros do adsorvente. O tamanho dos poros de um adsorvente pode ser classificado em microporos (diâmetro do poro <2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro >50 nm) (CARDOSO et al., 2011).

A concentração inicial de adsorvato influencia diretamente na capacidade de adsorção, pela relação entre a concentração e o número de locais disponíveis para ligação. Geralmente, com o aumento da concentração inicial a porcentagem de remoção diminui devido à saturação de sítios na superfície do adsorvente. Porém a capacidade de adsorção pode ser aumentada devido ao maior gradiente de transferência de massa para o adsorvente (YAGUB et al., 2014).

Outro parâmetro importante é a concentração de adsorvente. Uma maior quantidade de adsorvente representa maior número de locais disponíveis para ligação. Com uma alta concentração de adsorvente pode-se obter uma maior porcentagem de remoção, porém pode ocorrer a diminuição da capacidade de adsorção. Isso ocorre devido à agregação de sítios de adsorção, resultando em uma diminuição na área superficial disponível para ligação dos adsorvatos (PICCIN et al., 2011a).

2.2.2. Equilíbrio e isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, em uma temperatura constante, e expressa a massa de adsorvato que fica adsorvida por unidade de massa de adsorvente (MACCABE, 1993). Além da capacidade, as isotermas fornecem dados fundamentais para a operação de um sistema de adsorção, em escala laboratorial ou industrial, como a massa de adsorvente necessária para tratar determinado volume de efluente com determinada concentração de soluto (PICCIN et al., 2017).

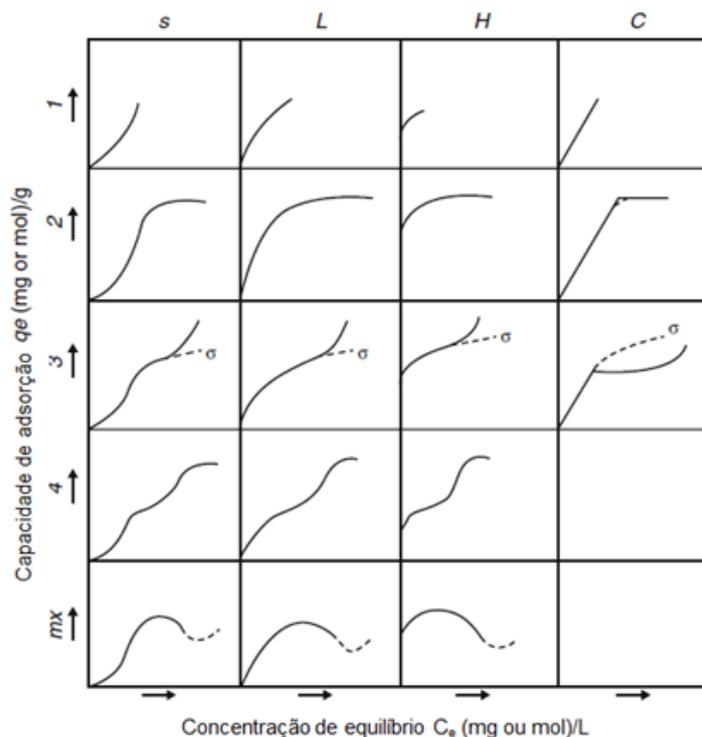
A partir de um balanço de material entre a fase líquida e a fase sólida, a capacidade de adsorção pode ser calculada pela equação 1:

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

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

Segundo Giles et al. (1960), as isotermas podem ser classificadas em 4 classes, sendo, S, L, H e C, relacionadas a forma inicial da curva de equilíbrio, e subclasses relacionadas ao formato final da curva de equilíbrio, conforme Figura 1.

Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Giles et al. (1960)

A curva S indica a orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície com o aumento da concentração de soluto. A curva L é a normal ou de Langmuir que, geralmente, indica que as moléculas estão adsorvidas na superfície, e na medida em que os espaços vão sendo preenchidos fica mais difícil para a molécula de soluto encontrar um local disponível. As curvas H demonstram a alta afinidade, visto que os valores de q_e são maiores que zero mesmo em concentrações de equilíbrio muito baixas. Segundo Piccin et al. (2017), a curva H ainda pode indicar adsorção química e adsorção por interações eletrostáticas, e uma isoterma irreversível, pois a adsorção ocorre em uma alta concentração e uma redução não altera a capacidade de adsorção. O último sistema apresentado por Giles et al. (1960) são as curvas tipo C, que são curvas lineares, em baixas concentrações de adsorvato, que indicam que o soluto é adsorvido no sólido com mais facilidade do que o solvente.

A partir das isotermas também são obtidos parâmetros termodinâmicos que são essenciais para conhecer os mecanismos de interação adsorvato-adsorvente. A variação

da energia livre de Gibbs (ΔG°), mudança de entalpia padrão (ΔH°) e mudança de entropia padrão (ΔS°) são os parâmetros mais estudados, pois através deles é possível verificados mecanismos de adsorção (PICCIN et al., 2017).

Tão importante quanto conhecer estes parâmetros é saber como interpretar seus resultados. Valores negativos de ΔG° indicam que o processo é espontâneo e favorável. Valores negativos de ΔH° indicam que o processo é exotérmico e valores positivos indicam que é endotérmico, sendo que o endotérmico é mais afetado pela temperatura, necessitando de um fornecimento de energia externa ao sistema.

Além disso, a variação da entalpia permite conhecer a natureza da adsorção. A adsorção física ocorre em variações de entalpia entre 4 e 40 kJ/mol, e pode ser originada de ligações de Van der Waals quando os valores de entalpia são menores que 20kJ/mol, e por interações eletrostáticas varia de 20 a 80 kJ/mol. Na adsorção química a entalpia varia de 80 a 450 kJ/mol. Quanto à ΔS° , os valores negativos mostram que a aleatoriedade diminui no sistema durante a adsorção e os valores positivos sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorbato-adsorvente (PICCIN et al., 2013; PICCIN et al., 2017).

2.2.3. Cinética de transferência de massa

Os parâmetros cinéticos são importantes para estabelecer os mecanismos de adsorção e possibilitam o projeto e operação de um sistema (QIU et al., 2009; DOTTO et al., 2017).

A cinética de adsorção é explicada pelos mecanismos de transferência de massa que ocorrem em uma operação de adsorção. Estes mecanismos são constituídos de três etapas: transferência externa de massa, difusão intrapartícula e adsorção em sítios ativos. A transferência externa de massa é o movimento do adsorbato da solução para a superfície externa da partícula adsorvente. A difusão intrapartícula é relativa ao movimento do adsorbato dentro da partícula, podendo ocorrer por difusão de volume efetivo de poros, ou por difusão de superfície ou por ambos. A difusão pelo volume efetivo de poros descreve o transporte do adsorbato na fase líquida dentro dos poros da partícula. A difusão superficial é o transporte do adsorbato sobre a superfície dos poros das partículas adsorventes pela diferença de energia, de locais com maior energia para locais com menor energia. E o mecanismo de adsorção em sítios ativos é a interação do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente (RUTHVEN, 1984; QIU et al., 2009; DOTTO et al., 2017).

2.3. Materiais adsorventes

O carvão ativado convencional é o adsorvente mais utilizado para no tratamento final de água para consumo humano e também para águas residuárias. Além do carvão, também são considerados adsorventes convencionais a zeólita, alumina e sílica (BONILLA-PERTICIOLET et al., 2019). O carvão ativado era produzido a partir de antracito (ALLEN et al., 1998), um tipo de carvão mineral não renovável e, portanto, a pesquisa por adsorventes alternativos se intensificou.

Diversas matérias-primas abundantes têm sido utilizadas *in natura* ou na produção de carvão ativado a partir de sementes (YANG et al., 2015), cascas (ALJEBOREE et al., 2017), caroços (LAROUS; MENIAI, 2016) e bagaços (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016) de diversas espécies vegetais, após passarem pelos processos de carbonização e ativação (AFROZE; SEN, 2018). Além destas biomassas mais comuns, resíduos industriais também podem ser utilizados para produção de carvão ativado.

2.3.1. Resíduos da indústria de couro

A indústria de couro envolve basicamente três etapas de ribeira ou *beamhouse*, curtimento e acabamento (MELLA et al., 2015). A etapa de ribeira consiste na limpeza e retirada de partes e substâncias que não irão constituir o couro, e também preparar suas fibras para a reação com os aditivos químicos das etapas posteriores (SANTOS; GUTTERRES, 2007). O curtimento é a transformação das peles em couros estáveis e imputrescíveis (SUNDAR et al., 2011). E o acabamento é dividido em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final (FUCK et al., 2011).

Os principais resíduos sólidos gerados durante o processamento do couro são aparas cruas, aparas curtidas, carnaça e serragem de rebaixadeira, além do lodo da estação de tratamento de efluentes (SUNDAR et al., 2011). Estes resíduos são compostos basicamente de proteínas (MELLA et al., 2015), gordura e colágeno (SANTOS; GUTTERRES, 2007).

O método de curtimento mais comum é utilizando cromo (DETTMER et al., 2010) e, portanto, os resíduos gerados nestes processos são considerados perigosos pela NBR 10004:2004 (ABNT, 2004) e devem ser ter destinação ambientalmente adequada. Contudo, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de extrair o máximo de recursos destes resíduos antes do seu descarte final, como na extração de gelatina (DE

MATOS et al., 2018), produção de cromato de sódio a partir de tratamento térmico de aparas (DETTMER et al., 2010), produção de oleína a partir dos resíduos de descarte (PRIEBE; GUTTERRES, 2012) e produção de carvão ativado a partir das aparas (PICCIN et al., 2013; MANERA et al., 2016).

O carvão ativado produzido a partir de resíduos de couro é um material com elevada área superficial (YILMAZ et al., 2007). Manera et al. (2018), produzindo um carvão ativado pela pirólise e ativação química de aparas de couro, obtiveram um adsorvente com área superficial de 800,4 m²/g. Segundo estes autores os grupos químicos de superfície com ligação C-O foram os responsáveis pela elevada área superficial.

Além disso, este tipo de carvão ativado possui em sua superfície grupos químicos como aminas (PICCIN et al., 2012), grupos carboxílicos, fenólicos e carbonilas (MANERA et al., 2018). Piccin et al. (2012) avaliaram a adsorção de três corantes ácidos (Amarelo 194, Vermelho 357 e Preto 210) e observaram as maiores capacidades de adsorção em condições ácidas, devido a protonação dos grupos amina que resultou em maior atração com os corantes de natureza aniônica. Manera et al. (2018) observaram efeito semelhante na adsorção dos corantes Preto Ácido 210 e Vermelho Ácido 357 observando também a protonação de grupos carboxílicos e hidroxilas em condições ácidas, favorecendo a adsorção de corantes aniônicos.

2.4. Desenvolvimento de adsorventes a base de quitosana

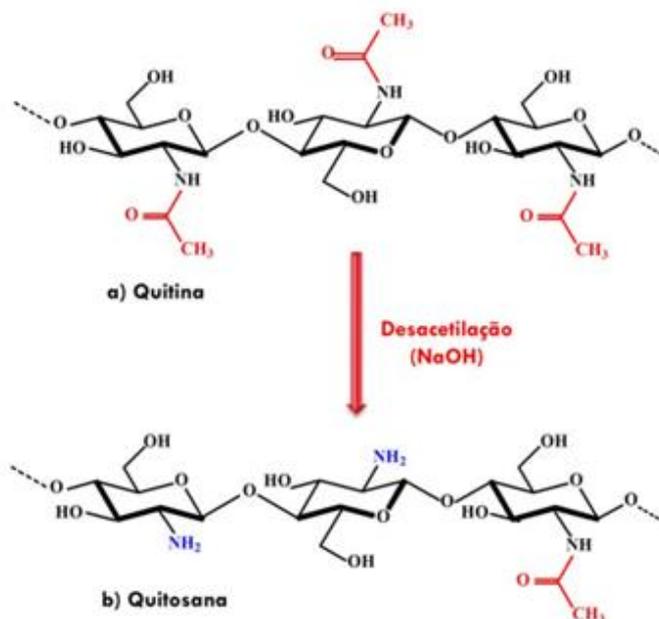
2.4.1. Aspectos gerais sobre a quitosana

A quitosana é um biopolímero obtido da quitina do exoesqueleto de crustáceos, insetos e também de microrganismos, sendo suas principais fontes os resíduos da indústria pesqueira de camarões. A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, somente menos abundante que a celulose. Tem chamado a atenção devido a suas propriedades como alta capacidade de adsorção e não tóxica (VAKILI et al., 2014; SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017).

A quitosana é obtida a partir de processos enzimáticos ou pela desacetilação alcalina da quitina, que é o meio mais comum. Neste processo, os grupos acetil da quitina (em vermelho) são hidrolisados e resultam em aminas livres (em azul), conforme Figura 2, que juntamente com as hidroxilas apresentam alto potencial de adsorção. A conversão

em amins livres é chamada grau de desacetilação (PICCIN et al, 2009; VAKILI et al., 2014).

Figura 2 - Reação de desacetilação da quitina para a obtenção de quitosana.



Fonte: Figueiredo (2014)

O grau de desacetilação é o que determina a distinção entre a quitina e a quitosana, e a variação deste grau gera variação nas propriedades da quitosana, como solubilidade e principalmente a variação da presença de grupos amino ionizáveis, o que altera a capacidade de interação com outras moléculas químicas (LIZARDI-MENDONZA et al., 2016).

Devido às ligações de hidrogênio, a quitosana é insolúvel em água, em meios alcalinos e em solventes orgânicos. Sua dissolução ocorre em meios ácidos devido a protonação dos grupos amina, e devido a isso seus grupos funcionais ficam disponíveis, facilitando a adsorção de corantes e metais pesados (KASIRI, 2019).

A densidade de grupos amina é dependente das condições do meio, portanto a capacidade máxima de adsorção para quitosana e seus derivados depende principalmente do pH, grau de desacetilação, tamanho de partícula e concentração de adsorvato (PICCIN et al., 2009; DUBEY et al., 2016; GOKILA et al., 2017).

2.4.2. Técnicas de desenvolvimento de adsorventes a partir de quitosana

Apesar de bons resultados em sistemas em batelada, a quitosana na sua forma natural não possibilita o uso em sistemas contínuos de adsorção, devido à solubilização em meio ácido e pelo arraste com o fluxo de efluente (KASIRI, 2019). Também, a quitosana apresenta impedimento estérico. Este impedimento ocorre devido à sobreposição de nuvens eletrônicas nos sítios ativos, que faz com que haja menor disponibilidade destes para adsorção (DOTTO et al., 2015). Portanto, modificações na quitosana podem superar as características indesejáveis desse adsorvente. Alguns tipos de modificações são: cross-linking e a formação de compósitos (VAKILI et al., 2014).

A reação de cross-linking ocorre na presença de um agente de reticulação. Este agente possui em sua molécula no mínimo dois grupos funcionais reativos que se liga à quitosana por ligações covalentes (VAKILI et al., 2014). Um dos agentes de reticulação mais utilizados é o glutaraldeído. É empregado com o objetivo de diminuir a solubilidade. Este agente se liga com duas unidades de glucosamina da quitosana e forma uma cadeia de reticulação maior, e isto pode contribuir para perdas na capacidade de adsorção da quitosana (COPELLO et al., 2014). Outros agentes menos comuns, como íons de cálcio (Ca^{2+}), podem ser utilizados na reticulação de esferas de alginato de sódio e quitosana. Daly e Knorr (1988) evidenciaram que os íons Ca^{2+} se difundiram através da camada iônica da quitosana e ocorreu a reticulação do ácido algínico, dando uma estrutura mais rígida ao material desenvolvido, melhorando sua estabilidade mecânica (SEMERARO et al., 2017).

A formação de compósitos de quitosana com polímeros inorgânicos pelo método de sol-gel tem ganhado destaque na adsorção de corantes e metais. A principal vantagem deste método é a simplicidade de operação, não requerendo condições extremas de temperatura e pressão (COPELLO et al., 2014; BUDNYAK et al., 2015). O material formado é poroso e possui as características dos materiais inorgânicos, como dureza, estabilidade química e térmica, e as do material orgânico, como abundância de grupos funcionais (KOLODYNSKA et al., 2017).

O método sol-gel é um método de transição irreversível de uma solução sol para um gel. Sol são soluções com partículas coloidais (1-100 nm) em um líquido, e o gel é uma rede rígida interconectada porosa (BUCKLEY; GRENNBLATT, 1994).

O processo sol-gel pode ser visto como um processo de formação de duas redes, a primeira na hidrólise de um precursor de sílica e a segunda em uma reação de

policondensação (KOLODYNSKA et al., 2017). A hidrólise ocorre quando água e um alcóxido de silício (por exemplo, etil-tetraortosilicato - TEOS) são misturados em um solvente comum, geralmente etanol. Como resultado são formados grupos reativos silanol (Si-OH) a partir da hidrólise do grupo etoxissilano (Si(OC₂H₅)) do TEOS (KLEIN, 1985; BUCKLEY; GRENNBLATT, 1994), conforme equação 2:



simultaneamente, ocorre a reação de condensação, conforme equação 3:



a molécula de etanol é produto da reação e será eliminada durante a evaporação (KLEIN, 1985; BUCKLEY; GRENNBLATT, 1994).

A hidrólise pode ser catalisada por um ácido ou por uma base. Quando catalisada por ácido, a reação é mais lenta e ocorre a formação de moléculas mais lineares. Quando catalisada por base, formam-se grupos ramificados interpenetráveis antes da secagem, e a reação é mais rápida. Os grupos $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ formam uma rede tridimensional no gel, e com a remoção do solvente o que resta é uma rede interconectada porosa (BUCKLEY; GRENNBLATT, 1994; COPELLO et al., 2014).

A técnica de transição sol-gel pode resultar em dois produtos: xerogel, quando o solvente é removido por evaporação; e aerogel, quando o solvente é removido por extração supercrítica (KLEIN, 1985). A reação sol-gel é realizada na presença de macromoléculas que contenham grupos funcionais que possam ser imobilizados em um componente inorgânico (KOLODYNSKA et al., 2017). O TEOS é o precursor de sílica mais comumente utilizado na produção de híbridos de quitosana pelo método sol-gel. Quando em contato com etanol e água, forma redes de sílica (ZULFIKAR et al., 2013), produzindo um adsorvente com excelentes características devido à presença de grupos funcionais da quitosana, com maior estabilidade térmica e em meios ácidos devido à sílica (BUDNYAK et al., 2016). Nos últimos anos diversas pesquisas têm mostrado o desenvolvimento de adsorventes pela técnica sol-gel, sendo algumas delas mostradas no Quadro 1.

A pesquisa de compósitos de quitosana e alginato de sódio iniciou na área da saúde na liberação controlada de medicamentos (GONZÁLEZ-RODRIGUEZ et al., 2002), como nanoportadores de medicamentos (NAGARWAL et al., 2012), no encapsulamento de probióticos e prebióticos (CHÁVARRI et al., 2010), e mais recentemente na produção de microesferas antibióticas contra patógenos resistentes (THAYA et al., 2018).

O alginato de sódio é um biopolímero obtido de algas que forma um gel quando em contato com cátions, como o cálcio ou quitosana. A formação de esferas de alginato é um processo rápido, não tóxico e de baixo custo para encapsulamento ou aprisionamento de bioativos (YU et al., 2017; BEDADE et al., 2019).

Há basicamente dois métodos de preparação das esferas a base de alginato de sódio: a gelificação interna ou externa. A metodologia mais simples é a externa, em que uma solução de alginato de sódio é gotejada em uma solução de cloreto de cálcio em agitação. Já a gelificação interna, microcristais de cálcio (carbonato de cálcio) são adicionados à solução de alginato de sódio, e esta solução é gotejada em óleo vegetal (QUONG et al., 1998).

A natureza policatiônica da quitosana forma complexos com a natureza polianiônica do alginato de sódio em solução aquosa, e o material formado apresenta boa resistência mecânica, e boa estabilidade em condições ácidas e alcalinas (BEDADE et al., 2019). Essa modificação confere uma melhora na resistência mecânica (THAKUR et al., 2018) e dá formato mais adequado para uso em colunas (NASRULLAH et al., 2018). Alguns estudos de desenvolvimento de compósitos adsorventes a base de quitosana e alginato de sódio desenvolvidos nos últimos cinco anos são mostrados no Quadro 2.

O inconveniente da modificação da quitosana com alginato de sódio é a diminuição de área superficial em relação a quitosana *in natura* (NGAH; FATINATHAN, 2008). Dessa forma a adição de um material poroso ao compósito pode resultar em compósitos com maior área superficial.

