

IRENE YUKIKO KIMURA

**REMOÇÃO DE CORANTES REATIVOS
CONTENDO GRUPOS VINILSULFONA E TRIAZINA POR
ADSORÇÃO E COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM
QUITOSANA**

**Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial à obtenção do Título de
Doutor em Química.**

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

FLORIANÓPOLIS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

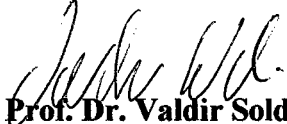
2001

**REMOÇÃO DE CORANTES REATIVOS CONTENDO GRUPOS
VINILSULFONA E TRIAZINA POR ADSORÇÃO E
COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO COM QUITOSANA**

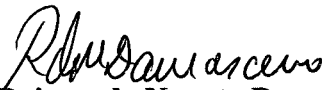
IRENE YUKIKO KIMURA

**Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da
banca examinadora**

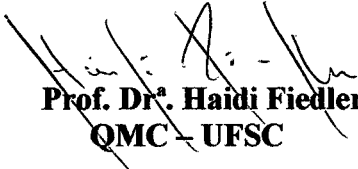

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
Orientador
QMC – UFSC


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador da Pós-Graduação
QMC - UFSC


BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Raimundo Nonato Damasceno
UFF – RJ


Prof. Dr^a. Marilene Klug
UNISUL – SC


Prof. Dr^a. Haidi Fiedler
QMC – UFSC


Prof^a Maria da Graça Nascimento
QMC – UFSC


Prof. Dr. Almir Spinelli
QMC – UFSC

**Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Fevereiro de 2001**

Ao meu esposo e amigo Pedro Antônio
pelo incentivo constante e a minha filha
Sayuri motivação para os desafios.

Aos meus pais, Miguel e Keiko,
referências de minha vida.

À DEUS
Soberanamente Justo e Bom.

AGRADECIMENTOS

- Em especial ao prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère pela orientação, amizade, incentivo, profissionalismo e competência sempre presente durante todo o desenvolvimento e realização do nosso trabalho.
- Ao prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira pela amizade e contribuição efetiva com seus conhecimentos, enriquecendo este trabalho.
- A amiga Rita Valenzuela pelo incentivo constante e sempre prestativa, colaborando para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao meu irmão Luciano pela colaboração na aplicação dos diferentes softwares.
- A todos do Quitech (Atche, Amarildo, Viviane, Amauri, Mellatie, Affonso, ...), colegas e amigos que contribuíram direta e indiretamente para execução deste trabalho.
- A amiga Carla Zenita do Nascimento pela orientação na normalização da tese.
- A empresa Büettner e Anglian Water (Brusque) pela gentileza no fornecimento de efluentes têxteis.
- Ao Chico Peixaria pelo fornecimento de cascas de camarão.
- À Universidade Federal de Santa Catarina pelo apoio institucional.
- À Universidade Estadual de Maringá e a CAPES/PICD pelo suporte financeiro e oportunidade de realização do curso de doutorado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xvi
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS e ABREVIATURAS.....	xvii
GLOSSÁRIO.....	xix
RESUMO.....	xx
ABSTRACT.....	xxii
Capítulo 1	
INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Relevância do trabalho.....	23
Capítulo 2	
OBJETIVOS.....	33
2.1. Objetivo geral.....	33
2.2. Objetivos específicos.....	33
Capítulo 3	
REVISÃO DE LITERATURA.....	35
SETOR TÊXTIL.....	35
3.1. Perfil do setor têxtil.....	35
3.2. Principais matérias-primas utilizadas na produção têxtil.....	36
3.3. Consumo de fibras têxteis.....	38
3.4. Processo de produção têxtil.....	39
3.4.1. Matéria-prima.....	40

3.4.2.	Preparação da fiação e fiação propriamente dita.....	41
3.4.3.	Tingimentos de fios.....	41
3.4.4.	Engomação.....	41
3.4.5.	Tecelagem.....	42
3.4.6.	Malharia.....	42
3.4.7.	Chamuscagem.....	42
3.4.8.	Desengomagem e lavagem.....	42
3.4.9.	Cozimento e lavagem.....	43
3.4.10.	Alvejamento e lavagem.....	43
3.4.11.	Mercerização e lavagem.....	43
3.4.12.	Secagem.....	44
3.4.13.	Estamparia.....	44
3.4.14.	Tinturaria e lavagem.....	44
3.4.15.	Acabamento.....	45
3.5.	Consumo de água nos processos têxteis.....	45
3.6.	Características das águas residuárias geradas nos processos têxteis.....	48

Capítulo 4

	COLORANTES.....	51
4.1.	Classificação dos colorantes.....	51
4.2.	Produção mundial de colorantes.....	53
4.3.	Conceitos básicos da cor.....	55
4.4.	Colorimetria.....	59
	4.4.1. Sistema de especificação da cor.....	60
	4.4.2. Diagrama de cromaticidade.....	61
4.5.	Classificação dos corantes.....	64
	4.5.1. Corantes básicos.....	65
	4.5.2. Corantes ácidos.....	66
	4.5.3. Corantes diretos.....	67
	4.5.4. Corantes mordentes.....	68

4.5.5.	Corantes enxofre.....	68
4.5.6.	Corantes a cuba.....	70
4.5.7.	Corantes azóicos.....	70
4.5.8.	Corantes dispersos.....	71
4.5.9.	Corantes reativos.....	72
4.5.9.1.	Conceitos básicos.....	72
4.5.9.1.1.	Unidade cromofórica (C).....	73
4.5.9.1.2.	Grupo de solubilização (S).....	73
4.5.9.1.3.	Grupo de ligação (L).....	74
4.5.9.1.4.	Grupo de saída (X).....	74
4.5.9.1.5.	Grupo reativo (R).....	75
4.5.9.1.5.1.	Reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular.....	79
4.5.9.1.5.2.	Reação pelo mecanismo de adição nucleofílica.....	79
4.5.9.1.5.3.	Reação baseado em ambos os mecanismos de substituição e adição nucleofílica.....	80
4.5.9.2.	Corantes reativos polifuncionais.....	81
4.5.9.3.	Restrições ao uso do corante reativo.....	82
4.6.	Toxicologia dos corantes.....	84

Capítulo 5

BIOPOLÍMEROS QUITINA E QUITOSANA.....	87
5.1. Quitina.....	87
5.2. Quitosana.....	90
5.3. Aplicações da quitina e quitosana.....	93
5.3.1. Tratamento de água e efluentes líquidos industriais com quitosana.....	94
5.3.2. Utilização da quitosana na indústria têxtil.....	95
5.4. Dados comparativos entre a quitina e quitosana.....	96
5.5. Métodos de caracterização da quitosana.....	97
5.5.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	97

5.5.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ¹³ C).....	98
5.5.3.	Grau de desacetilação da quitosana (%GD).....	100
5.6.	Reticulação da quitosana.....	101

Capítulo 6

	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	104
6.1.	Processo de adsorção.....	104
6.2.	Interações intermoleculares no processo adsortivo.....	112
6.2.1.	Forças eletrostáticas.....	112
6.2.2.	Forças de van der Waals.....	113
6.2.3.	Ligação de hidrogênio.....	113
6.2.4.	Interações hidrofóbicas.....	114
6.3.	Remoção de corantes de efluentes têxteis através de adsorção com quitina e quitosana.....	114

Capítulo 7

	ESTUDOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO.....	121
7.1.	Processo de coagulação/floculação.....	121
7.2.	Coagulantes.....	125
7.2.1.	Comportamento químico do alumínio e do ferro.....	126
7.3.	Risco à saúde humana na utilização de coagulantes contendo alumínio.....	129
7.4.	Polímero utilizado como auxiliar de coagulação/floculação.....	129
7.5.	Coagulante polimérico natural.....	130
7.6.	Remoção de corantes de efluentes têxteis através da coagulação/floculação com quitosana.....	131

Capítulo 8

METODOLOGIA.....	134
8.1. Materiais.....	134
8.2. Reagentes e soluções.....	136
8.3. Métodos.....	136
8.3.1. Extração da quitina.....	136
8.3.2. Obtenção da quitosana.....	137
8.3.3. Caracterização da quitosana.....	139
8.3.3.1. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	139
8.3.3.2. Espectroscopia de RMN ¹³ C.....	140
8.3.3.3. Grau de desacetilação (%GD).....	140
8.3.4. Preparação das microesferas de quitosana.....	141
8.3.5. Reticulação da quitosana (pulverizada ou microesfera).....	142
8.3.6. Caracterização da microesfera de quitosana.....	142
8.3.6.1. Conteúdo de grupos amino livres após a reticulação.....	142
8.3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	143
8.3.6.3. Análise de porosimetria.....	143
8.3.7. Dependência do λ_{\max} em função do pH.....	144
8.3.8. Determinação da concentração dos corantes reativos em solução.....	144
8.3.9. Influência do pH das soluções na adsorção dos corantes pela quitosana.....	145
8.3.10. Cinética de adsorção dos corantes reativos.....	145
8.3.11. Isoterma de adsorção.....	146
8.3.12. Análise qualitativa de enxofre nas microesferas.....	147
8.4. Tratamento de efluente têxtil por adsorção.....	147
8.4.1. Materiais utilizados.....	147
8.4.2. Cinética de adsorção dos corantes no efluente têxtil.....	147
8.4.3. Remoção de corantes reativos por adsorção.....	148
8.5. Tratamento de efluente têxtil por coagulação/floculação.....	148
8.5.1. Materiais utilizados.....	148
8.5.2. Remoção de corantes reativos por coagulação/floculação.....	149

Capítulo 9

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	151
9.1. Caracterização das amostras de quitosana.....	151
9.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV) da quitosana.....	151
9.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono – 13 (RMN ¹³ C)	152
9.1.3. Grau de desacetilação da quitosana (%GD).....	153
9.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	156
9.1.5. Porosimetria de mercúrio.....	157
9.2. Espectros UV-Vis dos corantes reativos.....	158
9.3. Estudos de adsorção com a quitosana na forma de microesfera.....	159
9.3.1. Cinética de adsorção dos corantes pela quitosana na forma de microesfera.....	159
9.3.2. Isotermas de adsorção dos corantes pelas microesferas.....	163
9.3.3. Fator de separação.....	166
9.3.4. Análise por MEV da superfície interna e externa da microesfera no processo de adsorção.....	168
9.4. Estudos de adsorção para quitosana na forma pulverizada.....	169
9.4.1. Interação entre corante vinilsulfona e triazina com a quitosana.....	177
9.5. Ensaio de remoção de corantes reativos de efluente têxtil através de adsorção com quitosana.....	178
9.6. Ensaio de remoção de corantes reativos de efluente têxtil através de coagulação/ floculação com quitosana.....	182

Capítulo 10

CONCLUSÕES.....	187
-----------------	-----

Capítulo 11

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189
---------------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Distribuição mundial dos recursos hídricos.....	24
Figura 2.	Consumo mundial de água.....	24
Figura 3.	Fluxograma do processamento do tecido de fibras de algodão e química e as vias de suprimento de água.....	46
Figura 4.	Despejos de águas residuárias do processamento de tecido de fibras de algodão e química.....	50
Figura 5.	Diagrama de designação para o deslocamento de comprimento de onda e mudanças do coeficiente de extinção molar das bandas de absorção.....	57
Figura 6.	Diagrama dos níveis de energia eletrônico para as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$	58
Figura 7.	Diagrama de cromaticidade x,y	62
Figura 8.	Diagrama de cromaticidade de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.....	63
Figura 9.	Estrutura do corante CI básico violeta 2.....	66
Figura 10.	Estrutura do corante CI ácido amarelo 1.....	66
Figura 11.	Estrutura do corante CI direto amarelo 12.....	67
Figura 12.	Estrutura do corante CI mordente laranja 1.....	68
Figura 13.	Estrutura do corante CI enxofre laranja 1.....	69
Figura 14.	Estrutura do corante CI cuba preto 1.....	70
Figura 15.	Estrutura de um corante azóico.....	71
Figura 16.	Estrutura do corante CI disperso laranja 3.....	72
Figura 17.	Representação das unidades que compõem as estruturas dos corantes reativos. (a) grupo reativo triazina e (b) grupo reativo vinilsulfona.....	81
Figura 18.	Reação de hidrólise do corante reativo.....	83
Figura 19.	Estrutura da quitina (a) e celulose (b).....	88
Figura 20.	Tipos de arranjos das cadeias poliméricas da quitina.....	89
Figura 21.	Estrutura da quitosana.....	91
Figura 22.	Ligações intramoleculares que provocam o enovelamento da quitosana....	92

Figura 23.	Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído.....	103
Figura 24.	Tipos de isotermas.....	105
Figura 25.	Gráfico do fator de separação.....	108
Figura 26.	Isoterma de adsorção.....	109
Figura 27.	Cinética de adsorção.....	111
Figura 28.	Mecanismo de formação de pontes interpartículas.....	123
Figura 29.	Estruturas dos corantes reativos (A) azul 2, (B) preto 5 e (C) laranja 16...	135
Figura 30.	Fluxograma da extração da quitina.....	137
Figura 31.	Fluxograma para obtenção da quitosana e seus tratamentos posteriores....	139
Figura 32.	Preparação das microesferas de quitosana.....	141
Figura 33.	Agitador mecânico com banho termostatizado usado nos estudos de adsorção e coagulação/floculação.....	150
Figura 34.	Espectro de infravermelho da quitosana em KBr.....	152
Figura 35.	Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³ C da quitosana.....	153
Figura 36.	Condutância versus volume da base titulante.....	155
Figura 37.	Fotomicrografias de MEV da morfologia da microesfera de quitosana.....	156
Figura 38.	Distribuição do tamanho dos poros da microesfera de quitosana.....	157
Figura 39.	Espectros UV-Vis dos corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16.....	158
Figura 40.	Cinética de adsorção dos corantes reativos (a) azul 2, (b) preto 5 e (c) laranja 16 pelas microesferas de quitosana em função de $t^{1/2}$, a T = 25,0 ± 0,5 °C.....	161
Figura 41.	Constantes de velocidade de adsorção em função do pH. (□) azul 2, (△) preto 5 e (○) laranja 16.....	162
Figura 42.	Dependência do pH e tempo de contato na adsorção dos corantes reativos pela quitosana. 100 mg microesferas de quitosana, T = 25,0 ± 0,5 °C, $\mu = 0,100$ mol/L, $C_o = 70,0$ mg/L, à 150 rpm. (a) azul 2, (b) preto 5 e (c) laranja 16.....	166
Figura 43.	Fator de separação da quitosana em pH 2,0 e 10,0.....	167
Figura 44.	Análise de EDX das microesferas de quitosana adsorvida individualmente com o corante reativo laranja 16. (A) superfície convexa, (B) região externa do plano-côncavo e (C) região interna do plano-côncavo.....	169

- Figura 45. Efeito do pH na adsorção de corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 pela quitosana. (●) azul 2, (■) preto 5 e (▲) laranja 16. 25,0 mg de quitosana, $C_o = 500$ mg/L, $\mu = 0,100$ mol/L, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C e tempo de contato 24 horas, à 150 rpm..... 170
- Figura 46. Cinética de adsorção dos corantes reativos (a) azul 2, (b) preto 5 e (c) laranja 16 pela quitosana em (●) pH 2,0 e (■) pH 10,0. 50,0 mg de quitosana, $C_o = 700$ mg/L, $\mu = 0,100$ mol/L, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, à 150 rpm..... 172
- Figura 47. Isotermas de adsorção dos corantes reativos (▲) azul 2, (●) preto 5, (■) laranja 16 em pH 2,0 e (△) azul 2, (○) preto 5, (□) laranja 16 em pH 10,0. 50 mg de quitosana, $\mu = 0,100$ mol/L, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $C_o = 100 - 700$ mg/L e tempo de contato 24 horas, à 150 rpm..... 173
- Figura 48. Linearização das isotermas de adsorção dos corantes reativos reativos (△) azul 2, (○) preto 5, (□) laranja 16 em pH 2,0 e (●) preto 5, (■) laranja 16 em pH 10,0..... 174
- Figura 49. Fator de separação da quitosana em pH 2,0 e 10,0..... 177
- Figura 50. Interação corante-quitosana em meio ácido..... 178
- Figura 51. Cinética de adsorção em (a) pH 2,0 e (b) pH 12,0. 250 mL de efluente têxtil, 0,500 g de quitosana reticulada, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{m\acute{a}x.} =$ (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm e pH 2,0..... 180
- Figura 52. % de remoção de corantes reativos em efluente têxtil. 50,0 mL de efluente têxtil, tempo de contato 24 horas, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{m\acute{a}x.} =$ (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm..... 181
- Figura 53. (a) Dosagem de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ 1% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos - 50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{m\acute{a}x.} =$ (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm..... 182
- Figura 54. (a) Dosagem de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ 1% (v/v) com polieletrólito sintético catiônico 1% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação.

- A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos-50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{máx.}} = (\square) 436 \text{ nm}$, $(\circ) 525 \text{ nm}$ e $(\triangle) 620 \text{ nm}$ 183
- Figura 55. (a) Dosagem de coagulante quitosana 1% (m/v)/CH₃COOH 3% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil o processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos -50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{máx.}} = (\square) 436 \text{ nm}$, $(\circ) 525 \text{ nm}$ e $(\triangle) 620 \text{ nm}$ 184
- Figura 56. (a) Dosagem de coagulante quitosana 1% (m/v)/CH₃COOH 3% (v/v) com Al₂(SO₄)₃ 1% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos - 50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\lambda_{\text{máx.}} = (\square) 436 \text{ nm}$, $(\circ) 525 \text{ nm}$ e $(\triangle) 620 \text{ nm}$ 185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Quantidade de corante perdido na exaustão e no banho de lavagem.....	28
Tabela 2.	Classificação das fibras naturais.....	36
Tabela 3.	Classificação das fibras químicas.....	37
Tabela 4.	Estrutura química das fibras naturais e químicas.....	38
Tabela 5.	Consumo de fibras têxteis no Brasil – 1995.....	39
Tabela 6.	Consumo de águas nos processos têxteis.....	47
Tabela 7.	Características típicas de águas geradas dos despejos de processamento do algodão.....	49
Tabela 8.	Classificação dos grupos químicos com seus respectivos números.....	52
Tabela 9.	Produção mundial de corantes.....	53
Tabela 10.	Produtores de corantes no Brasil.....	54
Tabela 11.	Vendas totais de corantes e pigmentos (Janeiro/Setembro 1998).....	55
Tabela 12.	Comprimentos de ondas e suas cores correspondentes baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.....	59
Tabela 13.	Lista cronológica dos grupos reativos de maior manufatura no mundo.....	75
Tabela 14.	Parâmetros de caracterização da quitina e quitosana.....	96
Tabela 15.	Equações de equilíbrio de algumas espécies hidrolisadas do alumínio e do ferro em meio aquoso.....	127
Tabela 16.	Características dos corantes reativos a serem empregados.....	134
Tabela 17.	Valores de GD (% e mmol/g) para as amostras de quitosana.....	155
Tabela 18.	Constantes de velocidade de adsorção dos corantes reativos pelas microesferas de quitosana.....	162
Tabela 19.	Valores do fator de separação e seus respectivos tipos de isoterma.....	167
Tabela 20.	Parâmetros de adsorção (q_m e K).....	175
Tabela 21.	Valores dos fatores de separação e seus respectivos tipos de isotermas.....	176

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Lei de Lambert-Beer.....	55
Equação 2. Determinação da cor.....	60
Equação 3. Isoterma de Langmuir.....	106
Equação 4. Regressão linear da isoterma de Langmuir.....	107
Equação 5. Fator de separação.....	107
Equação 6. Equação de Hall et al.....	107
Equação 7. Isoterma de Freundlich.....	109
Equação 8. Isoterma de Nernst.	110
Equação 9. Concentração molar total do ferro solúvel em meio aquoso.....	128
Equação 10. Concentração molar total do alumínio solúvel em meio aquoso.....	128
Equação 11. Equação de Young-Laplace.....	143
Equação 12. Determinação da quantidade de corante adsorvido no adsorvente.....	145
Equação 13. Grau de desacetilação (%GD).....	154
Equação 14. Equação da cinética de adsorção.....	159

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS e ABREVIATURAS

% GD	Grau de desacetilação (%)
ε	Coefficiente de absorção molar ou absorvidade molar
μ	Força iônica (mol/L)
$^{\circ}\text{C}$	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
$\varepsilon_{\text{máx}}$	Coefficiente de absorção molar no $\lambda_{\text{máx}}$
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo (cm^{-1})
[]	Concentração em mol/L
[i]	Concentração molar das espécies adsorventes i
Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
b	Comprimento (cm)
C_e	Concentração de equilíbrio em solução (mg/L)
C_f	Concentração final da solução (mg/L)
CI	Colour Index
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
cN/tex	CentiNewton/tex. ($1 \text{ N} = 1/10 \text{ Kgf} \Leftrightarrow 1/100 \text{ N} = 1/1000 \text{ kgf}$)
C_o	Concentração inicial da solução (mg/L)
C_{ref}	Concentração de equilíbrio máxima de referência em solução (mg/L)
ETAD	Associação Ecológica e Toxicológica dos Fabricantes de Corantes
g	Gramas
h	Horas
I	Intensidade de luz transmitida
I_o	Intensidade de luz incidente
ISO	Organização Internacional de Normalização
IV	Espectroscopia no infravermelho
K	Constante de Langmuir
k	Constante de velocidade ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$)
L	Litros

LD ₅₀	50% de dose letal
m ³	Metros cúbico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min.	Minutos
mL	militros
mmol	milimol
mS	miliSiemens
PE	Ponto de Equivalência
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
q	Quantidade de corante adsorvida em mg/g
q _m	Máxima quantidade de corante adsorvida em mg/g
q _{ref}	Máxima quantidade de corante adsorvida de referência em mg/g
QTS	Quitosana
r	Fator de separação
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono - 13
rpm	rotação por minuto
T (%)	Transmitância (%)
t	Tempo
TF	Transformação de Fourier
UV	Espectroscopia no ultravioleta
UV-vis	Região do espectro do ultravioleta e visível
V	Volume da solução (mL e/ou L)
W	Massa de amostra de microesfera de quitosana (g)
x	Razão adimensional da concentração de equilíbrio da fase líquida (C _e /C _{ref})
y	Razão adimensional da concentração de equilíbrio da fase sólida (q/ q _{ref})

GLOSSÁRIO

- TÍTULO** É representado por um número que expressa a relação entre uma certa quantidade de massa e seu comprimento correspondente ou vice-versa.
- TEX** É um sistema universal que descreve uma densidade linear, massa por unidade de comprimento de filamentos têxteis ou qualquer outro material têxtil.
- TÍTULO TEX** É igual à massa em gramas de 1000 metros de filamentos ou qualquer outro material têxtil. Assim, o material que apresentar massa de 1g em tal comprimento, terá como título 1 tex.
- TÍTULO DECITEX** É a massa, em gramas, correspondente a 10000 metros de material. Portanto, se uma amostra de filamento apresentar massa de 1 g em um comprimento de 10000 metros, o título será 1 decitex.
- TENACIDADE** É a capacidade que o filamento tem de suportar uma carga até romper-se.
- ALONGAMENTO** É a deformação longitudinal máxima que a fibra suporta antes de romper-se.
- EXAUSTÃO** Este termo descreve o quanto do total de corante foi adsorvido pela fibra têxtil no processo de tingimento.
- SUBSTANTIVIDADE** Este termo descreve a atração que ocorre entre a fibra polimérica e a molécula do corante.
- ANOMÉRICO:** Qualquer de dois diastereoisômeros que resultam da ciclização de uma ose.

RESUMO

Amostras de quitosana na forma pulverizada e microesfera foram caracterizadas no infravermelho (IV); ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C); microscopia eletrônica de varredura (MEV); grau de desacetilação (GD); tamanho médio das partículas; porosidade e empregadas em estudos de adsorção. Os estudos de adsorção foram realizados empregando corante reativo azul2 contendo grupo triazina; preto 5 e laranja 16 contendo grupos vinilsulfona e conduzidos em pH 2,0 e 10,0. Os resultados de adsorção dos corantes reativos foram interpretados pelas isotermas de Langmuir e Nernst, e revelaram que a adsorção aumenta com a diminuição do pH, tempo de contato e tamanho das partículas. Em pH < 3,0 a interação polímero-corante é de natureza eletrostática, pois todos os grupos amino do polímero estão protonados ($-\text{NH}_3^+$) e podem interagir com os sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) do corante, sendo este o principal sítio de adsorção do polímero em meio ácido. Em meio alcalino a capacidade de adsorção diminui significativamente. Este efeito é atribuído à desprotonação dos grupos amino da quitosana, sendo que a provável interação neste meio pode ocorrer através de ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e atração de van der Waals. A quitosana foi também empregada para a remoção dos corantes reativos de efluentes industriais têxteis fornecidas pela Buettner e Anglian Water (Brusque). Através do processo de adsorção quase 90% dos corantes foram removidos do efluente. No processo de coagulação/floculação a quitosana se mostrou eficiente na remoção de corantes, e quando comparados com os coagulantes convencionais; sua dosagem era significativamente menor. Portanto, a quitosana é uma excelente opção para remoção de

corantes reativos através de processos de adsorção e coagulação/floculação em soluções aquosas de efluentes têxteis, além de apresentar vantagens ecológicas ao meio ambiente.

ABSTRACT

Chitosan samples in the powdered and microsphere forms were characterized by the infrared (IR); carbon-13 nuclear magnetic resonance (NMR ^{13}C); scanning electron microscopy (SEM); deacetylation degree (DD); average size of the particles; porosity and employed in studies of adsorption. Adsorption studies were evaluated using reactive blue 2 contends triazine group, reactive black 5 and orange 16 contends vinylsulfone groups and carried out in pH 2.0 and 10.0. Adsorption results of reactive dyes were analysed by Langmuir's and Nernst's isotherms and they demonstrated that the adsorption increased with the decrease of the pH, contact of time and size of the particles. In $\text{pH} < 3.0$ the polymer dye interaction is of electrostatic nature, because all the amino groups of the polymer were protonated ($-\text{NH}_3^+$) and they could interact with the sulfonate groups ($-\text{SO}_3^-$) of the dye, being this the adsorption's sites of the polymer in acid media. However in alkaline media the adsorption capacity decreased significantly. This effect was attributed to the deprotonated amino groups chitosan, and the probable interaction in this media could occur through hydrogen bonds, hydrophobic interactions and van der Waals attractions. The chitosan was employed for removal of reactive dyes of textile industrial effluent supplied by Büettner and Anglian Water (Brusque). Through of the adsorption process, 90% of the dyes were almost removed from the effluent. In the coagulation/flocculation process, chitosan was shown to be efficient in the removal of dyes and when compared with the conventional coagulants, its dosage was significantly smaller. Therefore, the chitosan was an excellent option for removal of reactive dyes through of adsorption and coagulation/flocculation processes in aqueous solutions of textile effluents, besides presenting ecological advantages to the environment.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Relevância do trabalho

Há séculos formou-se nas águas uma vida que podemos chamar de equilibrada, entretanto, este equilíbrio está sendo gradualmente alterado e prejudicado pelas descargas poluidoras lançadas pelo homem. Tal fenômeno poluidor assumiu um ritmo tão acelerado, que em muitos casos prejudica a auto-depuração das águas. O ideal seria que o homem conseguisse depurar as águas de que se serve, de modo a não alterar o balanço harmônico da vida nos rios. Entretanto, como isto é praticamente impossível, a legislação criada em muitos países foi orientada no sentido de obrigar os poluidores a depurar as águas utilizadas até um grau de pureza que não produzisse profundas alterações nos corpos receptores, deixando uma ulterior e mais completa purificação a cargo da vida orgânica do corpo receptor¹.

Não há dúvida que a indústria têxtil, a exemplo de tantas outras, contribuiu para este processo de deteriorização, lançando nos rios, córregos e esgotos, águas poluidoras utilizadas em seus processos produtivos^{1,2}.

A importância da água na indústria têxtil é uma realidade conhecida³, no entanto, esta é um bem escasso^{2, 4-5}. O setor têxtil utiliza uma parte importante da água disponível para a indústria em geral. A figura 1 ilustra a distribuição da água sobre a superfície terrestre.

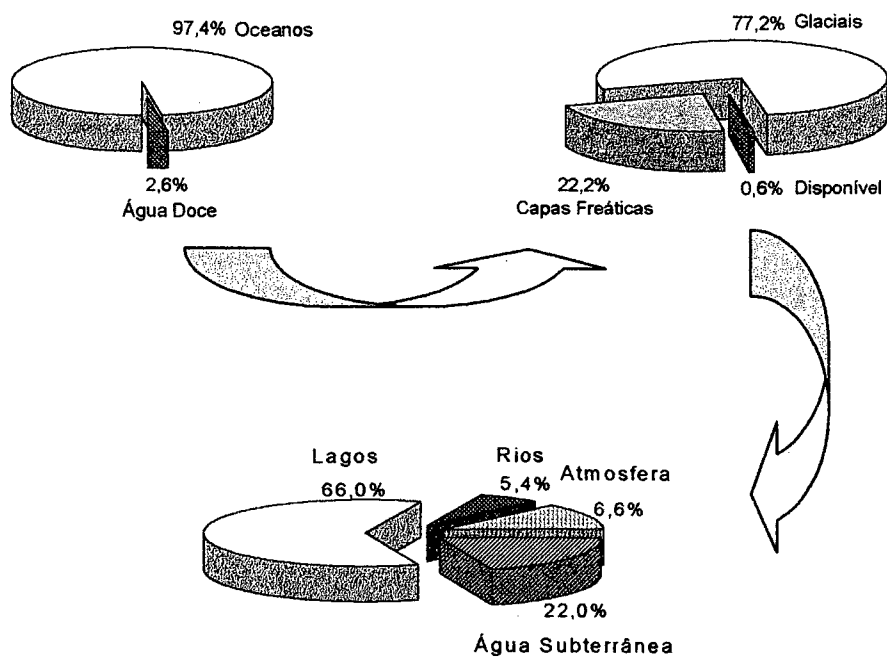


Figura 1. Distribuição mundial dos recursos hídricos.

No entanto, a figura 2 demonstra que os maiores consumos do total de água disponíveis são destinados à agricultura e a indústria^{2,5}.

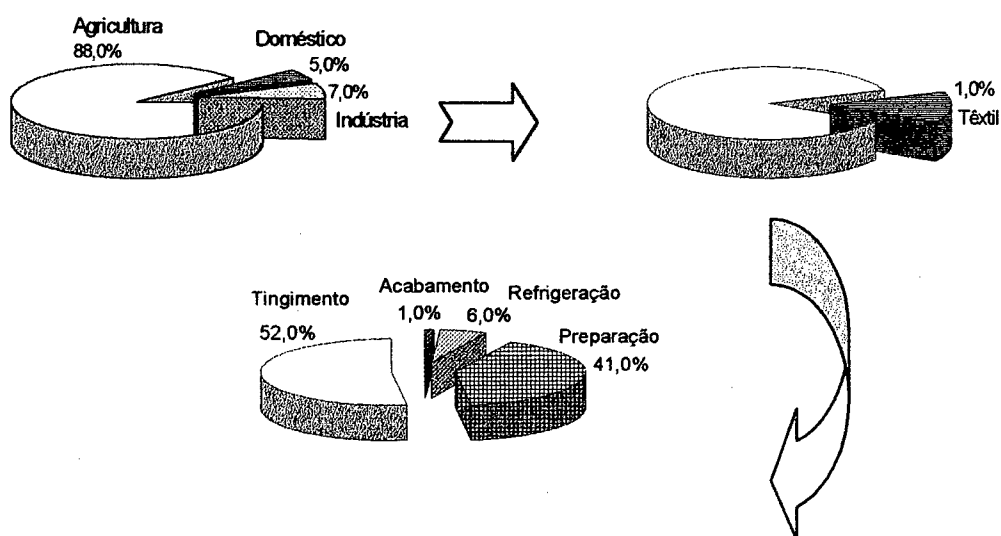


Figura 2. Consumo mundial de água.

Os despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos, novos maquinários e novas técnicas e, conforme a demanda do consumidor e aos ditames da moda^{6,7}.

No Brasil, não há nenhum levantamento da quantidade de poluentes líquidos provocada pela indústria têxtil, o que se pode prever é que, tendo em vista o aumento populacional, e um maior consumo de produtos têxteis, num curto espaço de tempo, há um aumento de produção e, conseqüentemente, uma maior poluição pela indústria têxtil¹.

Por muitos anos, a água foi utilizada de maneira irracional e em quantidades exageradas. Após sua utilização industrial era descarregada inconseqüentemente, provocando gravíssimos danos ecológicos e ambientais³.

A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente tem-se tornado o tema da maior relevância política e social na atualidade⁸.

Os princípios de Gestão Ambiental de acordo com as normas ISO da série 14000 implicam em compromissos a serem assumidos pelas empresas. Isto se traduz por considerar a questão do meio ambiente como um componente essencial do negócio e, portanto, estabelece mecanismos de gestão para tratá-lo adequadamente. Além disso, trata-se de um passaporte quase obrigatório no comércio internacional para pequenas, médias e grandes empresas. Assim, a certificação ecológica ajuda a defender o meio ambiente, ou seja, produto com menor impacto ambiental, bem como a reduzir a toxicidade do produto têxtil sobre as pessoas^{4,9}.

De forma simplificada, a série de normas ISO 14000 se divide em duas categorias, uma diz respeito à avaliação da organização (sistema de gestão ambiental, avaliação do desempenho ambiental e a auditoria ambiental), e a outra, à avaliação de

produtos e processos (avaliação do ciclo de vida, rotulagem ambiental e aspectos ambientais em normas de produtos). Com isso ela fornecerá às empresas uma metodologia para implementação e manutenção de sistemas de gestão ambiental nas suas diversas atividades que produzem impacto sobre o meio ambiente. A elaboração das normas da ISO 14000 foi feita pela International Standardization Organization (ISO)¹⁰⁻¹². E o Brasil participa da ISO através da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que é uma sociedade privada, sem fins lucrativos, tendo como associados pessoas físicas e jurídicas. A ABNT é reconhecida pelo Governo brasileiro como Foro Nacional de Normalização. As normas da ISO 14000 são de caráter facultativo¹⁰⁻¹¹.

A atual proteção do meio ambiente está evoluindo e incorpora uma nova estratégia para evitar resíduos e a contaminação que sempre tem caracterizado o desenvolvimento industrial. Essa estratégia de prevenção é denominada PRODUÇÃO LIMPA, ou seja, uma produção mais limpa significa abordar sistematicamente todas as fases do processo de produção, incluindo a conservação de energia e matérias-primas, redução do uso de substâncias tóxicas, alterações nos processos de produção e nos produtos, de tal forma que se possa reduzir os resíduos e contaminantes. Esta filosofia começou em meados da década de 80, entretanto, adotar uma aplicação global da produção mais limpa requer inevitavelmente longo tempo para educar e preparar a população e obter alterações fundamentais de comportamento. Infelizmente, uma produção mais limpa nem sempre pode eliminar a geração de todos os resíduos, pelo menos com a tecnologia e conhecimentos atuais. Nessa nova escala de valores, a primeira opção é uma produção mais limpa, a segunda é encontrar formas de reciclar os resíduos e contaminantes e a terceira é selecionar um método de tratamento seguro e

apropriado que destrua as características perigosas dos materiais. A quarta, e somente como último recurso é armazenar o que sobra^{5, 13-14}.

A legislação brasileira é estabelecida em primeira instância pela União, sendo que cada unidade federal define os parâmetros secundários de acordo com a região¹⁵. Os órgãos governamentais que são encarregados da fiscalização, autuação, definição dos parâmetros a serem controlados nos ecossistemas, bem como os padrões de lançamento dos efluentes aos corpos receptores¹⁶, segue abaixo:

- Nível Federal¹⁷

- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, órgão do Ministério do Meio Ambiente.

Resolução CONAMA nº 20 de 18/06/1986.

- Nível Estadual¹⁶

- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA (Rio de Janeiro).

- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (São Paulo).

- Administração dos Recursos Hídricos - ARH (Paraná).

- Fundação de Amparo à Tecnologia e Meio Ambiente - FATMA (Santa Catarina).

- Comissão Estadual de Controle da Poluição das Águas - CECPA (Pernambuco).

- Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - CEPED (Bahia).

- Fundação João Pinheiro (Minas Gerais).

Nos demais Estados, o controle da poluição é exercido pelos órgãos de saneamento locais ou pelas secretarias de saúde¹⁵.

Nos últimos anos, com a consciência ecológica adquirindo força política, os órgãos governamentais passaram a cobrar dos setores privados e públicos o cumprimento da legislação ambiental. Conseqüentemente, a indústria têxtil passou a preocupar-se com o assunto. Até mesmo as indústrias de pequeno e médio porte conscientizaram-se de que precisam tomar uma atitude em relação aos despejos e estão procurando soluções para esta questão¹⁵. Estima-se que cerca de 15% do total da produção de corantes no mundo é perdida nos processos de síntese e processamentos de coloração (tingimento e estamparia). Isto corresponde uma liberação mundial de 128 toneladas/dia para o meio ambiente. A sua principal fonte de perda é encontrada na solução residual, devido à incompleta exaustão dos corantes¹⁸ (10 a 20 %).

A tabela 1 indica que a maior perda de corante durante o tingimento do algodão se deve ao corante reativo e ao enxofre.

Tabela 1. Quantidade de corante perdido na exaustão e no banho de lavagem¹⁹.

Classe de corantes	Quantidade de corante perdido em efluente (%)
Direto	5 – 20
Ácido	7 – 20
Básico	2 – 3
Pré-metalizado	2 – 5
Enxofre	30 – 40
Reativo	20 – 50
Disperso	1 – 20
Cuba	5 – 20

Dados provenientes da Laing, Ver. Prog. Col., 21, p. 56, 1991.

Os despejos residuários líquidos de tingimento por corantes reativos¹⁵ podem variar entre 4 m³/h (30 toneladas tingimento reativo/mês) e 110 m³/h (800 toneladas

tingimento reativo/mês). Um controle rigoroso dos rejeitos destes são necessários, devido a sua alta reatividade e permanência no meio ambiente¹⁸.

Possivelmente devido aos corantes serem tão facilmente perceptíveis, as indústrias produtoras e consumidoras destes apresentam-se especialmente sensíveis aos temas onde a ecologia esteja em foco. Qualquer coloração diferente que apresenta um rio, por exemplo, passa a atrair a atenção do público e preocupa as autoridades ligadas a proteção ambiental²⁰.

O maior problema ambiental acarretado pelos corantes é a dificuldade de sua remoção dos efluentes. Suas concentrações podem ser menores que 1 ppm, isto é, inferiores a outros compostos químicos em águas residuárias, e mesmo assim serão perceptíveis^{18, 20}.

Mesmo pequenas concentrações de corantes nas águas receptoras de efluentes podem causar coloração visível e levar ao clamor público. Embora essas pequenas concentrações normalmente não apresentem riscos ambientais significativos, a coloração é inaceitável por razão estética ou psicológica^{8, 20}. Os corantes, normalmente, são altamente estáveis e permanentes, conseqüentemente não são facilmente degradados. Assim qualquer degradação do corante no meio ambiente, certamente, é um processo muito demorado^{8, 21-22}.

A proteção do meio ambiente contra estes agentes poluidores é um problema complexo para os países em desenvolvimento, devido ao atraso tecnológico e à falta de cultura e consciência ecológica. Algumas questões são sempre levantadas no momento em que a indústria se depara com o problema da poluição dos efluentes líquidos. Os pontos mais comuns parecem estar centralizados nos seguintes aspectos^{4, 20}.

- Providenciar um controle ambiental seguro, sem prejuízo dos investimentos econômicos;

- Obter informações técnicas referentes aos melhores meios de que se dispõe para controlar a poluição e,

- Selecionar e adaptar as soluções à realidade do efluente.

Nos últimos anos várias pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de novos materiais e métodos alternativos para remoção de corantes. Os métodos para descoloração de efluentes têm se tornados importantes nesta década¹⁸. A princípio, podem ser empregados um ou mais processos conjuntamente, tais como adsorção²³⁻⁴⁷, floculação química^{25, 48-57}, oxidação química^{55-56, 58-62}, técnicas biológicas^{3, 15, 63-68}, membranas de ultrafiltração e nanofiltração^{5,24, 69-71}. Para o processo de adsorção muitos materiais tais como carvão ativado, sílica gel, bauxita, lã, turfa, derivados de celulose e resinas de troca iônica têm sido utilizados, mas em muitos casos não são economicamente viáveis¹⁸.

Os despejos resultantes gerados pela indústria têxtil das várias seções de processamento, incluindo o setor de tingimento, não é simplesmente a mistura de água e corantes, mas incluem muitos outros materiais, tais como sal, surfatantes, ácidos, álcalis, amido, gomas, graxas, metais pesados, pesticidas e outros^{8, 18, 25}. Devido a este rol de substâncias presentes nos despejos e pela dificuldade da maioria dos corantes não serem biodegradáveis, uma alternativa é o uso de processos adsortivos⁸. Nos últimos anos, tem ocorrido um grande desenvolvimento nos processos de adsorção, que podem ser aplicados com eficiência e economia no tratamento de efluentes têxteis. A quitosana tem sido uma das precursoras empregadas na remoção de corantes em soluções aquosas.

Há muitos anos nos Estados Unidos, Japão e Índia se produzem em escala comercial, polieletrólitos derivados da quitosana, cuja proveniência é da quitina, a qual é extraída da casca de camarão para tratamento de efluentes industriais^{25, 72-73}.

No Brasil, vários estudos foram desenvolvidos na tentativa de aproveitamento racional das cascas de camarão, oriundas da indústria pesqueira. Estes resíduos são lançados no mar, enterrados ou expostos ao meio ambiente, gerando substâncias tóxicas e danos à natureza⁷⁴. O interesse no aproveitamento das cascas de camarão pode ser justificado pela presença de pigmentos, sais de cálcio, proteínas e principalmente pela presença do polímero natural, quitina^{73, 75}.

A quitosana é usualmente obtida na forma de flocos ou pulverizada, solúvel em meio ácido o que limita o seu uso como adsorvente. Além disso, a quitosana na forma de flocos ou pulverizada intumescce e não se comporta adequadamente para empacotar coluna, isto é, apresentam propriedades de intumescimento e retração. As transformações da quitosana na forma de flocos ou pulverizada em microesferas reticuladas podem superar muitas dessas limitações, melhorando a resistência à degradação química e biológica, aumentando a resistência mecânica e à abrasão tornando o adsorvente adequado para o uso em colunas cromatográficas⁷⁶.

Um dos processos mais empregados para a remoção de corantes de efluentes têxteis ocorrem através do processo de coagulação/floculação. A coagulação é conseguida tradicionalmente através da utilização de coagulantes inorgânicos, tais como sulfato de alumínio, férrico e cloreto férrico. Porém, não são efetivos na remoção da cor residual de certos corantes ácidos e reativos^{5, 77}. Por outro lado, para melhorar a eficiência foram desenvolvidos os coagulantes orgânicos dos tipos polieletrólitos sintéticos, altamente catiônicos de baixa massa molecular. A maioria não é

biodegradável, os quais são usados sozinhos ou em combinação com sais metálicos^{5, 23}. O material resultante destes processos surge na forma de lodo inorgânico, que até então, era permitido ser enviado para os aterros sanitários públicos. Atualmente, as empresas estão condicionadas a um determinado período, segundo a legislação em vigor, à adequação do mesmo em aterros sanitários industriais ou modificação do sistema de tratamento do efluente residuário. No entanto, a incineração do lodo torna-se inviável, pois o resíduo não é biodegradável. Assim, uma alternativa é substituir por polímeros biodegradáveis, tal como o polieletrólito natural quitosana, cujo lodo resultante é orgânico, desta maneira, facilita a sua decomposição biológica ou pode ser incinerado.

A quitosana derivada do biopolímero quitina é uma fonte de matéria-prima altamente renovável e economicamente viável para ser utilizada como adsorvente na remoção de corantes de efluentes industriais.

OBJETIVOS

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Objetivo geral e objetivos específicos.

2.1. Objetivo geral

O propósito deste trabalho é avaliar as propriedades da quitosana como material na remoção de corantes reativos de efluentes líquidos industriais. As isoterms obtidas em pH 2,0 e 10,0 tiveram como objetivo avaliar a capacidade de adsorção deste biopolímero no pH mais favorável e no “in natura” da maioria dos efluentes têxteis.

2.2. Objetivos específicos

- Preparar a quitosana, a partir da quitina, pelo método de Broussignac, sob atmosfera de nitrogênio para evitar a despolimerização extensiva.
- Caracterizar a quitosana obtida através da porcentagem de grupos amina (% GD), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C).
- Preparar um meio adsorvente constituído por microesferas de quitosana pelo método da inversão de fases.

- Reticular a quitosana com glutaraldeído para aumentar sua resistência em meio ácido.

- Caracterizar as microesferas de quitosana reticulada em relação ao tamanho médio por microscopia eletrônica de varredura (MEV), o diâmetro médio dos poros através da porosimetria de mercúrio e a porcentagem de grupos amino livre após a reticulação por titulação ácido-base.

- Utilizar a quitosana, na forma pulverizada e microesfera para investigar a capacidade de adsorção dos corantes: reativo azul 2, reativo preto 5 e reativo laranja 16 pelo método estático (batelada).

- Verificar a influência do tempo de contato e pH no processo de adsorção.

- Determinar as constantes de velocidade de adsorção (k) para os três corantes reativos no processo de adsorção com microesferas de quitosana.

- Determinar os parâmetros de adsorção: constante de Langmuir (K), capacidade máxima de adsorção (q_m) e fator de separação (r), a partir das isotermas experimentais.

- Identificar os possíveis sítios de adsorção do biopolímero através de estudos de variação de pH com controle da força iônica.

- Avaliar a eficiência da remoção de corantes reativos pelo suporte quitosana, através do processo de adsorção, empregando amostra de um efluente retirado diretamente do banho de tingimento por esgotamento de uma industrial têxtil.

- Estudar a remoção de corantes reativos pelo biopolímero quitosana através do processo de coagulação/floculação de um efluente industrial têxtil retirado na entrada da estação de tratamento residuários líquidos.

REVISÃO DE LITERATURA

SETOR TÊXTIL

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Perfil do setor têxtil; Principais matérias-primas utilizadas na produção têxtil; Consumo de fibras têxteis; Processo de produção têxtil; Consumo de água nos processos têxteis e Características das águas residuárias geradas na indústria têxtil.

3.1. Perfil do setor têxtil

Em termos de produção e número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo e apresenta uma cadeia produtiva bastante complexa⁵.

No Brasil, em relação à utilização de mão-de-obra, o setor têxtil está entre os primeiros lugares no conjunto da indústria de transformação. Em 1991, o setor apresentava aproximadamente 4.648 empresas (fiação, tecelagem, malharia, acabamento e confecção). Cerca de 90% das empresas têxteis brasileiras se concentram na região sul e sudeste do Brasil, principalmente nos Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Rio Grande do Sul e Santa Catarina. Basicamente estão estruturadas em médio e pequeno porte. Há somente 60 empresas com mais de 1.000 funcionários e cerca de 600 empresas contam com 100 a 1.000 funcionários, e o restante com menos de 100. As empresas são bastante díspares, verificando-se a existência de poucas modernizadas, outras com alguns equipamentos modernos e, ainda milhares desatualizadas que sobrevivem de formas informais e em nichos regionais de mercado^{7,79}.

O Estado de Santa Catarina possui amplo e diversificado parque fabril têxtil e se destaca a nível nacional como o segundo maior pólo têxtil em volume de produção. A maioria das empresas se localiza no Vale do Itajaí, principalmente nos municípios de Blumenau e Brusque e, no norte e nordeste do Estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul^{56, 80}.

3.2. Principais matérias-primas utilizadas na produção têxtil

O complexo têxtil utiliza diversos tipos de fibras, classificadas como naturais e químicas. As fibras naturais podem ser de origem: vegetal, animal e mineral, conforme mostra a tabela 2.

Tabela 2. Classificação das fibras naturais^{79, 81-82}.

Tipos de Fibras	Proveniência	Exemplos
Vegetal	Semente	Algodão, paina
	Caule	Linho, juta, ramí, etc
	Folha	Sisal
	Fruto	Coco
Animal	casulo (larva: bombix-mori)	Seda
	Pelos	Cabra, lã de carneiro, alpaca, vicunha, coelho, etc.
Mineral	Rocha mineral	Asbesto (amianto)

As fibras químicas podem ser divididas em artificiais, sintéticas e não sintéticas.

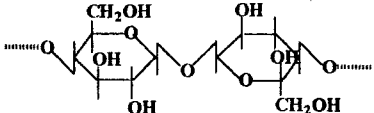
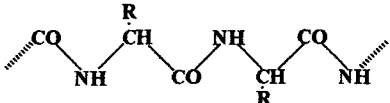
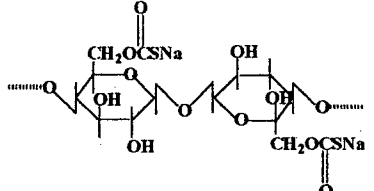
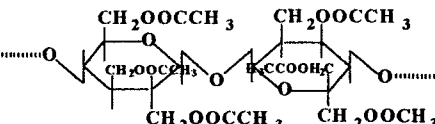
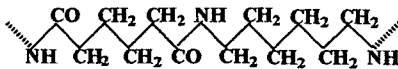

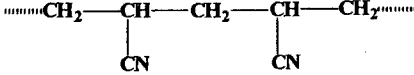
A tabela 3 ilustra a classificação das fibras químicas.

Tabela 3. Classificação das fibras químicas^{79, 81-82}.

Tipos de Fibras	Proveniência	Exemplos
Não Sintéticas	Inorgânica	Fios metálicos e fibra de vidro
	Proteína	Caseína
Artificiais	Celulose regenerada	Raiom (viscose e cupramônio)
	Éster de celulose	Acetato de celulose
	Diferentes	Alginatos, goma
Sintéticas (orgânicas)	Poliuretano	Elastômero, spandex
	Poliamida	Náilon 6, 6.6 e 11, kevlar
	Tereftalato de polietileno	Poliéster
	Hidrocarbonetos polimerizados	Polietileno, polipropileno, estireno
	Derivados de polivinil	Acrílicas, modacrílicas, acetato de vinil, dicloreto de vinilideno

A tabela 4 mostra as estruturas químicas dos grupos presentes nas principais fibras têxteis naturais e químicas.

Tabela 4. Estrutura química das fibras naturais e químicas^{79, 81-82}.

Tipo de fibra	Nome da fibra	Estrutura química
Celulose natural	Algodão, linho, rami, sisal.	
Proteína	Seda, lã	
Xantato de celulose	Viscose, Polinósica.	
Celulose di- e tri-acetilada	Acetato e triacetato.	
Ácido adípico e hexametileno diamina.	Náilon 6.6	
Ácido tereftálico e etilenoglicol	Poliéster	
Acrilonitrila	Poliacrilonitrila	

3.3. Consumo de fibras têxteis

O consumo de fibras naturais no Brasil representa aproximadamente 65% do total, com uma grande participação do algodão, enquanto no mundo este percentual é de cerca de 50% (40% na Europa)⁷⁹. Segundo análise conjuntural do setor têxtil, observa-se que de 1990 até 1994 houve um acréscimo anual na produção e consumo de algodão⁸³. Enquanto, as fibras químicas, primeiramente as artificiais e em seguida as

sintéticas, vêm progressivamente deslocando do mercado as fibras naturais, ocorrendo progressiva substituição das artificiais pelas sintéticas. Atualmente, o mercado está praticamente dividido entre fibras naturais e químicas⁷⁹. A tabela 5 representa o consumo das principais fibras têxteis no Brasil em 1995.

Tabela 5. Consumo de fibras têxteis no Brasil⁷⁹ – 1995.

Natureza	Fibras	Mil toneladas	%
Naturais	Algodão	803,7	59,6
	Lã	8,2	0,6
	Rami	12,1	0,9
	Seda (fio)	0,1	0,0
	Juta	44,5	3,3
	Subtotal	868,6	64,4
Artificiais	Viscose	44,1	3,3
	Acetato	5,8	0,4
	Subtotal	49,9	3,7
Sintéticas	Náilon	97,7	7,3
	Poliéster	194,2	14,4
	Acrílico	26,5	2,0
	Polipropileno	111,9	8,3
	Subtotal	430,4	31,9
	Total	1.348,9	100,0

Fonte: Carta Têxtil (junho de 1996).

3.4. Processo de produção têxtil

Os processos envolvidos nas operações têxteis podem ser identificados como secos e úmidos. Os processos secos incluem a fiação, tecelagem e malharia, enquanto os processos úmidos incluem várias categorias e que depende do processo empregado e da matéria-prima utilizada, tais como lavagem, engomagem, desengomagem, cozimento, alveamento, mercerização, estamparia, tinturaria, vaporização e acabamento^{7, 56, 82}.

As etapas de processamento genérico dos produtos têxteis são^{7, 82}:

- Matéria-prima em fardos
- Preparação da Fiação e Fiação
- Tingimento de fios
- Engomação
- Tecelagem / Malharia
- Chamuscagem
- Desengomação e Lavagem
- Cozimento e Lavagem
- Alvejamento e Lavagem
- Mercerização e Lavagem
- Secagem
- Estamparia
- Tinturaria
- Lavagem
- Acabamento

3.4.1. Matéria-prima

A matéria-prima natural (fibras de algodão) e química (fibras cortadas de raíom viscoso ou poliéster ou náilon) vem acondicionada em fardos^{7, 82}.

3.4.2. Preparação da fição e fição propriamente dita

É o conjunto de operações que compreendem quatro fases distintas (abertura, limpeza, estiragem e torção) para o tratamento dos diversos materiais fibrosos sejam de origem natural ou química até a transformação em fio. Os equipamentos utilizados nestas operações são: abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçarqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras^{7, 82}.

3.4.3. Tingimento de fios

É uma preparação à tecelagem, mas a responsabilidade do processo, ocorre no acabamento e consiste em ferver os fios (rolo ou bobina) em soluções de soda cáustica ou detergente (cozimento), e água corrente (lavagem), mergulhando-os a seguir, em solução contendo corantes (tingimento). Os fios tingidos em bobinas vão direto para a tecelagem e os tingidos em rolos seguem para à engomação^{7, 82}.

3.4.4. Engomação

Os fios crus chegam às unidades de engomação em rolos de urdume e passam por uma solução de goma de fécula de amido. Esta operação visa a aumentar a resistência mecânica dos fios durante a tecelagem^{7, 82}.

3.4.5. Tecelagem

Consiste no entrelaçamento dos fios em tecido (tecido plano). É a tecelagem convencional^{7, 82}.

3.4.6. Malharia

Consiste no entrelaçamento de vários fios em tecido de malha^{7, 82}.

3.4.7. Chamuscagem

É a queima da penugem do tecido obtida pela passagem do mesmo sobre as grelhas acesas^{7, 82}.

3.4.8. Desengomagem e Lavagem

O tecido é enviado para um saturador. Este aparelho destina-se a embebição do tecido com as enzimas (amilase bacteriana), detergentes alcalinos quentes ou sabões e emolientes dissolvidos em água, com a finalidade de destruir as gomas. Após o período de 2 a 10 horas, a temperatura superior a 120 °C, as enzimas destroem os amidos. A seguir, o tecido passa por lavadeiras especiais^{7, 82}.

3.4.9. Cozimento e Lavagem

É realizado por meio de processo contínuo ou por cargas. Esta operação ocorre em meio de vapor, soda cáustica, detergente e outros produtos auxiliares. A finalidade é a remoção das impurezas tais como, ceras naturais, gorduras, lubrificantes, etc. Posteriormente, lavagem em água corrente^{7, 82, 84}.

3.4.10. Alvejamento e Lavagem

Os alvejantes químicos mais comuns e utilizados são: hipoclorito de sódio, clorito de sódio, peróxido de sódio e hidrossulfito de sódio. A seleção do alvejante depende do tipo de fibra e do equipamento disponível. Adicionalmente, devem ser consideradas as utilizações de produtos auxiliares, temperatura, tempo de contato, máquinas e métodos adequados. A finalidade desse processo é eliminar a coloração amarelada do tecido, através da oxidação dos pigmentos. Posteriormente, lavagem em água corrente^{7, 82, 84}.

3.4.11. Mercerização e Lavagem

Consiste na embebição do tecido (fibra natural vegetal) em solução de hidróxido de sódio concentrado (20 a 32 °Bé), a frio (máximo de 18 °C), sob tensão. A mercerização confere ao material têxtil celulósico, características tais como, brilho acentuado, maior resistência mecânica e à ruptura, maior absorção, encolhimento, etc. Posteriormente, faz-se a lavagem em água corrente^{7, 82, 84}.

3.4.12. Secagem

É feita em secadeiras, constituídas por uma série de cilindros aquecidos com vapor^{7, 82}.

3.4.13. Estamparia

Os tecidos são estampados por meio de rolos gravados ou de quadros através de pastas contendo pigmentos ou corantes e outros produtos auxiliares^{7, 82}.

3.4.14. Tinturaria e Lavagem

O tecido é passado por um banho contendo corante e produtos auxiliares, dependendo da interação fibra-corante, os corantes podem ser parcialmente ou totalmente fixados, colorindo a superfície do tecido. O tingimento pode ser feito pelo processo contínuo ou descontínuo^{7, 82}. O tingimento compreende três fases: a montagem, a fixação e o tratamento final. Há dois métodos básicos para efetuar o tingimento^{82, 84}.

- Esgotamento: o esgotamento do corante ocorre após certo tempo de contato do material têxtil com o banho de tintura. O fator determinante desse método é a afinidade da fibra pelo corante;
- Impregnação: o tecido é imerso num banho de corante e, em seguida, é espremido pelos rolos do “foulard”, através da força mecânica, uma a quatro vezes dependendo do equipamento disponível e da maior ou menor impregnação do material.

Posteriormente, são lavados em água corrente^{82, 84}.

3.4.15. Acabamento

É a última fase no processamento do tecido. Consiste na aplicação de gomas e resinas que são secadas e fixadas sob temperaturas controladas, através de processos mecânicos ou químicos^{82, 84}.

3.5. Consumo de água nos processos têxteis

A indústria têxtil é uma das indústrias que consomem considerável quantidade de água nos processos de manufatura⁶¹.

É inacreditável a falta de dados elucidativos sobre o consumo de água e a influência sobre a poluição de um país, produzida por uma indústria tão antiga e conhecida como a indústria têxtil¹. O consumo de água, específico para cada tipo de material ou produto final, é em geral bastante elevado⁸⁵. A figura 3 ilustra o fluxograma dos processos produtivos do tecido de fibras de algodão e química, bem como as vias de suprimento de água.

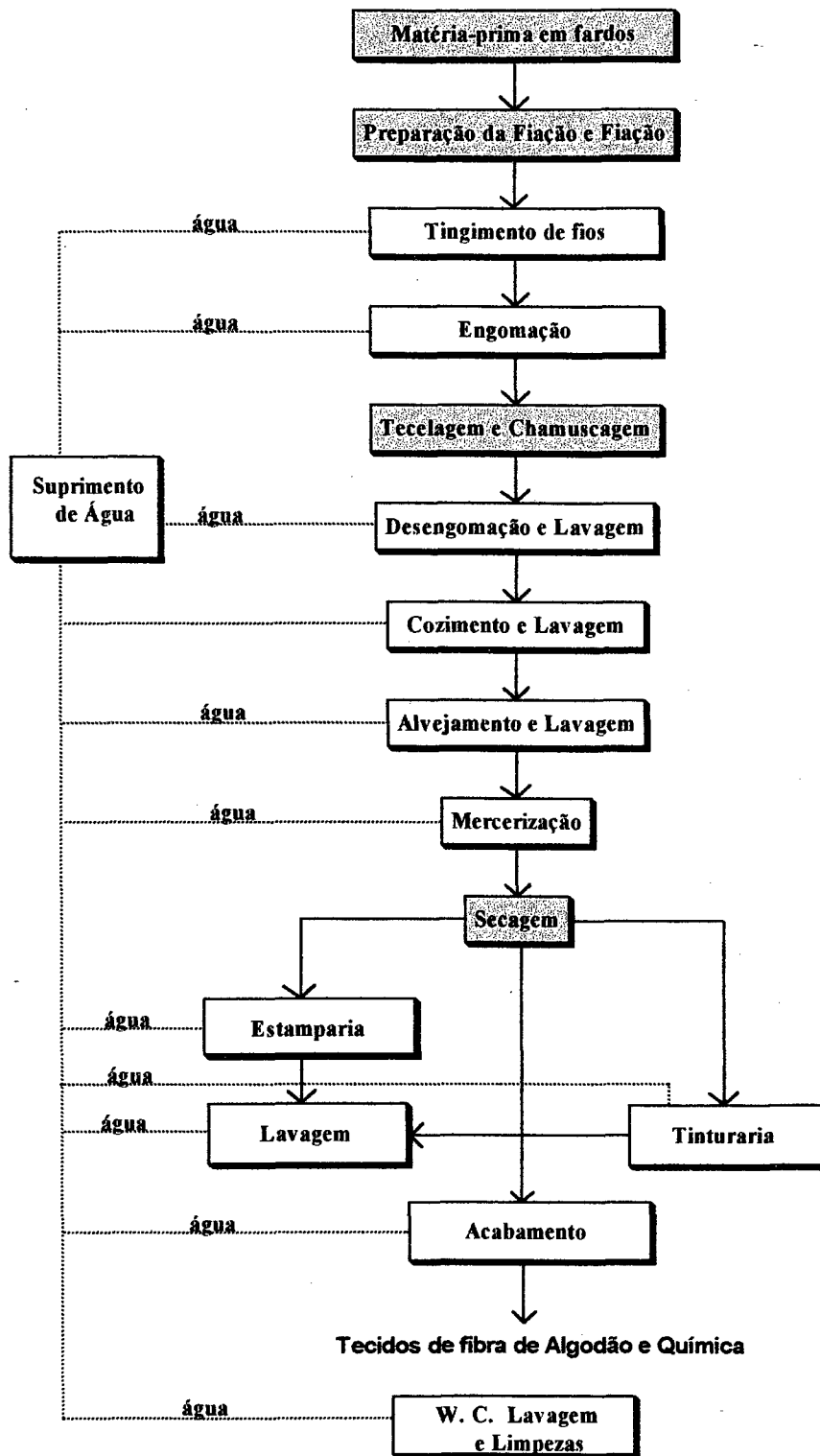


Figura 3. Fluxograma do processamento do tecido de fibras de algodão e química e as vias de suprimento de água^{7,84}.

O consumo de água também depende do tipo de atividade ou processos envolvidos na indústria têxtil. Um estudo elaborado pela Shirley Institute, publicado em 1975, resulta os seguintes consumos de água¹:

- Na indústria têxtil de fiação e tecelagem é indicado o consumo de 45 L/dia para cada operário, utilizados em banheiros e chuveiros, etc. Nas indústrias que possuem restaurante, o consumo passará a 90 L/dia por operário;
- Nas fábricas equipadas com tinturaria/estamparia e acabamento, o consumo de água depende do número de operários, das operações têxteis propriamente ditas, o qual é muito variável, dependendo dos vários processos, aparelhos empregados, artigos fabricados, etc.

A tabela 6 mostra alguns processos básicos na indústria têxtil e os seus respectivos consumos de águas em L/kg de produto.

Tabela 6. Consumo de águas nos processos têxteis^{1,85}.

Material	Processo	Consumo (L/kg)	
		Média	Varição
Algodão	Engomagem*	-	0,5-7,8
Algodão	Desengomagem	45	20-92
Algodão	Cozimento contínuo	30	3-94
Algodão	Cozimento/jigger	18	1-48
Algodão	Mercerização	-	16-309
Algodão	Alveamento contínuo (NaClO)	7	4-13
Algodão	Alveamento (banho HClO)	69	21-173
Algodão	Alveamento contínuo (H ₂ O ₂)	38	13-64
Algodão	Alveamento autoclave (H ₂ O ₂)	37	8-60
Algodão	Alveamento contínuo (Na ₂ ClO)	10	10-13
Alg. e fib. químicas	Tingimento contínuo	38	9-63
Alg. e fib. químicas	Tingimento/ jigger	77	4-298
Alg. e fib. químicas	Tingimento/barca	183	28-541
Alg. e fib. químicas	Tingimento/autoclave	92	31-166
Algodão	Estamparia*	-	41-250
Algodão	Acabamento*	-	12,5

Textile Institute Manchester – 1975.

Water Supplies and the Treatment and Disposal of Effluents

* EPA (Environmental Protection Agency) – 1978.

3.6. Características das águas residuárias geradas nos processos têxteis

Os poluentes gerados na indústria têxtil podem ser classificados como⁸⁶:

- Poluentes de prioridade 1: são aqueles que causam efeitos nocivos imediatos sobre o corpo d'água receptor, tais como o pH, DBO, temperatura, óleos, graxas (solúveis em hexano) e sólidos;
- Poluentes de Prioridade 2: são aqueles que podem causar um efeito nocivo/adverso ao meio receptor, dependendo das características do corpo receptor, da utilização e do tempo, tais como DQO, detergentes e cor;
- Tóxicos: estes interferem diretamente no metabolismo dos organismos vivos, podendo causar desequilíbrios no ecossistema. São os metais pesados e fenóis.

As águas residuárias geradas nos processos têxteis são variáveis na quantidade e composição, dependendo do processo e da matéria-prima utilizada⁷.

Os processos têxteis são grandes consumidores de água e de corantes sintéticos, geradores de efluentes volumosos e complexos com elevada carga orgânica, aliada a elevado teor de sais orgânicos⁸⁷.

Os efluentes da indústria têxtil contêm vários contaminantes, incluindo ácidos ou álcalis, sólidos dissolvidos, compostos tóxicos e apresentam-se fortemente coloridos^{85, 88}.

As águas residuárias provenientes da indústria têxtil contêm vários materiais químicos e corantes indesejáveis, as suas características têm sido discutidas em alguns trabalhos⁶⁰⁻⁶¹.

A principal origem dos efluentes gerados pelas indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem, alvejamento das fibras, tingimento e acabamento. Dado o grau de variedade de fibras, corantes, produtos auxiliares e de acabamento, esses

processos geram efluentes de grande complexidade e diversidade química⁸⁹. A tabela 7 ilustra as características das águas geradas dos despejos de processamento do algodão.

Tabela 7. Características típicas de águas geradas dos despejos de processamento do algodão⁸⁵.

Processo	PH	Composição	Quantidade de água usada (L/kg processado)
Engomagem	7-9	Amido, PVA e carboximetil-celulose (CMC).	0,5-7,8
Desengomagem	6-8	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel.	2,5-20,8
Cozimento	10-13	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos, graxas, detergentes e soda cáustica.	2,5-42,6
Alvejamento	8,5-12	Peróxido de hidrogênio, hipoclorito.	2,5-124,5
Mercerização	5,5-14	Soda cáustica.	16,7-309
Tingimento	6-12	Corantes e produtos auxiliares	41,8-250,6
Estamparia	6-12	Pigmentos, corantes e produtos auxiliares.	41,8-250,6
Acabamento	6-8	Amido, resina polivinílica, uréia, surfatantes, etc.	12,5

EPA (Environmental Protection Agency) – 1978.

A figura 4 mostra os despejos de águas residuárias provenientes do processamento de tecido de fibras de algodão e químicas⁷.

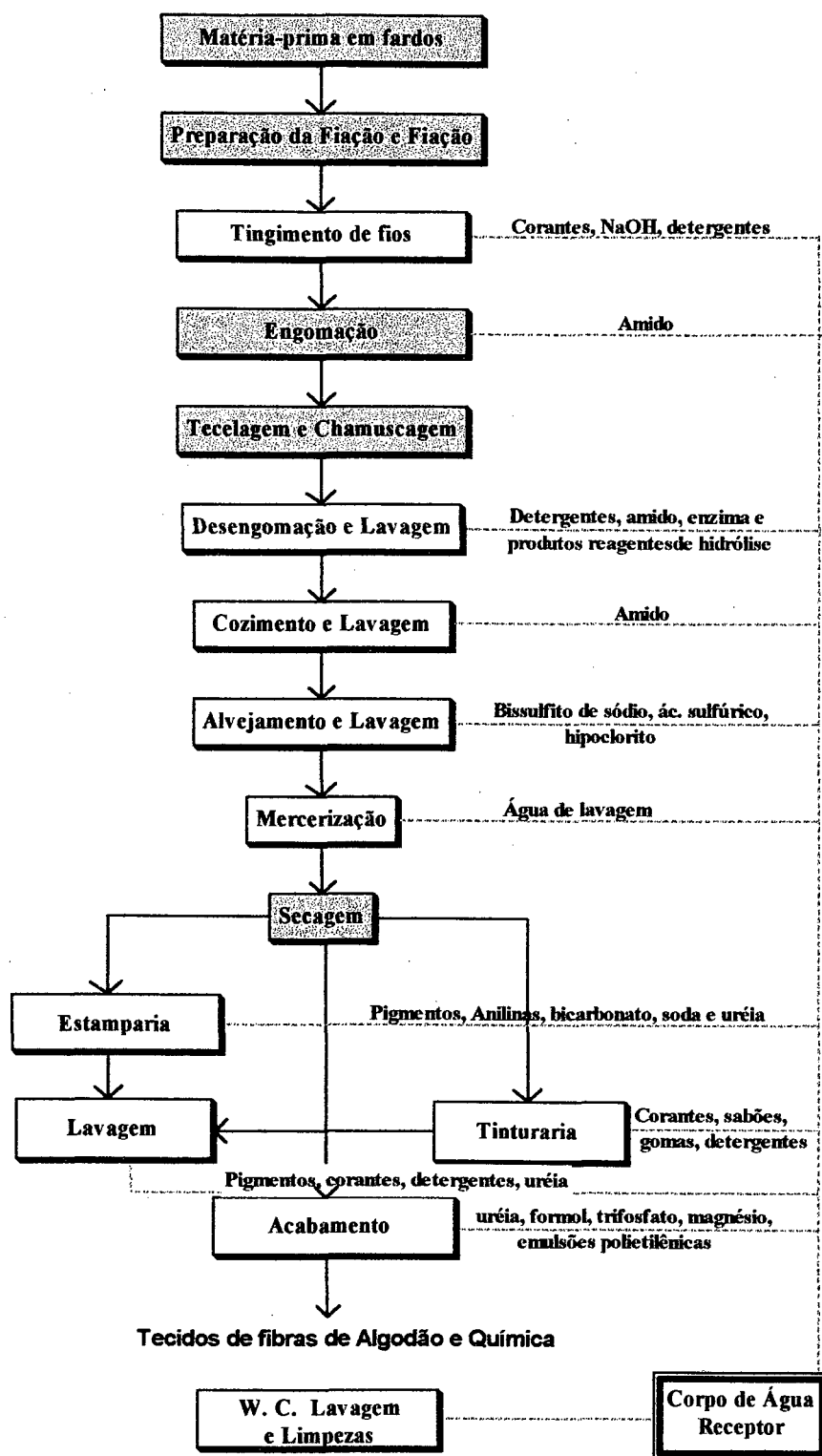


Figura 4. Despejos de águas residuários do processamento de tecido de fibras de algodão e química.

Capítulo 4

REVISÃO DE LITERATURA

COLORANTES

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Classificação dos colorantes; Produção mundial de colorantes; Conceitos básicos da cor; Colorimetria; Classificação dos corantes; Corantes reativos; Corantes reativos polifuncionais; Restrições ao uso do corante Reativo e Toxicologia dos corantes.

4.1. Classificação dos colorantes

Os colorantes são caracterizados pela sua capacidade de absorver luz visível, na faixa de 400 a 700 nm na região do espectro eletromagnético razão pela qual aparecem coloridos^{18, 21, 90}.

Desde os tempos pré-históricos, os colorantes tanto de natureza orgânica como inorgânica têm sido usados. Estes podem ser divididos em compostos naturais⁹¹⁻⁹² e sintéticos^{18, 21, 93-96}.

Os colorantes podem ser denominados de corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nas quais eles são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, cabelos, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis¹⁸.

No Colour Index estão listados todos corantes e pigmentos usados comercialmente para fins industriais de coloração, tais como: tingimento de fibras têxteis; pigmentos para colorir plásticos, pinturas, impressão e coloração de líquidos

(solventes e outros)^{18, 97}. De acordo com o Colour Index cada corante ou pigmento é denominado por dois números de referência baseado na classificação colorística e química, respectivamente. Uma refere-se a área de aplicação e método de coloração e é chamada de C. I. Nome Genérico. Enquanto, o outro termo se refere à classe química e é chamada de C. I. Constituição Numérica¹⁸.

A norma técnica NBR – 5766 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) estabelece a classificação de corantes orgânicos naturais e sintéticos, comercializados no Brasil, baseada na sistemática empregada no Colour Index. De acordo com a sua constituição química são classificados e designados por um número correspondente. A tabela 8 mostra a classificação de corante ou pigmento segundo a sua constituição química.

Tabela 8. Classificação dos grupos químicos com seus respectivos números⁵⁶.

Grupo químico	Número	Grupo químico	Número
Nitroso	10000 – 10299	Indamina	49400 – 49699
Nitro	10300 – 10999	Indofenol	49700 – 49999
Monoazo	11000 – 19999	Azina	50000 – 50999
Diazo	20000 – 29999	Oxazina	51000 – 51999
Triazo	30000 – 34999	Tiazina	52000 – 52999
Poliazo	35000 – 36999	Enxofre	53000 – 54999
Azóico	37000 – 39999	Lactona	55000 – 55999
Toluileno	40000 – 40799	Aminocetona	56000 – 56999
Carotenóide	40800 – 40999	Hidroxicetona	57000 – 57999
Difenilmetano	41000 – 41999	Antraquinona	58000 – 72999
Triarilmetano	42000 – 44999	Indigóide	73000 – 73999
Xanteno	45000 – 45999	Ftalocianina	74000 – 74999
Acridina	46000 – 46999	Natural	75000 – 75999
Quinoleina	47000 – 47999	Bases de oxidação	76000 – 76999
Metino	48000 – 48999	Pigmentos inorgânicos	77000 – 77999
Tiazol	49000 – 49399		

Norma Técnica NBR – 5766 da ABNT.

4.2. Produção mundial de colorantes

A manufatura de corantes e pigmentos tem sido caracterizada em vários países, tais como USA, Alemanha, Japão, etc. Estima-se que a produção mundial deve ser da ordem de 800.000 toneladas. Mais ou menos, a metade desta produção concentra-se nos corantes têxteis, 15 % são usados em outros substratos similares (couro, papel, etc), 25% são atribuídos aos pigmentos orgânicos. O restante (pigmentos inorgânicos, agentes fluorescentes, etc) são utilizados em outras aplicações¹⁸. Uma estimativa mundial de percentagens de corantes (não incluem pigmentos) de várias classes produzidas recentemente é dada na tabela 9.

Tabela 9. Produção mundial de corantes¹⁸.

Corante	Percentagem (%)
Ácido	13
Básico	8
Direto	12
Disperso	21
Índigo	3
Nitro	1
Pré-metalizado e Mordente	5
Reativo	19
Enxofre	12
Cuba	6

A tabela 10 ilustra as principais empresas produtoras de corantes no Brasil. Basicamente estas indústrias localizam-se no eixo Rio-São Paulo. A maior parte dos corantes fabricados no Brasil é de alto desempenho, ou seja, corantes bifuncionais de alto grau de fixação no substrato, mais usados na Europa e Estados Unidos e ainda com emprego incipiente no País⁹⁸.

Tabela 10. Produtores de corantes no Brasil⁹⁸.

Empresa	Localidade	Tipos de Corantes
Chimical	Mogi das Cruzes – SP	Ácidos, diretos e dispersos
Bann	Paulínia – SP	à Cuba (índigo)
Basf	Guaratinguetá – SP	Dispersos
	Jacareí – SP	Reativos
Clariant	Duque de Caxias – RJ	Sulfurosos
	Resende – RJ	Diretos, ácidos e reativos
Dystar	Suzano – SP	Ácidos, azóicos, dispersos e reativos
Enia	Jundiaí – SP	Ácidos, básicos, à cuba sulfurados, diretos, dispersos, reativos e solventes

Fonte: pesquisa QD (Química e Derivados)

As principais empresas do setor BASF, CIBA, CLARIANT e DYSTAR (fusão entre Bayer e Hoechst) foram responsáveis por cerca de 90% das vendas de corantes e pigmentos em 1998, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), conforme é demonstrado na tabela 11.

Tabela 11. Vendas totais de corantes e pigmentos⁹⁸ (Janeiro/Setembro 1998).

Produtos	Capacidade instalada nominal (t/ano)	Produção (t)	Vendas internas + consumo cativo (t)	Vendas externas (t)
Agente de branqueamento óptico	18.400	13.676	13.021	1.437
Corantes ácidos	4.131	3.602	2.679	303
Corantes azóicos	250	139	82	68
Corantes básicos	505	165	170	24
Corantes à cuba sulfurados	240	52	156	0,0
Corantes diretos	1.309	1.358	1.208	71
Corantes dispersos	1.584	498	514	205
Corantes ao enxofre	4.700	3.157	3.085	0,0
Corantes mordentes	40	0,0	0,0	0,0
Corantes pré-metalizados	197	207	222	12
Corantes reativos	6.775	5.080	2.837	2.336
Corantes à tina	n.d.	0,0	171	25
Pigmentos orgânicos	5.310	4.086	2.548	1.893
Solventes	184	59	26	4
Total		32.079	26.719	6.378

Fonte: ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química)

4.3. Conceitos básicos da cor

A aplicabilidade de um composto colorido depende não somente da posição da banda de absorção com respeito ao comprimento de onda (λ), mas também da intensidade da banda como uma função da concentração do corante. A intensidade de absorção pode ser expressa de acordo com a Lei de Lambert-Beer, que estabelece uma relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem, conforme a equação 1:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon [C_i] b \quad (1)$$

onde $\log(I_0/I)$ representa a relação entre a intensidade da luz incidente e a intensidade de luz transmitida passando através de uma amostra de comprimento b , e $[C_i]$ é a concentração em mol.L^{-1} das espécies absorventes i . O termo ϵ é o coeficiente de absorção molar (absortividade molar)^{18, 99-102}. Para os corantes¹⁸ ϵ têm valores entre 10^4 e $10^5 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Pesquisas com corantes, há alguns anos têm sido concentradas sistematicamente no problema do aumento do coeficiente de extinção molar pelas mudanças estruturais. No caso, de corantes industriais, numerosos compostos coloridos de mesma estrutura básica são normalmente sintetizados, diferindo somente na posição de um substituinte ou outro. Sob o ponto de vista científico e tecnológico é interessante examinar como tais diferenças estruturais influenciam no espectro. As mudanças na posição e intensidade das bandas são descritas qualitativamente como mostra a figura 5. Deslocamento do comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) para maiores ou menores comprimentos são chamados deslocamento batocrômico e hipsocrômico, respectivamente. Um aumento e um decréscimo na magnitude do coeficiente de extinção molar são denominados de mudanças hiperocrômica e hipocrômica, respectivamente^{18, 99-100}.