Analisando os Quadro 1 e 2, pode ser observado que há diversos métodos empregando a técnica sol-gel e também a técnica de gelificação com alginato de sódio para desenvolver compósitos adsorventes a base de quitosana, o que indica que, mesmo tendo sido amplamente pesquisado nos últimos anos, o desenvolvimento de compósitos adsorvente ainda não possui uma metodologia consolidada e há um campo de pesquisa a ser explorado. Também não foi verificado o estudo de formação de compósitos utilizando quitosana e carvão ativado de couro utilizando as técnicas de gelificação e sol gel.

Quadro 1 - Estudos de desenvolvimento de materiais adsorventes a base de quitosana modificados pelo método sol-gel

Autores	Adsorbato	Metodologia de desenvolvimento
Blachnio et al. (2018)	Laranja ácido 7 e 8, Laranja G, Vermelho ácido 88, e Vermelho ácido 1	15,5 mL de TEOS, 0,3 mL de água destilada, 10 mL de etanol e 0,1 mL de HCl foram misturados e após foi adicionada uma solução de quitosana 5g/L, e mantidos em agitação por 24 h. O gel formou-se após 2 semanas e o material foi seco por 24 h à 60°C.
Budnyak et al. (2016)	Zinco, Cobre, Ferro, Cádmio e Chumbo	Compósito de quitosana e sílica: TEOS, etanol, água destilada e HCl foram hidrolisados e gotejados em solução 0,5 % de quitosana em ácido acético 2%. A solução sol foi envelhecida por 5, 10 e 14 dias, e secas à 60°C. Esferas parcialmente reticuladas de quitosana: uma solução de quitosana (2,5 g dissolvidas em 85 mL de ácido acético 2%) foi gotejada em solução de amônia concentrada. As esferas foram lavadas e mantidas em solução de glutaraldeído 0,25% por 2 horas, sob aquecimento. As esferas foram lavadas e secas.
Essel et al. (2018)	Azul de metileno	Esferas de quitosana e TEOS: quitosana, TEOS, HCl e água foram homogeneizados, e esta solução gotejada em solução de NaOH 2M. As esferas e a solução foram mantidas em contato sob agitação por 24 h, após foram lavadas e secas. Esferas pelo método de concentração equimolar de ácido acético e TEOS: quitosana, ácido acético, TEOS, HCl e água foram homogeneizados. A solução formada foi adicionada gota a gota em solução de NaOH 2M, e mantidas em agitação por 24 h, após as esferas foram lavadas e secas.
Hassan et al. (2019)	Azul de metileno	À uma solução de quitosana 2% em ácido acético 2% foi adicionado etanol, água destiladas, HCl e TEOS, e mantidos em agitação por 2 h, à 60°C. Nesta solução foi adicionado gota a gota uma solução de NaOH 1 M, e mantidos em contato por 48 h. após o gel ter sido lavado, foi imerso em uma solução de acetato de zinco 6%. Novamente NaOH 1M foi gotejado, até pH 7. O material foi lavado e seco.
Shan et al. (2019)	Rênio	Uma solução de silicato de sódio 50% foi gotejada em uma solução de P123 e mantidas em agitação e adicionada mais uma solução de silicato de sódio 50%. Após foi adicionada uma solução de quitosana, ácido acético e glutaraldeído, e mantidas em agitação. Este material foi submetido a uma reação hidrotérmica à 368 K, e posteriormente o P123 foi removido em Soxhlet com acetona.

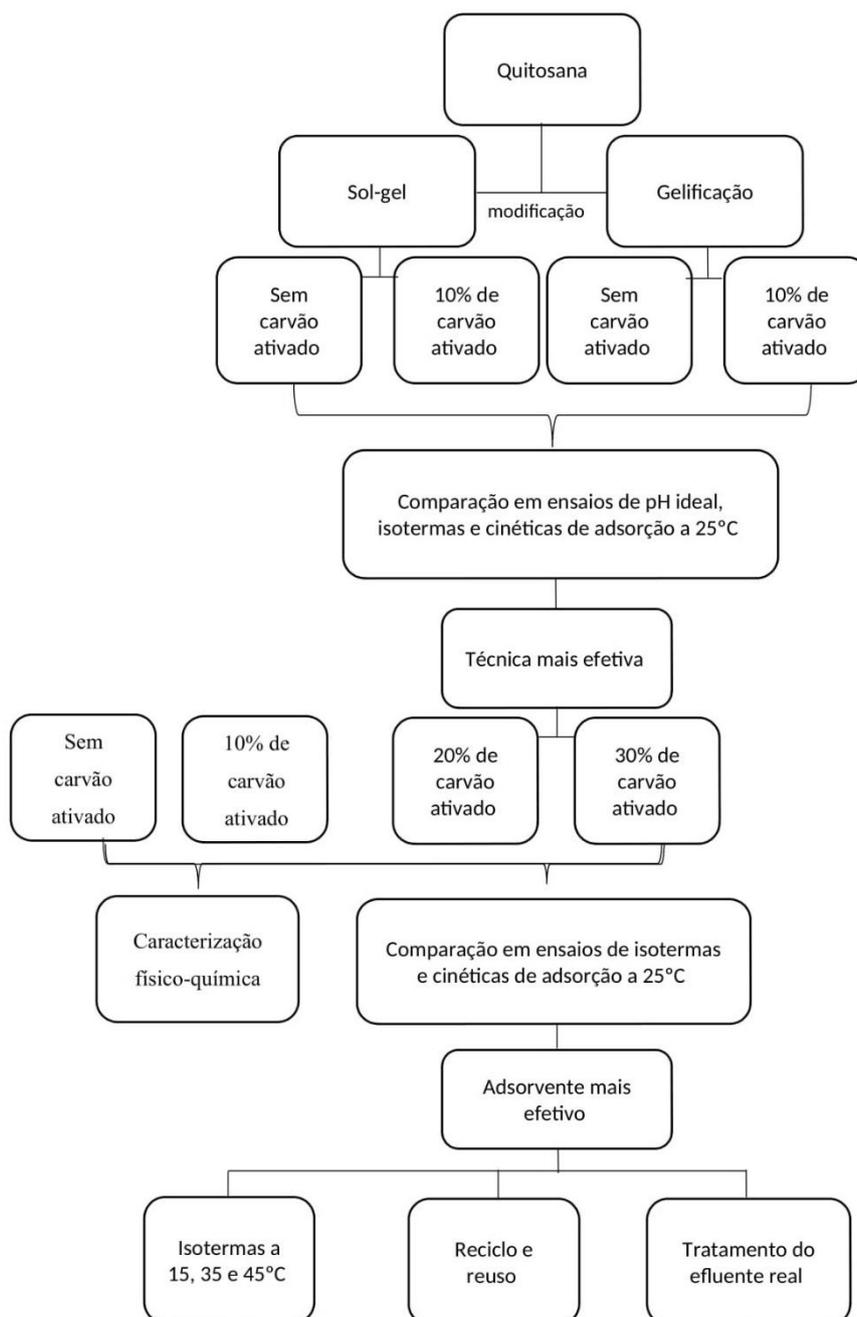
Quadro 2 - Estudo de desenvolvimento de compósitos de quitosana modificados com alginato de sódio como adsorvente

Autores	Adsorbato	Metodologia de desenvolvimento
Dubey et al. (2016)	Mercúrio	Uma solução de quitosana, uma solução de alginato de sódio 2% em água e óleo de parafina foram misturadas. Após tri-polifosfato de sódio e cloreto de cálcio foram adicionados e mantidos em agitação constante. Após 3 h, as nanopartículas foram lavadas com acetona e armazenadas.
Gokila et al. (2017)	Cromo	Nanopartículas de alginato de sódio e quitosana foram preparadas. Estas nanopartículas foram misturadas e após foi adicionado também glutaraldeído. A suspensão formada foi decantada e posteriormente seca.
Mousa et al. (2016)	Chumbo	Uma solução de ácido algínico foi gotejada em solução de cloreto de cálcio e mantidas em contato por 24 h. Após as esferas formadas foram adicionadas em uma solução de quitosana 1,6% em ácido acético. As esferas foram então adicionadas em solução de NaOH 0,5 M para precipitação da quitosana. As esferas foram lavadas e secas.
Tao et al. (2019)	Cobre	Quitosana, alginato de sódio e cisteína foram misturados em água. Após, foi adicionado Fe ₃ O ₄ e submetidos a um tratamento de ultrassom. A solução foi adicionada em solução de cloreto de cálcio por um injetor formador de pérolas. As esferas formadas foram mantidas em solução aquosa.
Semeraro et al. (2017)	Azul direto 78, Amarelo direto 106	Uma solução de alginato de sódio foi gotejada em solução de cloreto de cálcio. Após, as esferas formadas foram transferidas para uma solução de quitosana e mantidas em contato por 1 hora. Após foram lavadas e secas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 3 apresenta um fluxograma do delineamento da pesquisa. A primeira etapa inclui a produção de compósitos adsorventes de quitosana por duas técnicas, a de gelificação com alginato de sódio e xerogel pelo sistema sol gel com base de sílica.

Figura 3 - Fluxograma do delineamento da pesquisa



Além disso, nesta primeira etapa, objetivou-se saber o efeito da adição de carvão ativado (10% em relação a massa de quitosana) na adsorção do corante têxtil. A eficiência

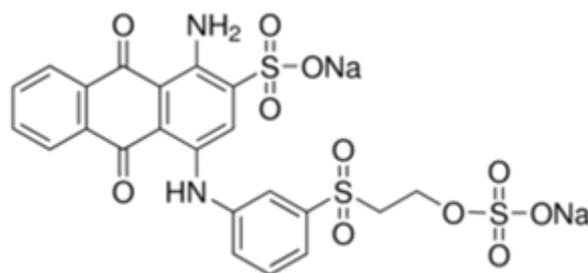
destes compósitos desenvolvidos foi avaliada através de ensaios de adsorção, sendo verificado o efeito do pH, construídas as isothermas e as cinética de adsorção utilizando o corante ABRR.

Na segunda etapa, a partir da seleção da técnica mais adequada, foi verificado o efeito da 20 e 30% adição de carvão ativado em relação a massa de quitosana. Da mesma forma, ensaios de isothermas e cinéticas de adsorção foram usados para verificar a eficiência dos adsorventes desenvolvidos na remoção do corante ABRR. Nesta etapa os compósitos foram caracterizados quanto a morfologia, área superficial, grupos químicos de superfície e solubilidade. Para o compósito mais efetivo, foram realizados ensaios de regeneração e reuso, efeito da temperatura sobre a adsorção e testes com efluente real. Além disso, o compósito foi caracterizado antes e após a adsorção para verificação dos possíveis mecanismos de adsorção. A seguir são apresentados os métodos utilizados na referida metodologia.

3.1. Material

O corante utilizado foi o Azul Brilhante Remazol R (ABRR) (corante a base de antraquinona, N° CAS 2580-78-1, e grau analítico, Figura 4), adquirido da Sigma Aldrich.

Figura 4 - Molécula do corante Azul Brilhante Remazol R.



Fonte: Sigma Aldrich (2019)

O carvão ativado em pó foi produzido a partir de couro e foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Marcelo Godinho, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, da Universidade de Caxias do Sul, produzido conforme descrito por Manera et al. (2016): aparas de couro foram pirolisadas à 450°C em atmosfera inerte, após o carvão foi desmineralizado com HCl, lavado e seco. Posteriormente foi ativado com CO₂ em reator tubular a 900°C, sendo sua caracterização textural mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização textural do carvão ativado de resíduos de couro

Parâmetro	Valor
Volume de poros	0,51 cm ³ /g
Diâmetro médio dos poros	1,27 nm
Área superficial	800,40 m ² /g

Fonte: Manera et al. (2018)

A quitosana foi obtida a partir de cascas de camarão pelo procedimento descrito por Weska et al. (2007), com adaptações sugeridas por Moura et al. (2015). As cascas de camarão foram submetidas a uma etapa de desmineralização com o intuito de reduzir o material, mantendo em agitação por 2 horas em HCl 2,5% (v/v), sendo lavado em água corrente. Após esta etapa o material passou pela etapa de desproteinização em uma solução de NaOH 5% (m/v) e mantendo em agitação por 2 horas, posteriormente lavado em água corrente. A desodorização foi realizada com solução de NaClO 0,36% (v/v), mantendo material em agitação por 3 horas, dando origem a quitina que foi, então, lavada, seca por convecção (60°C por 24 h, Tecnal, TE-394) e triturada.

A desacetilação termoquímica da quitina foi realizada em um reator com refluxo aberto (confeção própria, de inox, com diâmetro de 22 cm e capacidade útil de 6 L) acoplado com agitador mecânico utilizando solução de NaOH 45% (m/v). O sistema foi aquecido na temperatura de ebulição (aproximadamente 130°C) da solução, permanecendo por 4 horas. Após o resfriamento a solução de NaOH foi vertida e o material foi lavado com água corrente até pH próximo ao neutro (7,5 a 8,0), obtendo-se a quitosana não purificada.

A quitosana foi purificada através da solubilização em solução de ácido acético 2% (v/v), sendo 100 mL de solução para cada 1 g de sólidos, em agitação por aproximadamente 12 horas. Esta solução foi centrifugada a 3500 min⁻¹ por 20 min (Eppendorf, modelo 5810r) e o material sólido foi descartado. O sobrenadante teve seu pH ajustado para 12 com NaOH 2 mol/L. Nesta condição, a quitosana obtida foi precipitada do sobrenadante. Posterior a completa precipitação (aproximadamente 30 min), a suspensão teve seu pH ajustado para 7,5 com HCl 1 mol/L e então centrifugada a 3500 min⁻¹ por 20 min (Eppendorf, modelo 5810r), obtendo-se a quitosana purificada úmida. A quitosana obtida foi liofilizada (Terroni/modelo LS 3000), e moída em almofariz para posterior uso.

Todos os reagentes utilizados são de padrão analítico, e são: cloreto de cálcio (Dinâmica Química), alginato de sódio (Dinâmica Química), ácido acético glacial

(Anidrol Produtos para Laboratório), fosfato dissódico (Nuclear), ácido cítrico (Dinâmica Química), hidróxido de sódio (Neon), cloreto de sódio (Lafan Química Fina), etil-tetraortosilicato (TEOS) (Sigma Aldrich), hidróxido de amônio (Neon), álcool etílico (etanol) (Êxodo Cinética) e ácido clorídrico (Neon).

3.2. Desenvolvimento do adsorvente a base de alginato de sódio

Os adsorventes foram desenvolvidos utilizando o método de gelificação externa descrita por Quong et al. (1998), com adaptações. O adsorvente foi preparado dissolvendo 2 g de alginato de sódio em 100 mL de água destilada e mantida em agitação (Fisatom/752A) por 4 horas à 90°C. Em paralelo, uma solução contendo 1 g de quitosana e cloreto de cálcio (624 mg por g de quitosana), como agente de reticulação, e foram dissolvidos em 100 mL de ácido acético 2% (m/v). Após completamente dissolvidas estas soluções foram misturadas em agitador mecânico (Fisatom/modelo 713D) e o gel e líquido formados foram homogeneizados em misturador multiuso (Britânia/modelo 063202012). Posteriormente foram espalhados em placas de Petry e secos em estufa por convecção paralela de ar (1,5 m/s à 50°C, Tecnal, TE-394) por 12 horas. Após o compósito foi lavado com água destilada para remoção do excesso de cálcio, e seco novamente nas mesmas condições por 6 horas. O compósito foi moído em moinho de martelos (Tecnal, modelo TE-631/3) e classificado granulometricamente entre #24 e #42 mesh para caracterização e uso em ensaios de adsorção.

A variação deste método ocorreu adicionando carvão ativado em pó nas proporções de 10, 20 e 30% em relação a massa de quitosana. O carvão foi homogeneizado junto a solução de alginato de sódio. Os adsorventes foram codificados como: AG00CA, devido ao adsorvente ser formado de alginato (AG), quitosana e por não conter carvão ativado (00CA); AG10CA que contém 10% de carvão ativado em relação a massa de quitosana; AG20CA que contém 20% de carvão ativado em relação a massa de quitosana; e AG30CA que contém 30% de carvão ativado em relação a massa de quitosana.

3.3. Desenvolvimento do adsorvente pela técnica de sol-gel

O método sol-gel foi desenvolvido com adaptações do método da Patente PI0306829-3 (CASTRO, 2006). Para isso, 5 mL de TEOS foram misturadas com 6 mL

de etanol e 1 mL de HCl 0,05mol/L e mantidos sob agitação (Tecnal/TE-421) à uma temperatura de 35°C por 2 horas (etapa de hidrólise do TEOS). Paralelamente, 50 mL de solução de ácido acético 2% (p/v) e quitosana 2% (p/v) foi preparada e mantida em agitação (Fisatom/752A) até a homogeneização. Posteriormente, estas duas soluções foram misturadas por 1 hora, à 55°C e agitação de 100 rpm (Tecnal/TE-421). Esta solução foi atomizada na forma de um spray sobre 150 mL solução de hidróxido de amônio 0,5 mol/L em atomizador sob pressão (Labmaq/LM-MSD 1.0). A mistura permaneceu em envelhecimento por 5 dias à 50°C. O residual de reagente presente no compósito foi extraído com acetona em refluxo em um extrator tipo Soxhlet (Tecnal/Sebelin TE-188) por 6 horas. Posteriormente, o compósito foi lavado com água destilada e seco em dessecador à vácuo por 3 dias. O adsorvente foi moído em moinho de martelos (Tecnal, modelo TE-631/3) e classificado granulometricamente entre #24 e #42 mesh para caracterização e uso em ensaios de adsorção.

A variação deste método ocorreu adicionando carvão ativado em pó na proporção de 10% em relação a massa de quitosana. O carvão foi adicionado na etapa de mistura das soluções de TEOS e quitosana. Os adsorventes foram codificados como: XE00CA, por ser um xerogel (XE), quitosana, e não conter carvão ativado (00CA); XE10CA que contém 10% de carvão ativado em relação a massa de quitosana.

3.4. Caracterização dos adsorventes produzidos

A caracterização morfológica da superfície do adsorvente foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com magnificação de 500 a 50.000 vezes e aceleração de voltagem de 10 a 15 kV (Tescan/modelo Vega3).

A área superficial foi determinada por adsorção de N₂ a 77 K (Quantachrome Instruments/modelo Nova 1200e), combinada com a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi determinado utilizando o método de desvio de pH, adaptado de Newcombe et al. (1993), sendo que 0,05g de adsorvente foram misturadas a 20 mL de solução de NaCl 0,05 mol/L, na faixa de pH 2 a 9 (ajustados com NaOH 0,1 mol/L e HCl 0,1 mol/L) e mantidos em agitação de 100 rpm (Tecnal/TE-421), à 25°C, por 24 horas. Após esse período o pH final das amostras foi comparado ao inicial, sendo o pH_{PZC} o pH final que mais se aproxima do inicial.

Também foi realizada a caracterização por Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR), com refletância total atenuada (ATR), numa faixa de 4.000 a 650 cm^{-1} (Agilent Technologies/Cary 630 FITR) com o objetivo de identificar grupos funcionais presentes no adsorvente. Para análise de FTIR os adsorventes foram secos e classificados em granulometria <125 mesh. Para os adsorventes analisados após a adsorção coletou-se compósito dos ensaios cinéticos que foram secos, e classificados na granulometria <125 mesh.

A solubilidade do compósito mais efetivo foi determinada seguindo o método descrito por Wu et al. (2010) com adaptações: 0,02 g de adsorvente foi colocado em contato com 1,5 mL de tampão McIlvaine pH 2,5 e 15 mL de água destilada. Foram mantidas em agitação de 100 rpm (Tecnal/TE-421), nas temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C e as amostras retiradas após 24 horas. O conteúdo foi filtrado à vácuo, secos em estufa à 105°C até peso constante. A solubilidade foi determinada pela equação 4:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad (4)$$

sendo M_0 a massa inicial de adsorvente (g), e M_f a massa ao final do experimento (g).

3.5. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção de corantes têxteis foram realizados em 5 etapas, conforme Figura 5. O pH ótimo de adsorção foi definindo variando o pH inicial da solução aquosa. Na melhor condição de pH foram construídas isothermas de adsorção e realizados estudos cinéticos. Por fim, o adsorvente selecionado foi submetido a ensaios de reuso e usado no tratamento de efluente real. Em todos os ensaios de adsorção as concentrações de corante nas soluções foram determinadas por espectrofotometria, conforme curva padrão do corante determinada em 595 nm ($[C, \text{ em mg/L}] = 132,72 \cdot \text{ABS} + 0,4771$, $R^2 = 0,9995$) mostrada no Apêndice A.

3.5.1. Influência do pH

O ensaio da influência de pH ocorreu conforme Figura 6. Para isso, 20 mg de adsorvente foram misturados a 5 mL de tampão McIlvaine (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2003) na faixa de pH de 2,5 a 4,5. Após 15 min, 50 mL de solução aquosa contendo 100 mg/L de corante foi adicionado. As amostras foram mantidas sob agitação de 100 rpm

(Tecnal/TE-421), à 25°C, por duas horas. Após este período a concentração foi determinada por espectrofotometria e relacionada com a remoção ou capacidade de adsorção do corante, conforme equação 1.