Apenas, um número limitado de moléculas orgânicas possui a propriedade de absorver luz seletivamente. Por volta de 1860 havia um interesse em investigar e descobrir, quais aspectos da estrutura molecular eram responsáveis pela cor. Em 1868, Graebe e Liebermann concluíram que a cor estava associada a insaturação. Wilt em 1876 sugeriu que os grupos nitro, nitroso, azo e carbonila conferiam à substância o potencial de tornar-se colorida, os quais foram chamados de cromóforos, que é derivado da palavra grega chroma "cor" e pherein "produzir, carregar" (caracterizados por possuírem um sistema de dupla ligação conjugada, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, etc responsáveis

pela absorção eletrônica) e quando ligados a alguns grupos químicos saturados que possuem elétrons não ligantes, tanto alteram o comprimento de onda como a intensidade da absorção e são chamados auxócromos, que são derivados da palavra grega auxein “aumentar” e chroma “cor” (amino, alquilamino, metóxi, halogenetos, hidróxi, etc)^{18, 21, 90, 102-103}. Os auxócromos tendem a ser polares, aumentando a polaridade da molécula do corante e tornando-a mais solúvel em água. A polaridade também favorece a formação de forças de atração entre o corante-substrato⁹⁰.

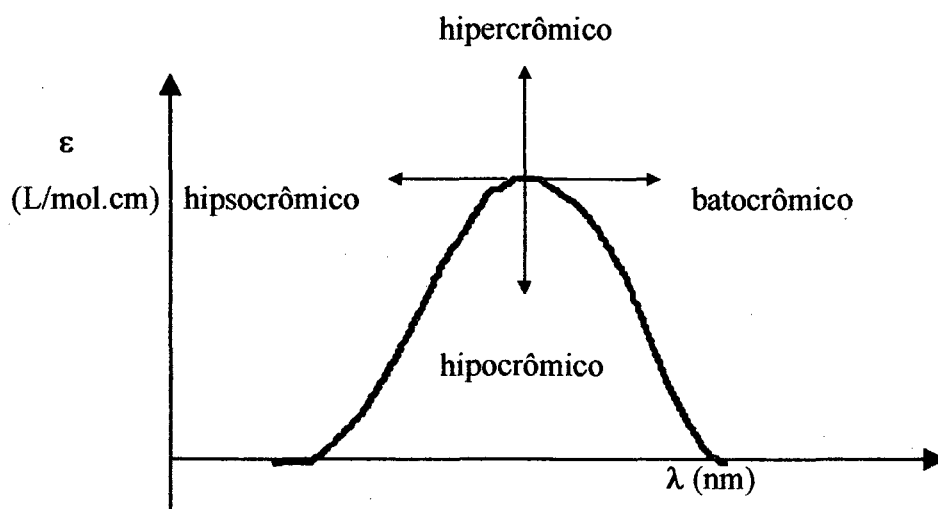


Figura 5. Diagrama de designação para o deslocamento de comprimento de onda e mudanças do coeficiente de extinção molar das bandas de absorção.

A intensidade de absorção depende de dois fatores: a probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, de modo a permitir a transição de elétrons do estado fundamental para o estado excitado e ainda depende da polaridade do estado excitado. As transições de baixa polaridade são chamadas de “transições

proibidas” e se caracterizam por baixas absorvidades molares, isto é, valores de $\epsilon_{\text{máx}} < 10^3$ apresentam nenhuma ou fraca coloração. Para valores $\epsilon_{\text{máx}} > 10^4$ os compostos são de cores bastante intensas. A figura 6 ilustra o diagrama energético, mostrando as transições envolvidas no sistema cromofórico⁹⁹⁻¹⁰⁰.

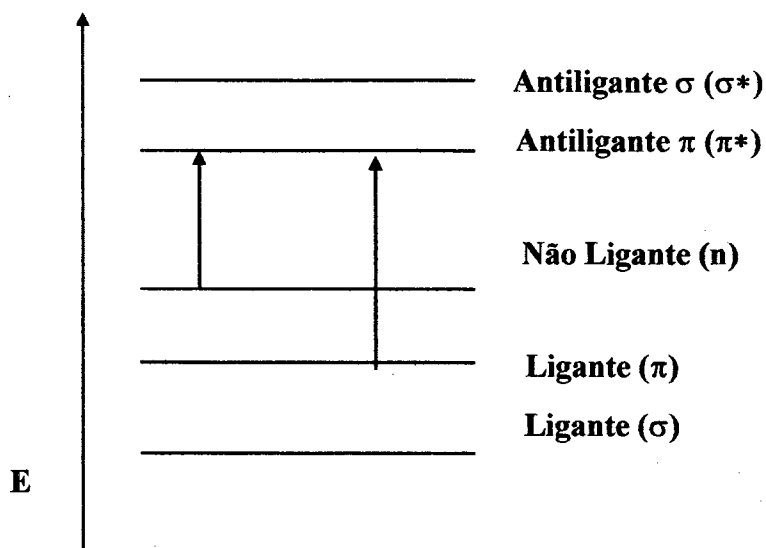


Figura 6. Diagrama dos níveis de energia eletrônico para as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Se um par de elétrons não compartilhados de um átomo que esteja ligado a um sistema insaturado ou dele faça parte, estiver presente na molécula, é possível uma transição de menor energia. Esta transição envolve a excitação de um elétron n a um orbital de antiligação π (π^*) e é chamada transição $n \rightarrow \pi^*$.

A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de grande intensidade energética é chamada de transição “permitida”, ambos os orbitais têm seus eixos no mesmo plano, enquanto no caso da transição $n \rightarrow \pi^*$ denominada transição “proibida” de baixa intensidade energética, os eixos estão em planos diferentes^{18, 21, 99, 103}.

4.4. Colorimetria

Cor é uma impressão subjetiva recebida através do olho humano e depende de três fatores: características espectrais da fonte luminosa, do objeto observado e do olho do observador. Alternando qualquer um destes três fatores a impressão “ cor ” também sofre uma mudança. Assim, a colorimetria tem como finalidade a avaliação quantitativa e objetiva desta impressão subjetiva¹⁰⁴⁻¹⁰⁵.

Fisicamente, a luz é interpretada como radiação eletromagnética com diferentes comprimentos de onda sendo que cada um destes são interpretados pelo olho humano como uma cor distinta. Muitas fontes luminosas emitem uma luz branca como o sol, filamento de uma lâmpada, tubo fluorescente, etc. A luz pode ser desdobrada em um espectro, isto é, decomposto em diversos comprimentos de onda, através de um prisma. Assim, pode-se comprovar que a luz branca é composta de todos os comprimentos de onda da luz visível¹⁰⁴⁻¹⁰⁶. A tabela 12 apresenta as cores correspondentes para cada comprimento de onda dominante.

Tabela 12. Comprimentos de ondas e suas cores correspondentes baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater¹⁰⁶.

Comprimento de onda (nm)	Cor (luz absorvida)	Cor visível
400 – 465	violeta	Verde-amarelado
465 – 482	azul	amarelo
482 – 497	azul-esverdeado	laranja
497 – 530	verde	vermelho
530 – 575	verde-amarelado	violeta
575 – 580	amarelo	azul
580 – 587	amarelo-alaranjado	azul
587 – 598	laranja	Verde-azulado
598 – 620	Laranja-avermelhado	Verde-azulado
620 – 700	vermelho	verde

Existem três termos os quais são usados para descrever e especificar a cor:

Nome da cor (amarelo, vermelho-amarelado, laranja, etc), a tonalidade ou grau de luminosidade (% de claridade) e intensidade ou saturação da cor ou pureza (em percentagem)⁸⁸⁻¹⁰⁵.

4.4.1. Sistema de especificação da cor

Em 1931, o sistema CIE foi desenvolvido pela Commission Internationale de L'Eclairage. Esta foi montada por vários países, cujo principal objetivo era a especificação da cor. O sistema CIE especifica a cor em termos de proporção numérica, isto é, refere-se à soma das cores primárias (vermelho, verde e azul) necessárias para produzir uma particular cor^{90, 96, 104}.

Os princípios básicos do sistema CIE é que a soma de três cores primárias resulta em branco, assim¹⁰⁴:

vermelho + verde + azul = branco

1/3 vermelho + 1/3 verde + 1/3 azul = branco

Portanto, qualquer cor depende da quantia de vermelho, verde e azul, desta forma, as equações acima podem ser descritas como na equação 2:

$$xX + yY + zZ = C \quad (2)$$

onde x, y, z: coeficiente (quantia) vermelho, verde e azul, respectivamente.

X, Y, Z: cor vermelho, verde e azul, respectivamente.

C: cor desejada

A equação básica (2) é usada pelo colorista para especificar determinada cor ou definir a cromaticidade de um material têxtil tinto ou estampado usando o sistema CIE .

A cromaticidade de um material têxtil colorido refere-se o valor de x, y e z são necessários para produzir uma particular cor.

Então, pode-se escrever:

$$1/3 X + 1/3 Y + 1/3 Z = \text{BRANCO}$$

A soma dos coeficientes x, y e z é sempre igual à unidade no sistema CIE. Desta maneira, a cor vermelha pode ser expressa matematicamente:

$$2/3 X + 1/4 Y + 1/12 Z = \text{VERMELHO} \rightarrow \text{observe que } 2/3 + 1/4 + 1/12 = 1$$

Para a cor verde:

$$19/100 X + 68/100 Y + 13/100 Z = \text{VERDE} \rightarrow \text{observe que } 0,19 + 0,68 + 0,13 = 1$$

4.4.2. Diagrama de cromaticidade

Os termos x, y e z da equação 2 são conhecidos como coordenadas de cromaticidade e um gráfico desses pontos é chamado de Diagrama de Cromaticidade. Como $x + y + z = 1$, o diagrama de cromaticidade necessita mostrar somente 2 das 3 coordenadas. Assim, a figura 7 ilustra o diagrama de cromaticidade com base triangular, onde x é a abcissa e y a ordenada^{90, 96, 104, 106}. A terceira coordenada pode sempre ser deduzida pela diferença entre a unidade e o somatório de outras duas coordenadas. O diagrama de cromaticidade apresenta escala graduada ao longo dos eixos x e y, bem como no perímetro do gráfico de cromaticidade. A escala graduada ao longo das

coordenadas x e y dão os valores de x e y . Para uma cor específica usando o sistema CIE, requer um valor de x que não pode ser maior que 0,73 e um valor de y que não exceda 0,83. Enquanto, a escala graduada ao longo do perímetro do gráfico de cromaticidade^{90, 96, 104} representa os comprimentos de onda (nm) de acordo com a tabela 12.

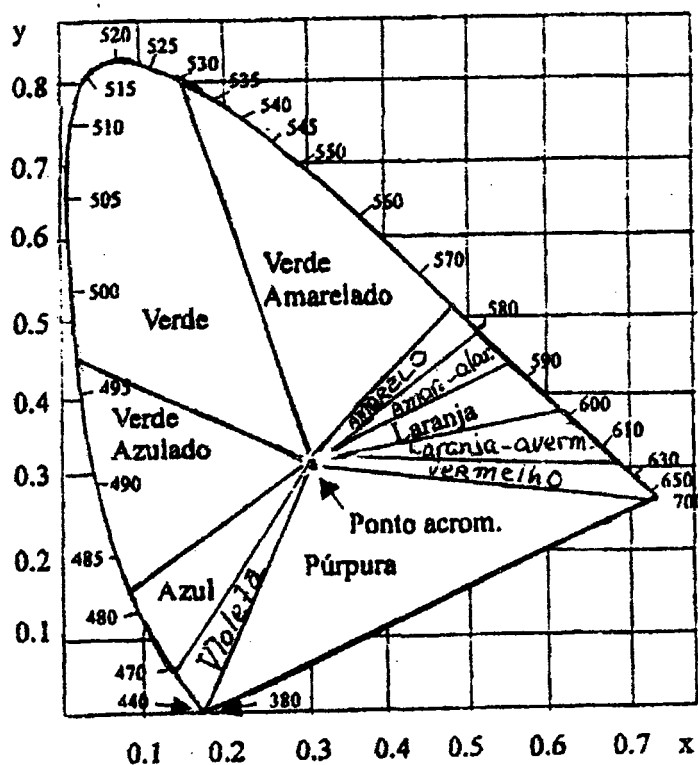


Figura 7. Diagrama de Cromaticidade x,y .

O instrumento para medição da cor em materiais têxteis é o espectrofotômetro de reflectância, este é capaz de medir a luz refletida e transformá-la eletronicamente em valores de x , y e z .

A figura 8 ilustra o Diagrama de Cromaticidade do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater¹⁰⁶. Neste pode-se caracterizar a cor, o comprimento de onda predominante (nm) e a intensidade da cor ou pureza, porém não a claridade (luminosidade). Isto só é possível num sistema tridimensional¹⁰⁴.

A água proveniente de indústrias têxteis que apresentam vários corantes em seus efluentes líquidos, a classificação da cor é determinada por medidas espectrofotométricas e com o auxílio do Diagrama de Cromaticidade¹⁰⁶.

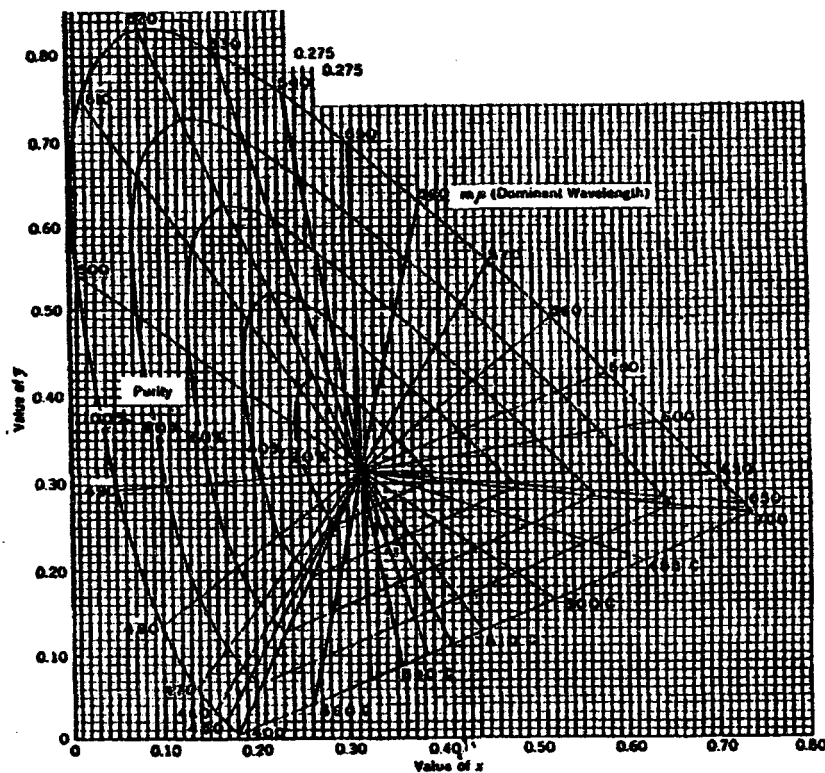


Figura 8. Diagrama de Cromaticidade de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

4.5. Classificação dos corantes

Os corantes são classificados segundo o Colour Index (CI) de acordo com a classe química (estrutura) com um número, e de acordo com seu uso e aplicação (de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil) com um nome^{97, 107}.

Segundo a literatura verifica-se que muitos dos grupos químicos constituintes, como exemplo, o grupo azo, é encontrado em diversas classes de corantes baseado na aplicação. Portanto, observa-se que em termos de utilização na indústria têxtil, na prática é obedecida a classificação de acordo com a aplicação dos corantes²¹.

Desta maneira, seguiremos a mesma classificação que é utilizada na indústria têxtil, devido ao enfoque do trabalho proposto. Assim, pode-se classificá-los como:

- Corantes básicos
- Corantes ácidos
- Corantes diretos ou substantivos
- Corantes mordentes
- Corantes enxofre
- Corantes azóicos
- Corantes a cuba
- Corantes dispersos
- Corantes reativos

4.5.1. Corantes básicos

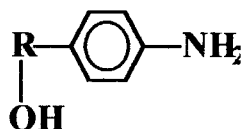
Os corantes básicos são também conhecidos como catiônicos e dissolvem em água. A denominação básica é pelo fato do corante se ionizar e o componente colorido aparecer na forma de cátion.

Normalmente aparecem na forma de sais de cloretos, algumas vezes sais de bases orgânicas (oxalatos) ou sais duplos de cloreto de zinco^{18, 21, 88}.

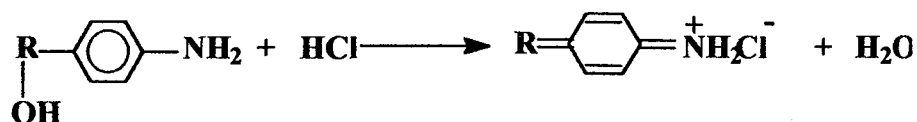
Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina^{18, 21}.

São utilizados em tingimentos de fibras acrílicas, protéicas (lã, seda). Não apresentam afinidade pela celulose^{21, 88}.

Apresentam a fórmula geral^{18, 21}:



Normalmente, o grupo básico do corante é capaz de formar sal, como é representado:



Um exemplo desta classe de corante^{18, 97} é CI Básico Violeta 2 ilustrada na figura 9:

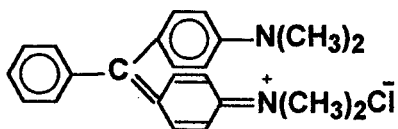


Figura 9. Estrutura do corante CI básico violeta 2.

4.5.2. Corantes ácidos

São também chamados de corantes aniônicos, primeiramente pela aplicação que é feita em meio contendo ácido mineral ou orgânico e por serem todos sais de sódio de ácidos orgânicos, sendo o ânion o componente colorido. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico (um a três grupos sulfônicos), mas existem poucos casos que contêm sais de ácidos carboxílicos. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas^{18, 21}.

São aplicados em tingimentos de fibras protéicas (lã, seda, mohair, etc) e poliamida (nylon). Não apresentam afinidade para fibras celulósicas^{18, 21, 88}. Como exemplo desta classe de corante tem-se o CI Ácido Amarelo 1, ilustrada^{18, 97} na figura10:

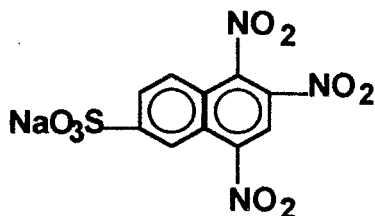


Figura 10. Estrutura do corante CI ácido amarelo 1.

4.5.3. Corantes diretos

São também chamados corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria contém o grupo azo (díazo, triazo e etc) similar a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes^{21, 88}.

O corante dissolve em água formando uma solução ionizada. O corante aniônico em solução difunde para a superfície da fibra e deposita sobre a mesma por meio de difusão dentro da área amorfa dos poros da fibra. Os corantes aniônicos são fixados na fibra através de ligação de hidrogênio e forças de van der Waals¹⁰⁸.

São aplicados em tingimento de fibras celulósicas (algodão), viscose e polinósica²¹. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito¹⁰⁷. Nesta classe tem-se como exemplo, o corante CI Direto Amarelo 12, ilustrada^{18, 97} na figura 11:

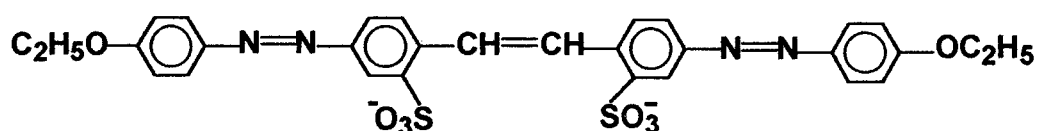


Figura 11. Estrutura do corante CI direto amarelo 12.

4.5.4. Corantes mordentes

No grupo inclui muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido. Outros mordentes inorgânicos raramente usados são o alumínio, ferro e estanho. O mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados em tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida^{18, 21, 88}. Um exemplo desta classe é o CI Mordente Laranja 1, ilustrado^{18, 97} na figura 12:

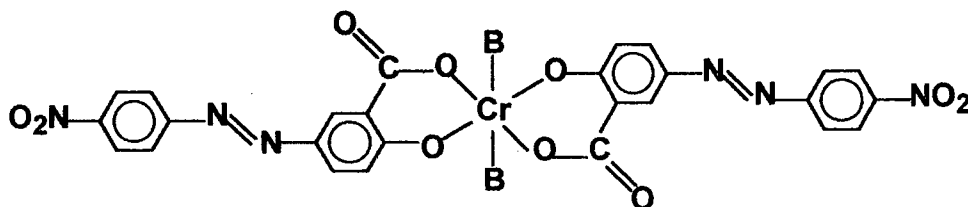


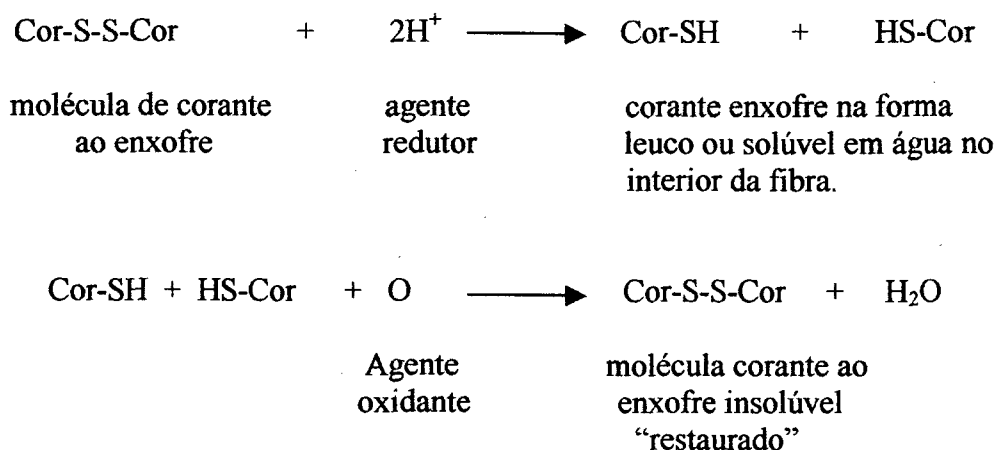
Figura 12. Estrutura do corante CI mordente laranja 1.

4.5.5. Corantes enxofre

Uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolvem em uma solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

Portanto, o corante ao enxofre é reduzido com hidrossulfito de sódio e produz um corante solúvel em água ou solúvel na forma leuco. Posteriormente são oxidadas,

convertendo-se no corante insolúvel original, assim se torna substantivo para a interação com a fibra celulósica^{18, 21, 88}. A obtenção do corante enxofre é mostrada pelas reações representadas pelas equações:



A aplicação destes corantes tem sido proibida devido ao agente reductor sulfito ser um resíduo altamente poluente. O substituto mais adequado e usado como reductor é a glucose, hidrossulfito e a hidroxiaçetona, porém é uma alternativa ainda onerosa^{18, 88}.

Um exemplo desta classe⁹⁷ é o CI Enxofre Laranja 1, mostrado na figura 13:

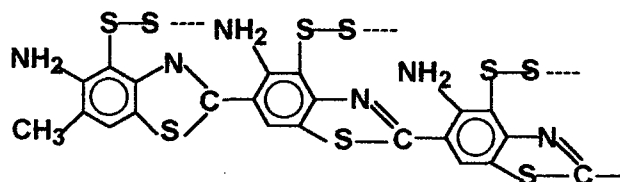


Figura 13. Estrutura do corante CI enxofre laranja 1.

4.5.6. Corantes a cuba

São corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de meio alcalino (NaOH) e agente redutor tal como hidrossulfito de sódio. A celulose tem afinidade por estes compostos leuco-solúveis, os quais são absorvidos pela fibra, e subseqüentemente oxidados em presença de ar num pigmento colorido insolúvel no interior da fibra. A classe química destes são as antraquinona e índigos^{21, 88}. Um exemplo de corante a cuba derivado do índigo^{18, 97} é o CI Cuba Preto 1, representado na figura14:

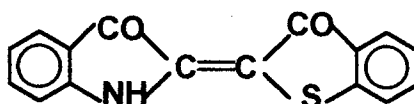


Figura 14. Estrutura do corante CI cuba preto 1.

4.5.7. Corantes azóicos

São corantes obtidos no interior das fibras têxteis; no momento do processo de tingimento, ocorre a reação a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez.

- naftol, composto aromático insolúvel em água, mas que pela solubilização com o hidróxido de sódio torna-se um naftalato (agente de acoplamento), solúvel em água e com alta afinidade pela fibra.

- Uma base, que é um composto químico insolúvel em água, o qual é solubilizado por meio de nitrito de sódio e ácido clorídrico, torna-se uma base diazotada (sal de diazonio, N_2^+).

Assim, a ligação do naftalato com a base diazotada produz o corante azóico, através de uma reação de acoplamento onde forma o grupo azo ($-N=N-$).

Estes corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, protéicas⁹⁴ (seda, lã), viscosa e poliamida (em casos especiais)^{21, 88}. Um exemplo desta, é a reação do metanito-ortotoluidina com ácido β -hidroxi-naftóico²¹ (corante vermelho), mostrado pela figura 15:

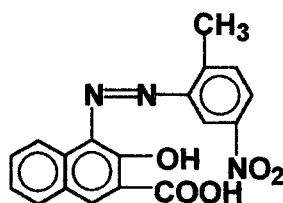


Figura 15. Estrutura de um corante azóico.

4.5.8. Corantes dispersos

São denominados corantes não iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. É a classe de corante mais utilizada devido a sua área de aplicação (fibras químicas ou hidrofóbicas tais como poliéster⁹³, nylon, diacetato de celulose⁹³, triacetato de celulose e fibras acrílicas)²¹. Tem-se como exemplo o corante CI Disperso Laranja 3, conforme^{21, 97} a figura 16:

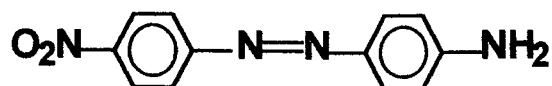


Figura 16. Estrutura do corante CI disperso laranja 3.

4.5.9. Corantes reativos

4.5.9.1. Conceitos básicos

São compostos coloridos que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com um átomo de oxigênio ou nitrogênio ou enxofre de substratos, tais como, fibras celulósicas (grupo hidroxil), fibras protéicas (grupos amino, hidroxil e mercaptano) e poliamidas (grupo amino)^{18,21}.

A característica estrutural de uma molécula de corante reativo pode ser apresentada esquematicamente por uma combinação das seguintes unidades:



onde, (C) é a parte básica da molécula colorida “cromóforo”; (S) é o grupo solubilizante; (L) é o grupo de ligação que une a parte reativa da molécula a porção solúvel colorida; (R) é o grupo reativo e (X) é o grupo de saída^{18, 109}.

O rompimento das ligações entre as entidades (L, R, X) responsáveis pela reação com a fibra pode afetar a reatividade da molécula corante¹⁰⁹.

Cada grupo incluindo (L), (R) e (X) tem um efeito nas propriedades físicas na molécula como um todo, tais como cor, tamanho molecular, solubilidade, capacidade para difusão dentro da fibra, substantividade, sensibilidade ao sal, solidez à luz, e outros¹⁰⁹.

A finalidade da aplicação têxtil para o corante reativo é reagir com a fibra. Por conveniência e simplicidade em reações de tingimento, será identificada a molécula do corante reativo como COR-X, onde a porção COR inclui todos os componentes físico-estruturais solúvel em água (S, C, L e R), exceto o grupo de saída¹⁰⁹ (X).

4.5.9.1.1. Unidade Cromofórica (C)

Aproximadamente 80 % de todos os corantes reativos apresentam em suas estruturas moleculares o grupamento cromogênico azo¹⁸ (-N=N-). Alguns dos cromóforos usados são: mono e diazo (metalizado ou não metalizado), trifenodioxazina, ftalocianina e antraquinona e seus derivados¹⁰⁹.

4.5.9.1.2. Grupo de Solubilização (S)

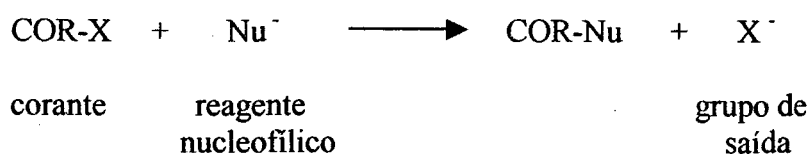
Todos corantes reativos contêm grupos sulfonato de sódio (-SO₃Na) para solubilização em meio aquoso. Assim, dissolvem em água formando ânion sulfonato colorido e o cátion sódio. Muitos destes corantes apresentam um a quatro grupos sulfonatos^{18, 109}.

4.5.9.1.3. Grupo de Ligação (L)

Geralmente os grupos imino (-NH-), imino substituído [-N(CH₃)-], amida (-NHCO-), pequena cadeia alifática (-CH₂CH₂-) e sulfona (-SO₂-) são utilizados como grupos de ligação entre a unidade reativa e o cromóforo na molécula do corante^{18, 110}. A natureza do grupo de ligação (L) pode afetar a estabilidade do tingimento, quebrando a ligação corante-fibra, bem como também a ligação do cromóforo e o grupo reativo. Além disso, pode influenciar na reatividade do grupo reativo, conseqüentemente diminuindo o grau de fixação do corante, e portanto gerando menor afinidade pelo substrato¹⁸.

4.5.9.1.4. Grupo de Saída (X)

Incluem neste grupo os íons Cl⁻, F⁻, Br⁻, CH₃SO₂⁻. Todos os corantes reativos em um meio, contendo reagente nucleofílico sofrem uma reação de substituição nucleofílica com a eliminação do grupo de saída (X⁻) da molécula do corante^{18, 109-110}, conforme a reação, representada pela equação:

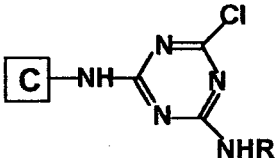
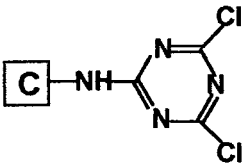
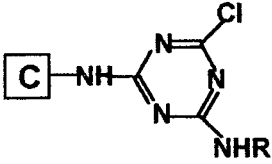


4.5.9.1.5. Grupo Reativo (R)

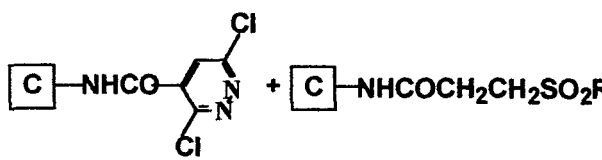

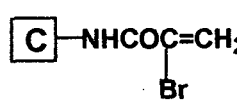

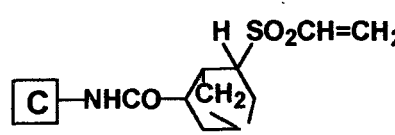
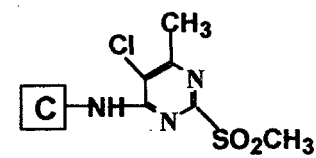
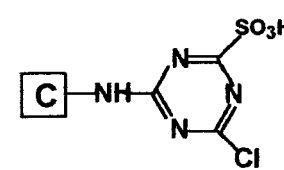
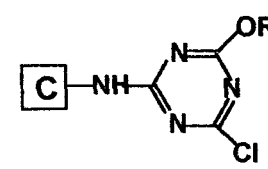
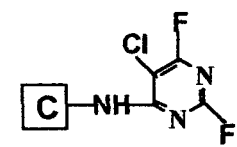
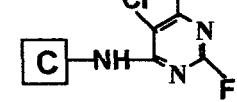
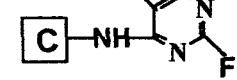
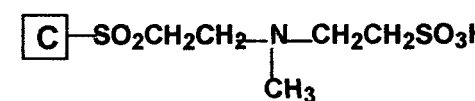
As moléculas dos corantes reativos apresentam várias características estruturais específicas (reativo). Existem dois tipos principais: tipo estrutural de anel (heterocíclico) e outro tipo “mascarado” vinilsulfona ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)¹¹⁰.

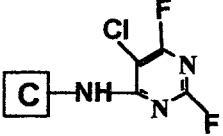
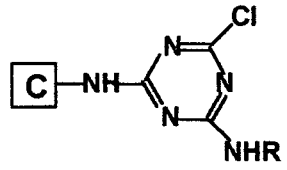
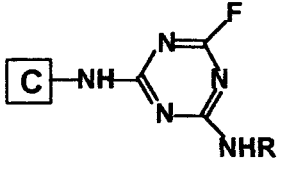

A tabela 13 apresenta a classificação destes corantes de acordo com sua reatividade (grupo químico reativo), acrescidas da época em que foram desenvolvidos, nomes dos fabricantes com seus respectivos nomes comerciais e aplicações.


Tabela 13. Lista cronológica dos grupos reativos de maior manufatura no mundo¹¹¹⁻¹¹².

Grupo reativo	Ano	Fabricante	Nome Comercial	Aplicação
$\boxed{\text{C}}-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \boxed{\text{C}}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1952	HOECHST	Remalan	Lã
$\boxed{\text{C}}-\text{NHCOCH}_2\text{Cl}$ e 	1954	CIBA	Cibalan Brilliant	Lã
	1956	ICI	Procion MX	Celulose
	1957	CIBA	Cibacron	Celulose
	1957	ICI	Procion H	Celulose
$\boxed{\text{C}}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1958	HOECHST	Remazol	Celulose

$\text{C}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ (metal complex)	1958	HOECHST	Remalan Fast	Lã
$\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ e outros (corantes dispersos)	1958	ICI	Procinyl	Poliamida
$\text{C}-\text{NH}-\text{N}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{Cl})$	1960	SANDOZ	Drimarene Z	Celulose
	1960	GEIGY	Reactone	Celulose
	1960	CIBA	Cibacron TE	Celulose
$\text{C}-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1960	BAYER	Levafix	Celulose
$\text{C}-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{N}_2$	1961	BAYER	Levafix E	Celulose
$\text{C}-\text{NH}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{C}-\text{NH}-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1961	BASF	Primazin	Celulose
$\text{C}-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	1962	HOECHST	Wool Fast Turquoise Blue SW	Lã
$\text{C}-\text{CH}_2\text{NHCOC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$	1962	SANDOZ	Lanasyn Pure Blue FBL	Lã
$\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{N}_2 + \text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{S}\text{N}$	1963	FRANCOLOR	Reatex	Celulose
$\text{C}-\text{NH}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ complexo de metal	1964	ICI	Procilan	Lã
$\text{C}-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{Cl})$	1964	BASF	Primazin P	Celulose

	1964	CASSELLA	Solidazol	Celulose
	1965	CYANAMID	Calcobond	Celulose
	1966	CIBA	Lanasol	Lã
	1967	SUMIMOTO	Lanafix	Lã
	1967	CASSELLA	Solidazol N	Celulose
	1967	BAYER	Levafix P	Celulose
	1967	ICI	Procion SP	Celulose
	1968	CIBA	Cibacron Pront	Lã
	1970	BAYER	Verofix	Lã
	1970	GEIGY	Reactolan	Lã
	1970	SANDOZ	Drimalan F	Lã
	1970	HOECHST	Hostalan	Lã

	1971	BAYER	Levafix E-A	Celulose
	1972	SANDOZ	Drimarene R e K	Celulose
	1971	CIBA	Cibacron E	Celulose
	1972	ICI	Procion H, HE, SP	Celulose
	1978	BASF	Sumifix	Celulose
	1978	TAIHEUNG	Trizol	Celulose
	1978	CIBA	Cibacron F	Celulose
	1978	BAYER	Levafix E-N	Celulose
	1980	SUMIMOTO	Sumifix	Celulose
	1980	TAIHEUNG	Supra Trifix	Celulose

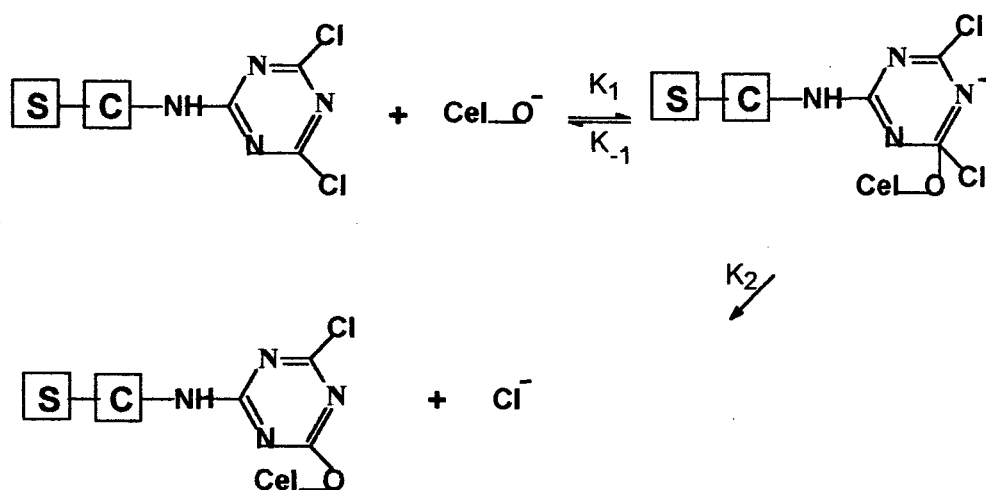
Observação:  = Grupo cromóforo

Os grupos reativos podem ser classificados de acordo com seus mecanismos de reações¹⁸:

- Reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular.
- Reação pelo mecanismo de adição nucleofílica, onde frequentemente há uma etapa de eliminação antes da etapa de adição.
- Reação baseada em ambos mecanismos de substituição e adição nucleofílica.

4.5.9.1.5.1. Reação pelo mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular

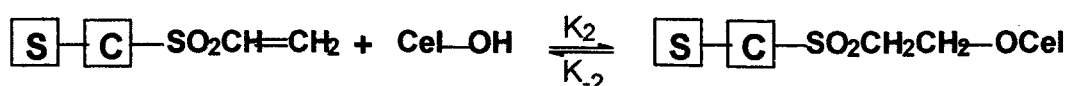
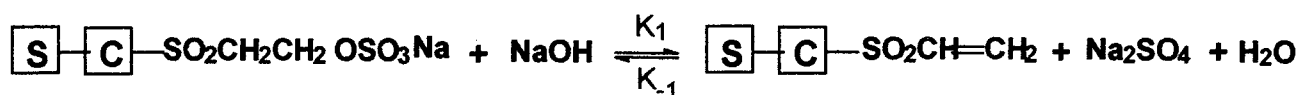
Ocorre a entrada do grupo nucleofílico no centro eletrofílico do grupo reativo e posteriormente, eliminação do grupo de saída (Cl) pela substituição nucleofílica (CelO⁻).



Reação entre corante-celulose baseada na substituição nucleofílica.

4.5.9.1.5.2. Reação pelo mecanismo de adição nucleofílica

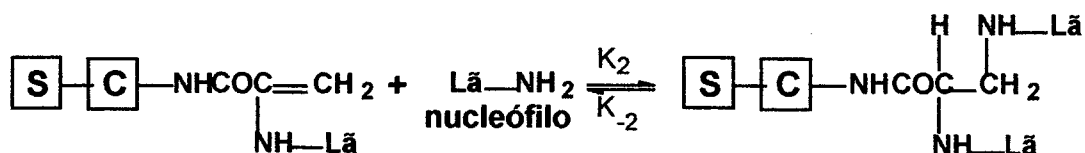
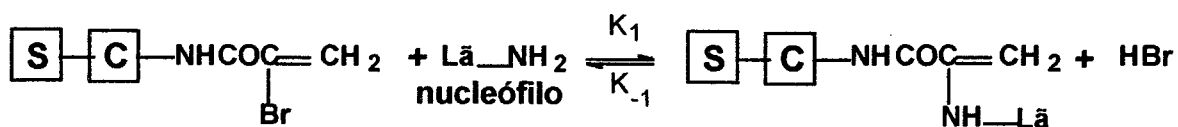
O corante reativo é catalisado por uma base originando uma dupla ligação com eliminação do grupo de saída. Posteriormente é adicionado o grupo nucleófilo (CeOH) à ligação dupla, através do mecanismo de adição nucleofílica.



Reação entre o corante-celulose baseado na adição nucleofílica.

4.5.9.1.5.3. Reação baseado em ambos os mecanismos de substituição e adição nucleofílica

Ataque do grupo nucleofílico no carbono da dupla ligação do grupo reativo, com eliminação do grupo de saída, por meio do mecanismo de substituição nucleofílica. Posteriormente, é adicionado outro grupo nucleófilo (Lã-NH_2) na dupla ligação, através do mecanismo de adição nucleofílica.



Reação entre corante-lã de acordo com o mecanismo de substituição e adição nucleofílica.

A figura 17 ilustra um exemplo das estruturas completas de dois corantes reativos.

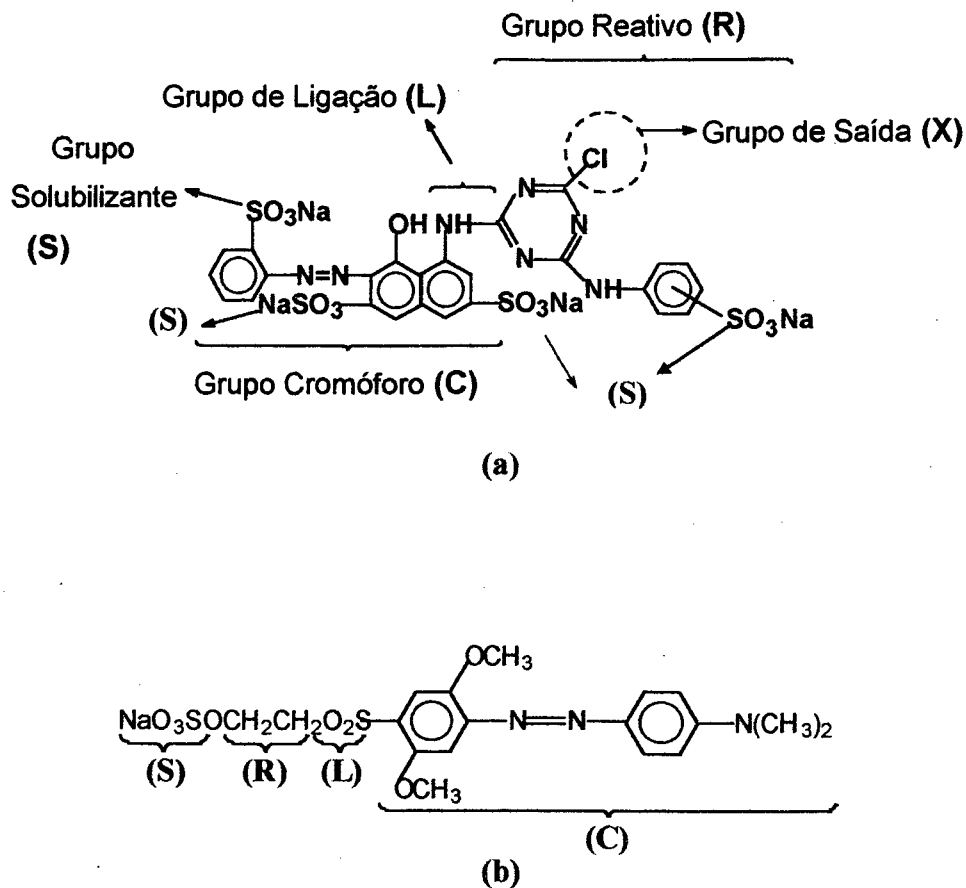


Figura 17. Representação das unidades que compõem as estruturas dos corantes reativos. (a) grupo reativo triazina e (b) grupo reativo vinilsulfona.

4.5.9.2. Corantes reativos polifuncionais

O primeiro corante comercial com dois grupos reativos (vinilsulfona) foi o reativo black 5 denominado bifuncional, recomendado para fibras celulósicas e lã. Logo em seguida a ICI lançou o corante reativo vermelho 120 com dois grupos reativos (monoclorotriazina). Recentemente, foram sintetizados corantes, que apresentam dois ou mais tipos de grupos reativos diferentes na molécula (bi, tri e polifuncionais)^{18, 110}.

Os parâmetros físico-químicos dos corantes bifuncionais são ajustados segundo a aplicabilidade. No entanto, o mecanismo de reação de fixação dos grupos reativos se processa igualmente aos monofuncionais^{111, 113}.

Uma nova geração de corantes reativos bifuncionais tem sido desenvolvida, os quais contêm um grupo alifático vinilsulfona combinado com outro monofluorotriazina ou um grupo aromático vinilsulfona, cujas características são alto grau de fixação (94%) e alta solidez a lavagem. Estes novos corantes bifuncionais apresentam maior fixação do que os corantes monoreativos convencionais¹¹⁴.

As maiores empresas produtoras de corantes reativos no Brasil estão lançando novos corantes reativos polifuncionais para o algodão que demanda menor quantidade de sal como auxiliar de fixação do corante no tecido e, conseqüentemente diminuição de hidrolisados no efluente, devido ao seu alto grau de fixação⁹⁸.

Os corantes bifuncionais têm alta fixação no substrato, com a vantagem de redução dos corantes hidrolisados na água^{111, 113}.

4.5.9.3. Restrições ao uso do corante reativo

Existem três problemas fundamentais associados com a tecnologia do corante reativo:

- O grupo eletrofilico do corante reativo em meio aquoso pode sofrer hidrólise. Desta forma, o corante hidrolisado não consegue reagir com a fibra, dificultando e diminuindo a fixação do corante no substrato¹⁸. A figura 18 ilustra a reação de hidrólise

em meio alcalino que ocorre com o corante reativo contendo o grupo triazina^{41, 109, 115} e vinilsulfona¹¹⁶⁻¹¹⁷.

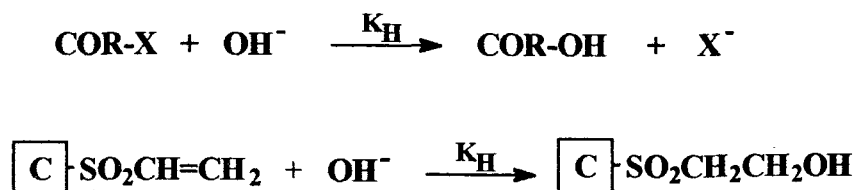


Figura 18. Reação de hidrólise de corantes reativos.

A hidrólise dos corantes reativos representa uma reação desfavorável no banho alcalino de tingimento levando a uma menor quantidade de corantes ligados covalentemente à fibra de celulose. O mecanismo de hidrólise alcalina é o mesmo que a formação de ligações covalentes entre os corantes e fibras, e depende de vários fatores, tais como, estrutura do corante (a natureza do sistema reativo), do grupo cromóforo, do grupo de ligação, da temperatura, do pH do meio e do estado físico do corante em solução¹¹⁵.

Em um estudo de hidrólise alcalina utilizando um corante reativo azo monofuncional monoclorotriazina e, outro bifuncional monoclorotriazina foi observado que no primeiro caso a hidrólise em pH 11 ocorre mais rapidamente em temperatura de 80 °C do que a 20 °C, e também foi observado que não ocorre hidrólise em pH próximo de 7 e temperatura em torno de 20 °C. Entretanto, no segundo caso foi observado em pH 11 e a 80 °C que a reação de hidrólise era três vezes menor, isto é, menor quantidade de corante bifuncional hidrolisado¹⁰⁹.

Na lavagem final do material tingido com o corante reativo é importante lembrar as condições apropriadas de tingimento para cada corante. Com alguns corantes reativos vinilsulfona pode haver alguma interação corante-fibra hidrolisada, sob variação de condições de temperatura e pH muito alto ou baixo. Os derivados de vinilsulfona são mais sensíveis em meio alcalino, enquanto os heterocíclicos C-N são mais sensíveis em meio ácido¹⁰⁹.

- A afinidade dos corantes reativos tem de ser ajustada para a condição da aplicação, caso contrário, tem-se um efeito desfavorável sobre a fixação do corante no substrato¹⁸.

Ocasionalmente um procedimento apropriado de tingimento tem sido empregado, pois o processo varia com o tempo, temperatura, sal, álcali e razão de banho, que deve ser todos controlados cuidadosamente para otimização e reprodutibilidade da fixação do corante¹⁰⁹.

- A solidez à lavagem dos corantes reativos depende da estabilidade da ligação corante-fibra¹⁸.

4.6. Toxicologia dos corantes

A ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) foi fundada em 1974 e consiste de 29 membros da Europa Ocidental, América do Norte, Japão e Índia, é o órgão que coordena o desempenho ecológico e toxicológico dos fabricantes de corantes orgânicos sintéticos. Também avalia os riscos causados pelos corantes e seus intermediários em relação a sua toxicidade e seus efeitos crônicos na saúde humana, através da divulgação de artigos

periódicos. Os riscos toxicológicos e ecológicos destas substâncias estão baseados principalmente na avaliação desses corantes envolvendo grau de estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício¹⁸.

Freqüentemente ocorre em todas as indústrias, fabricantes e consumidores de corantes a questão relativa à segurança operacional e ambiental na exposição e/ou manipulação desses produtos⁸. A situação mais crítica ocorre com corantes que produzem muita poeira na manipulação. Na inalação destes, as partículas maiores que 7 µm são depositadas nas narinas, garganta, traquéia e brônquios, passando para o aparelho digestivo; e as partículas menores penetram nos pulmões. Os níveis limite de poeiras situam-se na faixa de 5 a 6 mg/m³ para poeira fina e 10-15 mg/m³ para poeira total^{8, 113}.

Em indústrias onde os operários ficam expostos a poeira de corantes derivados de benzidina durante 8 horas, pode resultar numa excreção na urina de 14-24 ppb. Eliminação de 100 ppb aumenta o risco de câncer na bexiga⁸.

Uma estimativa feita em 1984, no geral, valendo para os 3000 corantes comercializados, num exame realizado pela ETAD somente 2% foram classificados como tóxicos para peixes num nível de concentração menor que 1 mg/L de corante. A maioria não mostrou toxicidade até níveis de 100 mg/L, concentração esta muito mais elevada que a de corantes perdidos em efluentes (< 1 mg/L)¹¹³.

Um levantamento de toxicidade oral, medidas por 50 % de dose letal (DL₅₀), demonstrou que dos 4461 corantes testados, somente 44 tiveram uma DL₅₀ < 250 mg/Kg, mas 3669 não exibiram toxicidade (DL₅₀ > 5 g/kg). A avaliação desses corantes pela classificação química e colorística demonstrou que entre os mais tóxicos estão os corantes diazos e catiônicos. Pigmentos e corantes a cuba, por outro lado, têm uma

baixa toxicidade, provavelmente devido a sua pouca solubilidade em água e em sistemas lipofílicos¹⁸.

Estudos biocinéticos têm mostrado evidências de que corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Entretanto, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando conjugados solúveis em água que seriam transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostrem potencial de bioacumulação. No entanto, os riscos crônicos destes tipos de corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas¹⁰⁷.

Dependendo da sensibilidade humana, o contato com o corante pode levar a casos de alergias e dermatites^{8, 113, 118}. O corante reativo black 5 está incluído na relação de corantes alérgicos¹¹⁸.

A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante comumente aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas. Diversos exemplos de sensibilidade deste tem sido resultado da exposição a corantes do tipo reativo¹¹⁹.

Os corantes reativos portadores de grupos reativos sulfonatos de alta solubilidade têm sido discutidos como um meio de minimizar sua absorção no organismo. Deve-se lembrar que estes são configurados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos amina e hidroxila, presentes nas fibras naturais e também presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, entre outras¹²⁰.

Capítulo 5

REVISÃO DE LITERATURA

BIOPOLÍMEROS QUITINA E QUITOSANA

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Quitina; Quitosana; Aplicações da quitina e quitosana; Dados comparativos entre a quitina e quitosana; Métodos de caracterização da quitosana e Reticulação da quitosana.

Uma variedade de substratos tem sido empregados como adsorventes para a remoção de corantes, tais como: sílica¹²¹⁻¹²³, turfa^{37-38, 42, 122, 125}, alumina^{37-38, 42, 122, 125}, carvão ativado^{37-39, 42, 85, 122, 126-129}, fibras celulósicas¹³⁰, bagaço de cana¹³¹, lã^{121, 132}, bentonitas^{36, 39}, argila ativada^{37-38, 133-134}, peneiras moleculares⁴², sabugo de milho¹³⁴, palha de arroz¹³⁵, serragem⁴² e mais recentemente quitina^{26-27, 30-31, 35, 72} e quitosana^{28, 32-33, 40-41, 43, 136}.

5.1. Quitina

A quitina é um polímero natural encontrado em invertebrados marinhos, insetos, artrópodes, fungos e leveduras^{72-73, 75, 137}.

Quitina, palavra grega que significa revestimento protetor é extraída das carapaças dos crustáceos tais como camarão, siri, caranguejos, lagostas e outros^{72-73, 137-138}. É a segunda maior fonte de biomassa de polissacarídeos¹³⁷. Estima-se que mais de um bilhão de toneladas são produzidas anualmente, principalmente por

animais marinhos, devido ao seu tempo de vida curto e enorme capacidade de regeneração^{72, 75}.

As carapaças de crustáceos contêm 5-20 % de quitina, 25-40 % de proteínas e 40-45 % de carbonato de cálcio. Pode ainda ser encontrados em pigmentos (carotenóides), lipídeos e fosfatos de cálcio^{72-73, 75}.

Este biopolímero consiste predominantemente de unidades repetidas $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, muito semelhante à estrutura polimérica da celulose com a diferença de que o grupo hidroxila (OH) do C₂ de cada unidade glicosídica na celulose é substituído pelo grupo acetamida (NHC₂H₅) na quitina^{72-73, 75}. A figura 19 ilustra a estrutura dos dois biopolímeros. Estas unidades glicosídicas que formam a quitina são unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ formando uma cadeia polimérica linear com grau de polimerização⁴⁶ em torno de 2000 a 4000.

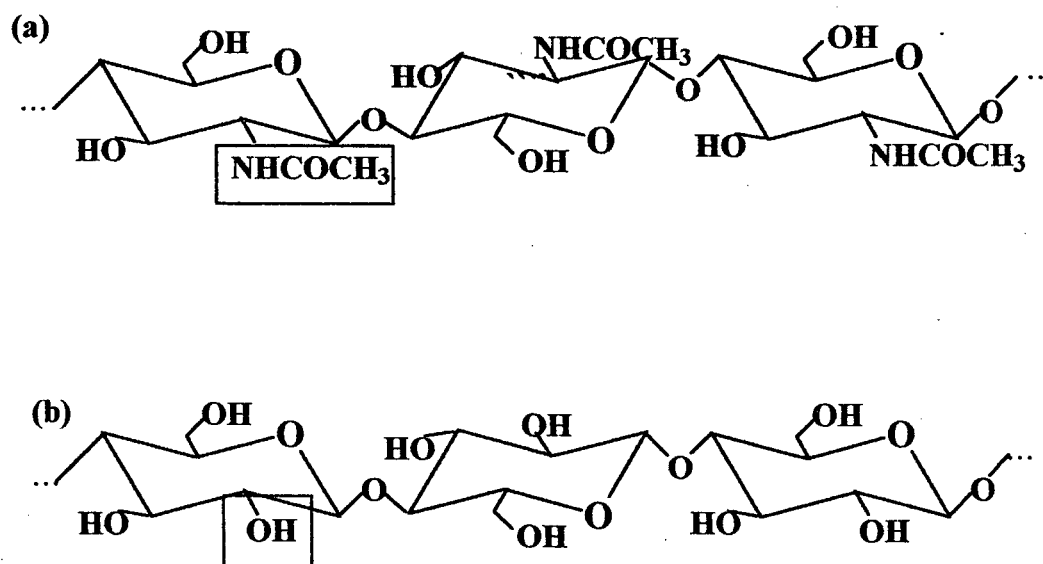


Figura 19. Estrutura da quitina (a) e celulose (b).

A unidade celular da quitina contém duas cadeias com ligações de hidrogênio intra e intermolecular extensa com a conformação “bent” similar a celulose^{72-73, 139}.

As cadeias de quitina se agrupam formando uma rede de fibrilas altamente cristalinas imersas numa matriz amorfa de polissacarídeos ou de proteínas⁷⁵; estas cadeias podem se apresentar em diferentes formas, tais como, α -, β - e γ -, as quais diferem no arranjo da cadeia dentro das regiões cristalinas^{72, 75, 137}. Na configuração α -quitina as cadeias se apresentam antiparalelas¹³⁷, sendo que esta forma dá sustentação estrutural às plantas e animais pela sua alta estabilidade, devido à disposição equatorial da união dos substituintes β (1 \rightarrow 4) do anel piranosídico, além disso, apresenta-se em maior abundância na natureza. Durante o processo de separação a forma α pode ser convertida nas formas^{72, 75} β e γ . Na configuração β -quitina as cadeias se apresentam paralelas¹³⁷ e as ligações glicosídicas também permitem uma estrutura linear com fortes ligações intercadeias de hidrogênio⁷²⁻⁷³. No entanto, na configuração γ -quitina, as cadeias glicosídicas apresentam duas cadeias para cima e uma para baixo. A figura 20 ilustra as três formas de arranjos das cadeias poliméricas da quitina¹³⁷.

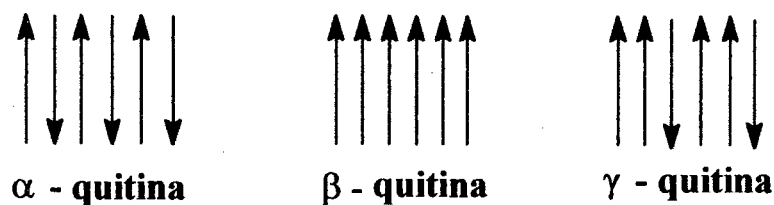


Figura 20. Tipos de arranjos das cadeias poliméricas da quitina.

A quitina é praticamente insolúvel em água, ácidos diluídos, álcalis concentrados e na maioria dos solventes orgânicos, com exceção da N,N-dimetilacetamida em 5 % de cloreto de lítio, ácido metanolsulfônico, hexafluorisopropanol e uma mistura de 1,2-dicloroetano e ácido tricloroacético⁷⁵ (35:65). Também se dissolve em ácidos minerais concentrados, com simultânea degradação do polímero a sacarídeos de baixo peso molecular^{72-73, 75, 140}.

5.2. Quitosana

A quitosana é obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina em soluções alcalinas concentradas^{34, 72, 75, 134, 137, 141}. Entretanto, a hidrólise alcalina pode degradar a cadeia macromolecular em alguma extensão. Para diminuir o ataque pode-se incorporar ao banho produtos como tiofenol ou borohidreto de sódio⁷⁵ ou realizar a desacetilação em atmosfera de nitrogênio (inerte). Além disso, outra maneira de evitar a degradação do polímero é aplicar no tratamento alcalino uma temperatura mais baixa possível^{72, 75}.

A quitosana é um copolímero constituído de unidades $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, ilustrada na figura 21, a maioria dos grupamentos acetamido (-NHCOCH₃) na quitina, durante a reação de hidrólise alcalina, são transformados em grupos amino (-NH₂) ao longo da cadeia polimérica^{46, 72, 75, 137}.

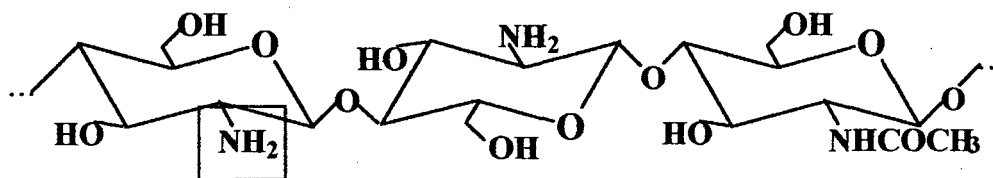


Figura 21. Estrutura da quitosana.

A quitosana é insolúvel em água, porém se dissolve em soluções ácidas diluídas tais como ácido acético, ácido fórmico, ácidos minerais, bem como em outros solventes orgânicos, produzindo uma solução viscosa^{72-73, 75-76, 137-139, 141}.

A quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofiliidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade^{75,138,141}. Sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano⁷³⁻⁷⁵.

Em pH ~ 3, os grupos amino estão completamente protonados no polímero, isto é, a cadeia polimérica está carregada positivamente, ocasionando sua dissolução. Quando em presença de contra-íons polivalentes, tais como, sulfato e fosfato, haverá uma interação iônica entre as cargas opostas, resultando em aumento de viscosidade da solução. Caso, aumente a concentração do contra-íon polivalente pode ocorrer precipitação⁷³. O valor do pKa está na faixa entre 5,0 e 6,7; e depende da dimensão da cadeia polimérica¹³⁹.

A presença de grupos amino na cadeia polimérica, permite que ele atue como polieletrólito catiônico em pH < 6,5 e apresenta uma alta densidade de carga, que se adsorve facilmente nas superfícies carregadas negativamente. Pode formar quelatos com íons metálicos^{41, 48, 72-73, 75-76, 138, 141-146} e, é o ponto de partida para muitas modificações químicas. O nitrogênio dos grupos amino e o oxigênio dos grupamentos hidroxilas podem ser acilados para obter derivados formila, acetila e benzoila. A esterificação com

ácido monocloroacético forma a carboximetilquitosana que pode formar bases de Schiff com aldeídos e cetonas com glutaraldeído e epicloridrina, através de ligações cruzadas intercadeias, formando um material insolúvel reticulado^{72-73, 139, 141-142}.

Considerando a estrutura monomérica da quitosana e a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, estudos indicam que tais ligações conduzem a um enovelamento estrutural da matriz polimérica^{72, 137}, conforme é demonstrada na figura 22.

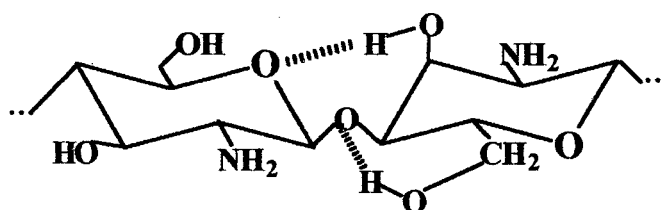


Figura 22. Ligações intramoleculares que provocam o enovelamento da quitosana.

Os fatores que podem afetar a conformação da quitosana são pH, força iônica, a concentração do polímero e o seu volume hidrodinâmico. Em altas concentrações as moléculas da quitosana estão bem próximas e os contra-íons não abandonam o domínio molecular. Assim a carga efetiva aumenta, devido à alta repulsão e a estrutura do polímero torna-se mais estendida; e em baixas concentrações os contra-íons se difundem para longe do domínio molecular⁷². O efeito polieletrólito está associado ao aumento do volume hidrodinâmico do polímero e, pode ser anulado pelo aumento da força iônica do meio e pela diminuição da carga efetiva do polímero, favorecendo uma estrutura mais enovelada e de menor volume hidrodinâmico. Outro fator que provoca este efeito é o pH, pois quanto maior for este, mais facilmente os grupos $-NH_3^+$ se

desprotonam e rapidamente diminui a carga efetiva, prevalecendo as forças intramoleculares de ligação de hidrogênio e conseqüentemente provocando enovelamento da estrutura. Portanto, a quitosana em solução pode assumir diversas conformações. A adição de uréia pode favorecer conformações mais distendidas pela inibição das ligações hidrogênio¹⁴⁷.

5.3. Aplicações da quitina e quitosana

Após uma década e meia, a quitina e a quitosana têm sido produzidas comercialmente e utilizadas em inúmeras aplicações⁷³. Devido suas características e disponibilidades podem ser potencialmente usadas em diversas áreas tecnológicas, tais como:

- Tratamento de água e efluentes líquidos industriais
- Manufatura de papel
- Uso medicinal e farmacêutico
- Indústria têxtil
- Indústria de cosméticos
- Indústria de alimentos
- Uso na fotografia
- Uso na biotecnologia
- Uso na agricultura

5.3.1. Tratamento de água e efluentes líquidos industriais com quitosana

A presença de um grupo amino em quase todas as unidades anidrido glucosídica da quitosana, proporciona uma grande capacidade para coagular substâncias coloidais, tais como materiais protéicos. Seu emprego permite aumentar a ação dos coagulantes inorgânicos convencionais (alúmen), permitindo diminuir a proporção destes habitualmente necessários^{73, 75}. A quitosana pode ser utilizada por sua excelente capacidade de quelação ligando-se seletivamente a todos os íons de metais de transição do grupo III a baixas concentrações^{46, 73, 75-76, 137, 139, 141}.

A quitina e a quitosana podem ser usadas para eliminação do odor de cloro da água, portanto na filtração da água potável⁷⁵.

A quitosana pode ser utilizada como agente floculante em tratamento de águas com mais eficiência, formando menos lodo que o tratamento convencional com sulfato de alumínio. Ainda possui a vantagem de formar um lodo orgânico biodegradável, não tóxico e tratá-lo em aterro sanitário comum¹³⁸.

A capacidade floculante do polieletrólito quitosana não se deve somente a anulação de cargas eletrostáticas, como também, às interações hidrofóbicas com as partículas adjacentes^{49, 148}.

O substrato quitosana apresenta alta afinidade por muitas classes de corantes, dentre os quais incluem-se os reativos, mordente, diretos, dispersos, ácidos, cuba e naftóis. A razão de difusão do corante na quitosana é semelhante à celulose. A classe de corante, na qual a quitosana tem baixa afinidade é o básico²⁵.

5.3.2. Utilização da quitosana na indústria têxtil

Na indústria têxtil, a quitosana tem sido empregada para aumentar a solidez dos tingimentos têxteis e a resistência das fibras, bem como, para favorecer as propriedades antiestáticas às fibras sintéticas⁷⁵.

A primeira tentativa para preparar fibras de quitina foi em 1926 por Kunike, partindo de uma solução de 6-10 % de quitina em uma solução concentrada de ácido sulfúrico a frio. Deste modo obtiveram-se fibras de 25 cN/tex.

Em 1992, foi descrita a preparação pela Du Pont de fibras acetato/formiato de quitosana com tenacidade de 55 cN/tex e módulo de 1350 cN/tex. As propriedades das fibras obtidas dependem da relação acetato/formiato. Com fibras em torno de 18 dtex resulta numa tenacidade de 12 cN/tex, um alongamento de 2,6 % e um módulo de 1000 cN/tex para um grau de substituição (1 : 0) acetato/formiato. Quando o grau de substituição é de (0,4 acetato : 1,4 formiato) obteve-se fibras com tenacidade de 65 cN/tex, 6,8% de alongamento e 1760 cN/tex de módulo⁷⁵.

Em 1993, East e Qin descobriram que se pode obter fibras de quitina procedendo a acetilação de fibras de quitosana. Esta via indireta parece simplificar o processo, pois a quitosana se dissolve em uma solução aquosa de 2% de ácido acético e as fibras resultantes podem ser facilmente acetiladas. As fibras acetiladas possuem maior resistência a seco e a úmido, porém carecem da capacidade de formação de quelatos que têm as fibras de quitosana original⁷⁵.

5.4. Dados comparativos entre a quitina e quitosana

A tabela 14 contém algumas características da quitina e quitosana.

Tabela 14. Parâmetros de caracterização da quitina e quitosana⁷³⁻⁷⁵.

Parâmetro	Quitina	Quitosana
Composição Idealizada	$C_8H_{13}O_5N$	$C_6H_{11}O_4N$
Massa Molar*	$1 \cdot 10^6$ (Natural) $1 - 5 \cdot 10^5$ (Comercial)	--- $1,5 \cdot 10^5$ (Comercial)
Grau de Polimerização* (G.P.)	600 – 1800	600 – 1800
Grau de Desacetilação (% G. D.)	10	60 – 80
Conteúdo de Nitrogênio (%)	6 – 7	7 - 8,4
Conteúdo de Umidade (%)	2 – 10	2 – 10

* O massa molar e o grau de polimerização é variável e depende da fonte e da metodologia utilizada para sua obtenção.

A transformação da quitina em quitosana modifica substancialmente suas propriedades, de modo que a quitosana pode ser definida como uma poliamina linear de alta massa molar com grupos amino e hidroxilas reativos e, é facilmente solúvel, em soluções aquosas, na maioria dos ácidos orgânicos e inorgânicos (pH < 6,5). É também mais reativa que a quitina em função do grande percentual de grupos amino⁷⁵.

5.5. Métodos de caracterização da quitosana

5.5.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para identificação dos compostos químicos. A região do espectro eletromagnético⁹⁹⁻¹⁰² correspondente ao infravermelho tem o comprimento de onda entre 2,5 a 15 μm (4000 a 667 cm^{-1}). É a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto têm frequência característica, e através da análise detalhada das bandas vibracionais de absorção, consultas de tabelas e compilações espectrais das literaturas publicadas, pode-se obter informações necessárias para a identificação de estruturas e, conseqüentemente determinar a estrutura da molécula de interesse^{141, 149-150}.

Esta técnica é muito importante para obter informações estruturais dos polímeros, bem como suas modificações⁹⁹⁻¹⁰². Também tem sido empregada para a identificação da ocorrência ou não de interações fracas (dipolares e pontes de hidrogênio) entre os componentes poliméricos^{141, 149-150}.

O espectro no infravermelho da quitosana é avaliado na região entre 4000 - 667 cm^{-1} . As bandas de absorção entre 3800 - 2800 cm^{-1} são muito intensas e largas, devido às vibrações de estiramento OH e da água. A banda em $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibração de estiramento C-H de compostos hidrocarbonetos alifáticos. Uma banda em 1379 cm^{-1} e 1590-1650 cm^{-1} têm sido atribuída à deformação assimétrica CH_3 , e às vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária, respectivamente. A região do espectro infravermelho de 1000 a 1100 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O de álcool primário^{49, 99-102, 139, 151-153}. As bandas de absorção nas

regiões de 1700 e 1600 cm^{-1} correspondem à vibração de estiramento C=O (Amida I), a outra, possivelmente originada do modo vibracional envolvendo a fórmula enólica da amida, presente com maior intensidade na quitina^{26, 139, 152, 154}. Essas bandas também podem aparecer na quitosana que não esteja totalmente desacetilada em intensidade menor.

A espectroscopia no infravermelho devido à riqueza em bandas de absorção, na maioria das vezes, de boa resolução é um método apropriado para se obter informações necessárias para o reconhecimento e identificação da estrutura molecular em questão⁹⁹⁻¹⁰².

5.5.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono - 13 (RMN ¹³C)

A espectroscopia de RMN é basicamente uma outra forma de espectroscopia de absorção, similar a espectroscopia de infravermelho ou de ultravioleta.

Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades⁹⁹.

O núcleo ¹³C magneticamente ativo possui o número de spin (I) igual a ½ semelhante ao ¹H. Contudo a abundância isotópica de ¹³C é de somente 1,1% na natureza. Devido a pouca disponibilidade de ¹³C, exigia-se uma grande quantidade de amostra e um tempo proibitivo (grande) era necessário para a obtenção do espectro.

Atualmente, instrumentação de alta resolução e o desenvolvido tecnológico acrescenta muitas inovações e vantagens na sua utilização. Uma delas é o emprego de instrumentação com a transformada de Fourier (TF). Nesta técnica TF, um pulso de radiofrequência curto e potente (da ordem de alguns microssegundos) excita todos os núcleos ^{13}C simultaneamente. Resultando em ondas senoidais cada uma com suas características. Estes dados serão digitalizados automaticamente e guardados em um computador, e uma série de pulsos repetidos, com aquisição de sinal e acumulação dos pulsos, constrói o sinal. A transformação de Fourier pelo computador converte a informação assim obtida em um espectro convencional⁹⁹ de RMN ^{13}C .

A espectrometria de RMN ^{13}C é uma ferramenta valiosa para caracterização e identificação de compostos químicos. Tem sido utilizada em amostra no estado sólido e em fase líquida (solução)⁹⁹.

Os deslocamentos químicos observados no espectro de ^{13}C vão até cerca de 240 ppm, uma faixa 20 vezes maior, aproximadamente, que a observada em espectros de ^1H (cerca de 12 ppm). Esta característica fornece a resolução da maioria dos sinais individuais do espectro^{99, 139}.

O espectro ^{13}C de polissacarídeos apresenta deslocamento químico de carbono anomérico (C_1) na região de 95-110 ppm e está bem separado de outros sinais. O sinal do (C_6) é distinto devido ao carbono primário do álcool e se encontra na região de 60-65 ppm. Os dois sinais próximos de 80 ppm estão relacionados ao (C_4). Os carbonos secundários (C_3) e (C_5) têm deslocamentos normalmente em torno de 75 ppm e seus sinais são difíceis de identificar. O sinal do (C_2) aparece próximo de 56 a 57 ppm. No espectro da quitosana aparecem ainda as linhas correspondentes ao $\text{C}=\text{O}$ e CH_3 , devido ao polímero não estar completamente desacetilado^{139, 155-157}.

5.5.3. Grau de desacetilação da quitosana (%GD)

Uma das propriedades mais importantes é o grau de desacetilação (%GD), o qual determina se o biopolímero é quitina ou quitosana. Arbitrariamente, o grau de desacetilação ≥ 40 define o material polimérico como sendo quitosana¹⁵⁸.

A determinação exata do grau de desacetilação da quitosana é essencial quando se estuda a relação estrutura/propriedade e o possível uso industrial¹⁵⁹.

Os métodos mais aplicados para determinação do conteúdo acetil da amostra de quitosana têm sido a espectroscopia no infravermelho^{139, 151, 154, 158, 160-162}, ressonância magnética nuclear^{158, 163} de carbono 13; titulações: potenciométrica^{34, 74, 139, 141, 151, 164}, linear^{158, 164}, condutométrica¹⁵⁹ e coloidal¹⁶⁵; espectroscopia no UV-Vis^{147, 166-167}; determinação enzimática¹⁶⁸; ninhidrina^{158, 169} e medida de dicroísmo circular¹⁷⁰. A escolha do método parece ser arbitrária e freqüentemente não correlaciona bem com os outros¹⁷¹. Um método padrão usado para determinar o GD da quitosana que satisfaça o fabricante e o usuário é essencial, se a mais larga exploração está sendo feita. Além disso, deve ser simples, rápido, seguro, ter custo efetivo e ainda tolerar a presença de impurezas¹⁵⁸.

Neste trabalho optou-se pela titulação condutométrica, devido a sua simplicidade, disponibilidade de equipamento, utilização de pequenas quantidades de amostras e reagentes simples.

A titulação condutométrica é uma ferramenta analítica reconhecida para quantificação de grupos funcionais ácidos. Numerosas aplicações estão sendo feitas, tais como medidas do número de grupos de ácido carboxílicos e sulfônicos em polpa de

madeira, quantificação limite dos ácidos fracos e fortes no látex e caracterização da heparina¹⁵⁹.

A condutância é uma função do somatório das condutâncias individuais de cada tipo de íons presentes na solução. Como o íon hidrogênio e hidroxila são os mais condutores, observa-se no monitor do condutivímetro a mudança da condutância, devido a concentração desses íons serem função do volume do titulante adicionado¹⁵⁹.

A condutância produzida por quaisquer íons é proporcional a sua concentração (à temperatura constante), mas a condutância de uma determinada solução não varia linearmente com adição de reagente, devido ao efeito da diluição da água que está sendo adicionada junto com o reagente¹⁷².

A condutividade eletrolítica depende da temperatura, sendo que seu valor aumenta em mais ou menos 2% por aumento de grau de temperatura, de modo que em trabalhos de precisão, a titulação deve ser feita em recipiente termostaticado¹⁷².

5.6. Reticulação da quitosana

As aminas primárias e secundárias reagem rápida e reversivelmente com os grupos carbonila de aldeídos e cetonas para formar α -hidroxi-aminas, em geral, estas sofrem desidratação espontânea, particularmente em presença de catalisadores ácidos, para formar iminas substituídas ou bases de Schiff¹⁰².

Desta maneira, a quitosana, quando tratada com um reagente que contenha dois ou mais grupos funcionais reativos (grupos aldeídos), poderá formar ligações intermoleculares ou cruzadas ou reticuladas (cross-linked) entre os grupos amino do

polímero e os grupos aldeídos do reagente (base de Schiff). As ligações covalentes entre os grupos amino e os aldeídos terminais extremos do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a pH e temperatura. Assim, o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodiol) pode ser usado para inibir a solubilização através da formação da base de Schiff com os grupos amino livres da unidade glucosamina do polímero^{72-73, 139, 142}.

A quitosana é obtida, normalmente na forma de flocos e pó, e ambos sendo solúveis em meio ácido. A solubilidade em meio ácido impede o seu uso como adsorvente em pH baixo. Este polímero, na forma de microesferas reticuladas com glutaraldeído supera esta limitação, podendo ser empregado como adsorvente em meio ácido⁷⁶. A qualidade da reticulação precisa ser avaliada quanto às variáveis, concentração, tempo de contato, temperatura e pH¹⁷³. Portanto, a transformação das microesferas de quitosana na forma reticulada, confere características que melhora a resistência à degradação química e biológica, aumenta a força mecânica e a resistência à abrasão, tornando-a adequada para o emprego em colunas cromatográficas⁷⁶. A figura 23 ilustra a reação entre a quitosana e glutaraldeído com a obtenção da quitosana reticulada.

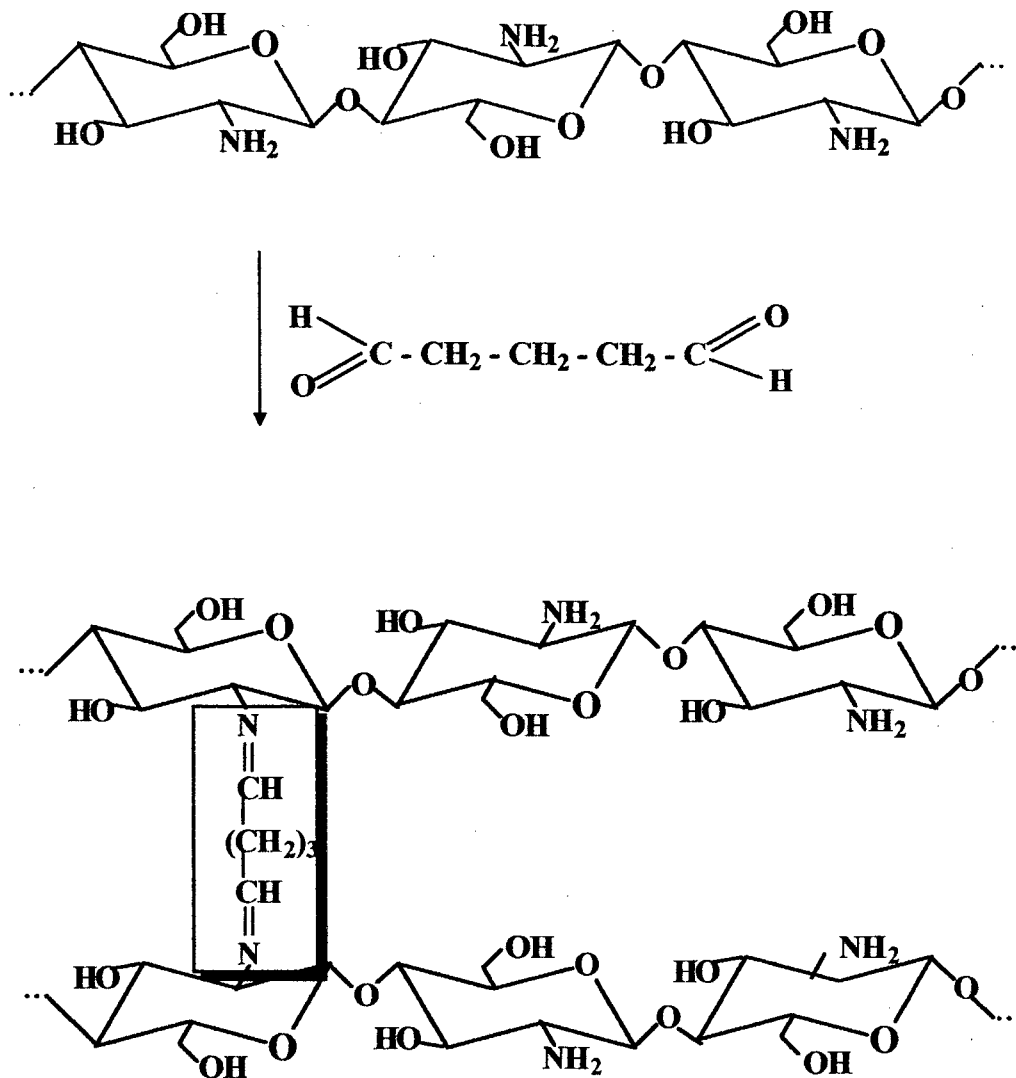


Figura 23. Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído.