Figura 5 - Fluxograma das etapas dos ensaios de adsorção

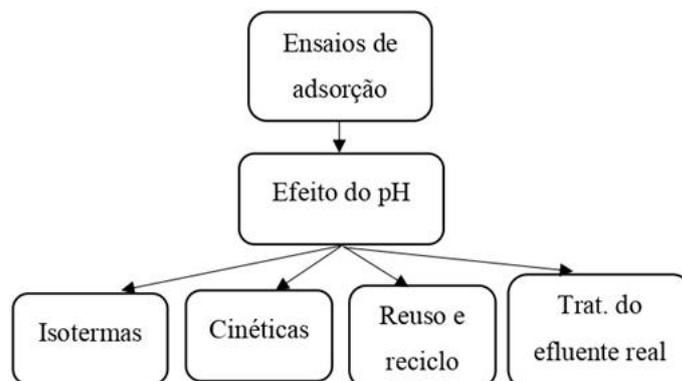
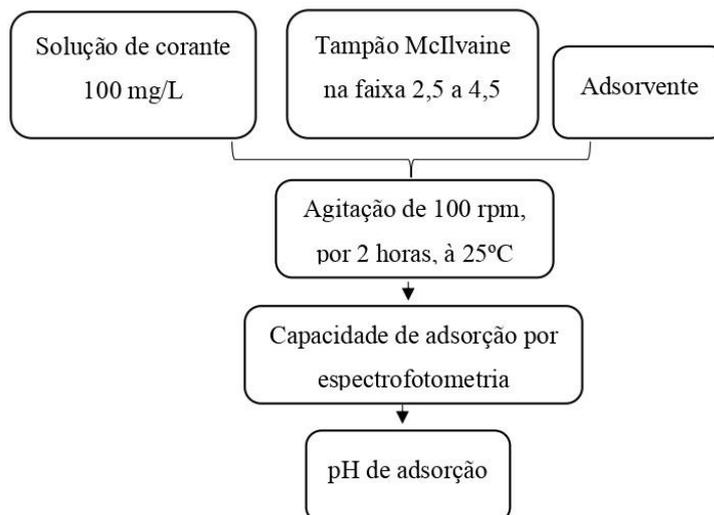


Figura 6 - Fluxograma de determinação do efeito do pH sobre a adsorção

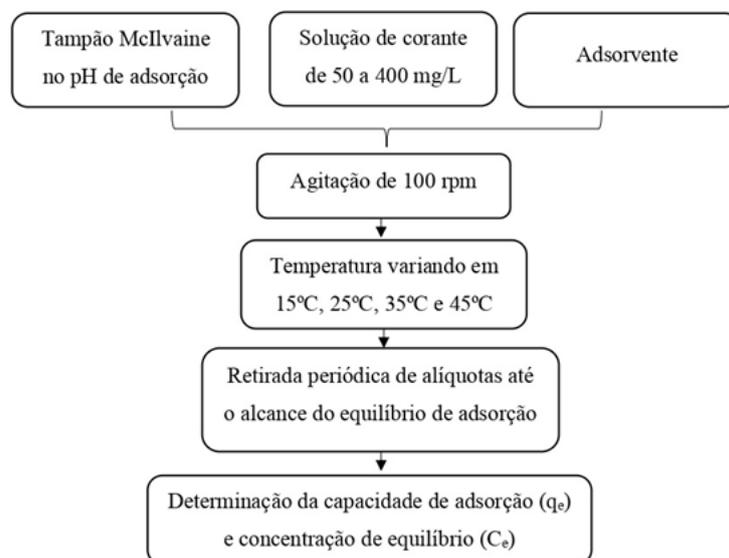


3.5.2. Isotermas de adsorção

Para isso o mesmo procedimento adotado para a determinação do pH foi utilizado, variando a concentração inicial do corante na faixa de 50 mg/L até 400 mg/L. As amostras permaneceram sob agitação de 100 rpm (Tecnal/TE-421) e temperatura controlada até que o equilíbrio fosse verificado (ou seja, que a variação da concentração no líquido tenha erro relativo médio inferior a 5% em três medidas consecutivas em intervalos de 1 h, conforme sugere Piccin et al. (2017)), (Figura 7). A capacidade de adsorção (q_e) foi calculada de acordo com a equação 1, relacionando com a concentração de equilíbrio (C_e). As curvas de equilíbrio serão obtidas em temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C.

Os modelos de isotermas de adsorção apresentadas na seção 3.5.6, Quadro 4, foram correlacionados aos dados experimentais.

Figura 7 - Fluxograma da construção de isotermas de adsorção



3.5.3. Cinéticas de adsorção

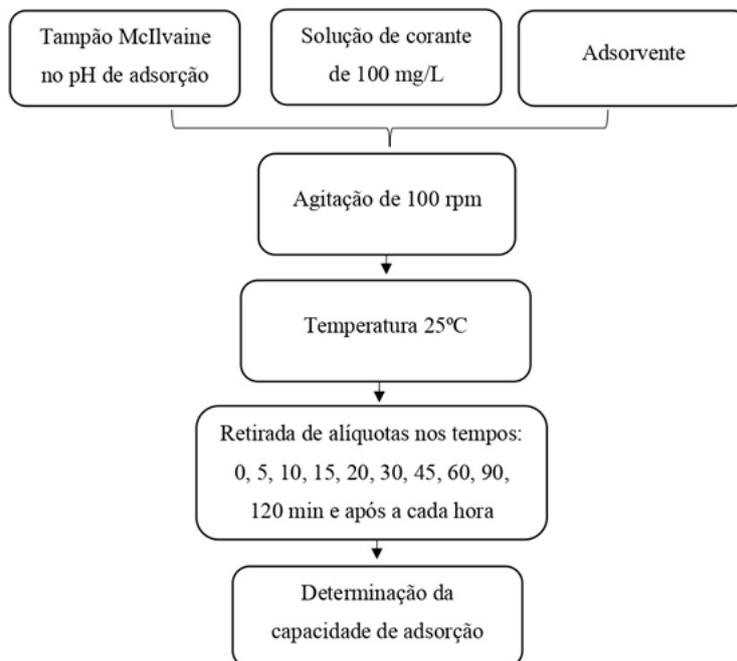
O adsorvente, 25 mL de tampão McIlvaine (MORITA; ASSUMPCÃO, 2003) e 250 mL de solução aquosa de corante (100 mg/L) foram colocadas em contato, e conduzidos da mesma forma que as isotermas de adsorção, e alíquotas coletadas em intervalos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 min e posteriormente a cada 60 minutos, conforme mostra a Figura 8. Após a determinação da concentração, a evolução da capacidade de adsorção foi relacionada ao tempo de contato. Os modelos sugeridos na literatura e apresentados na seção 3.5.6, Quadro 5, foram utilizados para correlacionar as cinéticas de adsorção.

3.5.4. Ensaio de regeneração

O teste de regeneração e reuso foi conduzido em ciclos consecutivos de adsorção e dessorção. A adsorção foi conduzida adicionando 30 mL de solução de corante ABRR 200 mg/L em 0,02 g de adsorvente e 3 mL de solução tampão McIlvaine (MORITA; ASSUMPCÃO, 2003) no pH definido anteriormente. O compósito foi mantido em agitação de 100 rpm (Tecnal/TE-421), à 25°C por 3 horas. Esta etapa foi realizada em tubos Falcon® de 50 mL que permaneceram posicionados horizontalmente na mesa

agitadora para melhorar a mistura. Após o conteúdo do tubo foi centrifugado (Quimis/0222T204) (03 min a 3000 rpm) e o sobrenadante vertido para posterior determinação da concentração final de corante.

Figura 8 - Fluxograma do teste de cinética de adsorção



A dessorção foi conduzida através de tratamento químico do compósito carregado (após a adsorção) com 5 mL de solução de NaOH 0,05 mol/L e mantidos em agitação de 100 rpm (Tecnal/TE-421), à 25°C, por 10 minutos. Após o conteúdo do tubo foi centrifugado e o líquido vertido. Após foram adicionadas 10 mL de água destilada para lavagem do material adsorvente, sendo o conteúdo agitado manualmente, centrifugado e vertido para determinação da concentração de corante. Este processo adsorção/dessorção foi repetido 10 vezes. O percentual de remoção do corante e de regeneração do adsorvente foi calculado de acordo com a equação 5 e 6:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_{ads}}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

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

$$\text{Regeneração (\%)} = \frac{m_{des} \times 100}{m_{ads}} \quad (6)$$

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

3.5.5. Tratamento de efluente real

O efluente real foi gentilmente cedido por uma indústria de jeans localizada no estado do Rio Grande do Sul. A indústria gera em seus processos em torno de 84 m³ de efluentes ao dia, sendo que 70% deste são reutilizados diretamente, sem nenhum tratamento prévio. O procedimento de lavagem bem como os produtos utilizados nesta etapa são mostrados no Anexo I. O efluente para os ensaios de adsorção foi coletado ao final do tratamento, o qual compreende as etapas de equalização, coagulação e floculação.

O ensaio foi realizado adicionando ao efluente a proporção de 1,2 g/L de adsorvente, e ajustando o pH para 2,5 utilizando HCl 1 mol/L, em agitação de 100 rpm, à 25°C por 4 horas. O efluente bruto e o efluente tratado foram analisados para verificar a eficiência do adsorvente na remoção dos parâmetros de qualidade de água, e os métodos utilizados são mostrados Quadro 3. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise e Controle de Efluentes (LACE) do Centro de Pesquisa em Alimentação (CEPA) da UPF.

Quadro 3 - Parâmetros e métodos utilizados para análise do efluente bruto e tratado

Parâmetros	Métodos
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	APHA (2017), Método 5210B
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	APHA (2017), Método 5210D
Fósforo	APHA (2017), Método 4500P E
Nitrogênio Kjeldahl	APHA (2017), Método 4500-NH ₃ B
Sólidos Suspensos Totais	APHA (2017), Método 2540D
pH	APHA (2017), Método 4500-H ⁺ B
Cor	APHA (2017), Método 2120-B
Turbidez	APHA (2017), Método 2130-B

3.5.6. Tratamento dos dados

Para verificar se o processo desenvolvido contribui na capacidade de adsorção dos materiais desenvolvidos foram realizadas cinéticas e isotermas de adsorção dos materiais controles (compósitos sem quitosana), da quitosana pura e do carvão ativado. A capacidade de adsorção esperada para o compósito ($q_{esperado}$) foi calculado de acordo com a equação 7:

$$q_{esperado} = (P_q \times q_q) + (P_a \times q_a) + (P_c \times q_c) \quad (7)$$

sendo P_q , P_a e P_c a proporção (%) de quitosana, alginato e carvão ativado, respectivamente; e q_q , q_a e q_c , a capacidade de adsorção (mg/g) da quitosana, alginato e carvão ativado, respectivamente. A composição de quitosana, alginato e carvão ativado foram estimadas por balanço de massa dos componentes no produto final, considerando que não houve perdas de matéria durante o processo.

Os Quadros 4 e 5 apresentam os modelos de isotermas e cinéticas de adsorção, utilizados para correlacionar os dados de equilíbrio e cinéticos de adsorção, respectivamente.

Quadro 4 - Modelos não lineares das isotermas de adsorção

Modelo	Equação	Legenda	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$ (8)	Sendo q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e K_L é a constante de Langmuir (L/mg)	Langmuir (1918)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (9)	Sendo K_F é a constante de Freundlich ((mg/g)(L/mg) ⁿ) e 1/n é o fator de heterogeneidade	Freundlich (1906)
Redlich e Peterson	$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$ (10)	Sendo k_R (L/mg) e a_R ((g/mg)(L/mg) ^{1/b}) são a constante de Redlich e Peterson) e β é um expoente que pode variar de 0 a 1.	Redlich e Peterson (1959)

Quadro 5 - Quadro de modelos cinéticos de adsorção

Modelo	Equação	Legenda	Referência
Pseudo primeira ordem	$q_t = q_1(1 - \exp^{-k_1 t})$ (11)	q_e e q_t a capacidade de adsorção (mg/g) no equilíbrio e em um determinado tempo t (min) e k_1 (min ⁻¹) é a constante cinética da taxa de pseudo primeira ordem	Lagergren (1898)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)}$ (12)	k_2 (g/mg/min) a constante cinética da taxa de pseudo-segunda ordem	Ho e Mckay (2000)

A partir dos dados de equilíbrio, a concentração termodinâmica foi correlacionada com a temperatura, sendo possível calcular a propriedades padrões termodinâmicas de variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e variação de entropia (ΔS^0), conforme equações descritas no Quadro 6.

Quadro 6 - Equações dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Parâmetro	Equação	Legenda	Referência
Equação de Energia livre de Gibbs	$\Delta G^\circ = RT \ln(K_e)$ (13)	ΔG° é a Energia livre de Gibbs; R é a constante universal dos gases (8,314 J/Kmol); T é a temperatura (K) e K_e a constante de equilíbrio termodinâmico	Liu (2009)
Relação de energia livre de Gibbs, entropia e entalpia	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (14)	ΔH° é a entalpia de adsorção e ΔS° a entropia de adsorção	Liu (2009)
Entalpia e entropia	$\ln K_e = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ (15)		Liu (2009)

Os ajustes dos modelos aos dados experimentais foram realizados utilizando o algoritmo de Gauss e Newton, através da minimização da função objetivo soma dos quadrados dos resíduos usando o software Statistica 7.0 (TIBCO/Estados Unidos).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Etapa 1: desenvolvimentos dos compósitos adsorventes de quitosana com alginato de sódio e sílica, e o efeito da adição de carvão ativado

Técnicas tradicionais de gelificação com alginato de sódio utilizam o gotejamento para produção dos compósitos, conforme já comentado no item 2.4.2. Porém, devido às forças de atração da quitosana e do alginato de sódio não foi possível que estas soluções fossem misturadas e gotejadas em solução de cloreto de cálcio ou óleo, como tradicionalmente sugerem Ngah e Fatinathan (2008) e Dubey et al. (2016). Esta mistura formou uma solução de duas fases, uma aquosa e um gel espesso, inclusive quando da adição do carvão ativado. Gotoh et al. (2004) também observou a formação instantânea de uma película ao unir solução de quitosana, com alto grau de desacetilação (70% a 100%) com alginato de sódio. Diante disso, esta solução bifásica foi homogeneizada para que não fosse perdido nenhum dos materiais componentes.

Já o método sol-gel permite diversas alterações em termos e operacionais e de reagentes. Copello et al. (2014) observou que a reação a temperatura ambiente contribuiu para formação de ligações fracas, como ligações de hidrogênio, e a não formação de ligações covalentes entre SiO_2 e a quitosana, como era esperado. Já Mahmoodi et al. (2018) produzindo nanofibras adsorventes observaram que um aumento na quantidade de TEOS ocasionava um decréscimo na qualidade das fibras, sendo elas mais frágeis e de menor diâmetro. Com base nestas informações e na teoria de Castro (2006), foram realizados estudos de proporção ideal de TEOS, quitosana, etanol e NaOH pelos demais membros do grupo de estudos de adsorção.

Diante disso, foram produzidos os compósitos adsorventes conforme descrito nos itens 3.2 e 3.3, sendo as fotografias mostradas na Figura 9. A concentração final de quitosana e carvão ativado em cada um dos compósitos, calculada com base no balanço de massa teórico, são mostradas na Tabela 2.

Os adsorventes que contém somente quitosana apresentaram coloração amarelada característica da presença deste biopolímero. Já os compósitos que contém carvão ativado possuem coloração final características de carvão. Porém com um tom amarelado devido à presença da quitosana, como pode ser visualizado.

Figura 9 - Imagem dos compósitos desenvolvidos pela técnica sol-gel: a) XE00CA; b) XE10CA; c) AG00CA; d) AG10CA

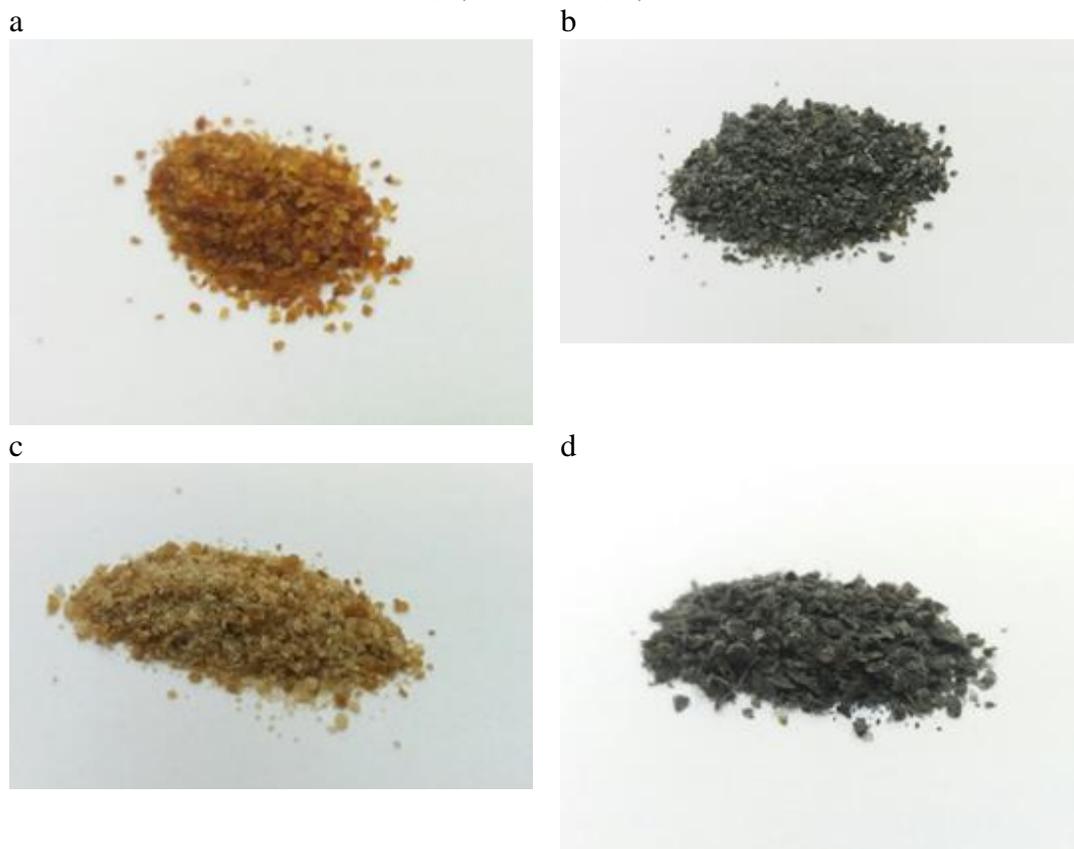


Tabela 2- Estimativa da composição dos adsorventes desenvolvidos obtida por balanço de massa

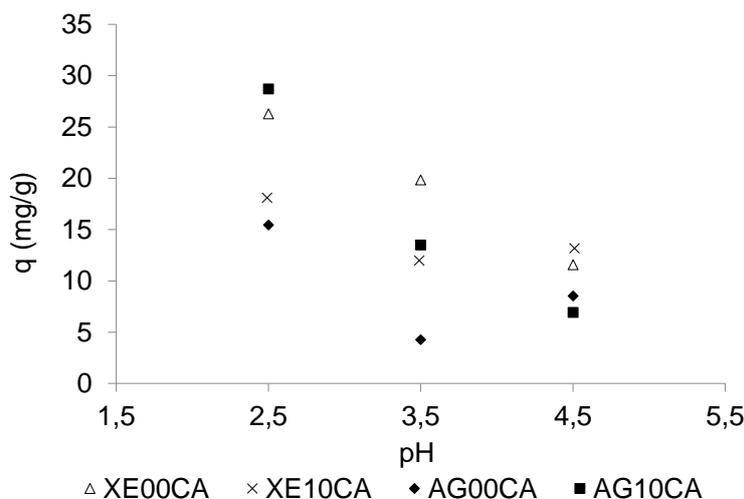
Adsorvente	Teor de quitosana (%)	Teor de carvão ativado (%)	Teor de alginato (%)
XE00CA	39,20	0,00	60,8
XE10CA	37,73	3,77	58,5
AG00CA	35,21	0,00	64,79
AG10CA	28,13	2,81	69,06

Por fim, avaliou-se a adsorção do corante ABRR pelos compósitos desenvolvidos a base de alginato (AG) e sílica (XE), sem carvão (00CA) e com 10% de carvão em relação a massa de quitosana (10CA).

4.1.1. Efeito do pH

O efeito do pH sobre a adsorção do corante ABRR pelos compósitos desenvolvidos a base de alginato e sílica são mostrados na Figura 10.