Capítulo 6

REVISÃO DE LITERATURA

ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Processo de adsorção; Interações intermoleculares no processo adsorptivo e Remoção de corantes de efluentes têxteis através de adsorção com quitosana.

6.1. Processo de adsorção

O processo de adsorção é a distribuição do adsorvato entre duas fases (solução e adsorvente), pode ser descrito pela cinética (mecanismo de adsorção e dessorção) e pelo estado de equilíbrio no processo¹⁸.

A posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, portanto define se o processo é adsorção física ou química⁴⁶.

Se a substância, a qual está para ser distribuída é retida na superfície por reação química (ligação iônica ou covalente) é denominada de adsorção química. O processo é irreversível e requer alta energia^{18, 46}. Como exemplo, pode-se citar a reação do corante reativo com fibras de celulose, via ligação covalente¹⁸. Por outro lado, se a substância permanece na superfície, mas não reage (forças de van der Waals) tem-se uma adsorção física. O processo é reversível com baixo valor de calor de adsorção^{18, 46}. Um exemplo é a adsorção de gases por carvão ativado, onde somente atuam forças de van der Waals¹⁸.

Na adsorção química devido à irreversibilidade do processo é esperada a formação de monocamada, enquanto na adsorção física é encontrada a formação de multicamada. Entretanto, num sistema adsortivo geralmente as propriedades de ambos aparecem, embora em muitos processos adsortivos de separação dependam da adsorção física⁴⁶.

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída, entre duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, a temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio^{46, 174}. Algumas formas mais comuns dessas isotermas são apresentadas na figura 24.

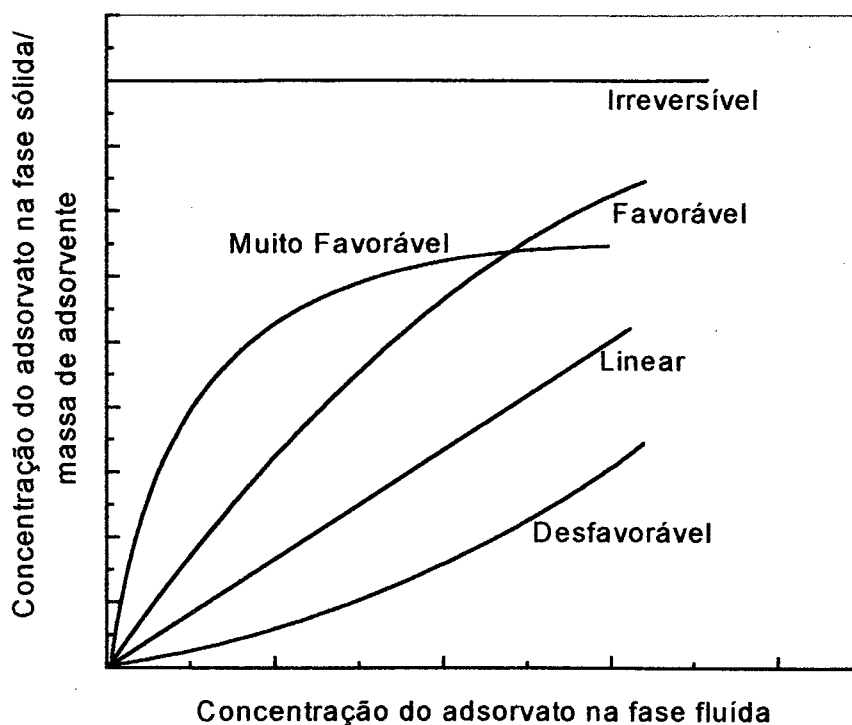


Figura 24. Tipos de isotermas.

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido.

Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido¹⁷⁴.

Isotermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversíveis, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura têm sido relatados vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa¹⁷⁴, no entanto, as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir^{27-28, 31, 35, 46} é representada pela equação 3:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (mg/g), q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg/g), K é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L). Quando $K C_e \gg 1$ a isoterma é muito favorável e se $K C_e < 1$ esta é quase linear¹⁷⁴.

Os parâmetros de adsorção podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A isoterma pode ser linearizada pelo menos de quatro formas diferentes. Entretanto, a melhor transformação tem sido extensivamente discutida em literatura bioquímica onde equações análogas são importantes para

descrever os sítios de fármacos e catálise enzimática¹⁷⁵. A equação 4 apresenta a melhor regressão linear da isoterma:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

O gráfico de C_e/q versus C_e permite calcular o valor de q_m e K . A partir dos parâmetros de adsorção pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a constante de Langmuir³¹.

A constante de Langmuir (K) pode ser utilizada para calcular o fator de separação (r) de acordo com a equação 5:

$$r = \frac{1}{(1 + K C_o)} \quad (5)$$

onde, C_o é a concentração inicial do adsorvato (mg/L). Este parâmetro pode prever se a adsorção do adsorvato pelo adsorvente foi favorável ou desfavorável³¹. Os valores de r podem ser determinados usando a relação entre a isoterma de Langmuir e o parâmetro definido pela equação de Hall et al¹⁷⁶ conforme a equação 6:

$$y = \frac{x}{r(1-x) + x} \quad (6)$$

onde x é igual a razão entre C_e (concentração de equilíbrio de adsorvato em solução, mg/L) e C_{eref} (concentração de equilíbrio máxima de adsorvato de referência em

solução, mg/L) e y é igual a razão entre q (quantidade adsorvida, mg/g) e q_{ref} (máxima quantidade adsorvida de referência, mg/g)³¹. A figura 25 ilustra-se o gráfico do fator de separação (r), onde cada valor de r corresponde a um tipo de isoterma.

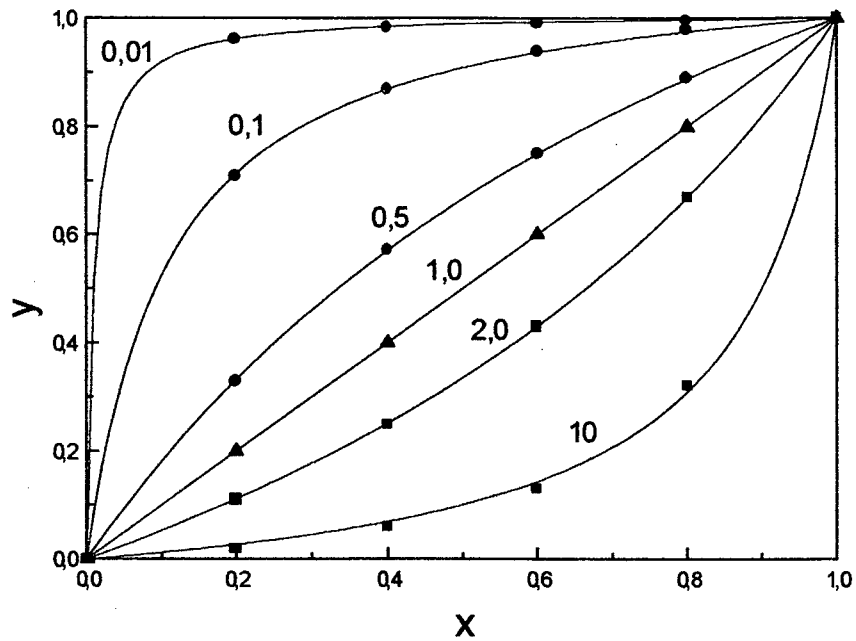


Figura 25. Gráfico do fator de separação.

A figura 26 representa uma isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção^{18, 177}.

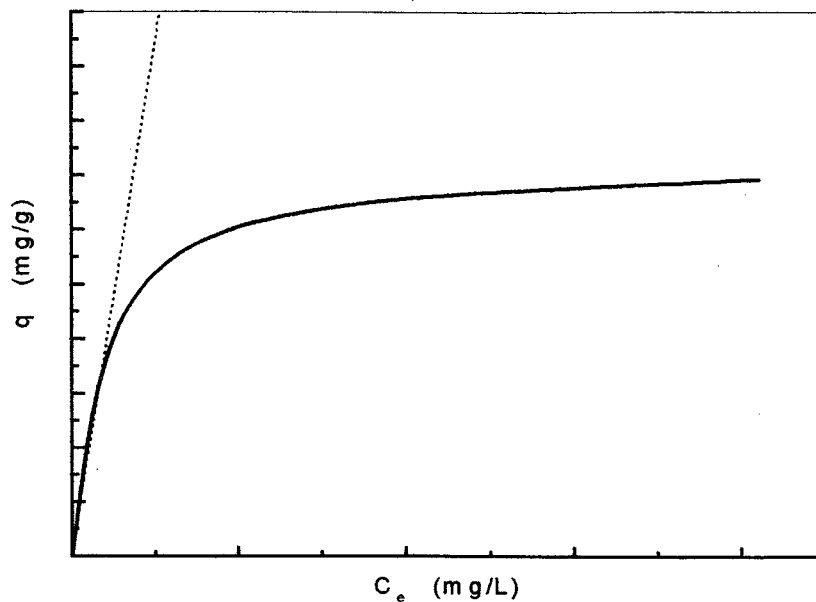


Figura 26. Isotherma de adsorção.

Na figura 26, a parte inicial da isoterma quase reta indica que nesta região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, devido à existência considerável de sítios ainda livres na superfície do adsorvente. A parte quase horizontal da isoterma corresponde aos valores mais elevados de concentrações, indicando que nesta região a superfície do adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorvido e a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução. A parte central da isoterma corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente¹⁷⁸.

A isoterma de Freundlich^{34, 46, 139} é também bastante utilizada para adsorção em solução aquosa e é dada pela equação 7:

$$q = KC_e^m \quad (7)$$

onde, K e m são constantes para um dado sistema adsorvato/adsorvente. A isoterma de Freundlich considera que a superfície não é homogênea, possuindo sítios de energia não específicos, portanto não existe um fator limitante estequiométrico (saturação).

A isoterma linear ou isoterma de Nernst é representada pela equação 8:

$$q = KC_e \quad (8)$$

onde, o valor de K representa a razão entre a concentração do adsorvato em água e na fase sólida e , corresponde ao coeficiente de partição entre as duas fases^{146, 174}.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui o primeiro passo para investigar as possibilidades do uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. As isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade de adsorção, facilitar a avaliação deste processo numa determinada aplicação e para a escolha tanto do adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análises e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas¹⁷⁹.

Um grande número de estudos cinéticos sobre adsorção de corantes utilizando a quitosana e seus derivados têm sido realizados^{25, 32-33, 180-181}. A figura 27 ilustra uma típica cinética de adsorção^{18, 177}.

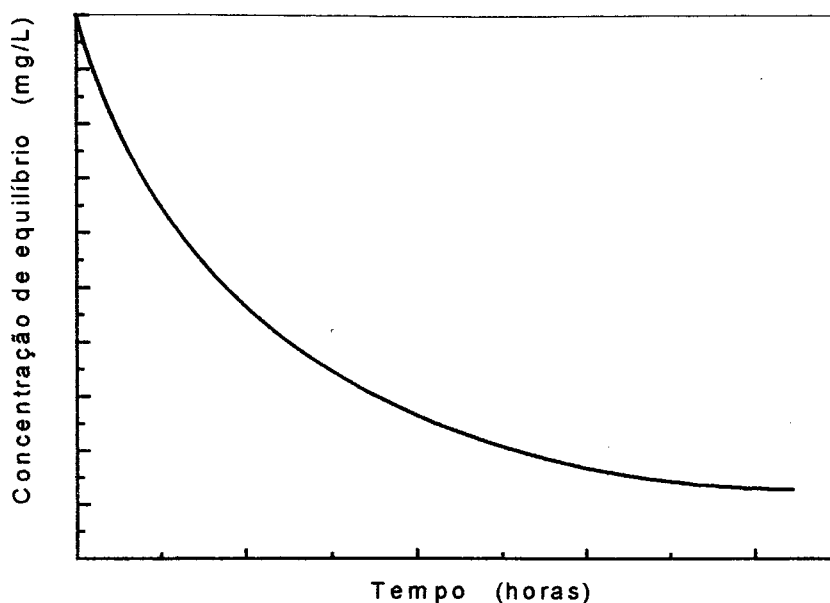


Figura 27. Cinética de adsorção.

Na figura 27, mostra-se o decaimento da concentração em função do tempo, ou seja, o tempo necessário para o sistema adsorvato/adsorvente atingir as condições de equilíbrio.

Existem três estágios consecutivos associados com a adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos. A primeira etapa é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. A velocidade de adsorção é determinada pelo princípio de que a velocidade de adsorção mais lenta governa inteiramente o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida, comparada com outros dois processos. Assim a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato nos capilares porosos do adsorvente. O tratamento teórico da difusão intrapartícula exhibe algumas vezes relação matemática complexa.

Assim, foi proposta uma aproximação simples da expressão teórica para facilitar a organização dos dados de velocidade de adsorção apresentados. A concentração de adsorção varia proporcionalmente com o tempo elevado a potência $\frac{1}{2}$ ($t^{1/2}$) em muitos tratamentos de difusão intrapartícula¹⁴².

6.2. Interações intermoleculares no processo adsorativo

As principais interações intermoleculares responsáveis pela adsorção: forças eletrostáticas, van der Waals, ligação de hidrogênio e interações hidrofóbicas¹⁸.

6.2.1. Forças eletrostáticas

Este tipo de interação ocorre em adsorventes que contêm grupos aniônicos e catiônicos (lã, seda e poliamida) com corantes ácidos (aniônicos) ou vice-versa, fibras com grupos aniônicos com corantes básicos (catiônicos). Assim, a fibra de lã possui grupamentos que dependendo do pH em meio aquoso, podem estar na forma neutra ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$), catiônica ($-\text{NH}_3^+$) e aniônica ($-\text{COO}^-$). O ponto isoelétrico da lã é $\text{pH} = 4,9$; e desta forma dependendo do pH da solução pode-se encontrar menor ou maior quantidade na forma de cátions ou ânions. Portanto, o polímero se comporta como policação ou poliânion. Essas mobilidades de os íons serem trocados por íons corantes na solução, em pH apropriado, durante o processo de tingimento; é considerado

um mecanismo de troca iônica. Também, são envolvidas outras interações eletrostáticas (dipolo-dipolo)¹⁸.

6.2.2. Forças de van der Waals

Considerações da mecânica quântica demonstram que duas moléculas quimicamente inertes atraem-se mutuamente através das forças de London (também conhecida como forças de van der Waals). Essas forças são efetivas para adsorção de corantes pelo adsorvente se a distância entre eles é muito pequena. A influência das forças de van der Waals são particularmente importantes em processo de tingimento de fibras celulósicas. A interação entre corante-fibra é favorecida quando as duas apresentam estruturas planares¹⁸.

6.2.3. Ligação de hidrogênio

A interação por ligação de hidrogênio pode ocorrer com átomos de F, O, N. Por exemplo, o corante ácido laranja 20 forma uma ligação de hidrogênio intermolecular com o átomo de oxigênio do grupo amida da lã¹⁸.

6.2.4. Interações hidrofóbicas

O estado de equilíbrio de um sistema composto de diferentes tipos de moléculas é determinado não somente pela entalpia de interações das forças, bem como pela entropia daquele estado. De acordo com alguns modelos teóricos, a parte hidrofóbica da molécula assume em meio aquoso causa uma estrutura “ice-like” de moléculas de água na vizinhança das moléculas hidrofóbicas. Este processo é energeticamente desfavorável, quando a entropia do sistema se eleva. Esta pode ser diminuída se duas ou mais moléculas hidrofóbicas formarem um agregado. Exemplo típico é o agregado corante-corante e a associação corante-polímero¹⁸.

6.3. Remoção de corantes de efluentes têxteis através de adsorção com quitina e quitosana

Várias dificuldades são encontradas na remoção de corantes provenientes de águas residuárias. Pois, os corantes são moléculas altamente estáveis e tornam-se resistentes à degradação através de luz, processos químicos, biológicos, etc. Além disso, a composição das águas residuárias de tingimento não é simplesmente a mistura de água e corantes, mas incluem muitos outros materiais tais como sal, surfatantes, ácidos, álcalis e outros²⁵.

Se a coloração do efluente for um problema, situação que varia de país para país, são necessárias medidas corretivas. Baseando-se em experiências publicadas na literatura⁷⁷, é necessário uma descoloração sempre que a concentração de corante no curso de água⁸ exceder a 5 mg/L.

Com relação à proteção ambiental e especificamente dos efluentes líquidos é muito importante a escolha dos processos e corantes que provoquem a menor coloração do efluente⁸.

A adsorção, um processo físico-químico em tratamento de águas residuárias, vem ganhando notoriedade como método de boa produção qualitativa de efluentes com baixa concentração de compostos orgânicos dissolvidos¹²¹⁻¹²².

Recentemente, a possibilidade de remoção de corantes de descargas de indústrias têxteis através do processo de adsorção tem sido considerada, com a vantagem de conseguir recuperar os corantes na forma concentrada⁴⁰.

A adsorção de corantes é influenciada por muitos fatores físico-químicos, incluindo a interação corante-adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato²⁵.

A quitosana é um polieletrólito catiônico natural que pode ser usado para tratamento de efluente residuário⁵⁰.

A quitina e a quitosana têm sido empregadas como adsorventes de corantes e outras espécies químicas em vários estudos:

Giles e Hassan²⁹⁻³⁰ estudaram a adsorção de ânions de ácidos minerais e orgânicos, e também do corante azo sulfonatado através da quitina em meio aquoso, esta última principalmente em condições ácidas. A extensão da adsorção tem sido correlacionada com a estrutura do corante. O mecanismo de adsorção parece ser principalmente uma associação física entre o resíduo aromático do corante e a cadeia molecular da quitina, e nesta condição a ligação de hidrogênio não é muito importante. Quando um ácido inorgânico está presente, um grupo sulfonato (ânion) no corante favorece a troca iônica com ânions inorgânicos dos centros catiônicos na quitina.

Grupos sulfonatos adicionais parecem permanecer não interagidos com o substrato e reduzem a afinidade do corante.

Mckay e colaboradores³¹ estudaram as isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 158, mordente amarelo 5 e direto vermelho 84 pela quitina e, foram determinadas as constantes de Langmuir e Freundlich. Eles observaram a influência do tamanho da partícula e da temperatura no processo de adsorção. Além disso, determinaram o fator de separação (r) e a cinética de adsorção. Os resultados de capacidades de adsorção (20 °C) pelos corantes ácidos foram quase quatro vezes maiores que os corantes mordente e direto. Todas as isotermas mostraram ser favoráveis e o efeito do tamanho da partícula de quitina foi significativo somente para o corante direto vermelho 84, devido ao seu tamanho molecular e a dificuldade de penetração na estrutura interna dos poros da quitina. O efeito da temperatura na adsorção dos corantes ácidos azul 158 e 25 mostrou que a capacidade de adsorção diminuía com aumento da temperatura; enquanto, para o corante direto vermelho 84 observou que a capacidade de adsorção aumentava com aumento da temperatura; e no caso do corante mordente amarelo 5 não houve mudança com a temperatura.

Kim et al.²⁷ verificaram a remoção de corantes ácidos azul 40 e azul 193; diretos amarelo 44 e azul 78 e íons cromo (VI) de efluentes têxteis pela quitina. As isotermas de adsorção foram realizadas variando o grau de desacetilação (10,7-67,2%), tempo de contato, pH e, a concentração inicial dos corantes e íons cromo (VI) em solução. Os resultados experimentais foram analisados através das constantes de adsorção (q_m e K), isotermas de Langmuir e fator de separação. Os resultados de adsorção demonstraram exceto para a quitina com 67,2% GD, a qual se tornava solúvel em meio ácido, que a capacidade de adsorção da quitina aumentava com o aumento do GD para cada pH

considerado, mas diminuía com aumento do pH para cada quitina desacetilada. Este efeito ocorre principalmente, pelo aumento dos grupos amino protonados, devido ao aumento do GD e com a diminuição do pH da solução. Entretanto, ao contrário, a dessorção dos corantes da quitina desacetilada foi mais efetiva a 80 °C e $\text{pH} \geq 10$, devido à diminuição de grupos amino protonados e aumento da repulsão eletrostática. Os mesmos estudos foram realizados com os íons cromo (VI). Os autores concluíram que controlando o GD da quitina poderiam conseguir eficiência máxima na remoção dos corantes e íons metálicos existentes em efluentes têxteis.

Longhinotti e colaboradores³⁵ investigaram a adsorção dos corantes aniônicos alaranjado IV, alaranjado G e alaranjado de xilenol pela quitina empregando a isoterma de Langmuir. Os parâmetros de adsorção foram determinados utilizando várias regressões lineares da isoterma. Em meio ácido os grupos amino do polímero estão protonados e a cadeia polimérica está carregada positivamente, predominando a adsorção por troca iônica. Também deve ocorrer em pequena extensão adsorção de van der Waals e ligações de hidrogênio. Os resultados revelaram que a capacidade de adsorção era dependente do pH e que o aumento da temperatura diminuiu a capacidade de adsorção da quitina, devido ao aumento da etapa de dessorção.

Longhinotti et al.⁷² descreveram a adsorção dos corantes azul de metileno (catiônico) e croconato amarelo (aniônico) pela quitina. Observaram que a adsorção era dependente do pH e que o grupo amino era o provável sítio ativo. A maior adsorção ocorreu em $\text{pH} > 7$ para o corante azul de metileno, enquanto o croconato amarelo apresentou pH ótimo de adsorção em torno de 4.

Seo e colaboradores³² investigaram o equilíbrio de adsorção do corante alaranjado de metila (aniônico) e derivados acil (N-octanoil, N-dodecanoil e N-

octanodecanoil) de quitosana. Observaram que um grau de substituição elevado e um aumento no comprimento de cadeia do substituinte aumentava a adsorção do corante. No entanto, havia uma condição ótima de grau de substituição e comprimento de cadeia para adsorção máxima. Este aumento na adsorção era devido à interação hidrofóbica, e um aumento dos sítios efetivos da interação eletrostática. Os grupos hidrofóbicos no adsorvente diminuía o efeito do pH e da força iônica na adsorção. A isoterma de adsorção foi interpretada por meio de dois mecanismos: modelo de adsorção de Langmuir e adsorção por partição.

Maghami e Roberts³³ demonstraram que as medidas de equilíbrio de adsorção dos três corantes aniônicos (ácido laranja 7, ácido vermelho 88 e ácido vermelho 27) pela quitosana em meio ácido, mostravam que existia uma relação estequiométrica de 1:1 para a interação dos grupos ácidos (mono, di e trisulfonados) do corante com os grupos amino protonados da quitosana.

Yoshida e colaboradores²⁸ verificaram a adsorção do corante ácido laranja 2 em fibras de quitosana com diferentes graus de reticulação. Também, demonstraram a influência da temperatura, da concentração inicial do corante e a força iônica na capacidade de adsorção do adsorvente. Os resultados foram comparados com a quitosana sem reticulação e com a fibra de carbono. Observaram que os valores da capacidade de adsorção de todas as fibras de quitosana reticulada e sem reticular eram maiores que a fibra de carbono, em pH 6,9. A quantidade de corante adsorvido aumentava com aumento da concentração inicial do corante e diminuía com aumento da reticulação e temperatura. À presença de sais inorgânicos aumentava as quantidades de corantes adsorvidos. Além disso, observaram que a fibra de quitosana sem reticular era a que apresentava maior adsorção pelo corante, pois havia mais sítios ativos livres.

Smith et al.²⁵ desenvolveram um modelo de um protótipo com filtros para descoloração de águas residuárias. Esta unidade consistiu de 4 câmaras, as quais, o fluxo podia ser independentemente operada em série ou paralelo. Assim, estudaram as isotermas de adsorção dos corantes ácido vermelho 1, ácido azul 25, ácido azul 193, mordente preto 17, direto azul 86, direto vermelho 81, direto verde 26, reativo vermelho 120 e reativo violeta 5 pela quitosana. Os resultados revelaram que o tamanho molecular do corante era o principal fator na característica de adsorção. Moléculas de massas molares menores foram as melhores adsorvidas pela quitosana. Assim, os valores de adsorção obtidos pelo corante ácido azul 25 > mordente preto 17 > ácido azul 193 > ácido vermelho 1 > direto azul 86 > reativo vermelho 120. Entretanto, os corantes direto vermelho 81, direto verde 26 e reativo violeta 5 não houve nenhuma adsorção, devido ao seu grande tamanho molecular.

Laszlo, J. A.¹³⁵ analisou vários artigos com diferentes tipos de biomassas utilizadas como adsorvente de corantes. Através dos valores de capacidade de adsorção de cada biomassa foram comparados e analisados. Dentre os tipos de biomassa incluem a fibra de quitosana reticulada. Concluiu-se que esta era que apresentava maior capacidade de adsorção e que poderia ser indicada como adsorvente de corantes em água residuárias têxteis, porque alcançava o equilíbrio de adsorção rapidamente e era facilmente regenerado, além de ser um material adequado a comercialização.

Juang et al.⁴¹ investigaram a capacidade do uso de quitosana na remoção dos corantes reativos em solução aquosa, incluindo estudos de equilíbrio e dinâmico. Os experimentos foram ajustados em função da concentração do corante, quantidade e tamanho da partícula de quitosana. Os resultados experimentais mostraram que as capacidades máximas de adsorção da quitosana foram comparativamente altas para os

três corantes investigados, sendo o principal mecanismo para a adsorção a interação eletrostática. Observaram que a capacidade de adsorção do corante diminuía com aumento do tamanho da partícula da quitosana, sugerindo que a adsorção depende da área superficial. Os dados de equilíbrio para adsorção dos corantes pela quitosana foram melhores ajustados pela equação de Redlich-Peterson, com a concentração na faixa de 50-500 ppm. Os resultados de capacidades de adsorção dos corantes reativos foram comparados com outros adsorventes, tais como quitina e carvão ativado, e concluíram que a quitosana é mais efetiva na adsorção.

Bhavani e Dutta⁴³ verificaram a performance da técnica de adsorção usando a quitosana para analisar uma amostra sintética e a outra industrial de três corantes (direto Jacophix T-blue, reativo T-blue e direto inchromine brown-2G). Foram avaliados os efeitos do tempo de contato, concentração do corante, pH e quantidade de corantes removidos. Concluíram que o parâmetro mais importante é o pH da solução. Também, observaram que a extensão da remoção era dependente da concentração e do pH da solução do corante. Com a concentração inicial (1 mg/100 mL) de corante direto Jacophix T-blue a 26 °C, pH 6 e tempo de contato 4 horas, obteve-se a remoção de 92% da concentração inicial. Entretanto, para os corantes reativo T-blue e direto inchromine brown-2G, ambos após 5 horas, obtiveram a remoção de 90 e 95% da concentração inicial, respectivamente. O adsorvente utilizado pode ser regenerado e reutilizado por tratamento ácido.

Capítulo 7

REVISÃO DE LITERATURA

ESTUDOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Processo de coagulação/floculação; Coagulantes; Comportamento químico do alumínio e do ferro; Risco a saúde humana na utilização de coagulantes contendo alumínio; Polímero utilizado como auxiliar de coagulação-floculação; Coagulante polimérico natural e Remoção de corantes de efluentes têxteis através da coagulação/floculação com quitosana.

7.1. Processo de coagulação/floculação

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos unitários usados para agregarem colóides e partículas dissolvidas em flocos maiores, que podem ser facilmente sedimentados por gravidade e em seguida removidos^{51, 182}.

Normalmente os colóides de um efluente têxtil apresentam cargas altamente negativas¹⁸³.

Há quatro formas de desestabilização de partículas coloidais: compressão da dupla camada, adsorção-neutralização, varredura e ponte interparticular¹⁸⁴.

- Compressão da camada difusa: ocorre pela introdução de um eletrólito num sistema coloidal, causando um aumento na densidade de cargas na camada difusa e conseqüentemente diminuindo a esfera de influência das partículas, ocorrendo a coagulação. Concentrações elevadas de íons positivos e negativos acarretam acréscimos do número de íons na camada difusa e para manter-se eletricamente neutro, tem seu volume reduzido, de tal modo, que as forças de van de Waals seja dominante, assim elimina a estabilização eletrostática¹⁸⁴.

- Adsorção e neutralização de carga: a adsorção ocorre na interface colóide/água, devido às interações existentes entre coagulante/solvente. Esse mecanismo é importante quando o tratamento é realizado por meio de filtração direta, onde não há necessidade de produção de flocos para posterior sedimentação, mas de partículas desestabilizadas que serão retidas no meio filtrante¹⁸⁴.

- Varredura: a formação de precipitados do tipo $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ocorrerá, dependendo da quantidade de coagulante adicionado, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes no meio líquido. Assim, as partículas coloidais são envolvidas por esses precipitados, resultando flocos de maior tamanho e com maior velocidade de sedimentação que os obtidos com o mecanismo de adsorção e neutralização. Esse mecanismo independe da carga de neutralização dos colóides e a condição ótima de coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta¹⁸⁴.

- Formação de pontes: são utilizados polímeros, os quais são compostos orgânicos sintéticos ou naturais, caracterizados por grandes cadeias moleculares e com sítios ionizáveis ao longo dessas cadeias, o que lhes permitem serem utilizados como coagulantes. A figura 28 ilustra o mecanismo de formação de pontes interpartículas.

Os polímeros com estas propriedades podem ser classificados como: catiônicos (sítios ionizáveis positivos), aniônicos (sítios ionizáveis negativos), não iônicos (não apresentam sítios ionizáveis) e anfótero (sítios ionizáveis positivos e negativos)¹⁸⁴.

O modo pelo qual as partículas coloidais são desestabilizadas é função do comportamento químico do coagulante utilizado em meio aquoso, bem como das características da água a ser tratada⁵³.

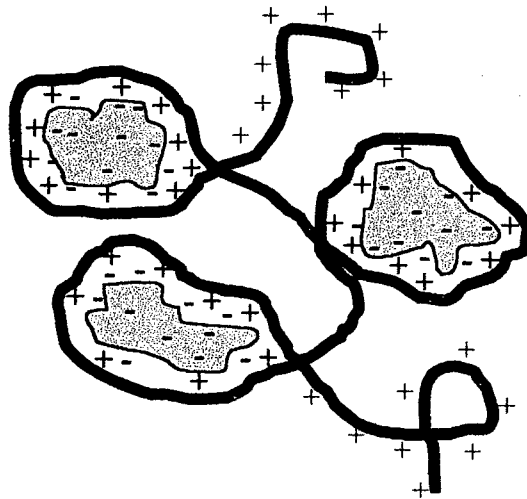


Figura 28. Mecanismo de formação de pontes interpartículas.

A coagulação resulta de dois fenômenos: químico e físico. O fenômeno químico consiste da reação do coagulante com a água e a conseqüente formação das espécies hidrolisadas e ionizadas, enquanto o físico consiste no transporte das espécies hidrolisadas para interagir com outras espécies, tais como, as impurezas, bactérias e vírus presentes no meio. Trata-se de um processo muito rápido (fração de segundos), é dependente do pH, temperatura e quantidade de impurezas do meio líquido, ocorrendo sob condições de forte agitação⁵¹.

Sob o ponto de vista dos mecanismos físicos da coagulação/floculação, na mistura rápida (coagulação) busca-se uma distribuição uniforme do coagulante no meio líquido, de forma que todas as partículas tenham contato com as espécies hidrolisadas. Enquanto, na mistura lenta (floculação) procura-se o maior número possível de encontros e a formação de agregados que sejam eficientemente removidos por sedimentação ou filtração, isto é, a floculação resulta do choque entre as impurezas, as

quais se aglomeram formando partículas maiores (flocos), que sedimentam, ocorrendo em condições de agitação lenta⁵¹.

O processo de coagulação/floculação é utilizado para desestabilizar produtos coloidais, formação de microflocos e, desta maneira, eliminar uma parte dos sólidos dissolvidos, assim como sólidos em suspensão. Uma característica da maioria dos efluentes de indústrias têxteis é que uma grande parte dos poluentes permanece em forma coloidal (não dissolvida, porém não sedimentável) onde valores de 30 – 40% de DQO total são comuns¹⁸⁵.

Coagular significa reduzir o potencial zeta, que é a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta que se desenvolve ao redor da partícula e o meio líquido em que ela está inserida, a valores que permitam a posterior aglomeração de partículas, possibilitando a produção de flocos. Às partículas dispersas que apresentam potenciais zeta (P.Z.) da ordem de -30 mV (ou maior, negativamente) têm estabilidade crescente com o valor do referido potencial, notando-se tendência de aglomeração, até que o mesmo atinja -10 mV. Os melhores resultados são conseguidos quando o valor se aproxima de zero¹⁸⁶.

O processo de coagulação¹⁸⁷ influi na(s):

- turbidez da água a ser tratada (quanto maior a turbidez, menor será a dose de coagulante, devido à maior possibilidade de choque);
- composição química da água (os ânions interferem mais do que os cátions na água);
- temperatura (à medida que a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) diminui, aumenta a viscosidade e diminui a velocidade de sedimentação);

- condições de mistura (em geral realiza em duas fases: uma rápida e outra lenta).

7.2. Coagulantes

Os principais produtos de coagulação são: cloreto de polialumínio⁶¹, sulfato de alumínio, meta aluminato sódico, cloreto de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato ferroso, sulfato cúprico, cloreto de magnésio e misturas de sais¹⁸⁷.

Os coagulantes mais utilizados são:

- Sais de alumínio
 - Sulfato de alumínio
 - Cloreto de alumínio
 - Metaluminato sódico
- Sais de ferro
 - Cloreto férrico
 - Sulfato férrico
 - Sulfato ferroso

O sulfato de alumínio hidratado é atualmente o coagulante mais utilizado, principalmente no tratamento de água para beber e águas residuárias, devido a sua performance no tratamento de água potável e residuária de diferentes características e, também pelo baixo custo¹⁸⁸.

Alguns dos principais processos têxteis que são descarregados diretamente nos rios têm sido requeridos, algumas vezes, a remoção da cor. Esta tem sido realizada através de um tratamento terciário com a técnica de coagulação e floculação usando polieletrólitos e/ou coagulantes inorgânicos (tais como, sais férrico e de alumínio)¹⁸⁹.

O cloreto de polialumínio tem sido extensivamente usado nas plantas de tratamento de águas residuárias. Este coagulante é uma forma polimerizada do alumínio. A vantagem deste polimerizado sobre o sulfato de alumínio pode ser devido a eliminação parcial do processo de polimerização que ocorre após o coagulante ser adicionado na água¹⁹⁰.

O cloreto de magnésio foi utilizado como coagulante para remoção do corante reativo levafix brill blue EBRA e de corantes industriais de água residuárias, obtendo no pH entre 10,5 e 11,0 uma remoção de 97,9% da matéria colorida⁵⁷.

A escolha do coagulante depende da natureza das águas a serem tratadas e se efetua depois dos ensaios necessários. A economia e a facilidade de aquisição também influem na escolha¹⁸⁷.

7.2.1. Comportamento químico do alumínio e do ferro

Quando um sal de alumínio ou ferro é adicionado em meio aquoso, ocorre inicialmente a sua dissociação, seguida pela reação com a água, de modo a permitir a formação de espécies mononucleares e polinucleares. Numerosos estudiosos têm se dedicados a elucidar quais espécies hidrolisadas seriam formadas preferencialmente. No

entanto, não há ainda um consenso sobre quais são as espécies preponderantes, existindo ainda muita controvérsia⁵³.

Na tabela 15 são apresentadas algumas espécies hidrolisadas de alumínio e ferro e suas respectivas equações de equilíbrio.

Tabela 15. Equações de equilíbrio de algumas espécies hidrolisadas do alumínio e do ferro em meio aquoso¹⁹¹.

Espécie	Equação de equilíbrio		Constante de equilíbrio
Fe^{3+}	$\text{Fe(OH)}_{3(s)}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	10^{-38}
Fe(OH)^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^{2+} + \text{H}^+$	$10^{-2,16}$
Fe(OH)_2^+	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + 2\text{H}^+$	$10^{-6,74}$
Fe(OH)_4^-	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_4^- + 4\text{H}^+$	10^{-23}
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$10^{-2,85}$
Al^{3+}	$\text{Al(OH)}_{3(s)}$	$\rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	10^{-33}
Al(OH)^{2+}	$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Al(OH)}^{2+} + \text{H}^+$	10^{-5}
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$10^{-6,3}$
$\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$	$7\text{Al}^{3+} + 17\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+} + 17\text{H}^+$	$10^{-48,8}$
$\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$	$13\text{Al}^{3+} + 34\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+} + 34\text{H}^+$	$10^{-97,4}$
Al(OH)_4^-	$\text{Al(OH)}_{3(s)} + \text{OH}^-$	$\rightleftharpoons \text{Al(OH)}_4^-$	$10^{-1,3}$

Assim, para cada valor de pH, assumindo-se o equilíbrio entre a fase líquida e a sólida do coagulante em meio aquoso, a máxima concentração solúvel do coagulante pode ser estimada de acordo com as equações⁵³ 9 e 10:

$$[\text{Fe}_t] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe(OH)}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + [\text{Fe(OH)}_4^-] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] =$$

$$\frac{10^{-38}[\text{H}^+]^3}{K_w^3} + \frac{10^{-40,96}[\text{H}^+]^2}{K_w^3} + \frac{10^{-44,74}[\text{H}^+]}{K_w^3} + \frac{10^{-61}}{K_w^3[\text{H}^+]} + \frac{2 \cdot 10^{-78,85}[\text{H}^+]}{K_w^6} \quad (9)$$

$$[\text{Al}] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] + 7[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}] + 13[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}] + 2[\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}] \\ + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \\ \frac{10^{-33}[\text{H}^+]^3}{K_w^3} + \frac{10^{-38}[\text{H}^+]^2}{K_w^3} + \frac{7 \cdot 10^{-279,80}[\text{H}^+]^4}{K_w^{21}} + \frac{13 \cdot 10^{-526,40}[\text{H}^+]^5}{K_w^{39}} + \frac{2 \cdot 10^{-72,3}[\text{H}^+]^4}{K_w^6} + \frac{10^{1,3}K_w}{[\text{H}^+]} \quad (10)$$

onde,

K_w = constante de dissociação da água;

$[\text{Fe}_t]$ = Concentração molar total de ferro solúvel em meio aquoso, em equilíbrio com a fase sólida $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$;

$[\text{Al}]$ = Concentração molar total de alumínio solúvel em meio aquoso, em equilíbrio com a fase sólida $\{\text{Al}(\text{OH})_3\}$.

Através da equação 9 e 10 pode-se calcular a concentração máxima solúvel dos íons alumínio e do ferro em meio aquoso em função do pH. Esta relação permite concluir que a solubilidade do ferro(III) em meio aquoso é muito menor do que a do alumínio(III) e que a faixa de trabalho de mínima solubilidade do alumínio(III) em meio aquoso situa-se ao redor de 5,5 e 7,5 enquanto a do ferro(III) está situada aproximadamente entre 5,0 e 11,0.

Como a eficiência do processo de coagulação está diretamente relacionada com o binômio pH-dosagem de coagulante, uma vez adicionada uma quantidade de coagulante necessário para que o sistema coloidal seja desestabilizado, o pH de coagulação deve ser ajustado, seja com base ou ácido⁵³.

7.3. Risco à saúde humana na utilização de coagulantes contendo alumínio

Recentemente, muita atenção tem sido dada ao uso extensivo do coagulante sulfato de alumínio no tratamento de água. Além da grande quantidade de lodo produzido, o alto nível de alumínio remanescente na água tratada tem preocupado a saúde pública¹⁹².

Vários estudos biológicos e epidemiológicos têm levado a evidência de que o uso de quantidades elevadas de alumínio no tratamento de água pode causar a doença de Alzheimer. Esta doença letal se desenvolve devagar e progressivamente, afetando a memória e outras funções cognitivas, causando uma desordem cerebral, além de outros múltiplos sintomas e complicações. Não existe nenhum tratamento ou prevenção à doença¹⁹³.

7.4. Polímero utilizado como auxiliar de coagulação/floculação

Os polímeros orgânicos sintéticos têm sido recomendados, como auxiliar de coagulação, e adicionados em conjunto com sulfato de alumínio. Entretanto, esses polímeros demonstram significativo grau de seletividade, são caros e pode não ser biodegradável. A longo prazo, seus efeitos à saúde humana não têm sido diretamente avaliados¹⁹⁶.

A utilização de polímeros naturais e sintéticos no tratamento de água tem sido limitada, como auxiliares de floculação ou filtração na forma de polímeros aniônicos ou não iônicos de alta massa molecular⁵³.

Como coadjuvante da floculação se utilizam no campo inorgânico as seguintes substâncias naturais: sílica, carbonato de cálcio precipitado, carvão ativado em pó, terras diatomáceas e algumas argilas. No campo orgânico utilizam-se os alginatos (extratos de algas), amidos (extratos de vegetais), derivados de celulose, etc. Também, são usados os polieletrólitos, denominados floculantes de síntese, os quais são macromoléculas sintéticas com ou sem cargas elétricas ou grupos ionizáveis. Sua ação se deve a sua extensa cadeia polimérica e elevada densidade de carga, o que permite a essas moléculas adsorverem as partículas coloidais¹⁸⁷.

7.5. Coagulante polimérico natural

O biopolímero quitosana, único polieletrólito catiônico natural conhecido, tem sido utilizado como coagulante-floculante em sistemas aquosos¹⁹⁴⁻¹⁹⁵.

A quitosana é biodegradável, não-tóxica e tem sido usado na coagulação de sólidos suspensos de vários resíduos do processamento de alimentos. Como ela é efetiva na coagulação nenhuma desvantagem é conhecida, podendo ser uma substituta promissora dos produtos sintéticos¹⁹⁶.

O biopolímero quitosana na forma de polieletrólito pode ser utilizado como coagulante em tratamento de água. Entretanto, a aplicabilidade do uso do biopolímero na coagulação tem recebido pouca atenção até agora¹⁹⁷.

7.6. Remoção de corantes de efluente têxtil através da coagulação/floculação com quitosana

A remoção da cor de efluente têxtil é uma técnica físico-química que acontece em três etapas distintas⁵: coagulação, floculação e separação de líquidos e/ou sólidos.

- **Coagulação-floculação:** é conseguida mediante o uso de hidróxido de cálcio e sais metálicos polivalentes como o sulfato férrico, cloreto férrico e sulfato de alumínio. O hidróxido reage com sal metálico para formar um hidróxido insolúvel, volumoso, sobre o qual se adsorve o corante. Sem dúvida, esses complexos inorgânicos não são totalmente efetivos na remoção da cor residual de certos tipos de corantes (ácidos e reativos), e por isso, podem ser utilizados coagulantes dos tipos polieletrólitos, os quais são usados sozinhos ou em combinação com sais metálicos.

- **Separação de líquidos e sólidos:** os flocos são removidos da fase aquosa por um dos seguintes métodos, sedimentação por gravidade, flotação, centrifugação e filtração.

A produção de lodos é mais baixa quando se usam coagulantes orgânicos no lugar dos sais metálicos. Dessa forma, os custos de operação e despejos de lodos são reduzidos⁵.

A quitosana tem sido empregada como coagulante e floculante em espécies químicas em alguns estudos:

Huang e colaboradores¹⁹⁸ estudaram várias condições de pré-tratamento para obter a condição ótima de modificação da quitosana para coagulação de partículas coloidais em água. Grupos de testes de coagulação com solução sintética aquosa foram realizadas com a quitosana de vários graus de tratamento alcali, e os resultados recomendavam que a condição ótima de pré-tratamento para preparar o coagulante

quitosana era a desacetilação de 45% em solução álcali durante 60 minutos, seguida por dissolução em 0,1% HCl.

Huang e Chen¹⁹⁷ avaliaram a aplicação da quitosana na coagulação de partículas coloidais em água. Foi feita uma série de testes de floculação com a quitosana em diferentes condições. Os resultados indicaram que a quitosana era um coagulante potente para suspensão de bentonita. A relação entre a dosagem ótima da quitosana e a turbidez da suspensão de bentonita apresentou uma correlação linear. A condição ótima de dosagem da quitosana em pH neutro é maior do que em condições ácidas para a suspensão da bentonita na mesma turbidez inicial. O comportamento da kaolinita e das partículas naturais na coagulação com a quitosana é diferente das partículas da bentonita, isto é, a quitosana falha na formação de agregado com a kaolinita. A água turva contém partículas, as quais mostram comportamento similar a kaolinita, aparentemente necessita de algumas partículas de bentonita como auxiliar de coagulação, e assim melhora a agregação das partículas coloidais com a quitosana. A evidência infere que a neutralização da carga não é o principal mecanismo controlador da formação de flocos na coagulação com quitosana.

Pinotti et al.⁵⁰ analisaram a influência dos diferentes fatores (força iônica, pH, tamanho da gota na emulsão, tipo de emulsificador, concentração do óleo e do surfatante) sobre a dose de quitosana necessária para neutralizar a carga elétrica e obter floculação em um sistema de óleo de girassol/emulsão de água. Resultados mostraram que o aumento da concentração do NaCl reduzia a dose necessária para produzir desestabilização e floculação. Os surfatantes de cadeias mais longa necessitavam de maior dose de quitosana para alcançarem carga zero. A variação do pH não mostra nenhuma influência sobre a dose necessária de quitosana para flocular o sistema

coloidal. Uma relação linear entre o valor inicial da carga coloidal e a mobilidade eletroforética foi estabelecida, permitindo a predição de uma dose ótima de quitosana como polieletrólito para ser aplicado para tratamento de resíduos de emulsão de alimento.

Capítulo 8

METODOLOGIA

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Materiais e Métodos - Extração da quitina; Obtenção da quitosana; Caracterização da quitosana; Preparação das microesferas de quitosana; Reticulação da quitosana (pulverizada ou microesfera); Caracterização da microesfera de quitosana; Dependência do $\lambda_{\text{máx}}$ em função do pH; Determinação dos corantes reativos dos corantes em solução; Influência do pH das soluções na adsorção dos corantes pela quitosana; Cinética de Adsorção; Isoterma de adsorção; Análise qualitativa de enxofre nas microesferas; Tratamento de efluente têxtil por adsorção e Tratamento de efluente têxtil por coagulação/floculação.

8.1. Materiais

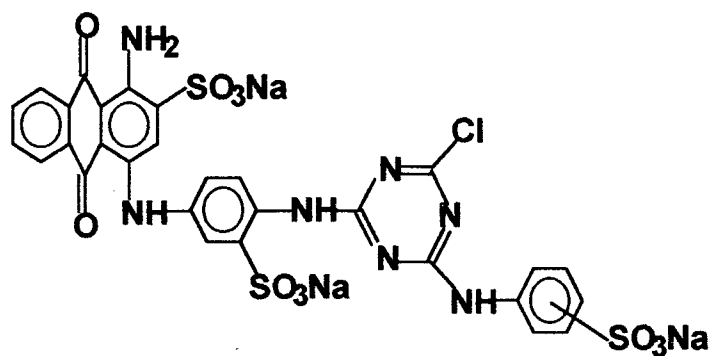
A quitina foi extraída a partir da casca de camarão, espécie *Peneaus shimit* (camarão branco) nativa da região sul, fornecida pelo Mercado Público de Florianópolis.

Os corantes reativos azul 2, reativo preto 5 e reativo laranja 16 foram obtidos da Aldrich Chemical Company, Inc., e usados sem purificações prévias, tendo em vista que estes corantes são empregados nas indústrias têxteis na forma comercial. A tabela 16 apresenta algumas características desses corantes.

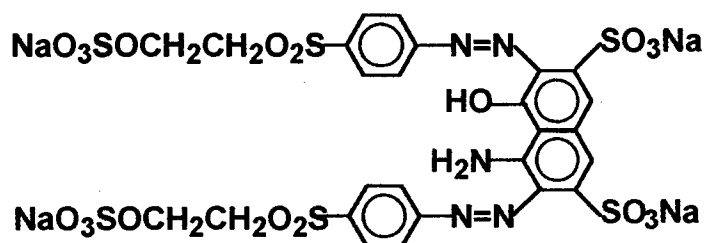
Tabela 16. Características dos corantes reativos a serem empregados^{97, 199}.

Corante	CI	Massa molar	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Pureza (%)	Fabricante
Reativo azul 2 (Procion Blue HB)	61211	840,12	607	60	ICI ICI(O)
Reativo preto 5 (Remazol Black B)	20505	991,82	597	55	HOE HST
Reativo laranja 16 (Remazol Brilliant Orange 3R)	17757	617,54	494 (388)	50	HOE

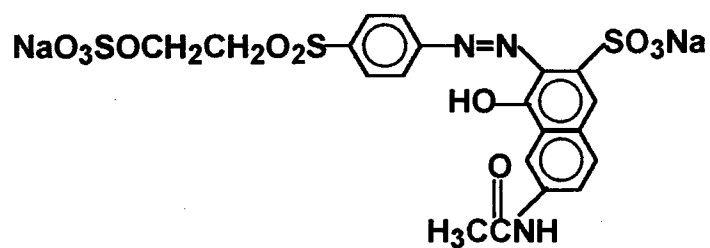
A representação estrutural dos corantes: reativo azul 2, reativo preto 5 e reativo laranja 16 é ilustrada na figura 29, respectivamente.



(A)



(B)



(C)

Figura 29. Estruturas dos corantes reativos (A) azul 2, (B) preto 5 e (C) laranja 16.

8.2. Reagentes e soluções

As soluções estoque de corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 foram preparadas nas concentrações 100 mg/L para estudos de adsorção da quitosana na forma de microesferas e 1000 mg/L para estudos de adsorção com a quitosana na forma pulverizada.

As curvas analíticas na faixa de 10 – 70 mg/L e 100 – 700 mg/L foram preparadas a partir das soluções estoques 100 mg/L e 1000 mg/L, respectivamente.

Foram ajustadas soluções tampões pH 2,0 e 4,0 foram preparadas a partir de solução de HCl 0,100 mol/L, enquanto que os de pH 6,0 e 8,0 foram preparadas a partir de solução de dihidrogeno fosfato de potássio (KH_2PO_4) 0,100 mol/L com NaOH 0,100 mol/L e pH 10 pela mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,100 mol/L e HCl 0,100 mol/L; todas foram empregadas nos estudos de adsorção.

8.3. Métodos

8.3.1. Extração da quitina

As cascas de camarão secas e trituradas (220 g) foram imersas em 2,0 L de HCl 2,0 mol/L durante 5 horas. O material foi então lavado, seco e novamente imerso em 500 mL de HCl 2,0 mol/L por 48 horas com agitação. Para eliminação das proteínas, o material foi colocado em contato com 500 mL de NaOH 1,0 mol/L durante 12 horas, a 100 °C, sob refluxo. A operação de extração com álcali foi repetida por mais duas vezes, finalmente o material foi lavado seqüencialmente com água até meio neutro,

etanol para eliminação dos pigmentos e éter etílico, e posteriormente seco¹⁴⁰ a 60 °C. A figura 30 ilustra o fluxograma da extração da quitina.

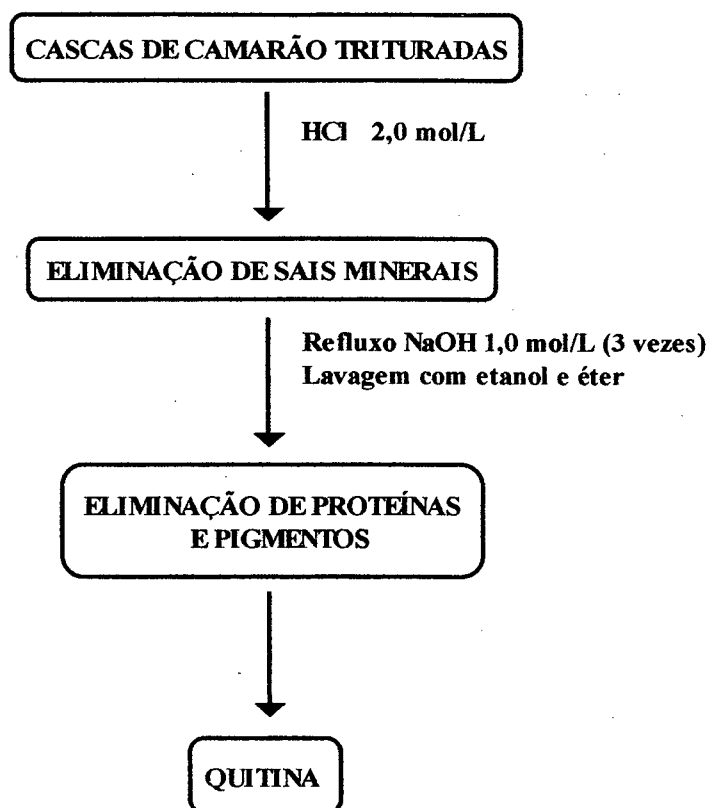


Figura 30. Fluxograma da extração da quitina.

8.3.2. Obtenção da quitosana

A quitina (10,0 g) foi submetida à reação de desacetilação pelo método de Broussignac²⁰⁰. O meio reacional foi composto por uma solução contendo 66,0 g de KOH num sistema solvente etanol/etilenoglicol (30 mL de etanol + 30 mL de etilenoglicol). Este sistema foi refluxado por uma hora sob atmosfera de nitrogênio a

120 °C. O meio reacional quase anidro foi mantido em atmosfera inerte para evitar a despolimerização da quitosana. A amostra obtida foi lavada com água destilada e seca.

A quitosana obtida foi purificada dissolvendo-a em ácido acético 3% (m/v) e filtrado para eliminação de algum resíduo insolúvel. Após, o material obtido foi seco num Mini Spray Dryer de marca Büchi - modelo B-191, obtendo partículas de aproximadamente 25 µm ou foi seco numa estufa a temperatura de aproximadamente 80 °C e tamisado fornecendo partículas menores que 0,212 mm.

A partir de 100 g de cascas de camarão trituradas submetidas aos processos de extração/desacetilação da quitina, e foram obtidos 24,6 g de quitina e 18,4 g de quitosana. Isto equivale a um rendimento de 24,6% de quitina e 18,4% de quitosana.

A figura 31 ilustra o fluxograma para a obtenção da quitosana e seus tratamentos posteriores.

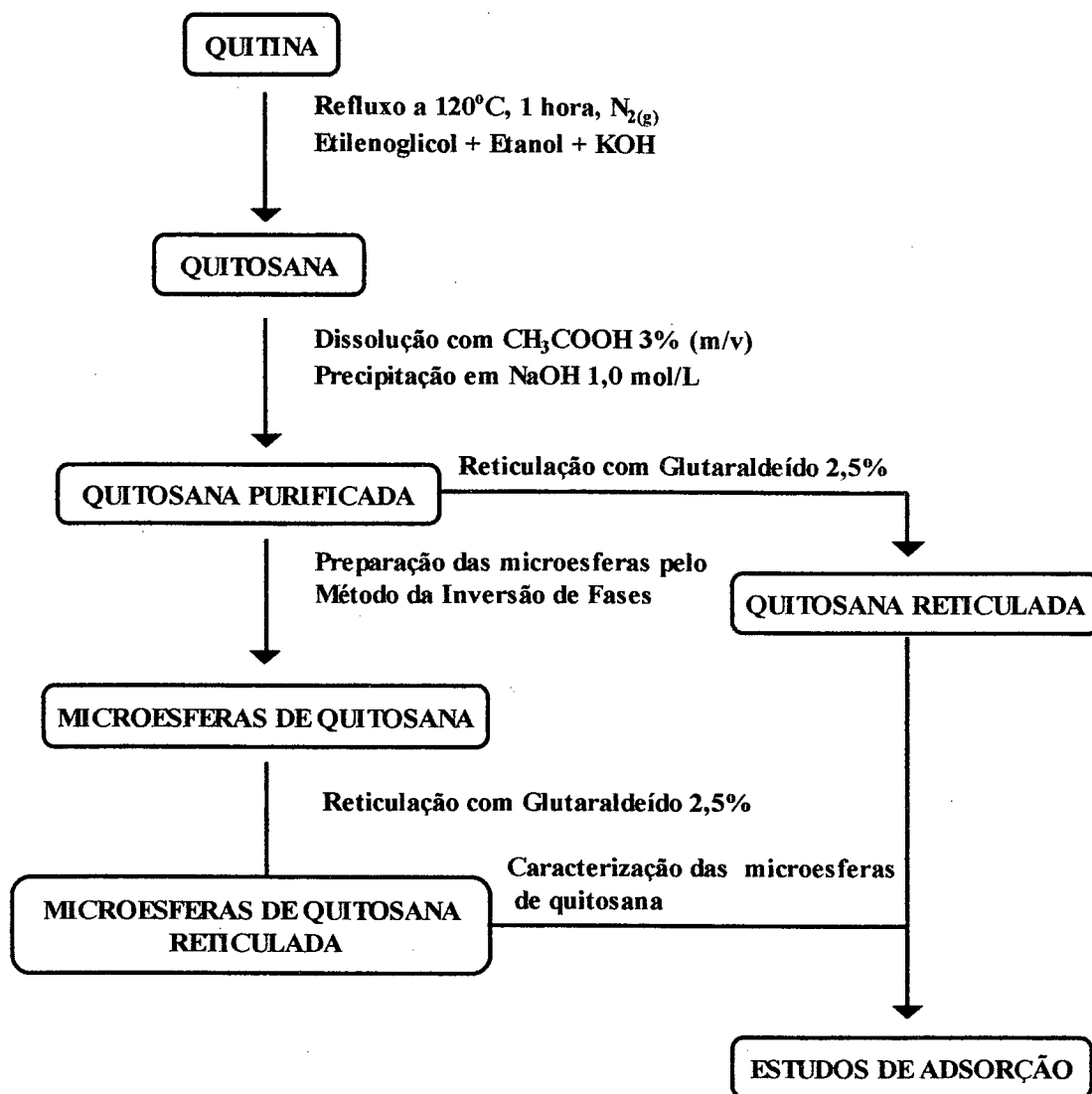


Figura 31. Fluxograma para obtenção da quitosana e seus tratamentos posteriores.

8.3.3. Caracterização da quitosana

8.3.3.1. Espectroscopia no infravermelho (IV)

O espectro no Infravermelho (IV) foi obtido na região de 400 - 4000 cm^{-1} com um espectrofotômetro Infravermelho FT Perkin Elmer - modelo 16 PC.

8.3.3.2. Espectroscopia de RMN ^{13}C

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono - 13 (RMN ^{13}C) foi obtido num espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C Brucker - modelo AC - 200F. Uma amostra de 100 mg do polímero foi dissolvida numa solução contendo 0,4 mL de ácido acético glacial e 2,5 mL de D_2O . A amostra foi centrifugada e uma alíquota foi separada para análise²⁰¹.

8.3.3.3. Grau de desacetilação (% GD)

O grau de desacetilação (% GD) ou a porcentagem de grupos amino foi determinado por titulação condutométrica empregando um condutivímetro Micronal - modelo B 330 e um titulador automático Schott Geräte - modelo T 80/20. Uma amostra de 200 mg de quitosana foi transferida para um béquer de 600 mL, contendo 450 mL de solução NaCl 0,001 mol/L, 5,0 mL de HCl 1,0 mol/L e após a dissolução do polímero a titulação foi conduzida com adição de 0,5 mL de NaOH 0,100 mol/L a cada 20 segundos, sob atmosfera de nitrogênio¹⁵⁹. A titulação condutométrica foi repetida por mais duas vezes.

8.3.4. Preparação das microesferas de quitosana

A quitosana (2,5g) foi dissolvida em 100 mL de ácido acético 5% (m/v). A solução viscosa obtida foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica de marca Ismatec acoplada a um banho de precipitação contendo solução de NaOH 2,0 mol/L (Método da inversão de fases). As microesferas gelificadas foram lavadas com água destilada até meio neutro⁷⁶. A figura 32 ilustra a preparação das microesferas de quitosana.

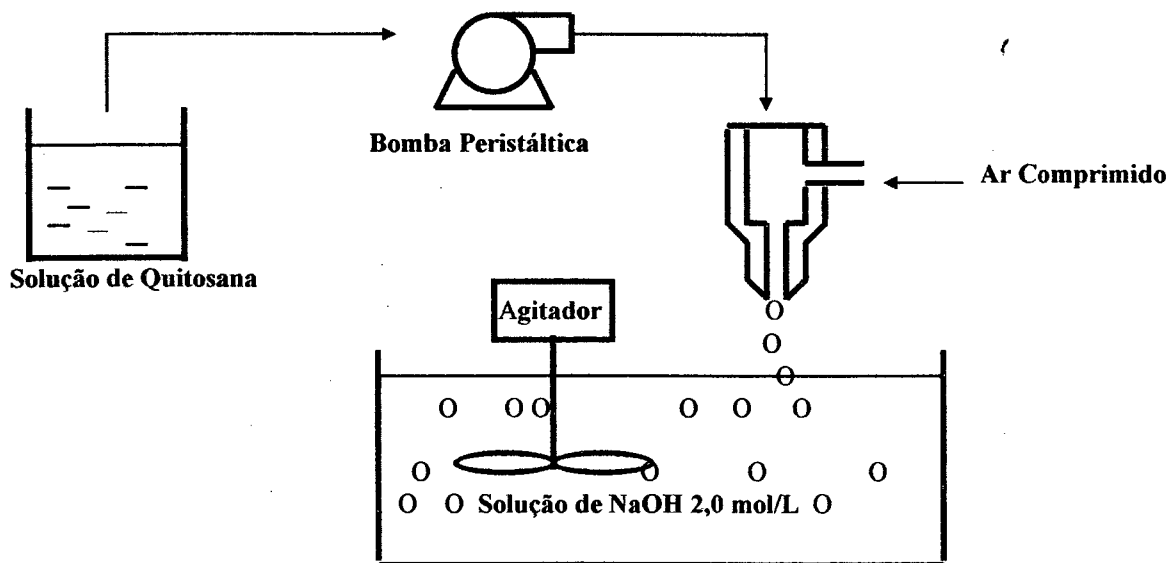


Figura 32. Preparação das microesferas de quitosana.

8.3.5. Reticulação da quitosana (pulverizada ou microesfera)

A quitosana na forma pulverizada ou microesfera foi colocada em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) utilizando a relação de 1,5 mL de solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) por grama de quitosana pulverizada ou microesfera gelificada. A mistura foi mantida, sob agitação eventual, durante 24 horas à temperatura ambiente. O material foi lavado com água destilada para retirar o excesso do agente reticulante⁷⁶. Posteriormente, a quitosana (pulverizada ou microesfera) foi deixada em contato em acetona durante 24 horas para facilitar a eliminação de água e secagem do material na temperatura ambiente.

8.3.6. Caracterização da microesfera de quitosana

8.3.6.1. Conteúdo de grupos amino livres após a reticulação

O conteúdo de grupos amino livres (-NH₂) foi determinado após a reticulação por titulação ácido-base. Uma amostra de 300 mg de microesferas foi colocada em contato com 100 mL de solução padrão de HCl 0,100 mol/L e a mistura permaneceu em contato durante 24 horas para protonação dos grupos amino livres. Uma alíquota de 25,0 mL do sobrenadante foi retirada e titulada com NaOH 0,100 mol/L. A titulação foi repetida por mais duas vezes. Os resultados foram similares empregando as microesferas ou pulverizando-as. O mesmo procedimento foi efetuado para a quitosana pulverizada.

8.3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das superfícies externa e interna da microesfera reticulada foi analisada empregando um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips - Modelo XL30. As amostras foram colocadas em estaves, recobertas com ouro, micrografadas e analisadas através de microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX). O tamanho médio das microesferas foi determinado a partir da medição de 20 unidades de microesferas de quitosana reticulada.

8.3.6.3. Análise de porosimetria

A análise consistiu na medição da distribuição de poros da microesfera de quitosana reticulada, usando o aparelho Poresizer 9320 da marca Micromeritics (USA) do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas dos Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Aproximadamente 2,0 g de microesferas foram colocadas numa câmara fechada ligada por um capilar graduado e então um determinado volume de mercúrio foi injetado sob pressão, preenchendo-as. Variando-se a pressão do sistema foi observado, através do capilar graduado, a variação do volume injetado de mercúrio, pode-se assim, aplicar na equação de Young-Laplace, a qual correlaciona a pressão e o diâmetro para se determinar o tamanho médio dos poros, conforme a equação 11:

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (11)$$

onde, D é o diâmetro (m), γ é a tensão superficial (N/m), θ é o ângulo de contato superficial entre o mercúrio e sólido e P é a pressão (Pa).

8.3.7. Dependência do $\lambda_{\text{máx}}$ em função do pH

Foi estudada a dependência da máxima absorção do corante em função do pH em um intervalo de 350 – 750 nm de comprimento de onda. Uma alíquota de 1,0 mL da solução de corante reativo (100 mg/L) e 9,0 mL de tampão pH 2,0 foi usada para leitura de absorbância em vários comprimentos de onda para se determinar o $\lambda_{\text{máx}}$. O ensaio foi repetido para os tampões a pH 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0.

8.3.8. Determinação da concentração dos corantes reativos em solução

As concentrações dos corantes reativos azul 2, reativo preto 5 e reativo laranja 16 em solução foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Vis, marca Hitachi – modelo U3000 empregando seus respectivos $\lambda_{\text{máx}}$ e curvas analíticas.

8.3.9. Influência do pH das soluções na adsorção dos corantes pela quitosana

Amostras de quitosana (25,0 e 100 mg) nas formas pulverizadas e microesferas foram colocadas em contato com soluções individuais dos corantes reativos azul 2 ($C_o = 500$ e 70 mg/L), preto 5 ($C_o = 500$ e 70 mg/L), e laranja 16 ($C_o = 500$ e 70 mg/L), respectivamente; mantendo a força iônica constante ($\mu = 0,100$ mol/L). Foram ajustados pH das soluções com várias soluções tampão e, posteriormente estas foram transferidas para um agitador mecânico Shaker Bath Lab-Line Instruments - modelo 3540, num banho termostático Microquímica - modelo MQTZ99-20 a $25,0 \pm 0,5$ °C, e agitadas durante 24 horas, a 150 rpm. O sobrenadante de cada frasco foi separado por centrifugação e a quantidade de corante adsorvida foi determinada empregando a equação 12:

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{W} V \quad (12)$$

onde q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g), V é o volume da solução (L), W é a massa da quitosana na forma pulverizada ou microesfera (g), C_o é a concentração inicial da solução (mg/L) e C_e é a concentração de corante em equilíbrio na solução (mg/L).

8.3.10. Cinética de adsorção dos corantes reativos

O tempo necessário para o sistema adsorvato/adsorvente atingir as condições de equilíbrio foi determinado colocando 100 mL de solução de corante reativo (700 mg/L)

num frasco fechado contendo 50,0 mg de quitosana pulverizada e reticulada ou 70,0 mL de solução de corante reativo (100 mg/L) num frasco fechado contendo 100 mg de microesferas de quitosana reticulada. O pH da solução foi ajustado para o pH ótimo de adsorção, a força iônica foi mantida constante ($\mu = 0,100$ mol/L). O frasco permaneceu sob agitação (150 rpm), a $25,0 \pm 0,5$ °C até alcançar o equilíbrio de adsorção. Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (cada 3 horas) e as concentrações dos corantes em solução foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis.

8.3.11. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método da batelada. Os frascos termostatizados a $25,0 \pm 0,5$ °C, contendo 50 mg de quitosana pulverizada e reticulada e 100 mL de solução de corante (100 – 750 mg/L) ou 100 mg de microesferas de quitosana reticuladas e 50,0 mL de solução de corante (10,0 a 70,0 mg/L), força iônica da solução controlada com NaCl ($\mu = 0,100$ mol/L) e o pH ajustado com solução tampão. O sistema foi mantido sob agitação (150 rpm) até alcançar o equilíbrio de adsorção. O material foi separado da solução por centrifugação e o corante em solução determinado por espectrofotometria UV-Vis. A partir da equação (10), foi calculada a quantidade de corante adsorvida pela quitosana na forma pulverizada ou microesfera.

8.3.12. Análise qualitativa de enxofre nas microesferas

Amostras de microesferas com os corantes reativos adsorvidos foram seccionadas ao meio e colocadas em estabes na posição convexa e côncava, e posteriormente recobertas com ouro. Assim, através da microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX) foram micrografadas para análise de enxofre em três posições da região da superfície convexa, e também em três posições da região externa e interna do plano-côncavo.

8.4. Tratamento de efluente têxtil por adsorção

8.4.1. Materiais utilizados

O efluente têxtil foi fornecido pela empresa Buettner – Brusque (SC). Este foi retirado do banho de tingimento de corantes reativos por esgotamento, após o processamento e tratamento com quitosana reticulada na forma pulverizada.

8.4.2. Cinética de adsorção dos corantes no efluente têxtil

O tempo necessário para o sistema adsorvato/adsorvente atingir as condições de equilíbrio foi determinado colocando num erlemmeyer 250 mL de efluente têxtil contendo corantes reativos, 0,500 g de quitosana pulverizada e reticulada, e pH da solução foi ajustado até pH 2,0 com HCl concentrado. O recipiente permaneceu sob agitação com magneto, à temperatura ambiente até alcançar o equilíbrio de adsorção.

Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (cada 3 horas), centrifugadas e feitas as leituras de absorvância⁵⁰ nos $\lambda_{\text{máx}}$. 436, 525 e 620 nm selecionadas a partir do diagrama de cromaticidade, através de espectrofotometria UV-Vis. O experimento foi repetido com o efluente têxtil sem ajuste de pH, isto é, utilizado na condição inatura.

8.4.3. Remoção de corantes reativos por adsorção

Frascos contendo 50,0 mL de efluente têxtil, pH 2,0 ajustado com HCl concentrado, continham massas de quitosana pulverizada e reticulada que variou de 0,3 a 5,0 g e com tempo de contato 24 horas. O sistema foi mantido sob agitação (150 rpm) até alcançar o equilíbrio de adsorção. O material foi separado da solução por centrifugação e a leitura de absorvância foi determinada nos $\lambda_{\text{máx}}$. 436, 525 e 620 nm por espectrofotometria UV-Vis. Assim, o percentual de remoção de corantes reativos em solução foi determinado.

8.5. Tratamento de efluente têxtil por coagulação/floculação

8.5.1. Materiais utilizados

- a) Solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v);
- b) Solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) + Solução de polieletrólito sintético catiônico 1% (v/v);
- c) Solução de quitosana 1% (m/v)/Solução de CH_3COOH 3% (v/v);

- d) Solução de quitosana 1% (m/v)/Solução de CH_3COOH 3% (v/v) + Solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v);
- e) Solução de polieletrólito sintético catiônico 1% (v/v).

Para o teste com efluente têxtil, a solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 48% e a de polieletrólito sintético 30% foram fornecidos pela Anglian Water – Brusque.

A quitosana pulverizada foi fornecida pela empresa Galena Química e Farmacêutica Ltda com 90% GD e utilizada sem purificação prévia.

8.5.2. Remoção de corantes reativos por coagulação/floculação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados adicionando 100 mL de efluente têxtil e amostras de coagulantes a, b, c, d citadas no item anterior (8.5.1.), gotejando individualmente através de uma bureta. As amostras foram transferidas para um agitador mecânico Shaker Bath Lab-Line Instruments - modelo 3540, com banho termostaticado Microquímica - modelo MQTZ99-20 a $25,0 \pm 0,5$ °C nas seguintes condições: a mistura rápida (coagulação) foi realizada em 3 minutos a 250 rpm e a mistura lenta (floculação) em 10 minutos a 50 rpm. Após, foram feitas as leituras de pH através de pH/ion analyser 350, marca Corning. O sobrenadante de cada frasco foi separado, centrifugado e feita a leitura de absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ 436, 525 e 620 nm por espectrofotometria UV-Vis. Através dos resultados obtidos, pôde-se determinar o pH e a dosagem ótima de coagulante de cada amostra, para remoção dos corantes reativos em efluentes têxteis. A figura 33 ilustra o agitador mecânico Shaker Bath Lab-Line

Instruments - modelo 3540 com banho termostático usado nos estudos de adsorção e coagulação/floculação.

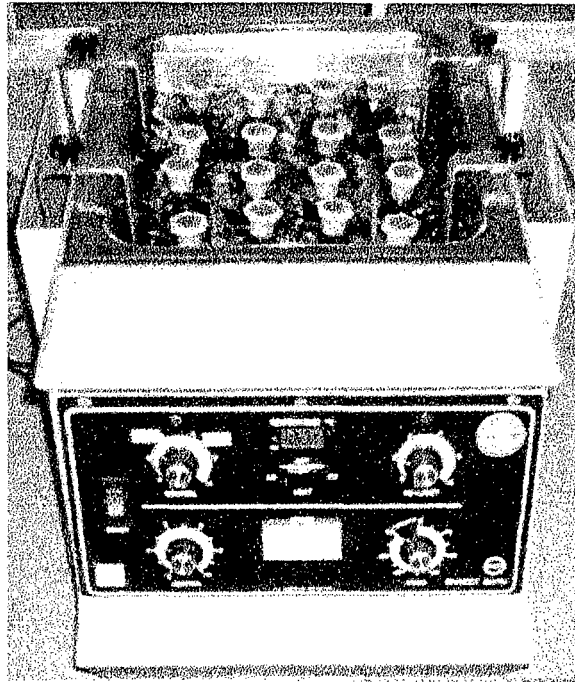


Figura 33. Agitador mecânico com banho termostático usado nos estudos de adsorção e coagulação/floculação.

Capítulo 9

RESULTADOS e DISCUSSÕES

Assuntos a serem desenvolvidos no capítulo: Espectroscopia no infravermelho da quitosana (IV); Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C); Grau de desacetilação da quitosana (%GD); Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Porosimetria de mercúrio; Espectros UV-Vis dos corantes reativos; Estudos de adsorção para a quitosana na forma de microesfera; Estudos de adsorção para a quitosana na forma pulverizada; Ensaio de remoção de corantes reativos de efluente têxtil através de adsorção com quitosana e Ensaio de remoção de corantes reativos de efluente têxtil através de coagulação/floculação com quitosana.

9.1. Caracterização das amostras de quitosana

As amostras de quitosana nas formas pulverizadas e microesferas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , grau de desacetilação, microscopia eletrônica de varredura e medidas de porosidade.

9.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV) da quitosana

A figura 34 mostra o espectro no infravermelho da quitosana.

No espectro as bandas de absorção 3454 cm^{-1} são muito intensas devido às vibrações de estiramento OH e da água, enquanto em 2900 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento C-H. As bandas em 1654 e 1590 cm^{-1} referem-se ao estiramento C=O da amida e às vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária. A banda em 1380 cm^{-1} atribui-se à vibração de intensidade pequena C-H do grupo CH_3 .

referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, pois a quitosana não está completamente desacetilada. A banda em 1068 cm^{-1} origina o estiramento vibracional C-O de álcool primário^{72, 139, 151, 157, 181}.

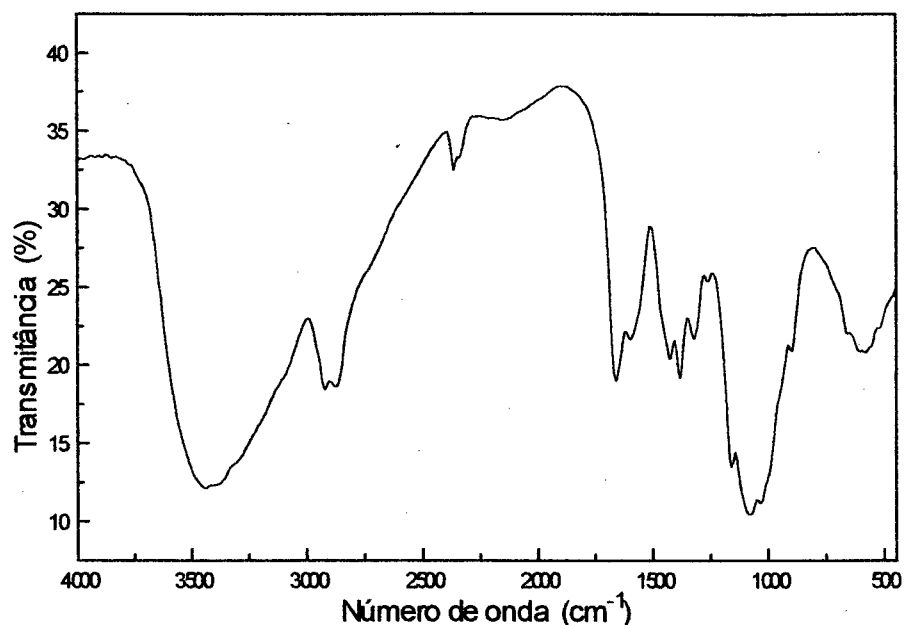


Figura 34. Espectro de infravermelho da quitosana em KBr.

9.1.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN ^{13}C)

A figura 35 ilustra o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C da quitosana. O espectro apresenta o deslocamento químico do carbono anomérico C_1 em 98 ppm e está bem separado dos outros sinais. Os dois sinais próximos de 80 ppm estão relacionados ao C_4 . Os carbonos C_3 e C_5 tem deslocamento em torno de 77 ppm; o sinal em 60 ppm é distinto devido ao carbono primário do álcool e os sinais 56 a 57 ppm se

referem ao C₂. Devido o polímero não estar 100% desacetilado, ainda aparecem às linhas correspondentes a C=O e CH₃, com deslocamento em torno de 177 e 21 ppm, respectivamente^{139, 157, 181}.

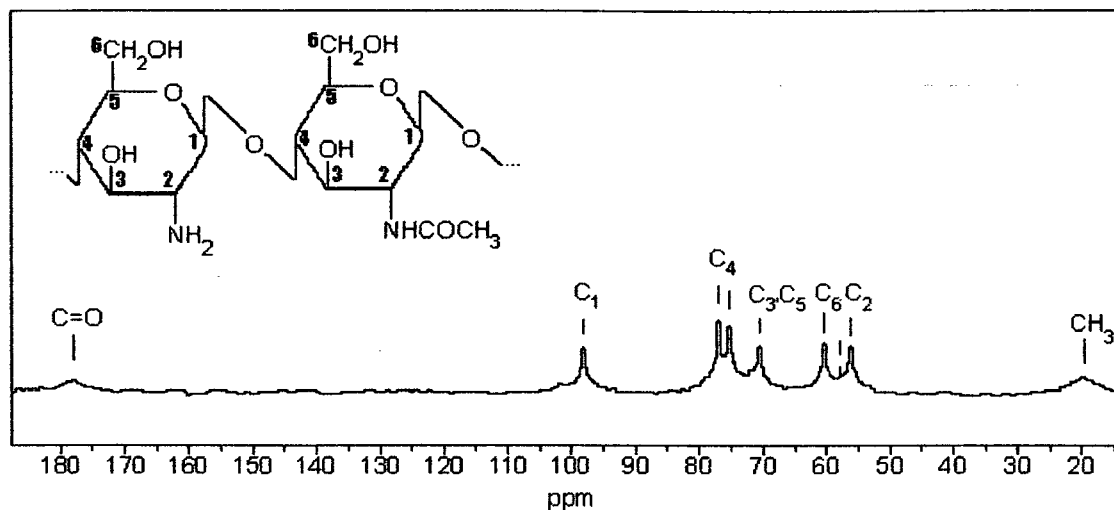


Figura 35. Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C da quitosana.