Figura 10 - Efeito do pH sobre a adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE) (pH=2,5; T=25°C)



Em condições ácidas observa-se uma elevação na capacidade de adsorção do corante ABRR pelos compósitos desenvolvidos. Em condições ácidas, os íons H^+ da solução protonam os grupos amino da quitosana (PICCIN et al., 2009) que atraem eletrostaticamente corantes aniônicos, como o caso do ABRR.

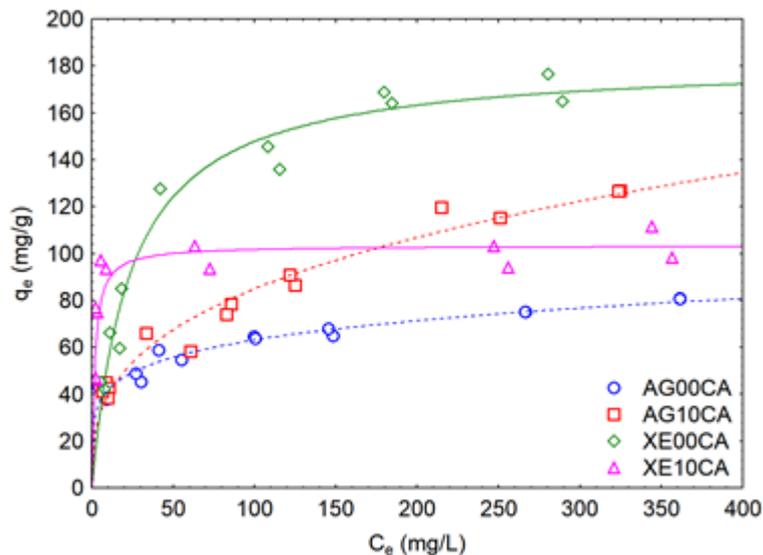
De acordo com Manera et al. (2018), o carvão ativado produzido a partir de resíduos de couro também apresenta superfície carregada positivamente em condições de pH inferiores a 7,7. Isso se deve a presença de grupos amina que tem origem do colágeno presente nas aparas de couro (PICCIN et al., 2012). Desta forma, em condições mais ácidas de pH carregam positivamente a superfície do adsorvente, aumentando a atração eletrostática (SILVA et al., 2016). Dessa forma, o pH considerado ideal para adsorção é 2,5.

4.1.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos desenvolvidos a base de alginato de sódio e sílica são mostradas na Figura 11.

Verifica-se que, de acordo com a classificação de Giles et al. (1960) apresentada na Figura 01, os compósitos a base de sílica podem ser classificados como L2 para XE00CA e H2 para XE10CA. Para os compósitos AG00CA e AG10CA é verificado que as mesmas são classificadas como L1.

Figura 11 - Curvas de equilíbrio de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE), sendo a linha sólida o modelo de Langmuir e a linha tracejada o modelo de Freundlich (T=25°C, pH 2,5, 100 rpm)



A classe L2 indica que quanto maior a concentração de soluto maior será a capacidade de adsorção, até que os sítios ativos sejam todos ocupados, assim uma alta barreira de energia deve ser superada para que uma nova adsorção aconteça, sendo bem representada pelo modelo de Langmuir. Já a classe H2 indica que o adsorvente possui uma alta capacidade de adsorção mesmo em concentrações de equilíbrio diluídas, estando associada a materiais com alta afinidade. A classe L1 indica que os locais de adsorção não foram completamente ocupados ou que não houve um rearranjo vertical das moléculas em maiores concentrações de equilíbrio, sendo bem representados pelo modelo de Freundlich (PICCIN et al., 2017).

Ainda, verifica-se que os materiais a base de alginato de sódio mostraram uma resposta positiva na capacidade de adsorção do compósito com a adição de carvão ativado, o que não é possível observar para os adsorventes a base de TEOS, onde a capacidade cai com a adição de 10% de carvão ativado.

A Tabela 3 mostra os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção do corante ABRR a 25°C. Os coeficientes de correlação ajustados (R^2 ajustado) confirmam o ajuste aos modelos sugeridos pela classificação de acordo com Giles et al. (1960). O modelo de Langmuir possui melhor ajuste aos dados de equilíbrio dos compósitos obtidos de sílica (XE00CA e XE10CA). Enquanto que para os compósitos a base de alginato (AG00CA e AG10CA), as isotermas de adsorção podem ser adequadamente representadas pelo modelo de

Freundlich. O ajuste dos modelos aos dados experimentais pode ser observado pelas linhas sólidas o modelo de Langmuir e pelas linhas tracejadas o modelo de Freundlich, apresentadas na Figura 11.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE) (T=25°C, pH 2,5, 100 rpm)

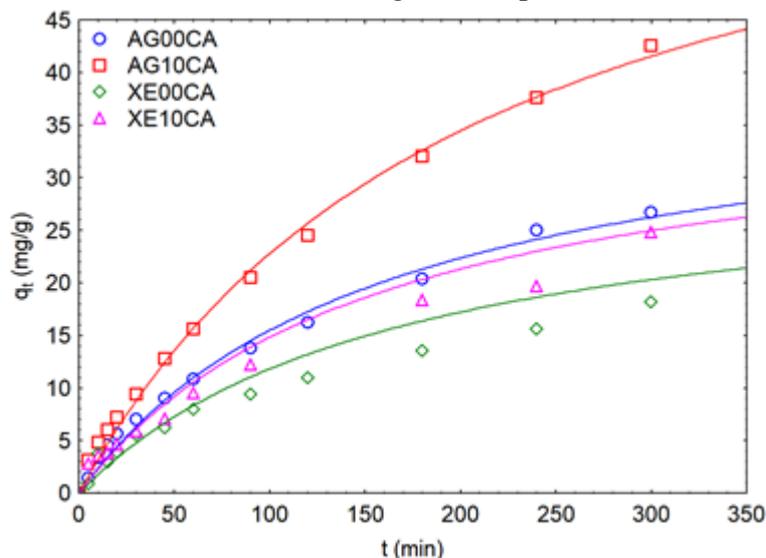
Parâmetro	XE00CA	XE10CA	AG00CA	AG10CA
Langmuir				
K_L (L/mg)	0,043	0,604	0,111	0,030
q_m (mg/g)	182,442	103,344	73,224	125,208
R^2	0,966	0,719	0,649	0,818
R^2 ajustado	0,962	0,691	0,620	0,803
Freundlich				
K_F ((mg/g)(L/mg) ⁿ)	31,303	64,675	27,885	18,441
n	0,31166	0,08497	0,17749	0,33176
R^2	0,930	0,554	0,939	0,965
R^2 ajustado	0,923	0,509	0,934	0,962
Redlich e Peterson				
k_R (L/g)	8,94756	47,316	5801325	1959551,637
a_R ((g/mg)(L/mg) ^{1/b})	0,06787	0,367	208047	106259,686
β	0,94121	1,04291	0,82251	0,66824
R^2	0,967	0,737	0,939	0,965
R^2 ajustado	0,960	0,678	0,928	0,958

Apesar do modelo de Redlich e Peterson apresentar R^2 próximo aos dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich, para os compósitos a base de sílica e alginato de sódio, respectivamente, este modelo une parâmetros de ambos os modelos isotérmicos (REDLICH; PETERSON, 1959), portanto é esperado que apresente um R^2 superior. No entanto, levando em consideração os graus de liberdade dos modelos, Redlich e Peterson possui um parâmetro a mais que os modelos de Langmuir e Freundlich, portanto em sua análise estatística possui menos graus de liberdade, e por conta disso é levado em consideração o R^2 ajustado para a tomada de decisão do ajuste aos modelos.

4.1.3. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de sílica e alginato de sódio é verificada na Figura 12, e os parâmetros cinéticos de adsorção são encontrados na Tabela 4, calculados conforme equações 11 e 12, presentes no Quadro 5.

Figura 12 - Cinética de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE), sendo a linha sólida o modelo pseudo-segunda ordem (T=25°C, pH 2,5, massa 1,2g/L, 100 rpm)



A Figura 12 mostra que a adição de carvão ativado apresentou uma resposta positiva na taxa de adsorção nos compósitos a base de alginato de sódio, sendo verificado efeito contrário nos compósitos a base de sílica. O compósito AG10CA foi o que apresentou maior densidade de adsorção, sendo esta percebida a partir de 20 minutos de contato.

Já na Tabela 4, observa-se que todos os dados cinéticos de adsorção pelos compósitos são melhor representados pelo modelo pseudo-segunda ordem. Esse modelo sugere que a adsorção aconteceu tanto por convecção externa como por difusão na partícula (PICCIN et al., 2011a). Apesar dos resultados semelhantes de R^2 ajustado de ambos os modelos, o modelo pseudo-segunda ordem foi o que mais aproximou a predição da capacidade de adsorção (q_2) com a capacidade de adsorção da isoterma, apesar de ter subestimado tal parâmetro para os compósitos XE00CA, XE10CA e AG00CA, por conta disso foi considerado o modelo que melhor representa os dados.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato (AG) e sílica (XE) (T=25°C, pH 2,5, massa 1,2g/L, 100 rpm)

Parâmetros	XE00CA	XE10CA	AG00CA	AG10CA
Pseudo primeira ordem				
K ₁ (min ⁻¹)	7,62.10 ⁻³	8,03.10 ⁻³	7,743.10 ⁻³	6,36.10 ⁻³
q ₁ (mg/g)	22,345	27,138	28,851	48,487
R ²	0,922	0,967	0,936	0,991
R ² ajustado	0,915	0,964	0,933	0,99
Pseudo-segunda ordem				
K ₂ (g/mg/min)	5,96.10 ⁻³	6,42.10 ⁻³	1,516.10 ⁻⁴	6,74.10 ⁻⁵
q ₂ (mg/g)	31,668	37,943	40,192	70,647
R ²	0,924	0,971	0,993	0,993
R ² ajustado	0,917	0,969	0,938	0,993
q _e (mg/g)	75,91	89,39	58,46	61,33

4.1.4. Comparação dos compósitos desenvolvidos

Levando em consideração os resultados mostrados pelas isotermas e cinéticas de adsorção, o efeito antagônico observado pela adição de carvão ativado nos compósitos a base de sílica pode ter ocorrido devido à técnica sol-gel produzir adsorventes com elevada dureza e que resulta em materiais microestruturados (KOLODYNSKA et al., 2017). Essa microestrutura pode ter sido parcialmente preenchida com as partículas de quitosana e carvão ativado, e impedido a molécula do corante (tamanho 1,13 nm x 1,84 nm, Silva et al. 2016) de acessar o interior da partícula. Um comportamento semelhante também foi relatado por Essel et al. (2018), onde a rede polimérica de sílica criou uma barreira que afetou negativamente a difusão do adsorbato nos poros.

Já para os compósitos a base de alginato de sódio a adição de carvão ativado promoveu um aumento na capacidade de adsorção e na taxa de adsorção. Isso pode ter ocorrido devido aos compósitos a base de alginato de sódio geralmente resultarem em materiais mesoporosos, conforme mostram Nghah e Fatinathan (2008) e Nasrullah et al. (2018). Poros maiores podem ter permitido que o carvão ativado se integrasse melhor a rede polimérica do alginato e quitosana, contribuindo com sítios ativos no interior da partícula e permitindo uma melhor difusão.

Com base nos resultados mostrados e discutidos até esta etapa, verifica-se que, apesar dos compósitos a base de sílica apresentarem maiores capacidades de adsorção no

equilíbrio, não apresentaram resposta positiva a adição do carvão ativado, apresentando uma taxa de adsorção mais lenta que os compósitos produzidos pela técnica de gelificação do alginato de sódio.

Dessa forma, nos estudos posteriores de adsorção são verificados os efeitos da adição de 20 e 30% de carvão ativado (em relação a massa inicial de quitosana) aos compósitos a base de alginato de sódio e compará-los com os compósitos produzidos pela mesma técnica já apresentados nesta etapa.

4.2. Etapa 2: Ensaios de adsorção dos compósitos produzidos a base de alginato de sódio com diferentes concentrações de carvão ativado

4.2.1. Desenvolvimento e caracterização dos compósitos adsorventes

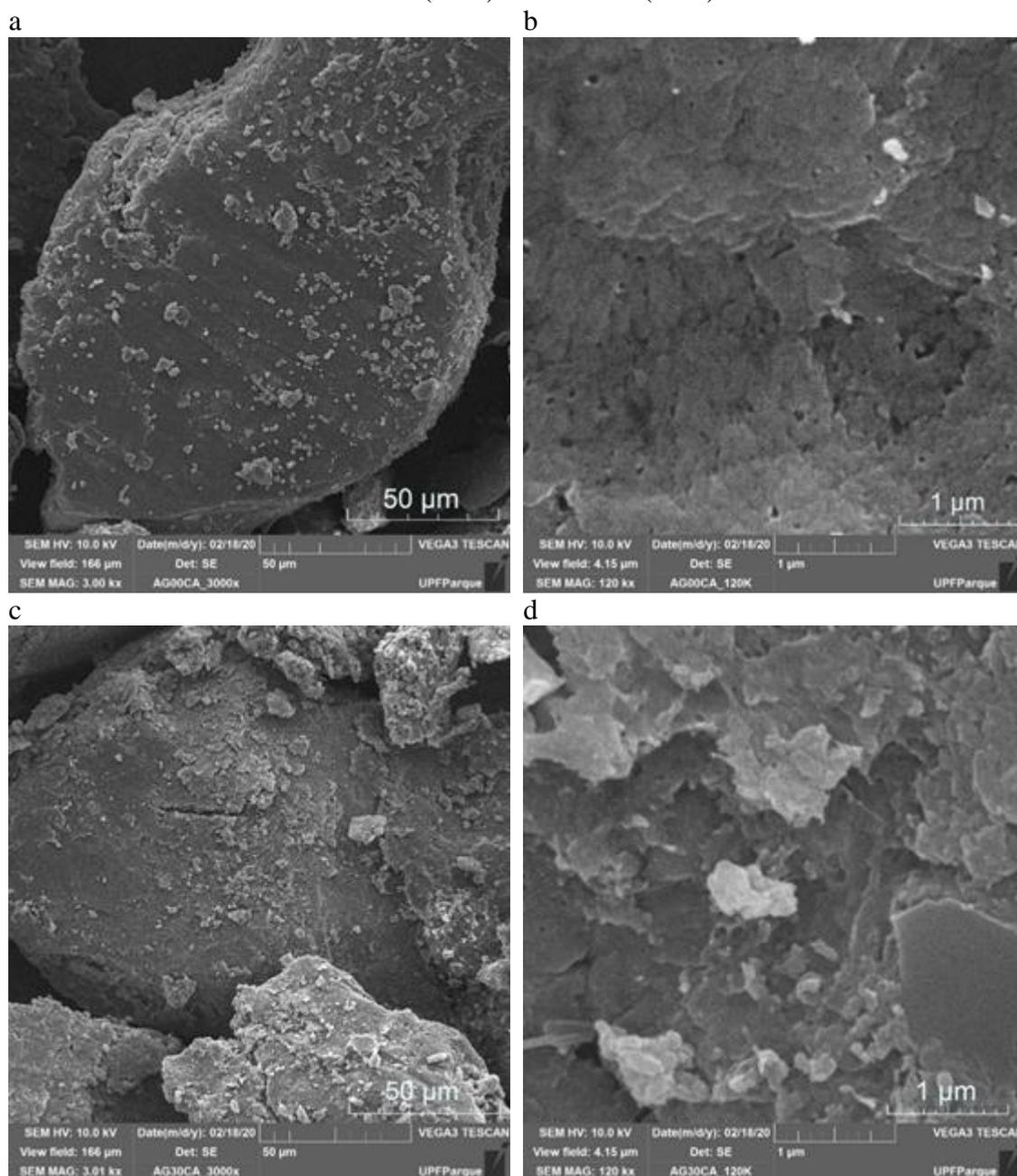
A Tabela 5 apresenta a concentração de cada uma das matérias-primas no compósito foi determinada com base pelo balanço de massas ao final do processo, considerando que não houve perdas durante o processo. A morfologia da superfície foi caracterizada por MEV, sendo as fotografias mostradas na Figura 13.

Tabela 5 - Estimativa da composição dos adsorventes desenvolvidos com base no balanço de massas

Adsorvente	Teor de quitosana (%)	Teor de carvão ativado (%)	Teor de alginato (%)
AG00CA	35,21	0,00	64,79
AG10CA	28,13	2,81	69,06
AG20CA	30,70	6,14	63,86
AG30CA	32,21	9,66	58,13

As fotografias de MEV mostram que o compósito AG00CA possui um aspecto que lembra a quitosana (Apêndice B). A superfície é lisa e com uma aproximação maior podem ser percebidos pequenos poros. Dubey et al. (2016) também observaram, em nanopartículas de alginato e quitosana, uma superfície rugosa e irregular, e concluíram que estas características auxiliaram na adsorção de mercúrio (Hg). O compósito AG30CA apresenta aspecto ainda mais rugoso.

Figura 13 - Fotografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos AG00CA (a e b) e AG30CA (c e d)



Para verificar a área superficial foram realizadas isotermas de adsorção do modelo BET. Na Figura 14 são mostradas as isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, e na Tabela 6 os dados de área superficial e volume de poros. A Figura 14 e a Tabela 6 mostram que a adição de carvão ativado teve influência direta no aumento da área superficial dos adsorventes.

Figura 14 - Efeito da quantidade de carvão ativado em relação quitosana nos compósitos a base de alginato sobre a isoterma de adsorção de N₂

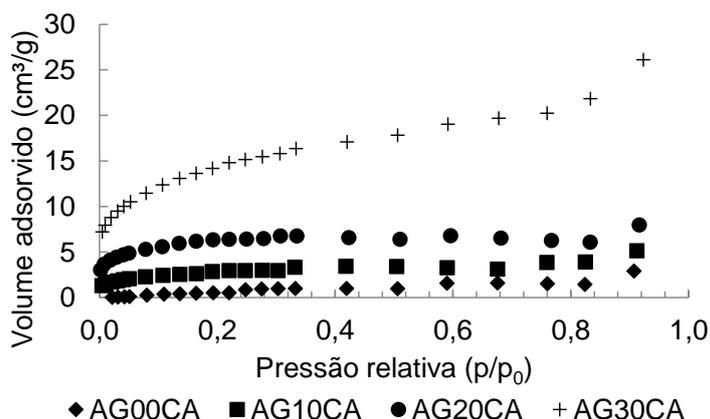


Tabela 6 - Propriedades da isoterma de adsorção de N₂ dos compósitos a base de alginato de sódio com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana

Compósito	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Raio de poro (Å)	R ²
AG00CA	2,641	0,005	16,936	0,9801
AG10CA	9,542	0,005	19,987	0,9959
AG20CA	19,896	0,005	17,209	0,9962
AG30CA	48,582	0,022	17,178	0,9984

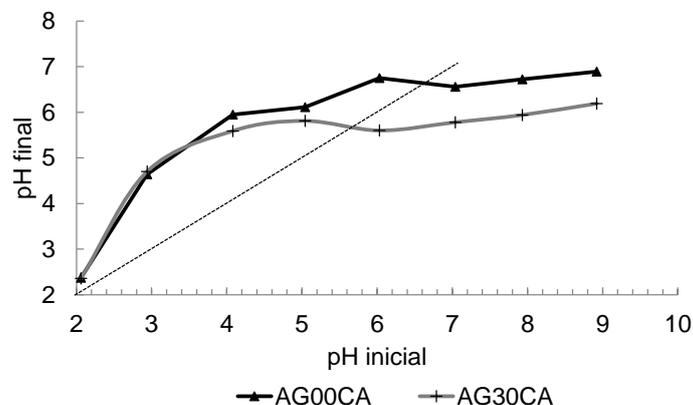
É observado que houve um efeito sinérgico entre os componentes do adsorvente AG30CA, já que um aumento no teor de carvão ativado, em relação ao compósito AG20CA, resultou num aumento de 144% na área superficial. Segundo Auta e Hameed (2014) a união de um adsorvente com outros materiais, podendo ser adsorventes ou não, resulta em adsorventes com melhores propriedades de adsorção do que os efeitos de componentes individuais. Além disso, esta análise comprova o observado nas fotografias de MEV, as quais aparentemente mostravam o compósito AG30CA com uma maior rugosidade, que sugeria uma maior porosidade.

O pHPZC foi determinado para os compósitos AG00CA e AG30CA, a fim de verificar se a concentração de carvão ativado exerce efeito sobre as cargas superficiais dos compósitos, e este efeito é mostrado na Figura 15.

O pHPZC foi de 6,6 para o adsorvente AG00CA e 5,7 para AG30CA, que resultaram em dados mais próximos de pH inicial e pH final. O pHPZC indica o pH do meio em que as cargas positivas igualam-se as negativas na superfície do adsorvente, sendo que em pH mais elevados que o pHPZC a superfície assume cargas negativas e em

pH mais ácido que o pH_{PZC} , a superfície assume cargas positivas (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

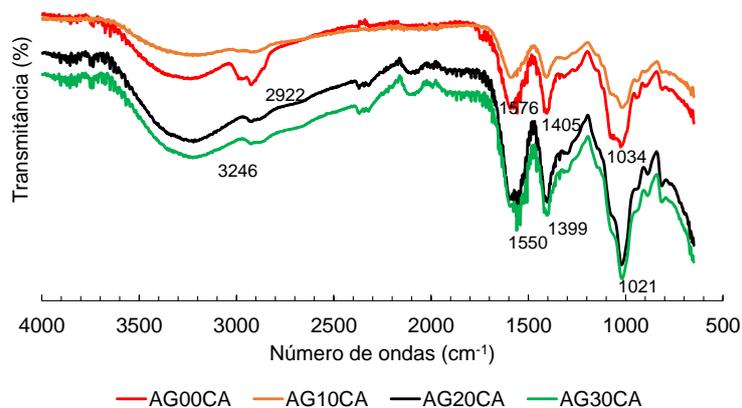
Figura 15 - Efeito da adição de carvão ativado no ponto de carga zero dos compósitos AG00CA e AG30CA



Dessa forma, em condições ácidas, consideradas ideais neste estudo, os adsorventes apresentam carga superficial positiva o que aumenta as forças de atração com o corante ABRR, que é aniônico. Manera et al. (2018) verificaram o pH_{PZC} do carvão ativado como sendo 7,7. Subramani e Thinakaran (2017) investigaram o pH_{PZC} da quitosana e verificaram ser 6,7. Os compósitos apresentaram uma diminuição no pH_{PZC} em relação aos materiais componentes, muito provavelmente pela exposição dos grupos amina da quitosana e do carvão ativado, resultante da interação com o alginato de sódio, sendo observado um compósito mais catiônico que os seus componentes isolados.

A Figura 16 mostra o espectro de FTIR-ATR dos compósitos desenvolvidos a base de alginato de sódio. O pico encontrado em 3246 cm^{-1} corresponde a hidroxilas de grupos carboxílicos e fenólicos do carvão ativado (MANERA et al., 2018). Em 2922 cm^{-1} é encontrado pico correspondente a um alongamento de N-H da quitosana (DOTTO et al., 2015). Os picos em 1576 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} e 1399 cm^{-1} são oriundos da deformação dos grupos amina da quitosana (PICCIN et al., 2011a). Bandas encontradas por Manera et al. (2018) nesta mesma região de números de onda indicam uma vibração assimétrica de C=O, presente no carvão ativado. A banda em 1034 cm^{-1} e 1021 cm^{-1} corresponde a um alongamento de C=O, que pode ser encontrado nas moléculas de quitosana (DOTTO et al., 2015), alginato de sódio e também no carvão ativado (MANERA et al., 2018).

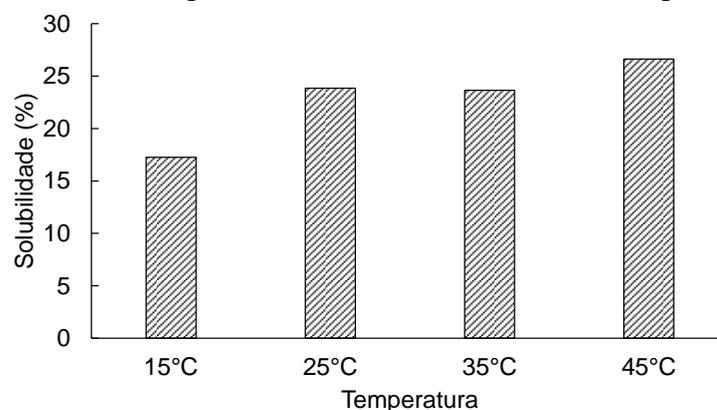
Figura 16 - Espectro de FTIR-ATR dos compósitos a base de alginato de sódio



Os espectros e picos característicos indicam que na superfície do adsorvente encontram-se grupos reativos de adsorção, como amins e carbonilas. A presença dos grupos amina na superfície também é comprovada pelo pH_{PZC} , sendo do AG30CA menor que o pH_{PZC} da quitosana. Isto pode ter ocorrido pela exposição de grupos amina, que são os principais responsáveis pela cationicidade da quitosana (PICCIN et al., 2009), na formação do compósito e da interação entre os materiais componentes.

A Figura 17 apresenta o efeito da temperatura sobre a solubilidade do compósito AG30CA após 24 h. Segundo Gotoh et al. (2004) a quitosana e o alginato são opostos quanto a solubilização, sendo a quitosana um polissacarídeo catiônico que se solubiliza em condições ácidas e o alginato um polissacarídeo aniônico que se solubiliza em condições neutras e básicas. Porém, a reticulação com íons de cálcio podem diminuir ou eliminar o efeito de solubilização (MOUSA et al. 2016).

Figura 17 - Efeito da temperatura sobre a solubilidade do compósito AG30CA



Sachan et al. (2009) afirmam que o alginato é insolúvel em meios ácidos com pH menor que 3. Porém, quando o alginato é reticulado por íon de Ca^{2+} , a remoção destes leva a desestruturação do material formado. A remoção dos íons Ca^{2+} pode ocorrer quando em contato com íons Na^+ (SACHAN et al., 2009). Neste estudo, é utilizado o tampão McIlvaine, o qual é composto por ácido cítrico e fosfato dissódico. Portanto, a solubilização observada pode ser resultante da dissolução da quitosana e também do alginato de sódio.

Ngah e Fatinathan (2008) observaram a solubilidade de esferas de quitosana e alginato de sódio em condições ácidas (5% de ácido acético), básicas (0,1 M de NaOH) e em água destilada, verificando que somente em condições ácidas ocorreu uma dissolução parcial das esferas após 24 horas, mostrando que, mesmo que o material ainda solubilize, a formação de compósitos com alginato de sódio reduz a solubilidade da quitosana.

A temperatura de estudo afetou a solubilidade do compósito, ocorrendo um aumento de aproximadamente 10 pontos percentuais na solubilidade quando a temperatura aumentou de 15°C para 45°C. Tønneesen e Karlsen (2002) observaram que condições ácidas combinadas com a elevação na temperatura levam a hidrólise e/ou degradação do alginato.

4.2.2. Isotermas de adsorção

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção do corante ABRR no adsorvente a base de alginato com diferentes concentrações de carvão ativado. As isotermas de adsorção foram obtidas a 25°C e em pH 2,5.

Analisando a Figura 18, as isotermas dos adsorventes produzidos podem ser classificadas, de acordo com a classificação de Giles et al. (1960), como L1 para os compósitos AG00CA e AG10CA, e L2 para os compósitos AG20CA e AG30CA. A classe L2 indica que houve a saturação completa da monocamada e para que uma nova adsorção aconteça é necessário superar uma barreira de alta energia de repulsão entre as moléculas adsorvidas e as presentes no meio, e os dados são bem representados pela isoterma de Langmuir (GILES et al., 1960; PICCIN et al., 2017). Dessa forma, a modelagem das isotermas de adsorção foi realizada com os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich e Peterson, conforme Quadro 4 (item 3.5.6), e são mostradas da Tabela 7.

Figura 18 - Isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos produzidos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=2,5; T=25°C, 100 rpm)

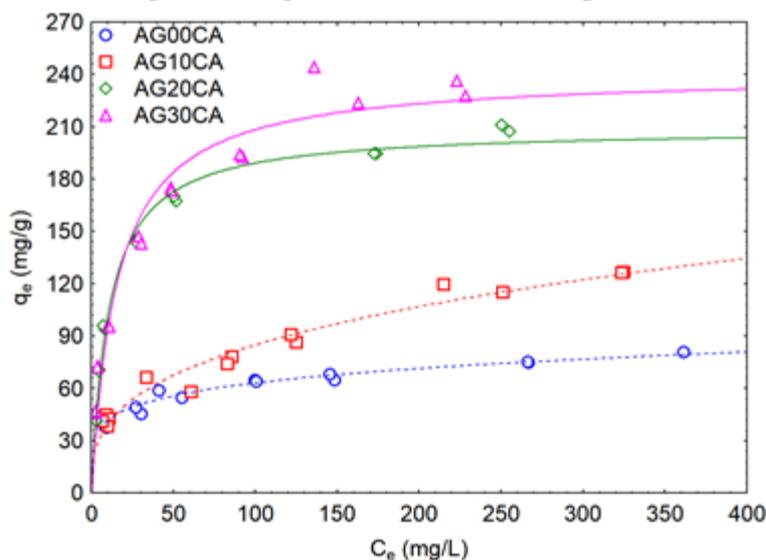


Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos produzidos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=25°C; T=25°C, 100 rpm)

Parâmetro	AG00CA	AG10CA	AG20CA	AG30CA
Langmuir				
K_L (L/mg)	0,111	$3,012 \cdot 10^{-2}$	$9,517 \cdot 10^{-2}$	$6,505 \cdot 10^{-2}$
q_m (mg/g)	73,22	125,21	209,08	240,45
R^2	0,649	0,818	0,988	0,957
R^2 ajustado	0,614	0,803	0,987	0,954
Freundlich				
K_F ((mg/g)(L/mg) ⁿ)	27,88	18,44	53,54	49,06
N	0,17748	0,33176	0,25388	0,30129
R^2	0,939	0,965	0,916	0,955
R^2 ajustado	0,933	0,962	0,909	0,951
Redlich e Peterson				
k_R (L/g)	5801324,9	1959551,6	24,67	30,45
a_R ((g/mg)(L/mg) ^{1/b})	208046,8	106259,7	0,162	0,301
B	0,823	0,668	0,941	0,835
R^2	0,939	0,965	0,989	0,979
R^2 ajustado	0,926	0,958	0,987	0,976

Quanto a Tabela 7, verifica-se que, levando em consideração o coeficiente de determinação (R^2), os compósitos AG00CA e AG10CA ajustaram-se melhor ao modelo

de Freundlich, AG20CA ajustou-se aos modelos de Redlich e Peterson e Langmuir, e AG30CA ao modelo de Redlich e Peterson. Porém, o modelo de Redlich e Peterson incorpora parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich (FOO; HAMEED, 2010). Dessa forma, conforme a classificação de Giles et al. (1960) e o R^2 , o modelo de Freundlich (1906), sendo mostrado pelas linhas tracejadas na Figura 18, representou melhor os dados de AG00CA e AG10CA, e o modelo de Langmuir (1918), representado na Figura 18 pelas linhas contínuas, representou os dados de adsorção dos compósitos AG20CA e AG30CA.

O modelo de Langmuir sugere que adsorção ocorre de forma homogênea, com entalpias e energias de adsorção constantes, onde todos os sítios possuem a mesma afinidade pelo adsorbato e cada sítio somente pode adsorver uma molécula. O modelo de Freundlich representa uma adsorção heterogênea a lei de Henry, sugerindo que a adsorção não acontece com energias constantes de adsorção e afinidade igual entre os sítios e o adsorbato. O fator de heterogeneidade ($1/n$) representa que quanto mais próximo de zero for o valor maior a heterogeneidade de adsorção, e se for maior que um pode representar adsorção cooperativa, quando as interações adsorbato-adsorbato são mais fortes que adsorbato-adsorvente. E o modelo de Redlich e Peterson possui uma dependência linear da concentração no numerador e uma exponencial no denominador para representar equilíbrios em amplas faixas de concentração em sistemas homogêneos e heterogêneos de adsorção. Quando β aproxima-se de zero tende ao modelo de Freundlich, e quando se aproxima de 1 tende ao modelo de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010).

4.2.3. Cinética de adsorção

Os dados cinéticos de adsorção dos quatro compósitos adsorventes são mostrados na Figura 19 e os parâmetros calculados de acordo com as equações mostradas no Quadro 5, são mostrados na Tabela 8.

Verifica-se que nos primeiros 10 minutos de estudo as capacidades de adsorção dos materiais desenvolvidos não apresentam diferença. A partir deste momento é possível perceber o efeito do teor de carvão ativado nos compósitos desenvolvidos, que fez com que a densidade de adsorção aumentasse, sendo possível adsorver uma maior quantidade no mesmo período de tempo.

Figura 19 - Cinéticas de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=2,5; T=25°C; massa=1,2 g/L, 100 rpm)

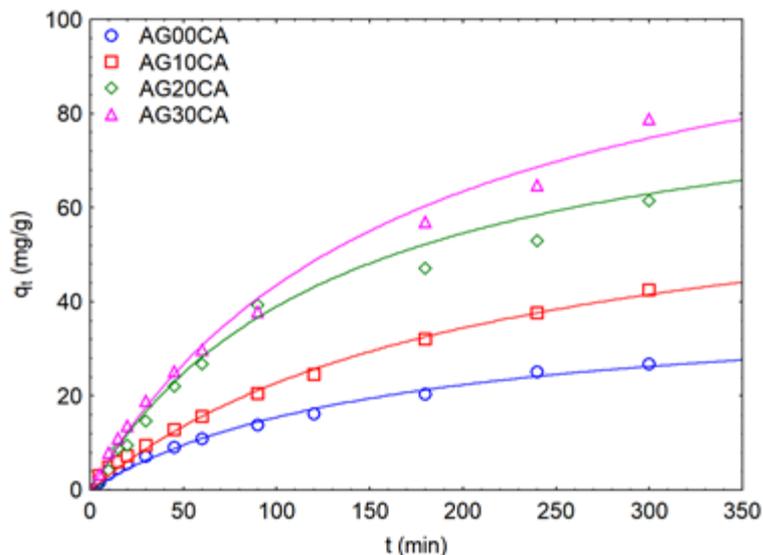


Tabela 8 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção do corante ABRR pelos adsorventes a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana (pH=2,5; T=25°C; massa=1,2 g/L, 100 rpm)

Parâmetros	AG00CA	AG10CA	AG20CA	AG30CA
Pseudo primeira ordem				
K_1 (min^{-1})	$7,743 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$7,56 \cdot 10^{-3}$
q_1 (mg/g)	28,851	48,487	62,785	82,730
R^2	0,936	0,991	0,982	0,985
R^2 ajustado	0,933	0,990	0,981	0,984
Pseudo-segunda ordem				
K_2 (g/mg/min)	$1,516 \cdot 10^{-4}$	$6,74 \cdot 10^{-5}$	$9,62 \cdot 10^{-5}$	$5,11 \cdot 10^{-5}$
q_2 (mg/g)	40,192	70,647	86,032	116,640
R^2	0,993	0,993	0,982	0,990
R^2 ajustado	0,938	0,993	0,982	0,990
q_e (mg/g)	58,46	61,33	91,24	90,79

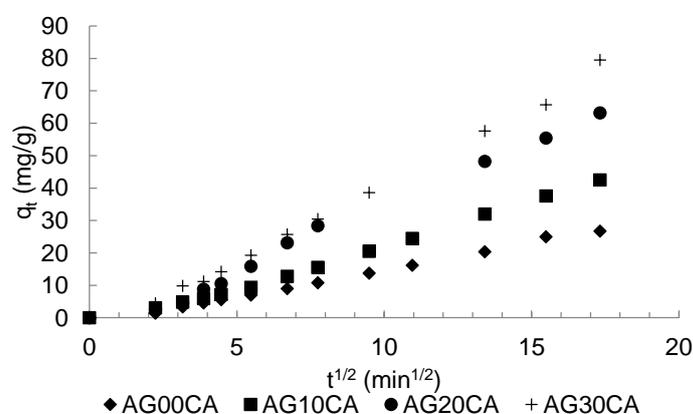
Na Tabela 8 é verificado que os dados cinéticos de todos os compósitos foram melhor representados pelo modelo pseudo-segunda ordem. Este modelo indica que ocorreu difusão interna e externa de massa (PICCIN et al., 2011a).

Apesar de ambos os modelos apresentarem R^2 considerados satisfatórios, o modelo pseudo primeira ordem subestima a capacidade de adsorção que foi apresentada pela isoterma. Já o modelo pseudo-segunda ordem foi capaz de prever a capacidade de adsorção com maior aproximação dos valores reais, e, portanto, foi considerado o

modelo que melhor representa os dados cinéticos. Piccin et al. (2011a) investigando a adsorção do corante FD&C Vermelho 40 em quitosana observaram o mesmo, concluindo que estes modelos não foram capazes de representar os dados experimentais até o final da adsorção.

A partir dos dados cinéticos também pode ser observado a transferência de massa da adsorção do corante ABRR. Plotando q_t versus $t^{0.5}$ no gráfico de Weber e Morris, mostrado na Figura 20, são obtidas distintas porções que representam diferentes mecanismos de transferência de massa (DOTTO et al., 2012).

Figura 20 - Gráfico de Weber e Morris da adsorção do corante ABRR nos compósitos a base de alginato de sódio



No tempo de estudo é possível perceber uma única porção na Figura 22. Esta porção indica que a adsorção foi na superfície com uma rápida difusão externa. Além disso, é possível inferir que, pela linearidade da porção a difusão intrapartícula está envolvida no processo como etapa de limitação da taxa (CRINI; BADOT, 2008).

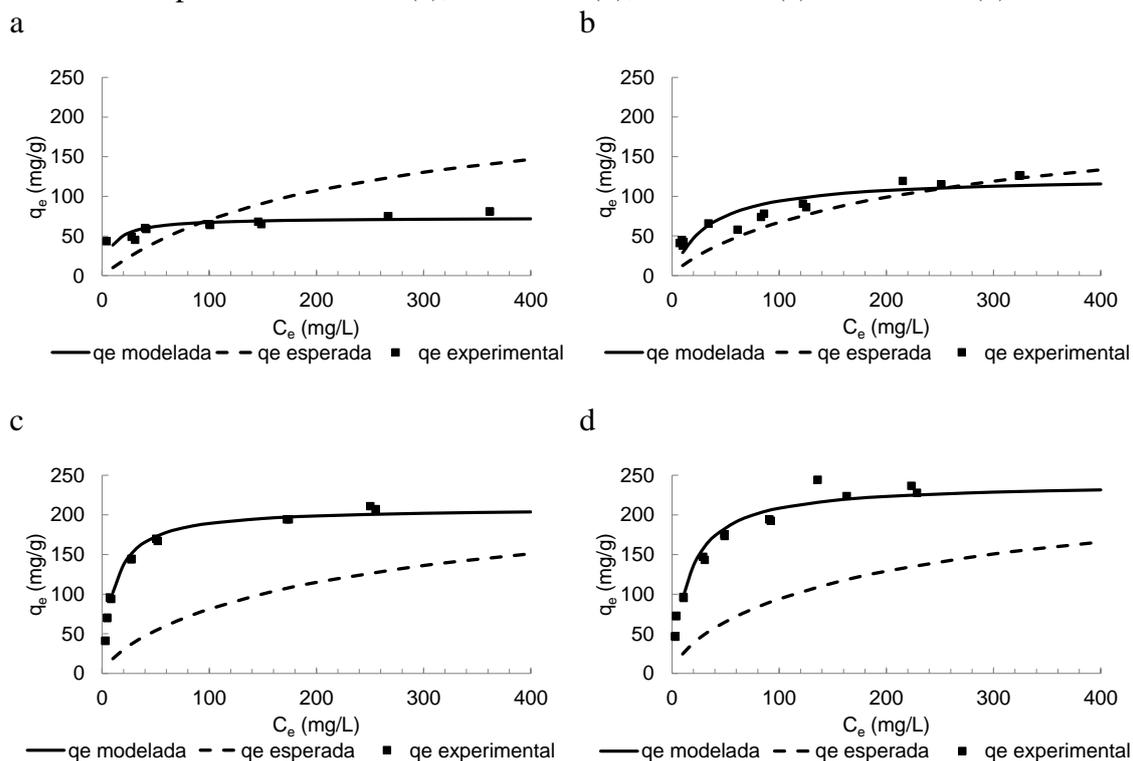
Com o passar do tempo a capacidade (q_t) aumenta com o aumento do teor de carvão ativado nos compósitos. Isso pode ocorrer devido ao aumento de área superficial e porosidade com o aumento de carvão na composição do adsorvente, conforme observado nas isotermas de BET (Figura 15).

4.2.4. Efeito da técnica de produção do adsorvente sobre as propriedades de adsorção dos compósitos

A Figura 21 apresenta a comparação da capacidade de adsorção no equilíbrio observada experimentalmente com a $q_{esperada}$ no equilíbrio. A $q_{esperada}$ é calculada, conforme a equação 7, pela soma do efeito individual de cada componente sobre a

adsorção do corante, ou seja, pela soma das capacidades de adsorção modeladas, conforme modelo de melhor ajuste aos dados, em relação a sua porcentagem na composição final do compósito. Os dados de equilíbrio brutos são apresentados no Apêndice C, e os dados modelados utilizados neste cálculo são mostrados no Apêndice D.