9.1.3. Grau de desacetilação da quitosana (%GD)

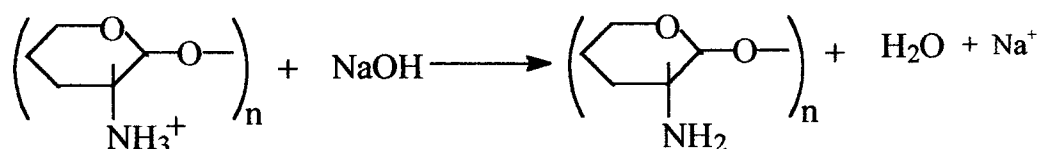
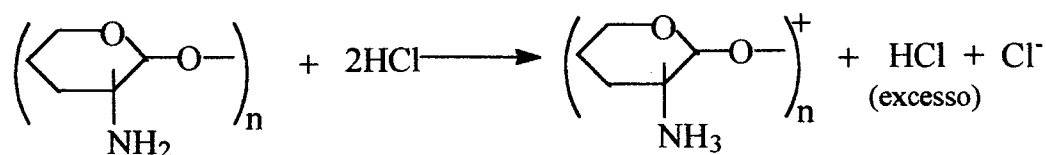
A figura 36 ilustra a titulação condutométrica da solução de quitosana acidificada com ácido mineral forte e conduzida com base forte.

A condutância é uma função da soma da condutância de cada íon na solução. Os íons H₃O⁺ e o OH⁻ são os que mais contribuem para a condutância. A titulação condutométrica monitora a mudança na condutância desses íons em função do volume do titulante adicionado.

Os dois pontos de inflexão na curva condutância, ou seja, os pontos de equivalência, correspondem a neutralização do excesso de ácido forte e a forma ácida do polímero.

A diferença entre os dois pontos de equivalência corresponderá o volume de base requerido para neutralizar os grupos amino.

As reações envolvidas na titulação condutométrica foram:



As porcentagens de grupos amino que representa o grau de desacetilação (%GD) foi determinada usando a equação 13:

$$\%GD = \frac{M(V_2 - V_1) 161}{W} \times 100 \quad (13)$$

onde M é a concentração da solução de NaOH em mol/L, V_1 e V_2 é o volume de NaOH em mL empregado para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, 161 é a massa molar da unidade monomérica do polímero e W é a massa de amostra em mg tomada para titulação.

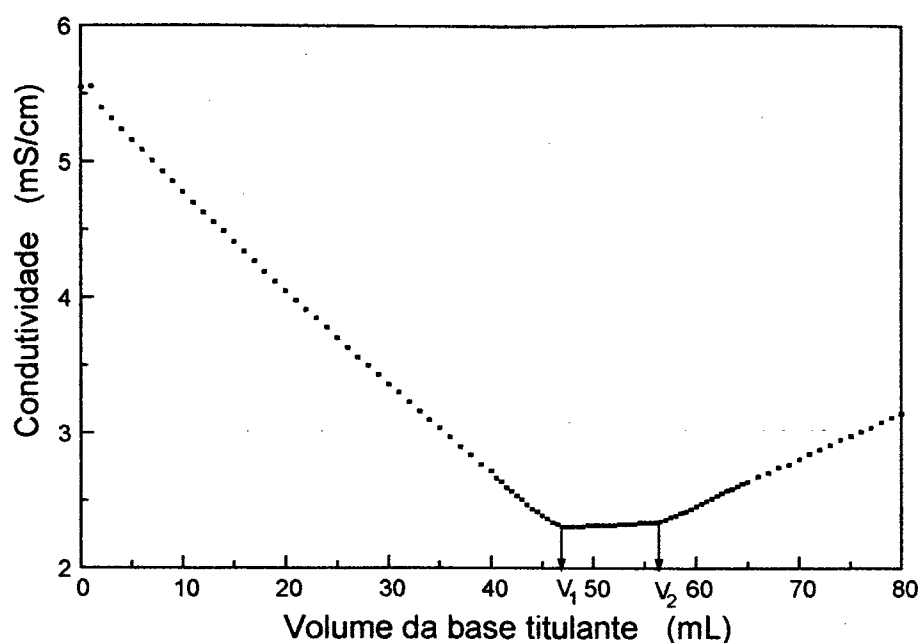


Figura 36. Condutividade versus volume da base titulante.

Os resultados da titulação condutométrica calculados segundo a equação 13 para as amostras de quitosana estão indicados na tabela 17 e representam a média de três determinações. Os valores %GD diferenciados são atribuídos pela amostra de cascas de camarão ser de fontes diferentes, reação conduzida em meio heterogêneo e devido a dificuldade de controle de temperatura constante durante toda a reação.

Tabela 17. Valores de GD (% e mmol/g) para as amostras de quitosana.

Amostra	QTS	Forma	GD%	mmol NH ₂ /g QTS	Emprego
QTS ₁	Sem reticular	Pulverizada	72,5	4,50	-
Preparada	Reticulada	Microesfera	48,0	2,98	Adsorção
QTS ₂	Sem reticular	Pulverizada	87,2	5,42	-
Preparada	Reticulada	Pulverizada	64,0	3,98	Adsorção
QTS ₃ adquirida	Sem reticular	Pulverizada	90,8	5,65	Coagulação/ Floculação

9.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figuras 37 (a) e (b) ilustram as fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia da microesfera de quitosana.

O diâmetro médio da microesfera de quitosana de $1,03 \pm 0,06$ μm foi determinado a partir da micrografia de vinte microesferas, através dos diâmetros dos eixos vertical e horizontal de cada uma.

A partir dos detalhes da superfície externa da microesfera de quitosana foi observado que a mesma se apresentou pouco porosa.

Para uma reação que envolva processos difusionais na microesfera a diminuição da porosidade da superfície pode influenciar na velocidade de adsorção, uma vez que limita ou mesmo dificulta a penetração do adsorvato de interesse para o interior do material polimérico.

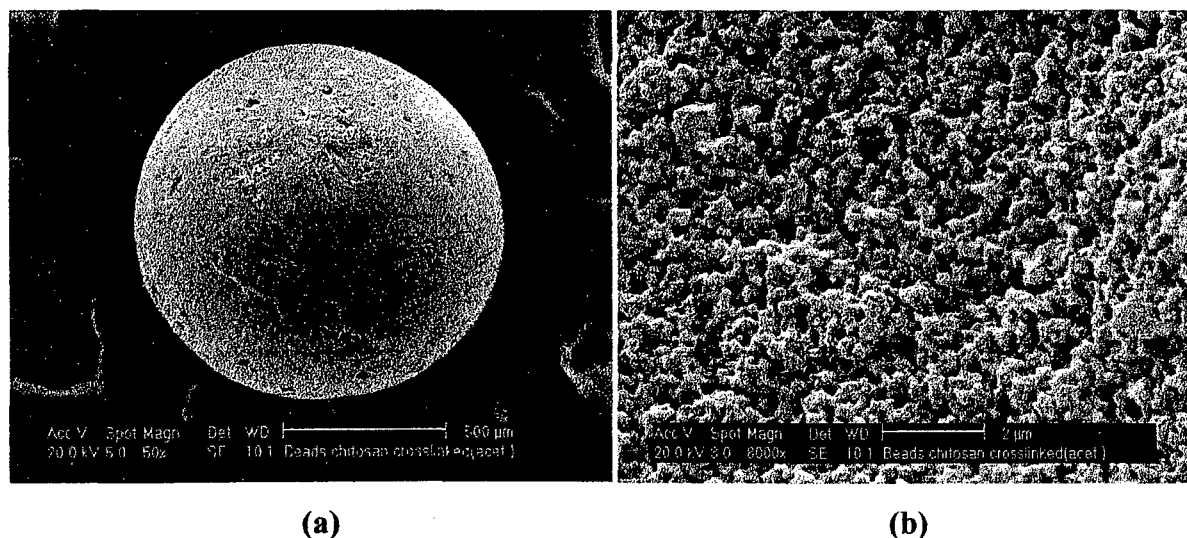


Figura 37. Fotomicrografias de MEV da morfologia da microesfera de quitosana.

9.1.5. Porosimetria de mercúrio

A figura 38 mostra a distribuição do tamanho dos poros da microesfera de quitosana.

A análise por porosimetria de mercúrio da microesfera de quitosana revelou que a distribuição do tamanho dos poros apresentou diâmetro em torno de 60 Å, confirmando os estudos de MEV.

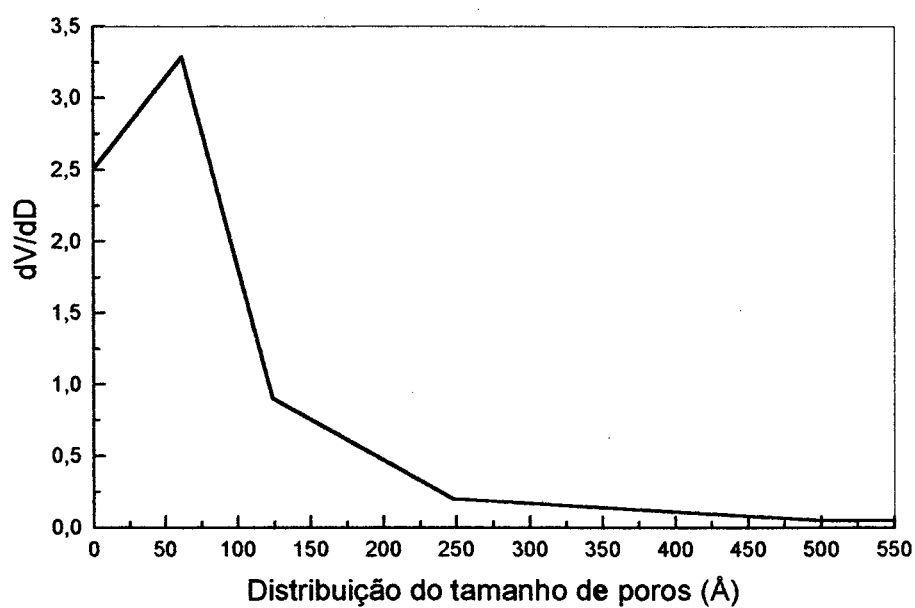


Figura 38. Distribuição do tamanho dos poros da microesfera de quitosana.

9.2. Espectros UV-Vis dos corantes reativos

A figura 39 ilustra os espectros UV-Vis dos corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 com seus respectivos comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$). A partir dos espectros de absorção de soluções dos corantes e medindo a absorbância na faixa do espectro de 350 a 750 nm, os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ foram determinados em 618 nm para o corante azul 2, 599 nm para o corante preto 5 e 490 nm para o corante laranja 16. Os espectros de absorção apresentam o mesmo comportamento em toda faixa de pH estudada.

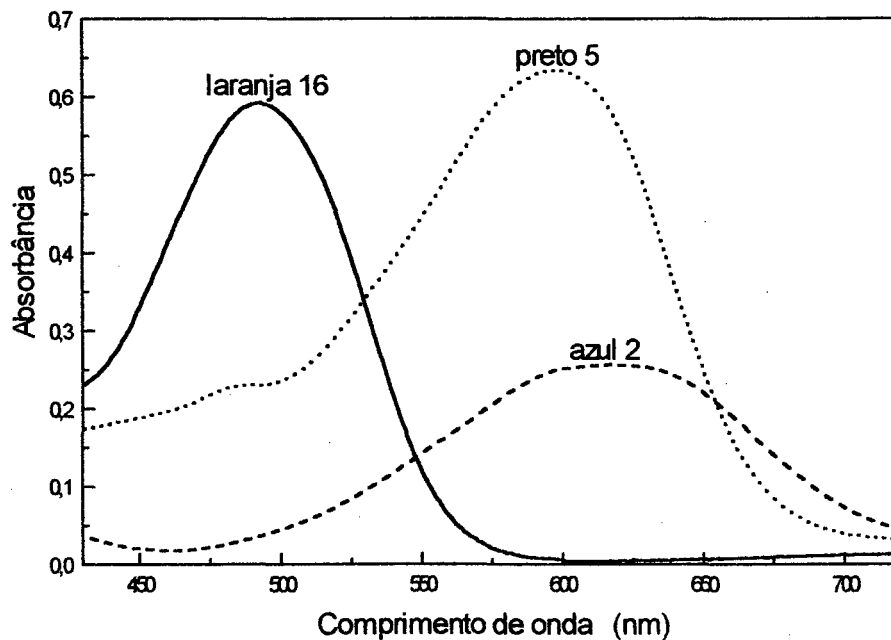


Figura 39. Espectros UV-Vis dos corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16.

9.3. Estudos de adsorção com a quitosana na forma de microesfera

Neste estudo foi utilizada a amostra de quitosana QTS₁, com grau de desacetilação de 72,5%.

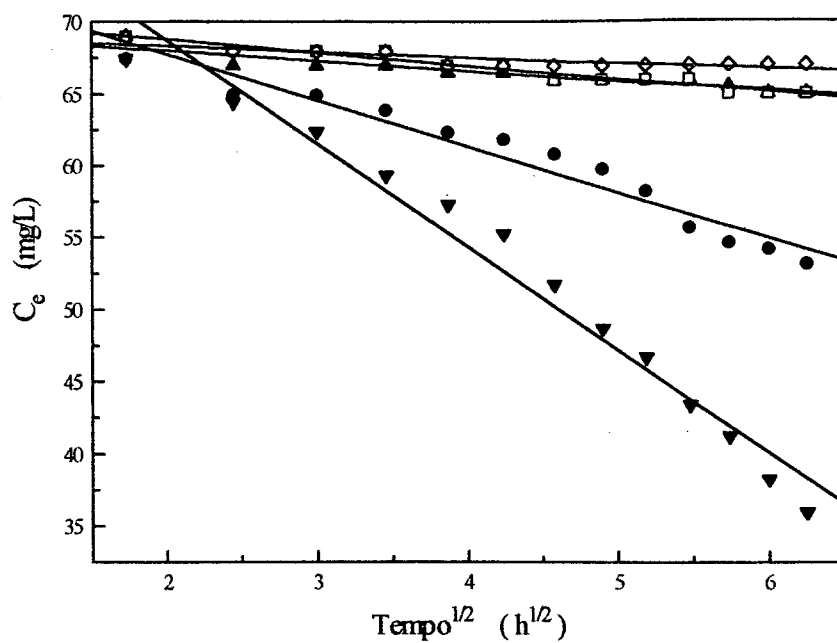
9.3.1. Cinética de adsorção dos corantes pela quitosana na forma de microesfera

O mecanismo cinético postulado para adsorção do adsorvato sobre adsorvente poroso, destaca como etapa determinante de velocidade, aquela controlada pela velocidade de difusão do adsorvato nos capilares porosos do adsorvente. Uma abordagem simples para o tratamento deste mecanismo é proposta onde a concentração de adsorção varia proporcionalmente com o tempo elevado à potência $\frac{1}{2}$ ($t^{1/2}$). Considerando que o equilíbrio da adsorção é lento para ser atingido, a equação 14 pode ser aplicada na sua forma simplificada para este processo cinético controlado por difusão²⁰².

$$C_e = kt^{1/2} \quad (14)$$

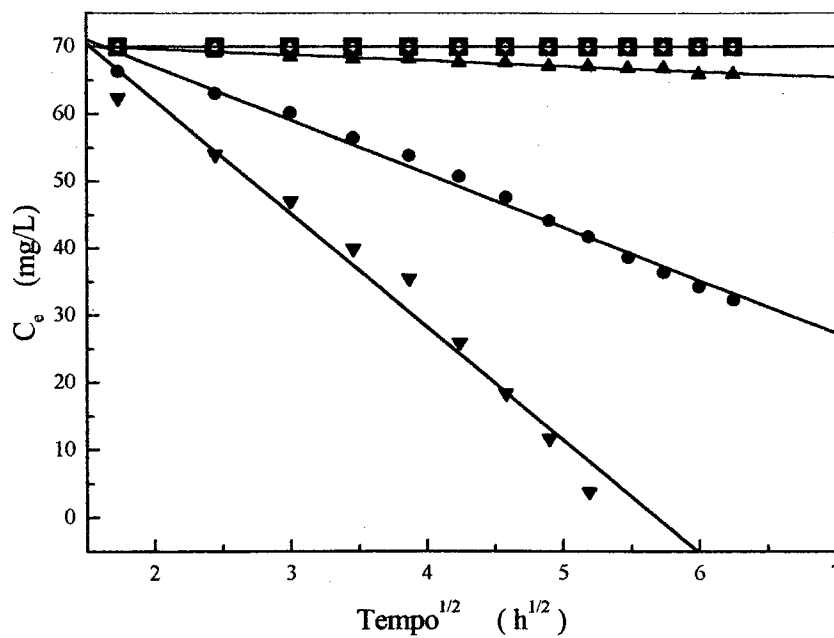
onde C_e é a concentração de equilíbrio no tempo t em miligrama de corante por litro de solução e k é constante de velocidade de adsorção em miligrama de corante por grama de adsorvente e por $(\text{hora})^{1/2}$.

A figura 40 ilustra os gráficos de cinética de adsorção de $t^{1/2}$ para os corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16, pelas microesferas de quitosana.



(∇) pH 2,0, (\bullet) pH 4,0, (\blacktriangle) pH 6,0, (\square) pH 8,0 e (\diamond) pH 10,0.

(a)



(∇) pH 2,0, (\bullet) pH 4,0, (\blacktriangle) pH 6,0, (\blacksquare) pH 8,0 e (\diamond) pH 10,0.

(b)

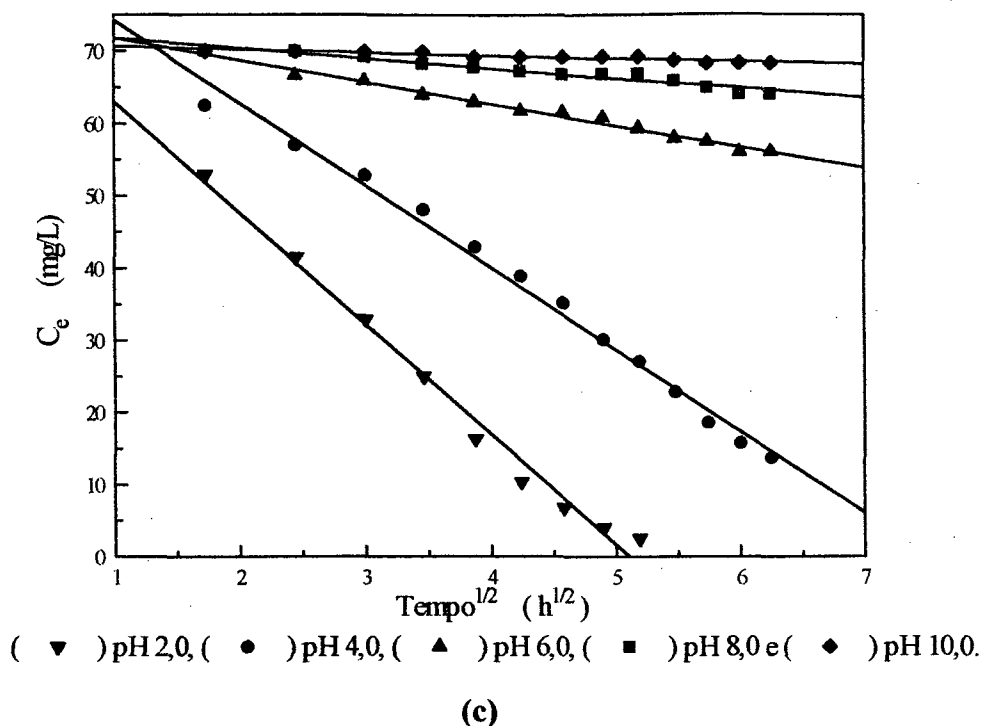


Figura 40. Cinética de adsorção dos corantes reativos (a) azul 2, (b) preto 5 e (c) laranja 16 pelas microesferas de quitosana em função de $t^{1/2}$, a $T = 25,0 \pm 0,5$ °C.

O gráfico da concentração de equilíbrio em função de $t^{1/2}$ fornece uma relação linear e a constante de velocidade (k) pode ser determinada a partir do coeficiente angular da reta. A relação linear encontrada indica que a difusão intrapartícula é a etapa determinante de velocidade. Estes valores podem ser mais úteis do que os dados de adsorção de equilíbrio, visto que os equilíbrios são raramente alcançados na prática²⁷.

A tabela 18 apresenta os valores de constantes de velocidade obtidos a partir das curvas cinéticas.

Tabela 18. Constantes de velocidade de adsorção dos corantes reativos pelas microesferas de quitosana.

pH	Reativo azul 2		Reativo preto 5		Reativo laranja 16	
	k ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	Coef. de Correlação	k ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	Coef. de Correlação	k ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)	Coef. de Correlação
2,0	7,16	0,985	16,49	0,986	15,34	0,993
4,0	3,19	0,973	6,69	0,974	10,45	0,994
6,0	0,70	0,938	0,81	0,985	2,83	0,991
8,0	0,91	0,974	$2,67\cdot 10^{-14}$	1,000	1,09	0,972
10,0	0,40	0,863	$2,67\cdot 10^{-14}$	1,000	0,27	0,863

A variação da constante de velocidade de adsorção (k) em função do pH é ilustrada na figura 41 para os três corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16.

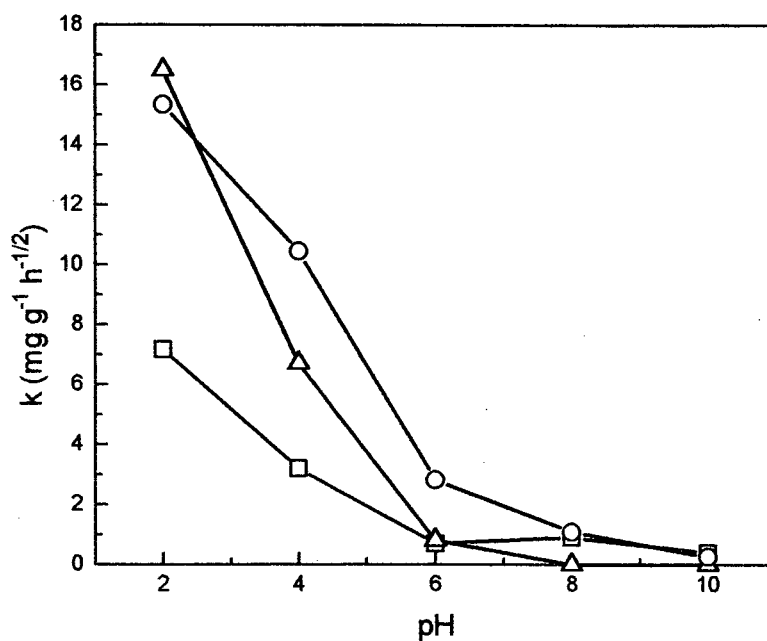


Figura 41. Constantes de velocidade de adsorção em função do pH. (□) azul 2, (△) preto 5 e (○) laranja 16.

Para os três corantes reativos, a constante de velocidade (k) aumenta com a diminuição do pH da solução. O valor de k é muito maior em meio ácido. A partir do pH 10,0, os valores de k são muito pequenos e, a adsorção dos corantes pelo adsorvente é muito pequena. As curvas relativas ao estudo da dependência das constantes de velocidade de adsorção com o pH das soluções dos corantes apresentam duas partes lineares com diferentes inclinações. No intervalo de pH 2,0 a aproximadamente 6,0 o mecanismo cinético de adsorção dos ânions dos corantes pelo adsorvente pode ser atribuído principalmente às interações iônicas. Acima de pH 6,0 o mecanismo cinético de adsorção é praticamente independente do pH, sendo atribuídos às interações hidrofóbicas, van der Waals e ligações de hidrogênio.

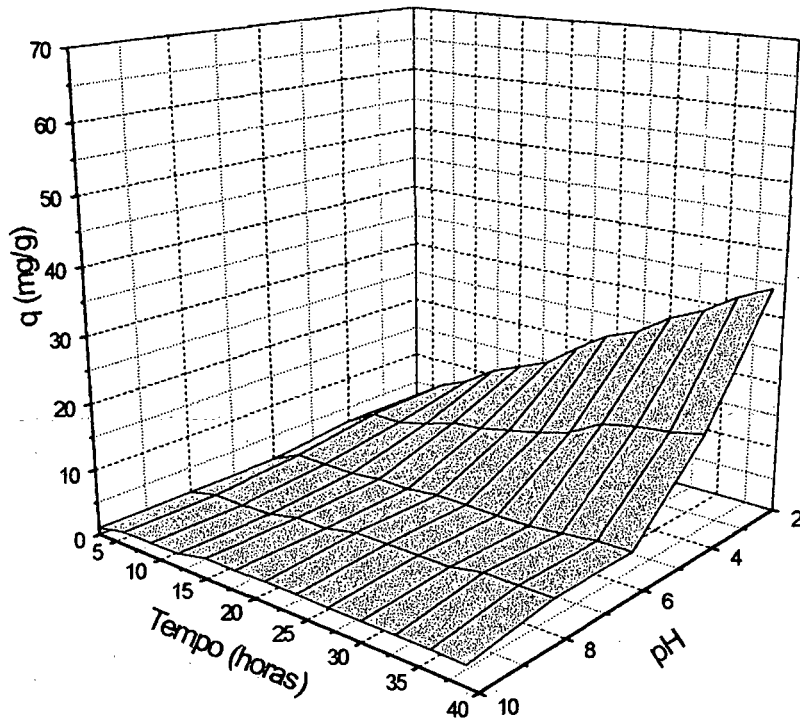
9.3.2. Isotermas de adsorção dos corantes pelas microesferas

A figura 42 ilustra as isotermas de adsorção em função dos parâmetros pH, tempo de contato. Em pH 2,0 os corantes preto 5 e laranja 16 apresentaram um comportamento típico de uma isoterma de Langmuir e alcançaram um equilíbrio de adsorção em aproximadamente em 24 horas com a capacidade máxima de adsorção em torno de 70 miligramas de corante por grama de microesferas de quitosana. Analisando os gráficos, pode-se concluir que a adsorção em meio ácido destes são atribuídas, principalmente, às interações iônicas entre os grupos $-\text{SO}_3^-$ dos corantes e $-\text{NH}_3^+$ da quitosana. Portanto, a acidez do meio é um fator importante, influenciando as interações entre adsorvente e adsorvato no que diz respeito a interações iônicas. Em relação à porosidade da microesfera, o meio ácido induz uma forte repulsão entre as cadeias de

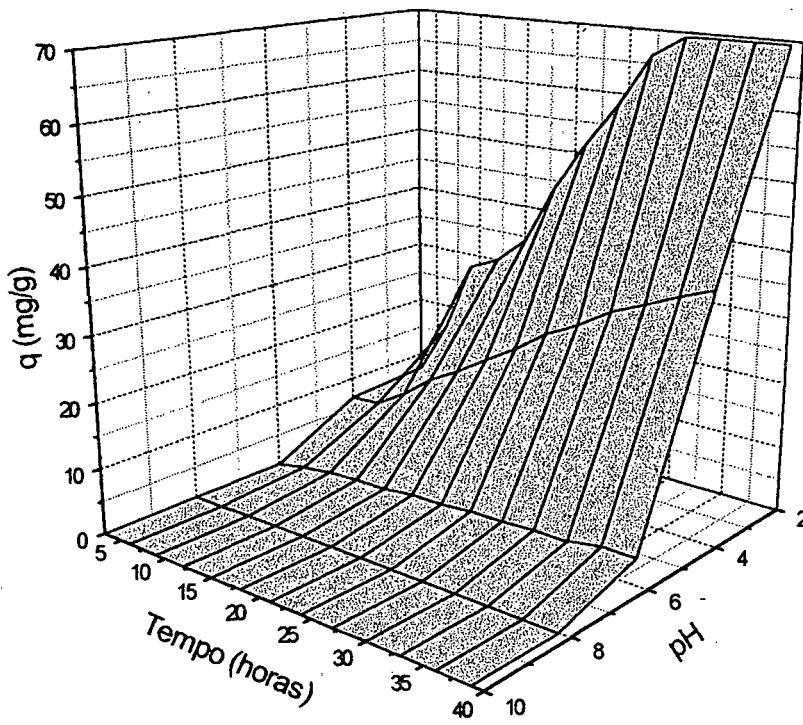
quitosana carregadas positivamente, resultando na expansão dos poros e favorecendo o processo de adsorção. A diminuição da adsorção em meio alcalino justifica-se pela redução no número de grupos $-\text{NH}_3^+$ do polímero, diminuindo assim a interação entre estes e os grupos $-\text{SO}_3^-$ dos corantes. Portanto, em pH 10,0 a adsorção dos corantes foi pouca significativa.

Um comportamento diferente foi observado para o corante azul 2, o sistema não alcançou a condição de equilíbrio após 39 horas de contato e uma relação linear foi obtida, indicando pouca interação com o adsorvente. Esta relação linear foi observada em toda a faixa de pH estudada. Isto pode ser atribuído à geometria do corante azul 2, pois nesse caso os grupos sulfonatos estão próximos dos grupos amino no próprio corante, sugerindo uma interação intramolecular em meio ácido e impedindo, assim a interação corante-polímero. O valor de K que corresponde ao coeficiente de partição foi de $0,014 \pm 0,006$ L/mg. Algumas relações lineares foram também reportadas em estudos de Bird e Harris²⁰³, Gonzales-Davilla¹⁴⁶ *et al.*, Longhinotti³⁵ e colaboradores, sendo estas isotermas classificadas como isotermas de Nernst.

Este estudo foi conduzido com excesso de polímero em relação aos corantes. Amostras de 100 mg de microesferas de quitosana contem 0,298 mmol de grupos amino e volume de 70 mL de solução de corante (70 mg/L) contem $5,83 \cdot 10^{-3}$ mmol (azul 2), $4,94 \cdot 10^{-3}$ mmol (preto 5) e $7,93 \cdot 10^{-3}$ mmol (laranja 16). A baixa capacidade de saturação dos sítios amino em torno de 70 miligramas de corante por grama de suporte adsorvente ocorreu em função da baixa porosidade das microesferas e, provavelmente a obstrução dos poros das microesferas pelas moléculas dos corantes e pelo tamanho das partículas dos adsorventes.



(a)



(b)

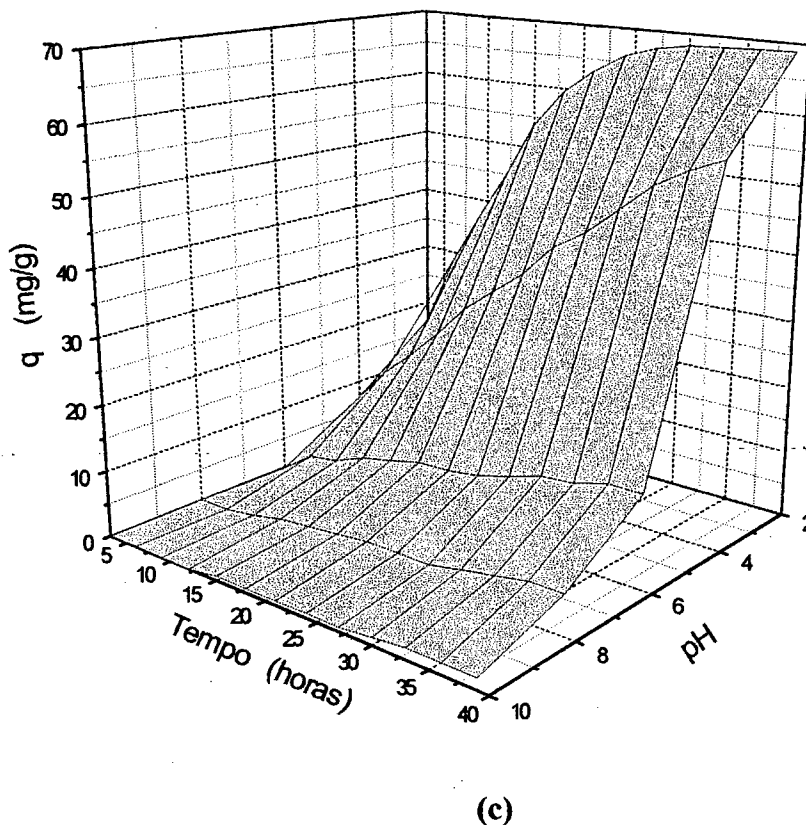


Figura 42. Dependência do pH e tempo de contato na adsorção dos corantes reativos pela quitosana. 100 mg microesferas de quitosana, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\mu = 0,100$ mol/L, $C_o = 70,0$ mg/L, a 150 rpm. (a) azul 2, (b) preto 5 e (c) laranja 16.

9.3.3. Fator de separação

A figura 43 ilustra a curva do fator de separação (r) para os corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 em pH 2,0 e 10,0.

Este parâmetro pode prever qual o tipo de isoterma de adsorção dos corantes reativos pelas microesferas de quitosana. Isotermas desfavoráveis tem $r > 1$, isoterma linear $r = 1$, isoterma favorável $0 < r < 1$ e isoterma irreversível $r = 0$. Em processos de

adsorção real, os valores de r situam entre 0 e 1 e quando r se aproxima de zero a adsorção se torna mais favorável³¹.

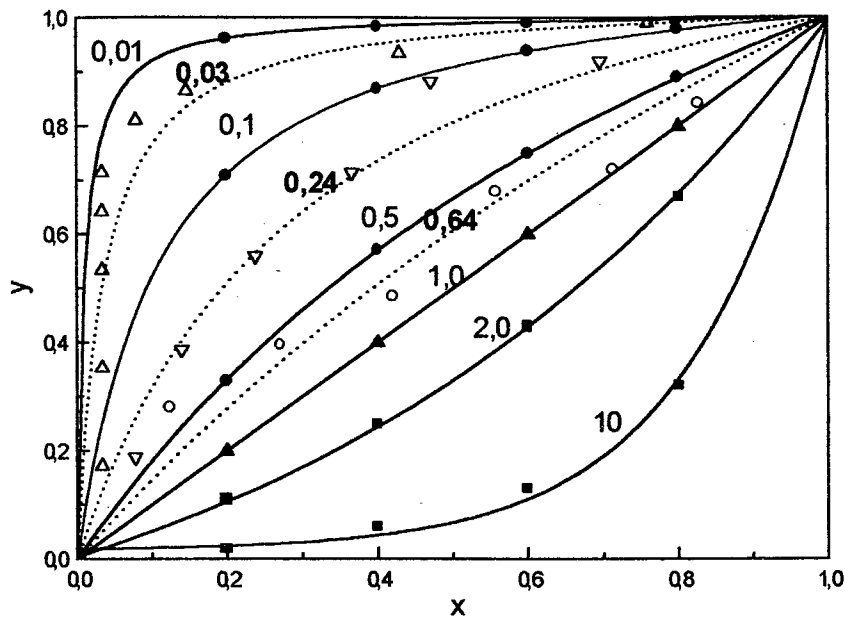


Figura 43. Fator de separação da quitosana em pH 2,0 e 10,0.

Os resultados referentes ao fator de separação (r) para os corantes reativos preto 5 (pH 2,0) e laranja 16 (pH 2,0 e 10,0) foram todos obtidos no intervalo de $0 < r < 1$, confirmando assim que as isoterma são favoráveis, conforme é mostrada na tabela 19.

Tabela 19. Valores do fator de separação e seus respectivos tipos de isoterma.

Corante reativo	pH	r	Tipo de isoterma
Preto 5	2,0	0,03	Favorável
Laranja 16	2,0	0,24	Favorável
Laranja 16	10,0	0,64	Favorável

9.3.4. Análise por MEV da superfície interna e externa da microesfera no processo de adsorção

A figura 44 ilustra a análise qualitativa de enxofre nas microesferas de quitosana, adsorvida individualmente com os corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16.

Para comprovar se está ocorrendo à adsorção dos corantes nas superfícies externa e interna do adsorvente, as microesferas foram cortadas e analisadas por energia dispersiva de raio X (EDX). A análise qualitativa de enxofre foi escolhida devido aos corantes apresentarem este átomo na sua estrutura molecular.

Foi constatado de maneira qualitativa através da EDX e após as microesferas adsorverem individualmente o corante reativo laranja 16, a presença do elemento enxofre (S) em maior intensidade na superfície convexa, enquanto na região externa do plano-côncavo a intensidade do pico foi pequena. Na região interna do plano-côncavo da microesfera também não foi observada a presença do elemento enxofre, caracterizando a dificuldade dos corantes penetrarem até o interior das mesmas, devido ao seu tamanho molecular, comprovando que a adsorção ocorre apenas na superfície, confirmando então que o tamanho dos poros na microesfera é relativamente pequeno. Este comportamento foi também observado para os corantes azul 2 e preto 5. O esquema abaixo ilustra a superfície convexa (A), região interna do plano-côncavo (B) e região externa do plano-côncavo (C).



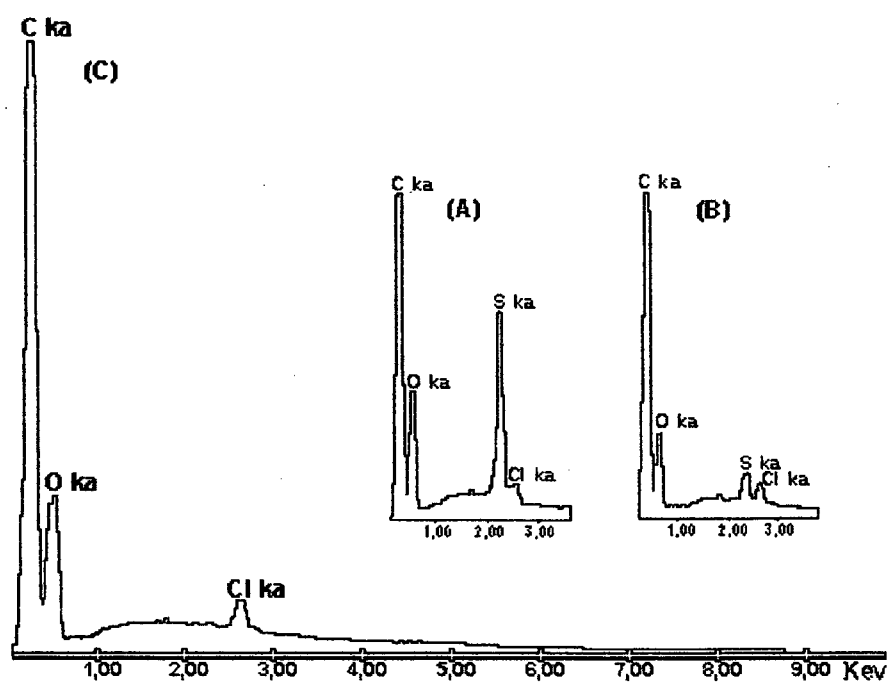


Figura 44. Análise de EDX das microesferas de quitosana adsorvida individualmente com o corante reativo laranja 16. (A) superfície convexa, (B) região externa do plano-côncavo e (C) região interna do plano-côncavo.

9.4. Estudos de adsorção para a quitosana na forma pulverizada

Foram realizados estudos com a amostra de quitosana QTS₂, na forma pulverizada e reticulada com grau de desacetilação de 87,2%. A figura 45 ilustra a dependência do pH da solução na adsorção dos corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 pela quitosana.

A adsorção dos corantes reativos pela quitosana na forma pulverizada também mostrou um aumento de adsorção com a diminuição do pH. Foi observado que com os corantes preto 5 e laranja 16 em pH < 4,0 a adsorção permaneceu praticamente

corantes preto 5 e laranja 16 em $\text{pH} < 4,0$ a adsorção permaneceu praticamente constante e foi significativamente maior que meio alcalino. No entanto, o corante azul 2 mostrou um decaimento inicial mais rápido de adsorção com o aumento do pH . Portanto, o pH ótimo de adsorção dos corantes foi em $\text{pH} < 3,0$.