Figura 21 - Comparação das capacidades de adsorção experimentais e esperadas dos compósitos AG00CA (a), AG10CA (b), AG20CA (c) e AG30CA (d)

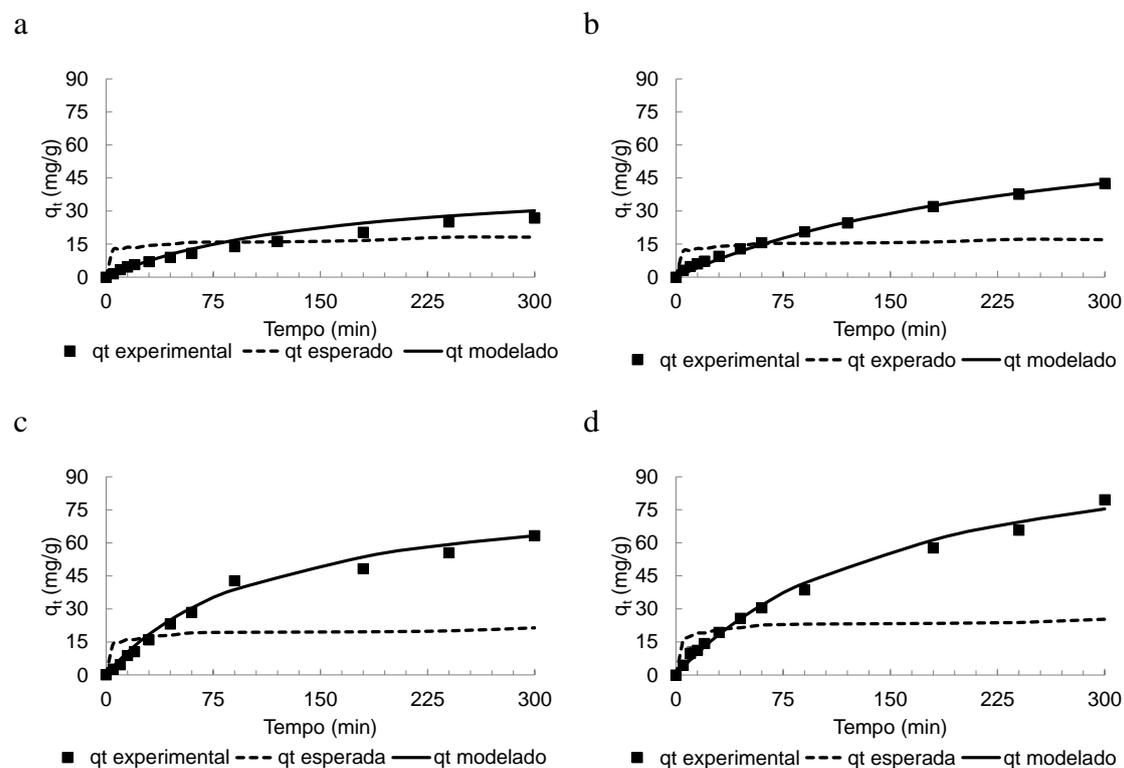


Analisando a Figura 21, verifica-se que para o compósito sem carvão ativado a q_e experimental somente foi maior que a $q_{e\text{esperada}}$ em concentrações de equilíbrio menores que 80 mg/L. O compósito AG10CA apresentou q_e experimental acima do esperado em C_e menores que 280 mg/L. Já os compósitos AG20CA e AG30CA apresentaram q_e experimental acima do esperado em todas as concentrações de equilíbrio testadas, mostrando que houve um efeito sinérgico entre a quitosana e o carvão ativado na melhoria da capacidade de adsorção dos adsorventes.

Já a Figura 22 apresenta a $q_{e\text{esperada}}$ ao longo do tempo foi calculada conforme a equação 7 pela soma dos efeitos individuais de cada componente, sendo este efeito verificado pela soma das capacidades de adsorção modeladas, conforme modelo de melhor ajuste, em relação ao seu teor final na composição dos compósitos adsorventes.

Os dados de cinéticos brutos são apresentados no Apêndice C, e os dados modelados utilizados neste cálculo são mostrados no Apêndice D.

Figura 22 - Capacidade de adsorção dos compósitos a base de alginato de sódio em comparação com a capacidade de adsorção esperada ao longo do tempo na remoção do corante ABRR



a – AG00CA; b – AG10CA; c – AG20CA; d – AG30CA

A Figura 22 mostra que com o aumento da porcentagem de carvão ativado nos adsorventes há uma diminuição do tempo necessário para que a q_t experimental supere a q_t esperada, sendo de 180, 60, 45 e 30 minutos para os compósitos AG00CA, AG10CA, AG20CA e AG30CA respectivamente.

Conforme observado, a adição de carvão ativado nos compósitos teve efeito sinérgico sobre a capacidade de adsorção e taxa de adsorção. Esse aumento ocorre devido ao aumento de área superficial e pela adição de sítios ativos pelo carvão e pela exposição de sítios da quitosana. O aumento na área superficial se deve a elevada área superficial que o carvão apresenta ($800,4 \text{ m}^2/\text{g}$). Apesar da área superficial dos compósitos ser menor a do carvão ativado, a quitosana pode ter se depositado nos poros e afastado seus sítios ativos, diminuindo o impedimento estérico.

Além disso, é observado um aumento na capacidade de adsorção dos compósitos com o aumento do teor de carvão ativado. Isso se deve a maior exposição de sítios ativos

da quitosana e também pelos grupos químicos presentes na superfície do carvão ativado. Os grupos carboxílicos, fenólicos (MANERA et al., 2018) e aminas (PICCIN et al., 2012) carregam-se positivamente em condições ácidas e favorecem a adsorção de poluentes aniônicos, como é o caso do corante ABRR.

O aumento tanto da área superficial quanto das capacidades de adsorção não foi proporcional aos aumentos do teor de carvão ativado, mostrando sinergia entre os componentes. A área superficial aumentou em 18 vezes com a adição de 30% de carvão ativado. Já a capacidade de adsorção no equilíbrio aumentou 300% com a adição de 30% de carvão ativado.

Budnyak et al. (2015) compararam a capacidade da quitosana reticulada com glutaraldeído e da quitosana modificada pelo método sol-gel na adsorção de Vanádio, Molibdênio e Cromo. Estes autores verificaram que o compósito adsorvente teve um desempenho melhor, pois a junção com uma matriz porosa expandiu a área superficial e expôs mais locais de adsorção. Segundo Essel et al. (2018) a exposição de sítios ativos anteriormente inacessíveis no interior na partícula cristalina da quitosana faz com que os compósitos possam apresentar capacidades de adsorção superiores a ela.

Dessa forma, levando em consideração as análises físico-químicas, as isotermas e cinéticas de adsorção, o compósito com melhor desempenho como adsorvente do corante ABRR foi o AG30CA e, portanto, os ensaios posteriores serão conduzidos utilizando este compósito.

4.2.5. Termodinâmica de adsorção

A Figura 23 mostra o efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção do corante ABRR pelo compósito AG30CA. O ajuste dos modelos de isotermas é apresentado na Tabela 9.

Nas temperaturas de 288, 298 e 318 K os dados ajustaram-se ao modelo de Langmuir e de 308 K ao modelo de Freundlich, considerando o R^2 ajustado. Porém, pela Figura 23 é possível observar que o tipo da isoterma segue o mesmo padrão das demais, classe L2, a qual sugere que os dados são bem representados pela isoterma de Langmuir, sendo, portanto, o modelo de Langmuir considerado o mais satisfatório para representação dos dados.

Figura 23 - Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção do corante ABRR pelo compósito AG30CA

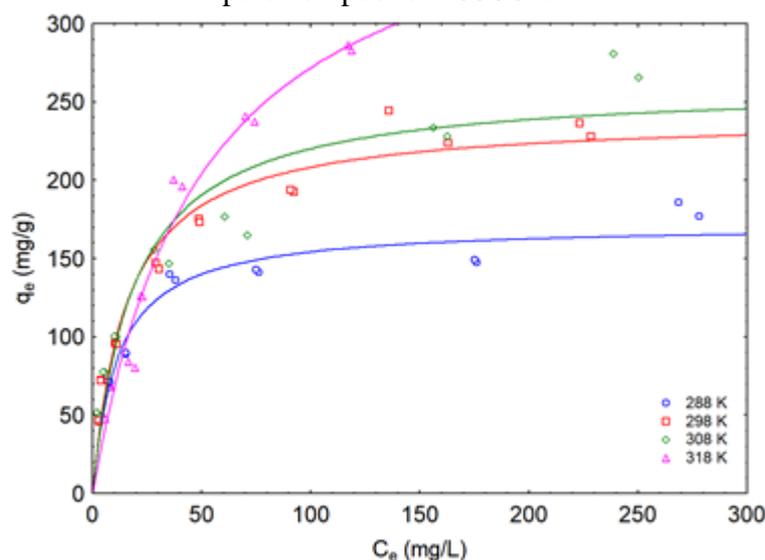


Tabela 9 - Parâmetros das isotermas do efeito da temperatura na adsorção do corante ABRR pelo compósito AG30CA

Parâmetro	288 K	298 K	308 K	318 K
Langmuir				
K_L (L/mg)	0,08840	0,06505	0,05452	0,02018
q_m (mg/g)	171,72	240,45	260,61	406,62
R^2	0,947	0,957	0,908	0,972
R^2 ajustado	0,942	0,954	0,900	0,970
Freundlich				
$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^n)$	47,28	49,06	46,51	46,51
n	0,23989	0,30129	0,31944	0,53730
R^2	0,906	0,955	0,986	0,953
R^2 ajustado	0,898	0,951	0,985	0,950
Redlich e Peterson				
k_R (L/g)	21,08	30,45	168,38	7,37
$a_R ((\text{g/mg})(\text{L/mg})^{1/b})$	0,19124	0,30064	3,21511	0,00882
β	0,91588	0,83459	0,70221	1,14375
R^2	0,957	0,979	0,987	0,973
R^2 ajustado	0,949	0,976	0,985	0,968

Observa-se também um incremento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura do meio. Este incremento se deve ao aumento da taxa de difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite externa e nos poros internos da partícula devido a uma diminuição da viscosidade da solução em temperaturas mais elevadas (AÇIKYILDIZ et al., 2015).

A partir destas isotermas, os parâmetros termodinâmicos foram calculados conforme equações mostradas no Quadro 6, e com a determinação do valor de K_d (adimensional), conforme equação 16 (LIMA et al., 2019), variando a concentração de adsorbato e temperatura a fim de verificar os mecanismos de adsorção.

$$K_d = \frac{(K_L \times 1000 \times \text{massa molecular do adsorbato}) \times [\text{Adsorbato}]}{\gamma} \quad (16)$$

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

Após, o valor de K_d foi aplicado a equação de Energia livre de Gibbs (equação 13) e o gráfico de Van't Hoff foi plotado com $\ln K_d$ versus $1/T$, que permite a determinação dos parâmetros ΔH° e ΔS° , considerando que estes não são afetados pela temperatura (CRINI; BADOT, 2008), conforme mostrado na Figura 24. Os parâmetros termodinâmicos e ΔG° , ΔH° e ΔS° são mostrados na Tabela 10.

Figura 24 - Gráfico de Van't Hoff para adsorção do corante ABRR pelo compósito AG30CA (pH=2,5; T= 288, 298, 308 e 318 K)

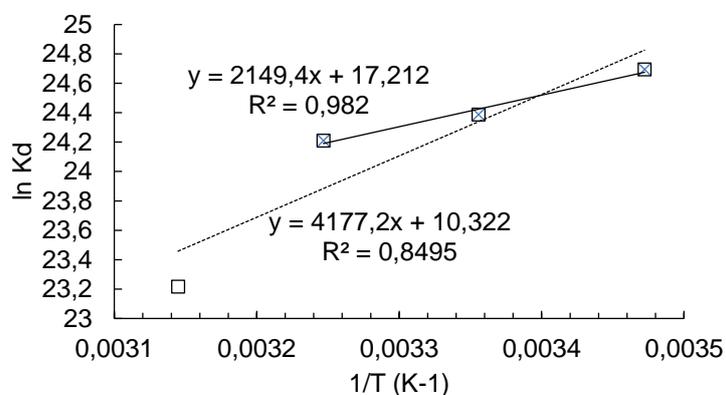


Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato com diferentes percentuais de carvão ativado em relação a massa de quitosana

T (K)	T (°C)	Kd (g/L)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
288	15	55386,12	-59,082628	-17,8704	0,143098
298	25	40757,66	-60,513607		
308	35	34157,1	-61,944587		
318	45	NC	NC		

Legenda: NC (não calculado)

Valores negativos de ΔG° indicam que o processo de adsorção, em temperaturas inferiores a 318 K, ocorre de forma espontânea e favorável, e que valores mais negativos de ΔG° com o aumento da temperatura mostram que há um aumento de força motriz de adsorção conforme aumenta a temperatura.

A ΔH° negativa indica que o processo de adsorção é exotérmico, e valores positivos de ΔS° indicam que a desordem do sistema aumenta com a adsorção do corante ABRR (CRINI; BADOT, 2008) e que há alta afinidade entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente (MUBARAK et al., 2017). Os valores de K_d e ΔG° não foram calculados para a temperatura de 45°C pois pode ter ocorrido uma mudança de mecanismo de adsorção, como pode ser visualizado na Figura 24.

A partir do valor de ΔH° é possível inferir que a adsorção ocorreu de forma física devido as forças de interação estarem entre -4 e -40 kJ/mol (CRINI; BADOT, 2008), e devido a forças de Van der Waals (PICCIN et al., 2017).

Na Figura 24 são observadas duas regressões lineares, sendo uma linha sólida para representar a análise dos dados de 15°C a 35°C e uma linha tracejada que representa os dados entre as temperaturas de 15°C e 45°C. Ao considerar a temperatura de 45°C percebe-se uma diminuição no R^2 para 0,8495 e um ΔH° de -34,72 kJ/mol, o que poderia indicar uma mudança de natureza de adsorção de física para química. Porém, este R^2 pode levar a conclusões errôneas (LIMA et al., 2019), e, portanto, a temperatura de 45°C foi retirada da análise.

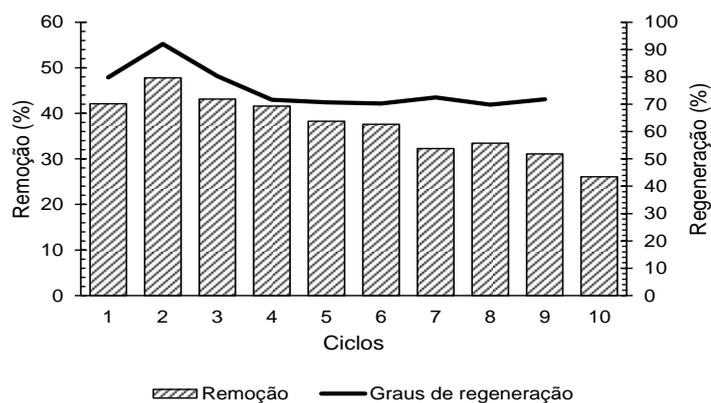
Valores similares de ΔG° e de ΔH° foram observados por Piccin et al. (2011b) na adsorção do corante FD&C Vermelho n° 40 em quitosana, observando como um processo espontâneo e exotérmico, mas sendo observada uma adsorção química, devido a forças maiores de interação, sendo observado um decréscimo na capacidade de adsorção do compósito com o aumento da temperatura.

Já na adsorção de dos corantes Preto Ácido 210 e Vermelho Ácido 357, em carvão ativado produzido a partir de aparas de couro, carvão este utilizado no desenvolvimento dos compósitos deste trabalho, Manera et al. (2018) observaram valores semelhantes de ΔG° e ΔS° , observando ser um processo espontâneo e favorável, além da desordem aumentar no sistema com a adsorção, pela observação de valores positivos de entropia, e o processo foi endotérmico, aumentando a capacidade de adsorção com o aumento da temperatura.

4.2.6. Ensaio de regeneração e reuso do adsorvente

A Figura 25 apresenta os ensaios de regeneração, sendo repetidos por 10 ciclos de adsorção e dessorção.

Figura 25 - Ciclos de regeneração e reuso do compósito AG30CA na adsorção do corante ABRR



Verifica-se que o segundo ciclo foi o que apresentou maior remoção de corante na adsorção e maior potencial de regeneração. Isso ocorre porque os ciclos de adsorção tinham duração de apenas 3 horas, e como o compósito somente havia sido submetido a um ciclo de adsorção, os sítios ativos do compósito podem não ter sido completamente ocupados. Também a adsorção no primeiro ciclo pode ter ocorrido somente na superfície do compósito o que facilitou a dessorção, assim liberando mais sítios para um novo ciclo. Após o segundo ciclo a remoção e regeneração caem gradualmente. Porém mesmo após dez ciclos observa-se que a remoção caiu menos que 50% em relação ao primeiro ciclo, indicando que ainda há potencial para adsorver.

Vieira et al. (2018) testaram o reuso de esferas de vidro revestidas com quitosana para adsorção/dessorção do corante Amarelo Tartrazina. Observaram que da primeira para a terceira regeneração o potencial caiu de 92,6 para 82,3%, e a remoção de corante de 36,3% para 33,8%, do primeiro ao quarto ciclo. Neste estudo o potencial de regeneração era de 79% e caiu para 71% no décimo ciclo. Já a remoção do corante inicialmente era de 42% e caiu para 26% no décimo ciclo. Rêgo et al. (2013) avaliando a dessorção dos corantes Tartrazina e Amarantho em filmes de quitosana utilizando NaOH e NaCl, observaram o NaOH como sendo mais efetivo pois quebra as ligações entre a os grupos amina da quitosana e os grupos sulfonados dos corantes. Porém o uso de NaOH faz com que ciclo após ciclo os grupamentos amina, hidroxila e carbonila sejam

desprotonados (KUMAR; JIANG, 2016) o que explica a redução gradual na remoção do corante mesmo com a manutenção da regeneração.

4.2.7. Ensaio com efluente têxtil real

O efluente têxtil tratado foi submetido a um ensaio de adsorção com o composto AG30CA, sendo o efluente analisado antes e após a adsorção, conforme parâmetros mostrados no Quadro 3. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultado de análise do efluente têxtil tratado por adsorção usando 1,2 g/L do adsorvente AG30CA

Parâmetros	Efluente CF*	Efluente CF+ADS**	Rio Grande do Sul (2017)***
DBO ₅	128,9	91	≤ 110 mg/L
DQO	376,6	240,6	≤ 330 mg/L
Fósforo	0,41	0,3	≤ 3 mg/L
Nitrogênio Kjeldahl	2,8	2,5	≤ 20 mg/L
Sólidos suspensos totais	16	10	≤ 125 mg/L
Cor	10,5	3,5	Não conferir mudança ao corpo hídrico receptor
Turbidez	14,2	3,1	-
pH	9,77	5,32	6,0 - 9,0

* Efluente tratado por coagulação e floculação

** Efluente tratado por coagulação e floculação, e adsorção

*** Resolução CONSEMA 355/2017

É observado na Tabela 11 que todos os parâmetros analisados apresentaram redução nos valores após o tratamento com adsorção. Destaca-se a redução na DBO₅, DQO que estavam acima do padrão de lançamento em corpo hídrico e apresentaram redução de 30% e 36%, respectivamente. Também a remoção de cor e turbidez foi elevada, o que representa que, apesar da presença de resíduos de outros aditivos da indústria têxtil, o adsorvente foi capaz de remover, ainda que não totalmente, os resquícios de corante. Ainda, os resultados de cor e turbidez após a adsorção atendem ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

Nesse caso não foi possível determinar a absorvância das amostras de efluente devido à presença de diversos aditivos (Anexo I) nos efluentes têxteis que interferem nessa análise. Kyzas et al. (2011) utilizaram esferas de quitosana para tratamento de um

efluente têxtil sintético contendo os corantes Vermelho remazol (197 mg/L), Amarelo remazol (223 mg/L) e Azul remazol (280 mg/L), observando capacidades de adsorção de até 1.300 mg/g. Ao comparar as capacidades de adsorção frente a uma solução aquosa e um efluente real observa-se uma redução. Isso se deve pela competição entre o corante e os demais compostos pelos sítios ativos (PICCIN et al., 2016). Além disso, uma capacidade ainda menor seria esperada ao submeter o adsorvente a um efluente real previamente tratado, como no caso deste trabalho, e, portanto, uma baixa capacidade de adsorção não seria um indício de uma adsorção ineficiente.

4.3. Caracterização da adsorção por FTIR-ATR

Após os ensaios cinéticos de adsorção, o compósito AG30CA foi analisado por FTIR-ATR a fim de verificar possíveis alterações na superfície pela adsorção do corante ABRR, e os resultados são mostrados na Figura 26. Um resumo dos principais picos característicos da adsorção são apresentados na Tabela 12.

As bandas de C=O deslocaram-se, aumentando (1543 cm^{-1} para 1556 cm^{-1}) e diminuindo (1405 cm^{-1} para 1399 cm^{-1}) o número de ondas, mostrando que houve interação entre estes grupos químicos e o corante (YILDIRIM; BULUT, 2020). Também uma diminuição na intensidade destes picos indica que parte destes grupos foram usados para adsorção (AUTA; HAMEED, 2014).

Figura 26 - Espectro FTIR-ATR do compósito AG30CA antes e após a adsorção do corante ABRR

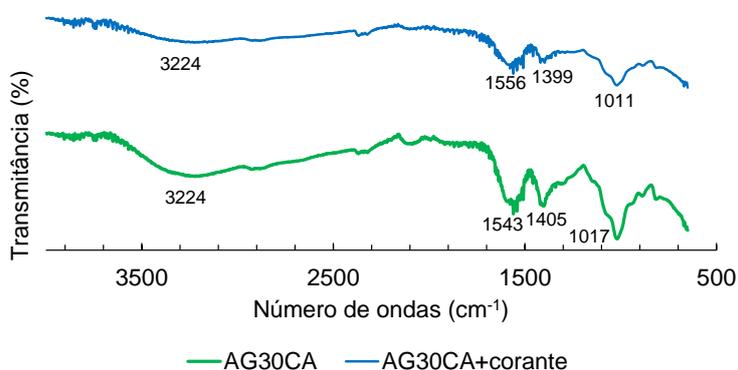


Tabela 12 - Número de ondas do espectro de FTIR-ATR do compósito AG30CA antes e após a adsorção do corante ABRR

Grupo químico	Antes	Após
OH livre ou associado a molécula da quitosana	3224 cm ⁻¹	3224 cm ⁻¹
Deformação dos grupos amina ou vibração assimétrica de C=O	1543 cm ⁻¹	1556 cm ⁻¹
Deformação dos grupos amina ou vibração assimétrica de C=O	1405 cm ⁻¹	1399 cm ⁻¹
Alongamento de C-N	1017 cm ⁻¹	1011 cm ⁻¹
Alongamento do grupo S-O do corante		1011 cm ⁻¹

Picos correspondentes a grupos amina também sofreram deslocamento, de 1017 cm⁻¹ para 1011 cm⁻¹. Porém, esse último pico também pode ser atribuído a presença do corante (SILVA et al., 2016). Desta forma, o grupo amina pode ter sido o principal interagir com o corante na adsorção, pois é observada uma diminuição na intensidade do espectro que pode ser explicada pela substituição dos grupos amina por grupos sulfonados do corante.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos seis compósitos modificados de quitosana, sendo dois pela técnica sol-gel e quatro pela técnica de gelificação com alginato de sódio. Os ensaios preliminares com os adsorventes sem e com 10% de carvão ativado mostraram que os compósitos a base de alginato de sódio resultaram em adsorventes com melhor resposta a adição de carvão ativado em pó, melhorando a capacidade e taxa de adsorção.

Verificou-se que o pH ideal de adsorção é de 2,5. Os dados de adsorção dos compósitos AG00CA e AG10CA são melhor representados pelo modelo isotérmico de Freundlich, já dos compósitos AG20CA e AG30CA pelo modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção do compósito aumentou de 73,22 mg/g para 240,45 mg/g com a adição de 30 % de carvão ativado. O modelo cinético que melhor representa os dados é o modelo pseudo-segunda ordem. Em 300 minutos a capacidade de adsorção aumentou de 58,46 mg/g para 90,79 mg/g, com a adição de 30% de carvão ativado em relação a massa de quitosana. A adsorção ocorre de forma espontânea, favorável e é um processo exotérmico, e no tempo de estudo, a adsorção ocorreu na superfície.

A adição de 30 % de carvão ativado no compósito provocou aumento de 2,641 para 48,582 m²/g na área superficial. A capacidade de adsorção esperada foi superada pela capacidade experimental nos compósitos com as maiores porcentagens de carvão na composição em todas as concentrações de equilíbrio testadas, sendo até próximo de 40% superior para o compósito AG30CA. Isso demonstra que o carvão ativado foi fundamental para a diminuição do impedimento estérico.

Foi possível regenerar o compósito AG30CA dez vezes com NaOH após a adsorção, ainda sendo possível manter a remoção do corante. Também, este adsorvente quando aplicado no tratamento avançado de um efluente têxtil real demonstrou remoções de 30% da DBO₅, 39% da DQO, 78% da turbidez e 67% da cor, sendo que após a adsorção a cor e turbidez atendem ao padrão de potabilidade. Dessa forma, conclui-se que a formação do compósito contendo quitosana e 30% de carvão ativado resultou num efeito sinérgico sobre a área superficial e sobre a capacidade de adsorção, sendo o aumento em relação aos demais compósitos superior ao proporcional que era esperado. Assim, a união de dois materiais adsorventes com características químicas semelhantes resultou em um compósito com desempenho superior aos efeitos individuais dos componentes na adsorção do corante e do efluente real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro-RJ, 2004.

AÇIKYILDIZ, M.; GÜRSES, A.; GÜNES, K.; YALVAÇ, D. A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods. **Applied Surface Science**, v. 354, p. 279-284, 2015.

AFROZE, S.; SEN, T.K. A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 7, p. 225, 2018.

ALJEBOREE, A.M.; ALSHIRIFI, A.N.; ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.3381-3393, 2017.

ALLEN, S.J.; WHITTEN, L.; MCKAY, G. The production and characterisation of activated carbons: a review. **Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing**, v. 6, n. 5, p. 231-261, 1998.

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. American Water Works Association, Water Environmental Federation. 23th, Washington, 2017.

AUTA, M.; HAMEED, B.H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v.237, p.352-361, 2014.

BAFANA, A.; DEVI, S.S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, v.19, p.350-371, 2011.

BEDADE, D.K.; SUTAR, Y.B.; SINGHAL, R.S. Chitosan coated calcium alginate beads for covalent immobilization of acrylamidase: Process parameters and removal of acrylamide from coffee. **Food Chemistry**, v.275, p.95-104, 2019.

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

BLACHNIO, M.; BUDNYAK, T.M.; DERYLO-MARCZEWSKA, A.; MARCZEWSKI, A.W.; TERTYKH, V.V. Chitosan–Silica Hybrid Composites for Removal of Sulfonated Azo Dyes from Aqueous Solutions. **Langmuir**, v. 34, n. 6, p. 2258-2273, 2018.

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

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D.I.; DOTTO, G.L.; DURAN-VALLE, C.J. **Adsorption in Water Treatment**. 2019.

BRASIL. **Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, Seção 1, p. 39.

BUCKLEY, A.M.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 7, p. 599, 1994.

BUDNYAK, T.M.; PYLYPCHUK, I.V.; TERTYKH, V.A.; YANOVSKA, E.S.; KOLODYNSKA, D. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, n. 1, p. 87, 2015.

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

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

CASTRO, H.F. **Método de encapsulação de lipasa em matriz hidrofóbica preparada por meio da técnica sol-gel e que emprega tetraetilortossilicato como precursor**. Patente nº PI0306829-3, 2006.

CHÁVARRI, M.; MARAÑÓN, I.; ARES, R.; IBÁÑEZ, F.C.; MARZO, F.; VILLARÁN, M.C. Microencapsulation of a probiotic and prebiotic in alginate-chitosan capsules improves survival in simulated gastro-intestinal conditions. **International Journal of Food Microbiology**, v.142, p.185-189, 2010.

COLLIVIGNARELLI, M.C.; ABBÀ, A.; MIINO, M.C.; DAMIANI, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. **Journal of Environmental Management**, v.236, p. 727-745, 2019.

COPELLO, G.J.; VILANUEVA, M.E.; GONZALEZ, J.A.; EGÜES, S.L.; DIAZ, L.E. TEOS as an Improved Alternative for Chitosan Beads Cross-Linking: A Comparative Adsorption Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 21, 2014.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v.13, p.399-447, 2008.

DALY, M.M.; KNORR, D. Chitosan- Alginate e Complex Coacervate Capsules: Effects of Calcium Chloride, Plasticizers, and Polyelectrolytes on Mechanical Stability. **Biotechnology Progress**, v. 4, n. 2, p. 76-81, 1988.

DARSANA, R.; CHANDRASEHAR, G.; DEEPA, V.; GOWTHAMI, Y.; CHITRIKHA, T.; AYYAPPAN, S.; GOPARAJU, A. Acute Toxicity Assessment of Reactive Red 120 to Certain Aquatic Organisms. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 95, n. 5, p. 582-587, 2015.

DE MATOS, E.F.; SCOPEL, B.S.; DETTMER, A. Citronella essential oil microencapsulation by complex coacervation with leather waste gelatin and sodium alginate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1989-1994, 2018.

DE OLIVEIRA, G.A.R.; LAPUENTE, J.; TEIXIDÓ, E.; PORREDÓN, C.; BORRÁS, M.; DE OLIVEIRA, D.P. Textile dyes induce toxicity on zebrafish early life stages. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 2, p. 429-434, 2016.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v.124, p.103-113, 2016.

DETTMER, A.; NUNES, K.G.P.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N.R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. **Chemical Engineering Journal**, v.160, p.8-12, 2010.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; PINTO, L.A.A. Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6862-6868, 2012.

DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A.; HACHICHA, M.A.; KNANI, S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment. **Food Chemistry**, v.171, p.1-7, 2015.

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

DUBEY, R.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A.K. Chitosan-alginate nanoparticles (CANPs) as potential nanosorbent for removal of Hg (II) ions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.6, p.32-44, 2016.

ESSEL, T.Y.A.; KOOMSON, A.; SENIAGYA, M.P.O.; COBBOLD, G.P.; KWOFIE, S.K.; ASIMENG, B.O.; ARTHUR, P.K.; AWANDARE, G.; TIBURU, E.K. Chitosan

Composites Synthesized Using Acetic Acid and Tetraethylorthosilicate Respond Differently to Methylene Blue Adsorption. **Polymers**, v.10, p.466, 2018.

FERGUSON, L.N. Relationships between Absorption Spectra and Spectra and Chemical Constitution of Organic Molecules. **Chemical Reviews**, v. 43, n. 3, p. 385-446, 1948.

FIGUEIREDO, J.S.L. **Síntese e caracterização de copolímeros de polietilenoglicol monometil éter em quitosana cationizada para futuras aplicações em biotecnologia**. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. Araraquara, p.100. 2014.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemical Letters**, v.84, p.7-79, 2009.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p.2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

FUCK, W.F.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N.R.; BORDIGNON, S. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr(VI) in leather. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.28, n.02, p.221-228, 2011.

GAMA, M.S.; LUNA, F.M.T.; ALBARELLI, J.Q.; BEPPU, M.M.; VIEIRA, R.S. Adsorption of Copper on Glass Beads Coated with Chitosan: Stirred Batch and Fixed Bed Analysis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 6, p. 1164-1170, 2017.

GHALY, A.E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V.V. Production, Characterization, and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Chemical Engineering & Process Technology**, v.5, n.1, p.1-19, 2014.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GITA S.; HUSSAN, A.; CHOUDHURY, T.G. Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. **Environment & Ecology**, v. 35, p. 2349-2353, 2017.

GOKILA, S.; GOMATHI, T.; SUDHA, P.N.; ANIL, S. Removal of the heavy metal ion chromium (VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.104, p.1459-1468, 2017.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M.L.; HOLGADO, M.A.; SÁNCHEZ-LAFUENTE, C.; RABASCO, A.M.; FINI, A. Alginate/chitosan particulate systems for sodium diclofenac release. **International Journal of Pharmaceutics**, v.232, p.225-234, 2002.

GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K. Preparation of alginate–chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. **Chemosphere**, v.55, p.135-140, 2004.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.2313-2342, 2009.

GUTIÉRREZ-SEGURA, E.; COLÍN-CRUZ, A.; SOLACHE-RÍOS, M.; FALL, C. Removal of Denim Blue from Aqueous Solutions by Inorganic Adsorbents in a Fixed-Bed Column. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 5505-5513, 2012.

HASSAN, M.M.; CARR, C.M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v.209, p.201-219, 2018.

HASSAN, H.; SALAMA, A.; EL-ZIATY, A.; EL-SAKHAWY, M. New chitosan/silica/zinc oxide nanocomposite as adsorbent for dye removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.131, p.520-526, 2019.

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

HOLKAR, C.R.; JADHAV, A.J.; PINJARI, D.V.; MAHAMUNI, N.M.; PANDIT, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v.182, p.351-366, 2016.

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

JIANG, M.; YE, K.; DENG, J.; LIN, J.; YE, W.; ZHAO, S.; VAN DER BRUGGEN, B. Conventional ultrafiltration as effective strategy for dye/salt fractionation in textile wastewater treatment. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 18, p. 10698-10708, 2018.

KASIRI, M.B. **Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater**. In: *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. Woodhead Publishing, 2019. p. 417-469.

KLEIN, L.C. Sol-gel processing of silicates. **Annual Review of Materials Science**, v. 15, n. 1, p. 227-248, 1985.

KOLODYNSKA, D.; BUDNYAK, T.M.; HUBICKI, Z.; TERTYKH, V.A. **Sol-gel derived organic-inorganic hybrid ceramic materials for heavy metal removal**. In: *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Springer, Cham, p. 253-274, 2017.

KUMAR, A. S. K.; JIANG, S.J. Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1698-1713, 2016.

KYZAS, G.Z.; KOSTOGLU, M.; VASSILIOU, A.A.; LAZARIDIS, N.K. Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.577-585, 2011.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAROUS, S.; MENIAI, A.H.; Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, 2016.

LIMA, E.C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORE-PIRAJÁN, J.C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v.273, p.425-434, 2019.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical Engineering Data**, v.54, p.1981-1985, 2009.

LIZARDI-MENDOZA, J.; MONAL, W.M.A.; VALENCIA, F.M.G. **Chemical characteristics and functional properties of chitosan**. In: Chitosan in the preservation of agricultural commodities. Academic Press, p. 3-31, 2016.

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

MAHMOODI, N.M.; MOKHTARI-SHOURIJEH, Z.; ABDI, J. Preparation of mesoporous polyvinyl alcohol/chitosan/silica composite nanofiber and dye removal from wastewater. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 38, p.1-10, 2018.

MANERA, C.; POLI, J.V.; POLETTO, P.; FERREIRA, S.D.; DETTMER, A.; WANDER, P.R.; GODINHO, M. Activated Carbon from Leather Shaving Waste, Part II. Effect of Char Demineralization and Activation Time on Surface Area and Pore Size Distribution. **Journal of the American Leather Chemists' Association**, v. 111, n. 11, p. 4, 2016.

MANERA, C.; TONELLO, A.P.; PERONDI, D.; GODINHO, M. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. **Environmental technology**, 2018.

MELLA, B.; GLANERT, A.C.; GUTTERRES, M. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v95, p.195-201, 2015.

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

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**. Padronização–Preparação–Purificação, Edgard Blucher, São Paulo, 1972, 12^a ed., 2003.

MOURA, J.M.; FARIAS, B.S.; RODRIGUES, D.A.S.; MOURA, C.M.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for Biofilms Production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, n.4, p. 470-477, 2015.

MOUSA, N.E.; SIMONESCU, C.M.; PATESCU, R.E.; ONOSE, C.; TARDEI, C.; CULITA, D.C.; OPREA, O.; PARTOI, D.; LAVRIC, V. Pb²⁺ removal from aqueous synthetic solutions by calcium alginate and chitosan coated calcium alginate. **Reactive and Functional Polymers**, v.109, p.137-150, 2016.

MUBARAK, N.S.A.; JAWAD, A.H.; NAWAWI, W.I. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Reactive Red 120 dye adsorption by chitosan beads from aqueous solution. **Energy, Ecology and Environment**, v. 2, n. 1, p. 85-93, 2017.

NAGARWAL, R.C.; KUMAR, R.; PANDIT, J.K. Chitosan coated sodium alginate–chitosan nanoparticles loaded with 5-FU for ocular delivery: *In vitro* characterization and *in vivo* study in rabbit eye. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.47, p.678-685, 2012.

NASRULLAH, A.; BHAT, A.H.; NAEEM, A.; ISA, M.H.; DANISH, M. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.107, p.1792-1799, 2018.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.78, p.65-71, 1993.

NGAH, W.S.W.; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. **Chemical Engineering Journal**, v.143, p.62-72, 2008.

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

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

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

PICCIN, J.S.; GOMES, C.S.; FERIS, L.A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v183, p.30-38, 2012.

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

PICCIN, J.S.; GOMES, C.S.; MELLA, B.; GUTTERRES, M. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p.1061-1067, 2016.

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

PRIEBE, G.P.S.; GUTTERRES, M. Olein production from pre-fleshing residues of hides in tanneries. **Latin American Applied Research**, v. 42, n. 1, p. 71-76, 2012.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

QUONG, D.; NEUFELD, R.J.; SKJAK-BRAEK, G.; PONCELET, D. External Versus Internal Source of Calcium During the Gelation of Alginate Beads for DNA Encapsulation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 57, n. 4, p. 438-446, 1998.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V.K. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1109-1115, 2018.

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

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

RÊGO, T.V.; CADAVAL JR, T.R.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.411, p.27-33, 2013.

RIO GRANDE DO SUL, **Resolução CONSEMA nº 355**, de 19 de julho de 2017. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidos.pdf>>. Acesso em: 30/03/2020.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SACHAN, N.K.; PUSHKAR, S.; JHA, A.; BHATTCHARYA, A. Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery. **Journal of Pharmacy Research**, v.2, n.8, p.1191-1199, 2009.

SAHU, O.; SINGH, N. **Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater**. In: The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology. Woodhead Publishing, p. 367-416, 2019.

SANTOS, L. M.; GUTTERRES, M. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 1, p. 12-16, 2007.

SEMERARO, P.; FINI, P.; D'ADDABBO, M.; ROZZI, V.; COSMA, P. Removal from wastewater and recycling of azo textile dyes by alginate-chitosan beads. **International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology**, v. 2, n. 4, 2017.

SHAN, W.; ZHANG, D.; WANG, X.; WNAG, D.; XING, Z.; XIONG, Y.; FAN, Y.; YANG, Y. One-pot synthesis of mesoporous chitosan-silica composite from sodium silicate for application in Rhenium(VII) adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.278, p.44-53, 2019.

SIGMA ALDRICH. **Remazol Brilliant Blue R**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r8001?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 05/05/2019.

SILVA, T.L.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L.S.; LEANDRO, P.K.T.; BEDIN, K.C.; BELTRAME, K.K.; CAZETTA, A.L.; ALMEIDA, V.C. Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, v.303, p.467-476, 2016.

SUBRAMANI, S.E.; THINKARAN, N. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. **Process Safety and Environmental Protection**, v.160, p.1-10, 2017.

SUNDAR, V.J.; GNANAMANI, A.; MURALIDHARAN, C.; CHANDRABABU, N.K.; MANDAL, A.B. Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 10, n. 2, p. 151-163, 2011.

TAO, H.C.; LI, S.; ZHANG, L.J.; CHEN, Y.Z.; DENG, L.P. Magnetic chitosan/sodium alginate gel bead as a novel composite adsorbent for Cu(II) removal from aqueous solution. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, n. 1, p. 297-308, 2019.

THAKUR, S.; SHARMA, B.; VERMA, A.; CHAUDHARY, J.; TAMULEVICIUS, S.; THAKUR, V.K. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, v.198, p.143-159, 2018.

THAYA, R.; VASEEHARAN, B.; SIVAKAMAVALLI, J.; ISWARYA, A.; GOCINDARAJAN, M.; ALHARBI, N.S.; KADAIKUNNAN, S.; AL-ANBR, M.N.; KHALED, J.M.; BENELLI, G. synthesis of chitosan-alginate microspheres with high antimicrobial and antibiofilm activity against multi-drug resistant microbial pathogens. **Microbial Pathogenesis**, v.114, p.17-24, 2018.

TØNNESEN, H.H.; KARLSEN, J. Alginate in Drug Delivery Systems. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v.28, n.6, p.621-630, 2002.

TURCANU, A.; BECHTOLD, T. Cathodic decolourisation of reactive dyes in model effluents released from textile dyeing. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1397-1405, 2017.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A.Z.; IBRAHIM, M.H.; TAN, K.B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.113, p.115-130, 2014.

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

WESKA, R.F.; MOURA, J.M.; BATISTA, L.M.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v.80, p.749-753, 2007.

WU, X.; LIU, Y.; LI, X.; WEN, P.; ZHANG, Y.; LONG, Y.; WANG, X.; GUO, Y.; XING, F.; GAO, J. Preparation of aligned porous gelatin scaffolds by unidirectional freeze-drying method. **Acta Biomaterialia**, v.6, p.1167-1177, 2010.

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

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p.414-422, 2015.

YILDIRIM, A.; BULUT, Y. Adsorption behaviors of malachite green by using crosslinked chitosan/polyacrylic acid/bentonite composites with different ratios. **Environmental Technology & Innovation**, v.17, 2020.

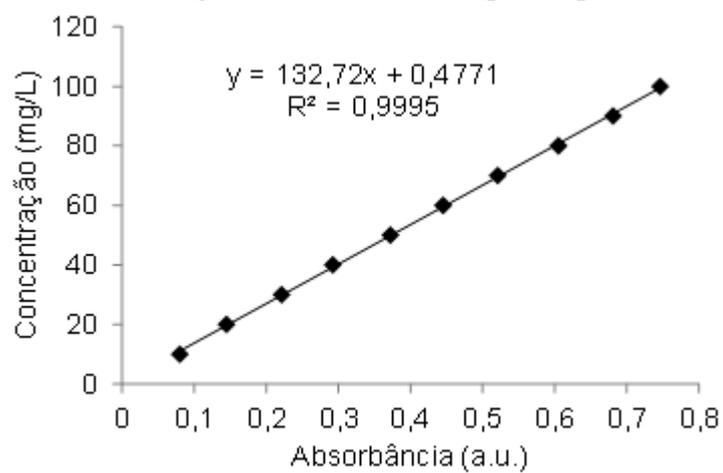
YILMAZ, O.; KANTARLI, C.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J. Conversion of leather wastes to useful products. **Resources, Conservation and Recycling**, v.49, p.436-448, 2007.

YU, J.; WANG, J.; JIANG, Y. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Alginate Beads. **Nuclear Engineering and Technology**, v.49, p.534-540, 2017.

ZULFIKAR, M.A.; WAHYUNINGRUM, D.; LESTARI, S. Adsorption of Lignosulfonate Compound from Aqueous Solution onto Chitosan-Silica Beads. **Separation Science and Technology**, v.48, p.1391-1401, 2013.

APÊNDICE A

Figura 27 - Curva de calibração do corante ABRR para espectrofotômetro UV-Vis

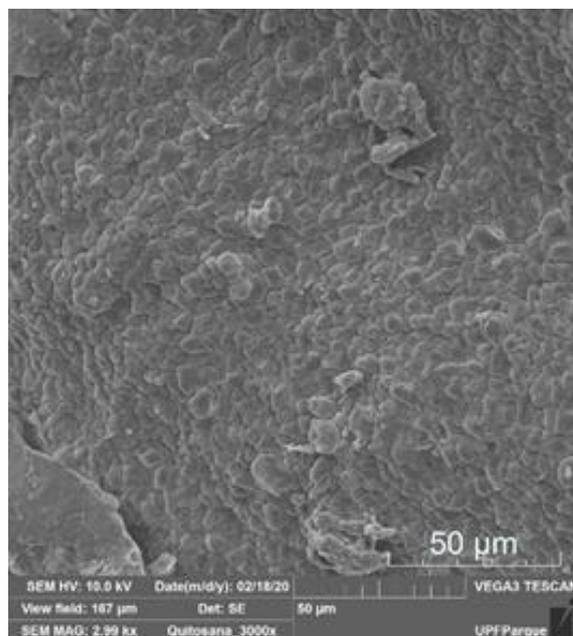


APÊNDICE B

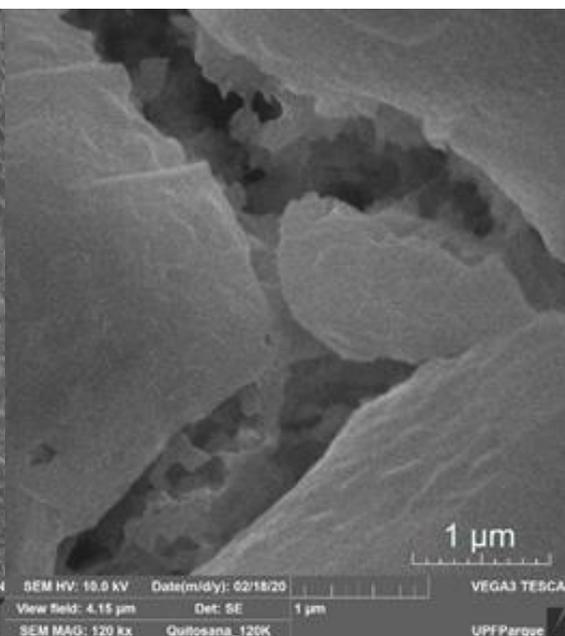
Caracterização físico-química da quitosana, alginato de sódio e carvão ativado

Figura 28 - Imagens de MEV da quitosana (a e b) e carvão ativado (c e d)

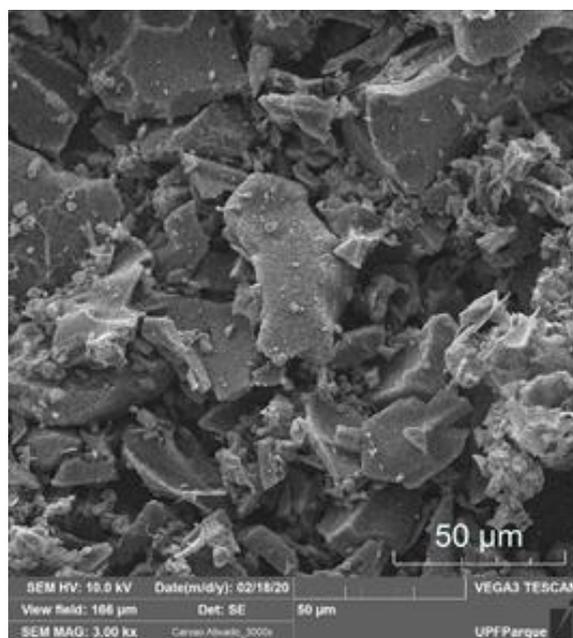
a



b



c



d

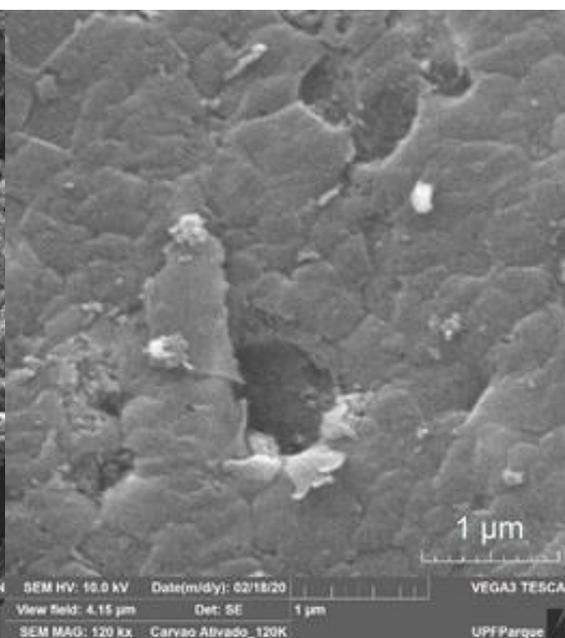
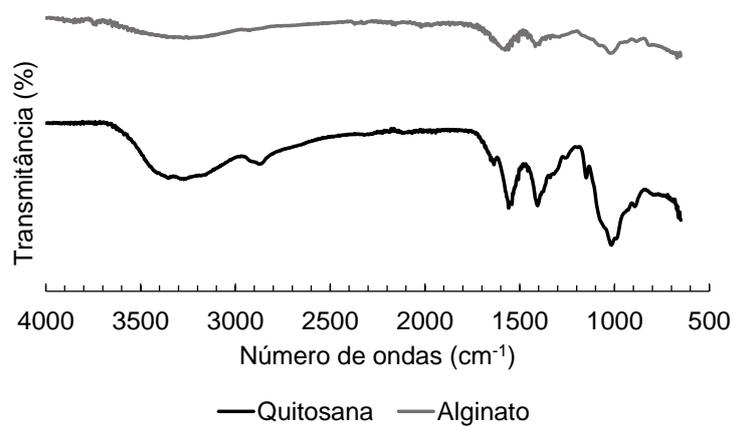


Figura 29 - Espectro de FTIR-ATR do alginato de sódio e quitosana



APÊNDICE C

Descriminação dos dados utilizados nos gráficos de isothermas e cinéticas de adsorção

Tabela 13 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante ABRR pelos adsorventes desenvolvidos

25°C/AG00CA		25°C/AG10CA		25°C/AG20CA		25°C/AG30CA		25°C/XE00CA		25°C/XE10CA	
C _e (mg/L)	q _e (mg/g)										
361,4827	80,8255	325,0671	126,6916	255,2429	207,4154	223,1705	236,5447	280,6335	176,4736	356,8055	98,1134
361,7054	80,5844	323,7308	126,3909	250,3429	211,1238	228,5159	227,8954	289,3198	164,8476	344,3329	111,4504
266,9359	74,9035	125,2828	86,3503	174,1710	194,4474	135,8623	244,4161	184,4163	163,9578	247,2248	103,2515
266,6018	74,9708	122,0533	90,7929	172,3892	194,4629	48,7768	175,2447	179,7391	168,7845	255,9110	94,2180
148,5576	64,8431	61,0267	57,9958	51,7836	167,2098	48,9995	173,2552	18,3080	84,9594	72,4970	93,5247
145,6622	67,8802	33,9433	65,9774	50,5586	169,9003	28,9543	147,1416	17,2389	59,6290	63,4766	103,3294
100,0592	64,6091	9,1874	44,9515	27,3952	144,8383	30,5133	143,1206	11,1585	66,0404	9,0204	93,4587
100,7274	63,7517	10,7576	42,5435	27,1725	143,9283	10,4681	96,3129	7,9513	42,0499	5,6127	97,1627
40,0460	60,0915	9,9558	38,1115	8,4636	93,9357	10,8690	95,1062	5,6795	45,0716	3,7418	74,9987
41,1596	58,7570	7,0158	41,0289	7,0827	96,0267	3,9200	72,7089	108,2444	145,4421	2,4722	76,9793
30,7361	45,1612	215,1524	119,4213	4,6772	70,4998	3,7863	71,9863	115,5943	135,9597	2,8509	46,3499
27,5288	48,8404	85,7937	78,1924	4,6327	69,8490	3,0291	46,1036	41,9614	127,5436	2,4945	46,9285
4,0536	43,3178	251,2338	115,1934	3,0736	41,1708	2,8954	46,9972				
		82,9428	73,9976					163,0347	223,7856		
								92,2082	192,5680		
								90,8718	194,0380		

Tabela 14 - Dados de equilíbrio de adsorção do corante ABRR pelos componentes, e pelo compósito AG30CA em diferentes temperaturas

25°C/quitosana		25°C/carvão ativado		25°C/alginate de sódio		15°C/AG30CA		35°C/AG30CA		45°C/AG30CA	
C _e (mg/L)											
q _e (mg/g)	q _e (mg/g)										
187,0890	264,8742	149,6712	312,6011	451,0181	41,4242	15,2344	88,9483	238,7612	280,7026	118,8015	282,8652
191,0981	260,4818	153,0121	305,9953	445,0046	47,1420	15,1453	89,7595	250,3429	265,4017	117,3761	286,1109
148,3349	203,6280	73,4993	287,9834	339,4329	31,4122	8,0181	71,0599	162,5893	227,9335	69,9802	240,8555
126,9533	226,9149	69,4902	294,7514	347,4510	22,7635	6,9045	71,7061	156,3530	233,4925	74,2565	237,1447
86,1946	142,5838	12,9626	223,3861	211,8115	-3,1467	4,0091	48,5222	70,8266	164,7575	41,1596	195,9804
90,8718	137,2074	14,2989	223,2561	212,9251	-4,3654	3,4300	49,1542	60,5812	176,8064	37,2396	200,2496
61,1380	119,5490	7,8845	179,4431	161,0302	22,4714	268,6064	186,0590	35,1906	146,9006	22,3839	126,2369
65,4812	114,3556	9,0204	175,0342	161,4756	22,1169	277,9608	176,9402	28,2861	155,5886	22,9852	125,8262
30,2683	84,6952	5,2118	111,1564	97,3754	11,9176	175,9528	147,3785	11,0472	99,7153	16,5707	83,7676
30,8697	83,8725	4,6104	112,4717	97,7317	11,3171	175,0619	149,2391	9,9335	100,1869	19,6443	80,0884
19,5107	63,3119	5,8799	79,3508	70,3366	6,3807	76,1720	141,0298	5,6572	77,2990	8,4858	68,0403
20,5798	62,2750	4,6104	80,5886	70,8266	5,8217	74,8356	142,7645	4,8109	77,6440	7,9513	68,0836

Tabela 15 - Dados cinéticos de adsorção do corante ABRR pelos compósitos a base de alginato de sódio

25°C/AG00CA			25°C/AG10CA			25°C/AG20CA			25°C/AG30CA		
t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)
0	99,497	0,000	0	98,890	0,000	0	107,880	0,000	0	107,880	0,000
5	97,888	1,473	5	95,482	3,119	5	105,037	2,600	5	103,033	4,465
10	95,816	3,370	10	93,611	4,831	10	102,832	4,617	10	97,153	9,882
15	94,480	4,593	15	92,342	5,992	15	98,222	8,834	15	95,749	11,175
20	93,344	5,633	20	91,005	7,215	20	96,351	10,545	20	92,409	14,253
30	91,807	7,040	30	88,600	9,416	30	90,471	15,923	30	86,930	19,301
45	89,669	8,998	45	84,925	12,780	45	82,586	23,135	45	79,981	25,703
60	87,665	10,833	60	81,851	15,592	60	76,840	28,391	60	74,836	30,443
90	84,457	13,769	90	76,506	20,484	90	61,071	42,813	90	65,949	38,630
120	81,785	16,216	120	72,096	24,520	180	55,124	48,254	180	45,302	57,651
180	77,241	20,375	180	63,878	32,041	240	47,240	55,465	240	36,549	65,715
240	72,163	25,024	240	57,797	37,606	300	38,754	63,227	300	21,582	79,504
300	70,292	26,737	300	52,385	42,559						

Tabela 16 - Dados cinéticos de adsorção do corante ABRR pela quitosana, carvão ativado e alginato de sódio, e pelos compósitos XE00CA e XE10CA

25°C/carvão ativado			25°C/alginato de sódio			25°C/quitosana			25°/XE00CA			25°/XE10CA		
t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)	t (min)	C _t (mg/L)	q _t (mg/g)
0	107,394	0,000	0	105,815	0,000	0	102,17	0,000	0	101,43	0,000	0	108,184	0,000
5	50,781	51,636	5	103,634	1,998	5	67,370	31,703	5	98,222	2,929	5	105,304	2,823
10	36,616	64,557	10	104,102	1,569	10	66,818	32,205	10	99,024	2,197	10	104,102	3,556
15	31,939	68,823	15	104,503	1,202	15	62,274	36,344	15	97,420	3,661	15	103,768	3,801
20	28,464	71,994	20	104,235	1,447	20	63,811	34,944	20	98,088	3,052	20	102,498	4,657
30	20,580	79,185	30	104,369	1,324	30	60,403	38,050	30	95,883	5,065	30	101,028	5,879
45	18,709	80,890	45	104,369	1,325	45	58,465	39,815	45	94,747	6,103	45	99,892	7,102
60	13,698	85,461	60	104,503	1,202	60	55,392	42,615	60	92,075	8,543	60	97,019	9,547
90	9,889	88,936	90	104,970	0,774	90	54,122	43,771	90	90,204	10,252	90	93,210	12,237
120	7,951	90,703	120	104,970	0,774	120	53,454	44,379	120	86,462	13,669	180	86,595	18,349
180	9,755	89,056	180	104,569	1,141	180	52,051	45,657	180	83,789	16,110	240	83,856	19,694
240	8,419	90,275	240	104,436	1,264	240	47,440	49,856	240	81,183	18,490	300	79,646	24,829
300	11,894	87,110	300	105,638	0,161	300	46,104	51,074	300	78,778	20,687			

Tabela 17 - Parâmetros das isotermas de adsorção do corante ABRR pela quitosana, alginato e carvão ativado

Parâmetro	Alginato	Quitosana	Carvão ativado
Langmuir			
K_L (L/mg)	0,001265	0,005337932	0,08750
q_m (mg/g)	119,11	503,77	340,77
R^2	0,967	0,951	0,884
R^2 ajustado	0,965	0,947	0,875
Freundlich			
K_F ((mg/g)(L/mg) ⁿ)	0,375022	8,050	71,939
n	1,284	1,513	3,264
R^2	0,968	0,972	0,787
R^2 ajustado	0,966	0,970	0,769
Redlich e Peterson			
k_R (L/g)	0,224521	232574,61	23,146
a_R ((g/mg)(L/mg) ^{1/b})	0,077736	28890,63	0,02522
B	0,464087	0,33897	1,20607
R^2	0,968	0,972	0,901
R^2 ajustado	0,963	0,967	0,883

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos de adsorção do corante ABRR pela quitosana, alginato e carvão ativado

Parâmetros	Quitosana	Alginato	Carvão ativado
Pseudo primeira ordem			
K_1	0,20172	2,84516	0,13795
q_1	43,427	1,254	84,966
R^2	0,878	0,356	0,951
R^2 ajustado	0,867	0,297	0,946
Pseudo-segunda ordem			
K_2	0,00718	48792,09	0,00266
q_2	46,095	1,254	89,993
R^2	0,950	0,356	0,987
R^2 ajustado	0,945	0,297	0,986

APÊNDICE D

Descriminação dos dados modelados utilizados para o cálculo de $q_{esperada}$

Tabela 19 - Dados de equilíbrio modelados para cálculo da $q_{esperada}$ no equilíbrio, à 25°C

	quitosana	carvão ativado	alginato de sódio	AG00CA	AG10CA	AG20CA	AG30CA
C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)
10	25,53	159,03	1,49	38,54	28,98	101,95	208,94
20	48,59	216,85	2,94	50,50	47,07	137,07	216,20
30	69,54	246,76	4,36	56,33	59,43	154,85	218,73
40	88,64	265,04	5,74	59,77	68,42	165,58	220,02
60	122,21	286,25	8,4	63,67	80,61	177,92	221,33
80	150,75	298,17	10,95	65,82	88,49	184,81	221,98
100	175,32	305,82	13,38	67,18	94,00	189,20	222,38
150	224,01	316,64	19	69,08	102,52	195,39	222,91
200	260,12	322,35	24,05	70,07	107,38	198,65	223,18
300	310,12	328,26	32,77	71,09	112,73	202,01	223,45
400	343,09	331,3	40,02	71,61	115,61	203,73	223,58

Tabela 20 - Dados cinéticos modelados utilizados para cálculo de $q_{esperada}$, à 25°C

	carvão ativado	alginato de sódio	quitosana	AG00CA	AG10CA	AG20CA	AG30CA
t (min)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	49,056	1,254	28,738	1,422	1,483	3,732	3,519
10	63,498	1,254	35,404	2,758	2,911	7,156	6,829
15	70,408	1,254	38,371	4,016	4,290	10,309	9,949
20	74,459	1,254	40,048	5,202	5,620	13,221	12,895
30	79,005	1,254	41,880	7,384	8,145	18,427	18,318
45	82,356	1,254	43,196	10,250	11,628	24,985	25,454
60	84,141	1,254	43,886	12,717	14,791	30,394	31,612
90	86,005	1,254	44,599	16,750	20,318	38,792	41,701
120	86,969	1,254	44,964	19,906	24,987	45,011	49,619
180	87,954	1,254	45,335	24,527	32,440	53,604	61,247
240	88,455	1,254	45,522	27,748	38,127	59,260	69,377
300	88,758	1,254	45,636	30,122	42,608	63,266	75,380

ANEXO I

Quadro 7 - Procedimento de lavagem industrial das peças jeans

Processo de lavagem							
Procedimentos	Temperatura	Nível de Água	Produtos	Quantidade	Nº de enxágue	Tipo de água	Destino
Desengomagem	Ambiente	Baixo (100 L)	Desengomante	1 kg	1 (900 L)	Reuso	ETE
			Anti-migrante	200 g			
Estonagem	45°C	Baixo (100 L)	Enzima	400 g	1 (900 L)	Reuso	ETE
			Anti-migrante	200 g			
			Pedra	20 kg			
Clareamento	50°C	Médio (600 L)	Hipoclorito de Sódio	8 kg	1 (900 L)	Reuso	ETE
Neutralização	40°C	500 L	Metabissulfito de sódio	2 kg	1 (900 L)	Reuso	ETE
			Sabão neutro	300 g			
Alvejamento	50°C	700 L	Alvejante	400 g	1 (900 L)	Reuso	ETE
			Anti-migrante	200 g	1 (900 L)	Limpa	Reuso
			Óptico	80 g	1 (900 L)	Limpa	Reuso
Amaciamento	40°C	300 L	Amaciante	2 kg	-	Limpa	Reuso



UPF

UNIVERSIDADE
DE PASSO FUNDO

UPF Campus I - BR 285, São José
Passo Fundo - RS - CEP: 99052-900
(54) 3316 7000 - www.upf.br