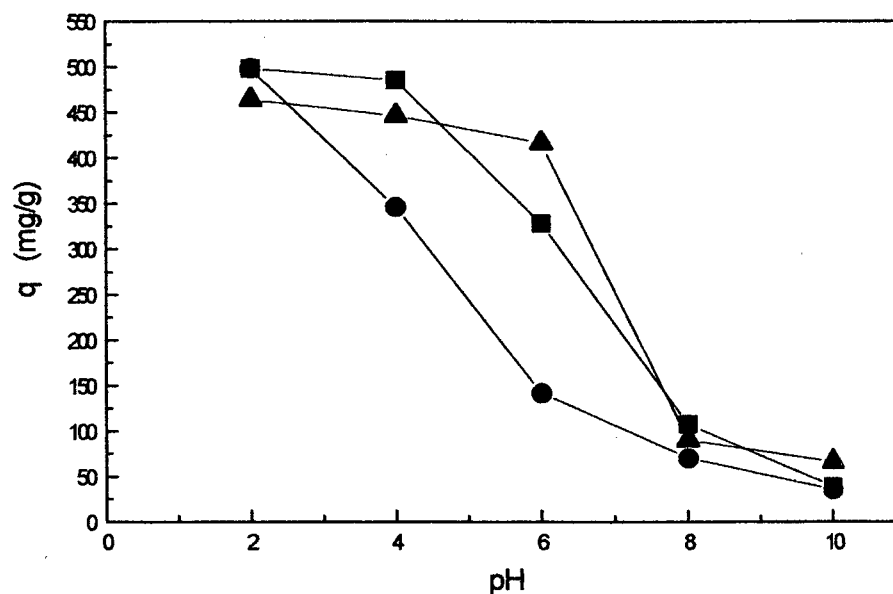


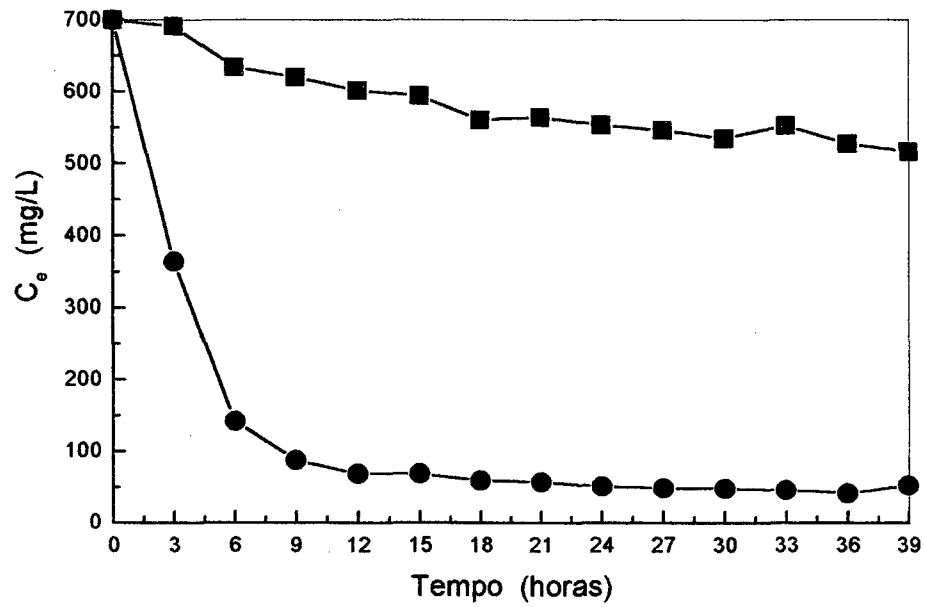
Figura 45. Efeito do pH na adsorção de corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 pela quitosana. (●) azul 2, (■) preto 5 e (▲) laranja 16. 25,0 mg de quitosana, $C_0 = 500 \text{ mg/L}$, $\mu = 0,100 \text{ mol/L}$, $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de contato 24 horas, à 150 rpm.

A figura 46 mostra o decaimento da concentração dos corantes reativos em função do tempo.

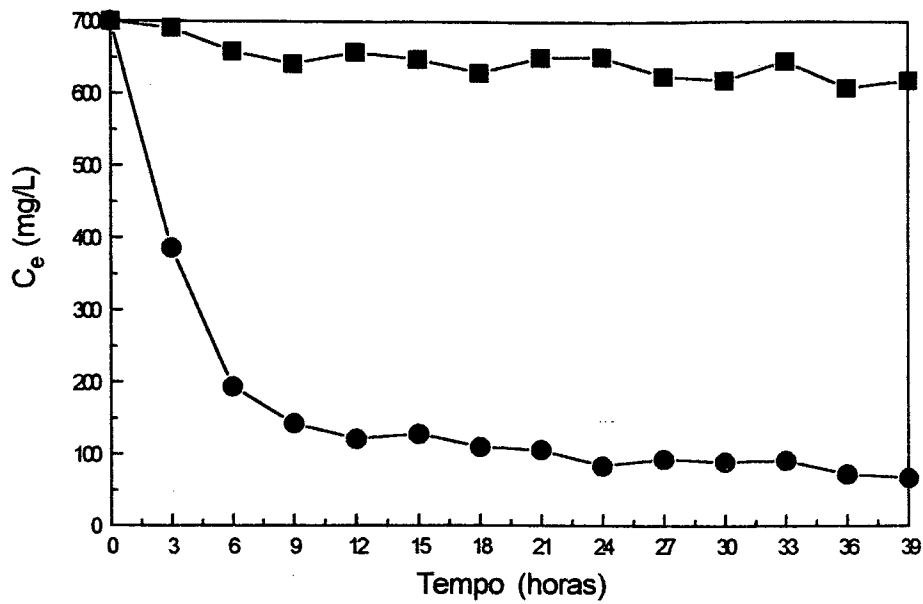
Em $\text{pH} 2,0$ foi observado para a cinética de adsorção dos corantes reativos azul 2 e laranja 16, um decaimento rápido nas primeiras horas e em torno de 10 horas alcançando a condição de equilíbrio. Porém o corante preto 5 se comportou da mesma

maneira nas primeiras horas, depois seguido por uma variação gradual atingindo a condição de equilíbrio em torno de 24 horas.

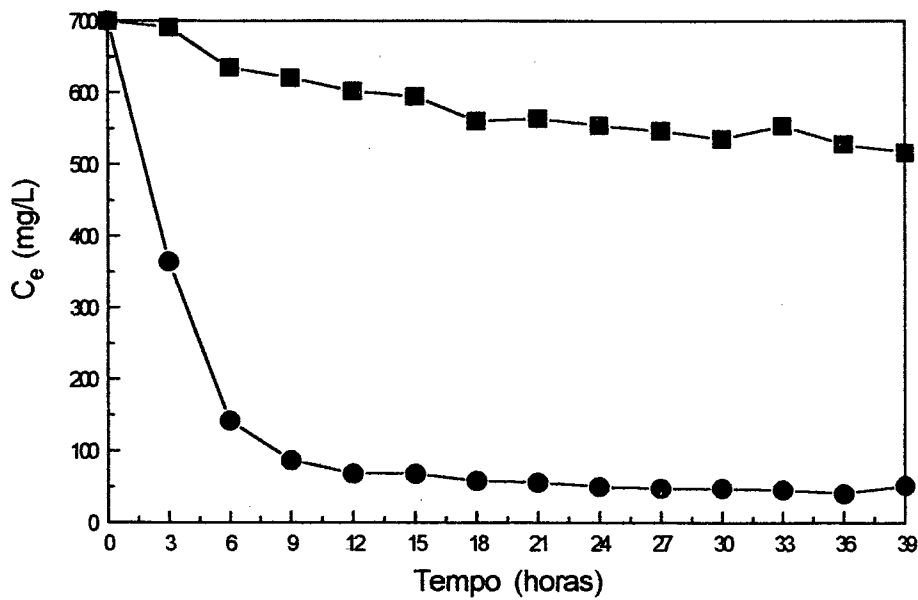
Em pH 10,0 o decaimento da concentração dos três corantes teve praticamente o mesmo comportamento. Foi observada uma variação gradual e a condição de equilíbrio foi alcançada em 24 horas.



(a)



(b)



(c)

Figura 46. Cinética de adsorção dos corantes reativos (a) azul 2, (b) preto 5 e (c) laranja 16 pela quitosana em (●) pH 2,0 e (■) 10,0. 50,0 mg de quitosana, $C_o = 700$ mg/L, $\mu = 0,100$ mol/L, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, à 150 rpm.

A figura 47 ilustra as curvas de concentração fase sólida (q) versus a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e) para os corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 em pH 2,0 e 10,0. Os resultados experimentais de adsorção dos três corantes nestes pH foram interpretados pela isoterma de Langmuir, as quais foram linearizadas para se obter q_m e K ; foram também testados pela isoterma de Nernst.

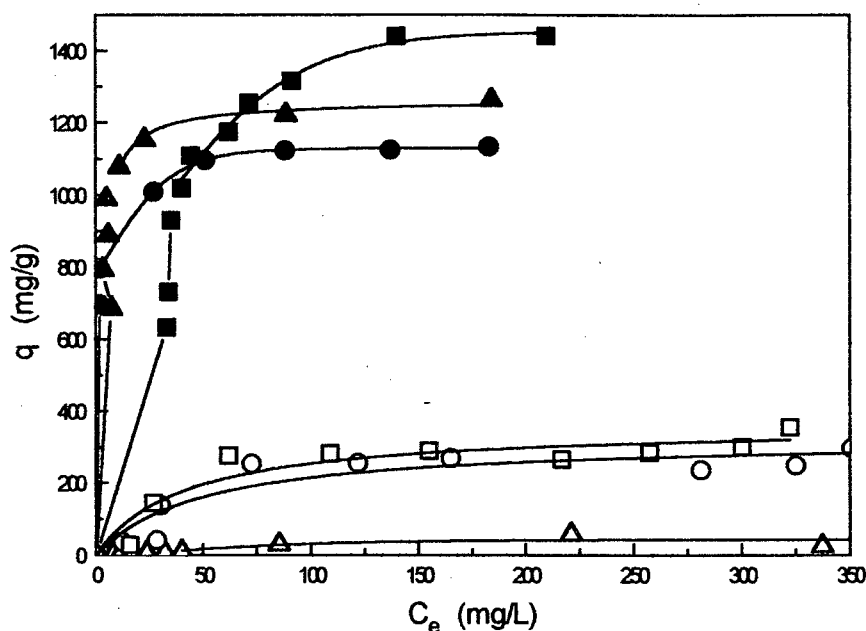


Figura 47. Isotermas de adsorção dos corantes reativos (▲) azul 2, (●) preto 5, (■) laranja 16 em pH 2,0 e (△) azul 2, (○) preto 5, (□) laranja 16 em pH 10,0. 50,0 mg de quitosana, $\mu = 0,100$ mol/L, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $C_0 = 100 - 700$ mg/L e tempo de contato 24 horas, a 150 rpm.

A figura 48 ilustra a linearização das isotermas de adsorção dos corantes em pH 2,0 e 10,0. O gráfico de C_e/q versus C_e fornece como coeficiente angular $1/q_m$ e coeficiente linear $1/K \cdot q_m$.

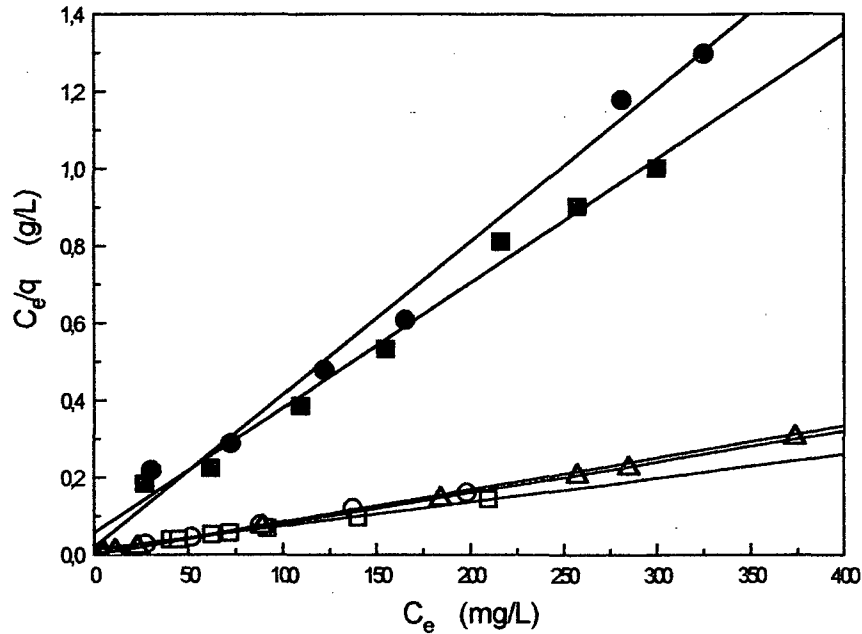


Figura 48. Linearização das isotermas de adsorção dos corantes reativos (Δ) azul 2, (\circ) preto 5, (\square) laranja 16 em pH 2,0 e (\bullet) preto 5, (\blacksquare) laranja 16 em pH 10,0.

A tabela 20 apresenta as constantes de Langmuir (q_m e K) obtidos para os corantes reativos azul 2 em pH 2,0; preto 5 e laranja 16 em pH 2,0 e 10,0. Para o corante azul 2 em pH 10,0 apenas o valor de K foi determinado em função da isoterma ter apresentado um comportamento linear.

Tabela 20. Parâmetros de adsorção (q_m e K).

Corante reativo	pH	q_m (mg/g)	q_m (mmol/g)	K (L/mg)
Laranja 16	2,0	(1613 ± 26)	2,61	(0,047 ± 0,006)
Laranja 16	10,0	(310 ± 15)	0,50	(0,048 ± 0,023)
Preto 5	2,0	(1205 ± 15)	1,22	(0,322 ± 0,145)
Preto 5	10,0	(253 ± 11)	0,26	(0,197 ± 0,032)
Azul 2	2,0	(1250 ± 11)	1,49	(1,212 ± 0,253)
Azul 2	10,0	-	-	(0,235 ± 0,017)

A partir dos parâmetros de adsorção determinados em meio ácido foram observados que os corantes reativos azul 2, preto 5 e laranja 16 alcançaram a saturação (q_m) em 1250 mg/g (1,49 mmol/g), 1205 mg/g (1,22 mmol/g) e 1613 mg/g (2,61 mmol/g), respectivamente. Em pH 2,0 as capacidades máximas de adsorção (q_m) dos três corantes reativos estudados foram bastante efetivas e isto pode ser atribuído pelo fato da quitosana na forma pulverizada, apresentar uma área superficial maior que na forma de microesfera, portanto os sítios estão mais disponíveis para adsorção.

A seqüência dos valores de q_m de adsorção para os corantes reativos obtidos foi laranja 16 > azul 2 > preto 5. Alguns fatores podem ser atribuídos a esta diferença, tais como, conformação do polímero em solução, volume molecular do corante e sua planaridade.

Em meio alcalino (pH 10,0) conforme foi discutido anteriormente para a microesfera de quitosana, os valores de q_m diminuíram significativamente. Similarmente este decréscimo também foi observado para a quitosana pulverizada, isto é, para os corantes reativos preto 5 e laranja 16, os valores de q_m diminuíram de 1205 mg para 253 mg e de 1613 mg para 310 mg, aproximadamente 5 vezes menor para ambos,

respectivamente. Entretanto, o corante azul 2 teve um comportamento típico de uma isoterma linear. Esta adsorção mostra que a interação do corante com a superfície da quitosana, não é específica. O valor obtido de K foi de $0,235 \pm 0,017$ L/mg e corresponde ao coeficiente de partição da isoterma linear.

Os resultados referentes ao fator de separação (r) para os corantes reativos azul 2 (pH 2,0), preto 5 e laranja 16 (pH 2,0 e 10,0) foram todos obtidos no intervalo de $0 < r < 1$, confirmando assim que as isotermas são favoráveis, conforme é mostrada na tabela 21.

Tabela 21. Valores do fator de separação e seus respectivos tipos de isotermas.

Corante reativo	pH	r	Tipo de isoterma
Azul 2	2,0	0,01	Favorável
Preto 5	2,0	0,02	Favorável
Preto 5	10,0	0,09	Favorável
Laranja 16	2,0	0,18	Favorável
Laranja 16	10,0	0,13	Favorável

A figura 49 ilustra as curvas do fator de separação das isotermas de adsorção e seus respectivos valores.

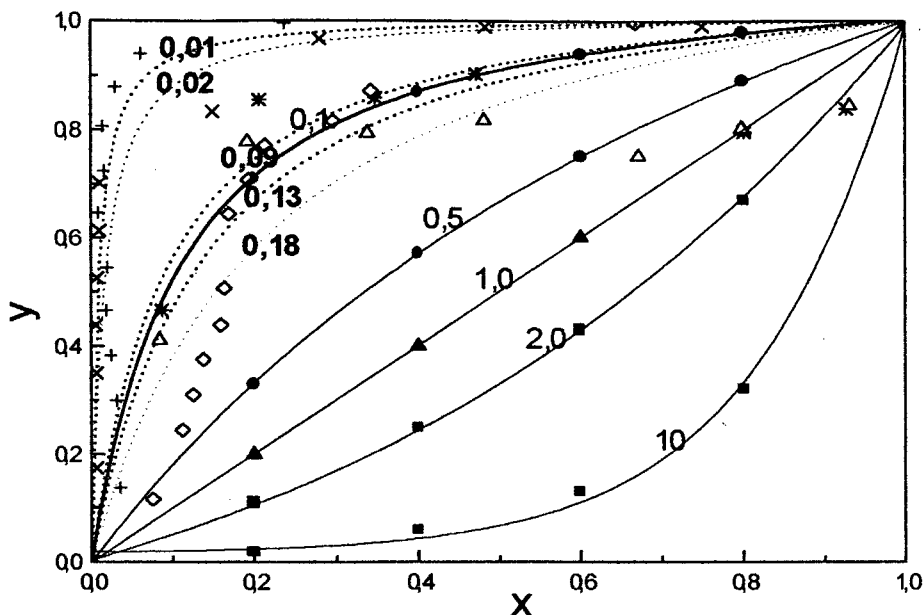


Figura 49. Fator de separação da quitosana em pH 2,0 e 10,0.

9.4.1. Interação entre os corantes vinilsulfona e triazina com a quitosana

A adsorção dos corantes pela quitosana revelou que é influenciada principalmente por fatores físico-químicos tais como, interação corante-polímero, área superficial do adsorvente, pH e tempo de contato. No entanto, o pH parece ser o fator mais importante no processo de adsorção dos corantes pela quitosana. As isotermas obtidas nos pHs extremos tiveram como objetivo estudar a interação polímero-corante, ou seja, identificar o principal sítio de adsorção deste polímero.

Em $\text{pH} < 3$ os grupos amino livres estão protonados na forma de $-\text{NH}_3^+$ e interagem com os grupos sulfonatos do corante $-\text{SO}_3^-$ por interação eletrostática, sendo este o principal sítio de adsorção do polímero.

As isotermas em pH 10 apresentaram capacidades de adsorção significativamente menores e, isto pode ser atribuído a desprotonação dos grupos amino e neste caso as interações provavelmente são devidas às interações hidrofóbicas, van der Waals e ligações de hidrogênio.

A figura 50 ilustra a principal interação entre corante-quitosana em meio ácido.

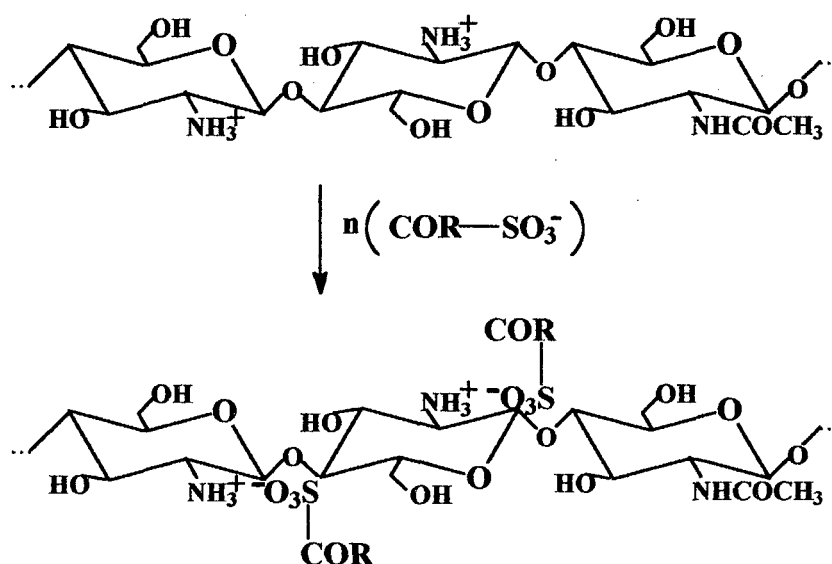


Figura 50. Interação corante-quitosana em meio ácido.

9.5. Ensaio de remoção de corantes reativos de efluente têxtil através de adsorção com quitosana

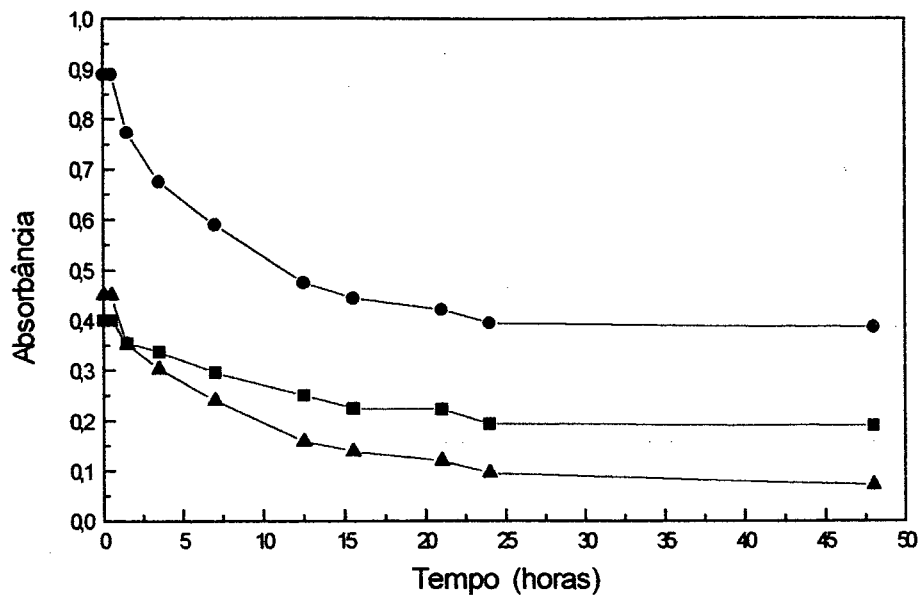
Após avaliar a capacidade de adsorção da quitosana na forma de microesfera e pulverizada, optou-se por utilizar a quitosana na forma pulverizada para realizar ensaios

de remoção de corantes de efluentes têxteis, pois este suporte apresentou os melhores resultados de adsorção.

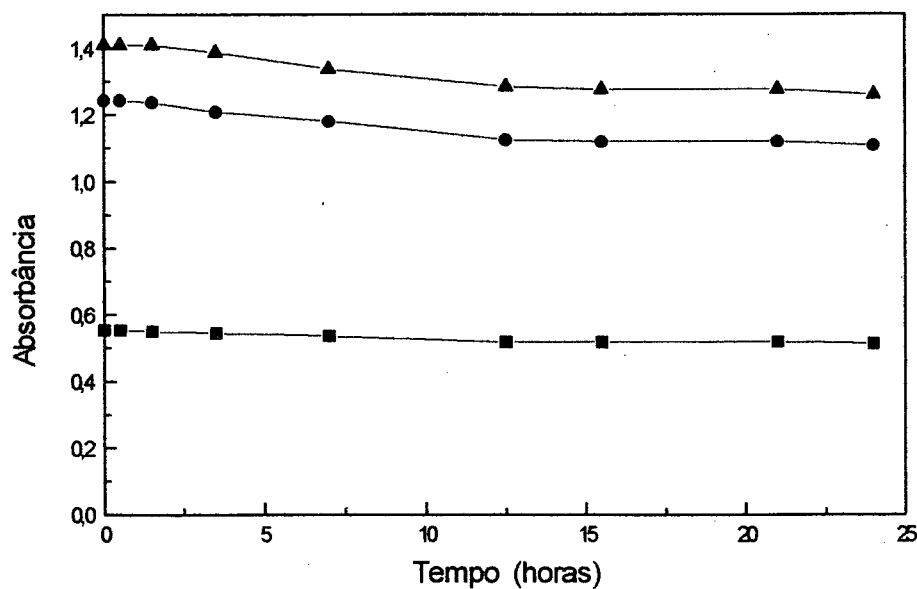
Nestes estudos foram utilizadas amostras de quitosana QTS₂ na forma pulverizada e reticulada com grau de desacetilação 87,2%. O efluente têxtil foi retirado da autoclave, após o processo de tingimento por esgotamento e coletado na Büettner – Brusque. Portanto deve-se levar em consideração a presença de outros produtos auxiliares, além de corantes e água.

A figura 51 ilustra a adsorção dos corantes no efluente têxtil pela quitosana em função do tempo, em pH 2,0 e 12,0. O valor de pH 2,0 foi escolhido em função de terem sido obtidos os melhores resultados de adsorção e o pH 12,0 refere-se ao pH do efluente “in natura”. Os três valores de $\lambda_{\text{máx}}$ são referentes às cores primárias.

As curvas de decaimento da absorbância em função do tempo para o efluente têxtil em pH 2,0 e nos três $\lambda_{\text{máx}}$ apresentaram uma diminuição gradual da absorbância até atingir a condição de equilíbrio em torno de 24 horas, muito semelhante ao equilíbrio de adsorção dos corantes individualmente. Dentre os três $\lambda_{\text{máx}}$, a condição mais efetiva foi alcançada em 620 nm, enquanto, que em pH 12,0 praticamente não houve variação nas curvas de decaimento da absorbância com o decorrer do tempo. Portanto, a melhor condição de equilíbrio de adsorção de corantes reativos no efluente têxtil foi alcançada em 24 horas e pH 2,0.



(a)



(b)

Figura 51. Cinética de adsorção em (a) pH 2,0 e (b) pH 12,0. 250 mL de efluente têxtil, 0,500 g de quitosana reticulada, $T = 25,0 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{máx.}} =$ (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm.

A figura 52 ilustra o % de remoção de corantes reativos no efluente têxtil em função da dosagem de quitosana. A dosagem próxima de 10,0 g/L alcançou uma remoção de aproximadamente 70, 80 e 85% dos corantes, em $\lambda_{\text{máx}}$ igual a 525, 436 e 620 nm, respectivamente. No entanto, em todos os $\lambda_{\text{máx}}$ a dosagem de 60 g/L alcançou uma remoção em torno de 90% dos corantes. Portanto, foi observado que o adsorvente foi eficiente na remoção de corantes reativos de efluente têxtil em meio ácido. Mesmo considerando a presença de outros produtos auxiliares de tingimento, pode-se verificar pelos resultados obtidos que houve interferência dos mesmos no processo de adsorção, em função da dosagem relativamente alta para se obter uma remoção de 90% dos corantes no efluente.

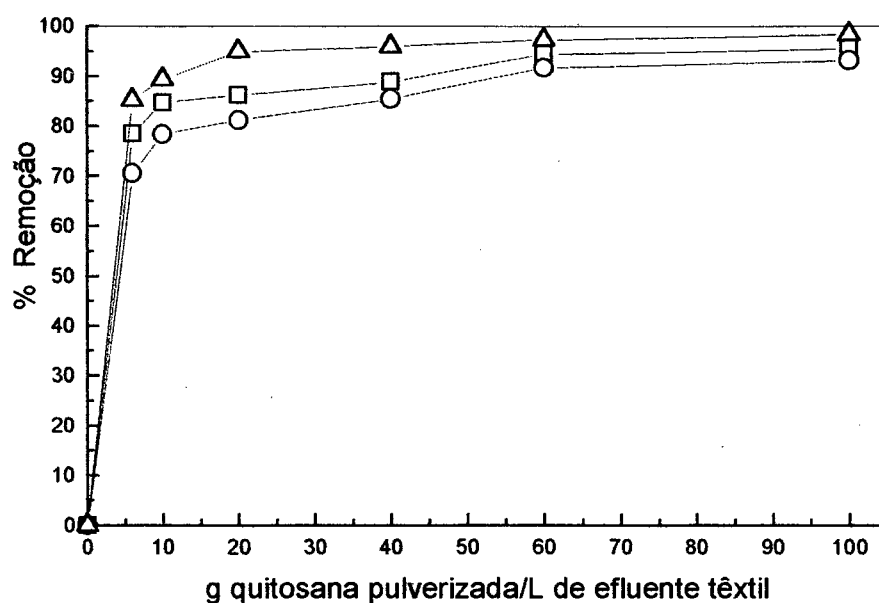


Figura 52. % de remoção de corantes reativos em efluente têxtil. 50,0 mL de efluente têxtil, tempo de contato 24 horas, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{\text{máx.}} =$ (□) 436 nm, (○) 525 nm, (△) 620 nm e pH = 2,0.

9.6. Ensaios de remoção de corantes reativos de efluente têxtil através de coagulação/floculação com quitosana

Neste estudo, foi utilizada amostra de quitosana QTS₃, com grau de desacetilação na forma pulverizada sem reticulação. O efluente têxtil, bem como as soluções de sulfato de alumínio 48% (v/v) e polieletrólito catiônico sintético 30% (v/v) foram coletadas na Anglian Water – Brusque. O efluente já é uma resultante da mistura de uma série advinda dos diversos tipos de processos que compõem o tratamento do material têxtil até chegar ao processo de tingimento.

A figura 53 ilustra a melhor dosagem do coagulante e o pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação, empregando apenas sulfato de alumínio 1% (v/v). Foi observado que em pH 6,0 ocorreu a melhor coagulação/floculação. A dosagem ótima do coagulante, neste pH, foi 6,0 mL para um volume de 100 mL de efluente, e isto corresponde 60 L de Al₂(SO₄)₃ 1% (v/v) por m³ de efluente.

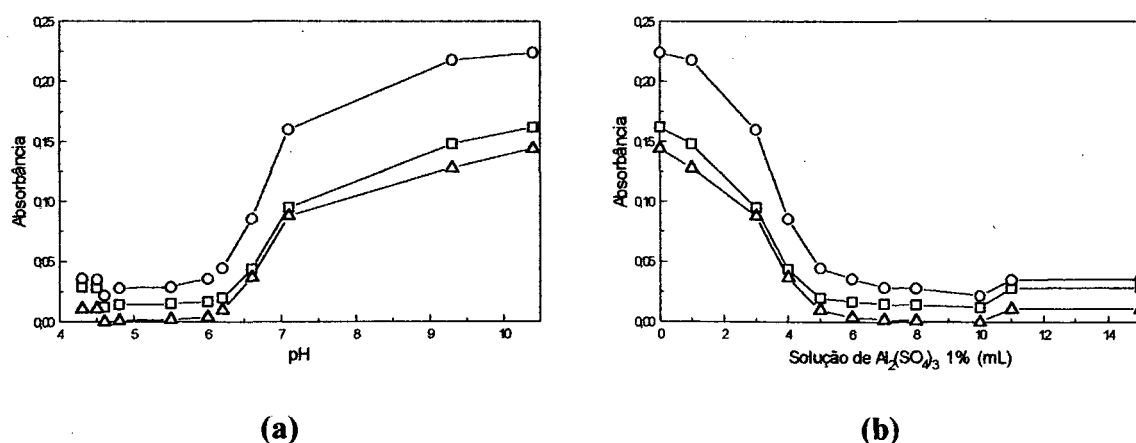


Figura 53. (a) Dosagem de coagulante Al₂(SO₄)₃ 1% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos - 50 rpm, T = 25,0 ± 0,5 °C, λ_{máx.} = (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm.

A figura 54 ilustra a mistura de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) com adição de um polieletrólito catiônico 1% (v/v). Não houve praticamente alteração da dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em relação ao ensaio anterior; apenas o pH ótimo para a remoção teve uma pequena variação com acréscimo do polieletrólito.

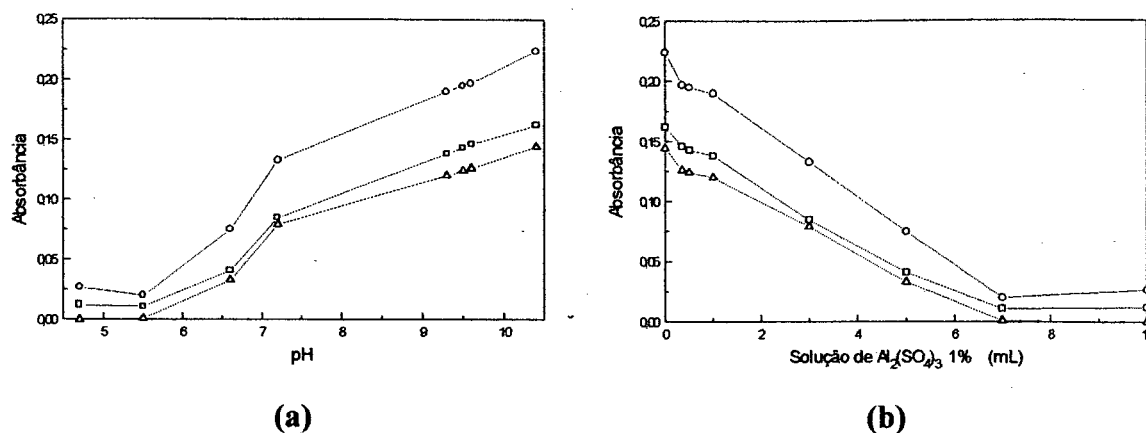


Figura 54. (a) Dosagem de coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) com polieletrólito sintético catiônico 1% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos - 50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{\text{máx.}} = (\square)$ 436 nm, (O) 525 nm e (Δ) 620 nm.

A figura 55 ilustra o tratamento do efluente com o polieletrólito quitosana. Foi observado que em pH 6,4, o qual corresponde aproximadamente ao pKa deste polieletrólito ocorreu a condição ótima de coagulação/floculação. A dosagem necessária para remoção dos corantes do efluente foi de 1,0 mL de solução do polieletrólito 1% (v/v), e isto corresponde 10 L de solução de quitosana 1% (m/v) por m^3 de efluente.

Neste ensaio, o coagulante quitosana 1% (m/v) em solução de CH_3COOH 3% (v/v) foi bastante eficiente na remoção dos corantes reativos, apenas deve-se levar em

consideração que o pH e a dosagem de quitosana é crítica para o processo de coagulação/floculação. Em $\text{pH} < 6,4$ ocorre solubilização do polieletrólito e acima deste valor observa-se que a coagulação/floculação não era efetivamente em função do tamanho dos flocos formados. Comparando com os coagulantes convencionais $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) associado com polieletrólito sintético catiônico 1% (v/v), foi observado que o efluente necessitou de uma dosagem de coagulante bem menor.

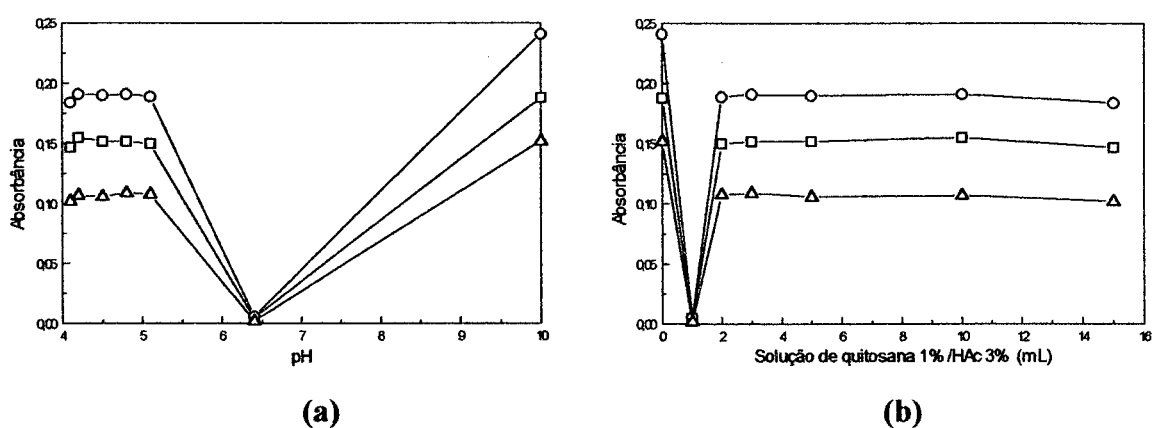


Figura 55. (a) Dosagem de coagulante quitosana 1% (m/v)/ CH_3COOH 3% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos - 50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{\text{máx.}}$ = (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm.

A figura 56 ilustra a possibilidade de combinar ambos tratamentos, isto é, quitosana com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Observou-se que a remoção foi bastante efetiva. O pH ótimo de coagulação/floculação permaneceu praticamente igual ao pKa da quitosana e empregando uma dosagem de 0,35 mL de quitosana ocorreu uma redução significativa

da quantidade de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de 50%, isto corresponde a uma redução para 30 L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) por m^3 de efluente. Foi notado um decaimento rápido da curva com o acréscimo de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v), depois permanecendo constante. O pH ótimo da solução praticamente foi o mesmo do caso anterior, ou seja, igual a 6,5. A grande vantagem de se utilizar a quitosana associada com sulfato de alumínio é a diminuição do lodo inorgânico gerado no processo de tratamento de efluente, que é um resíduo industrial difícil de ser eliminado e normalmente é lançado em aterros sanitários.

No processo de floculação com sulfato de alumínio é empregado um polieletrólito catiônico para melhorar o processo. No entanto, a substituição do mesmo pela quitosana além de reduzir a quantidade de sulfato de alumínio, auxilia com eficiência o processo de remoção dos corantes.

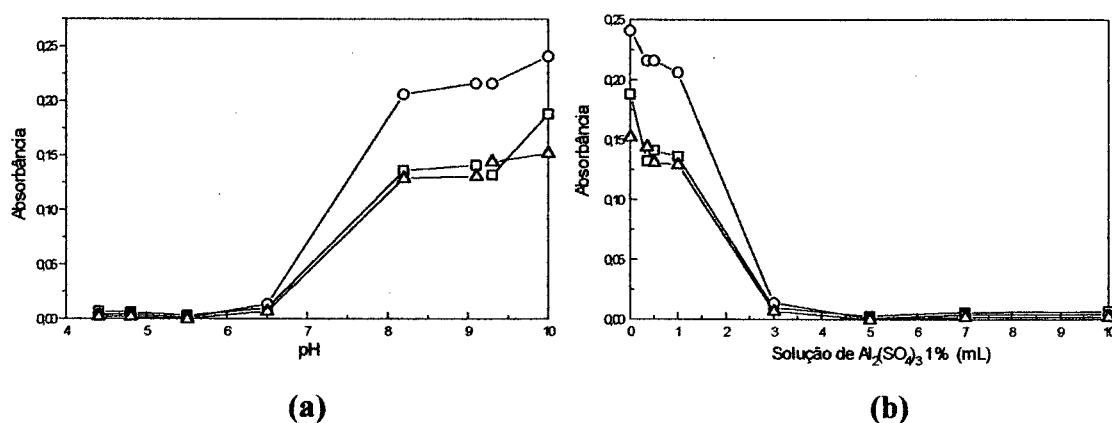


Figura 56. (a) Dosagem de coagulante quitosana 1% (m/v)/ CH_3COOH 3% (v/v) com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1% (v/v) e (b) pH ótimo para a remoção de corantes reativos do efluente têxtil no processo de coagulação/floculação. A mistura rápida foi realizada em 3 minutos - 250 rpm e a lenta 10 minutos - 50 rpm, $T = 25,0 \pm 0,5$ °C, $\lambda_{\text{máx.}}$ = (□) 436 nm, (○) 525 nm e (△) 620 nm.

Quando utilizado somente o polieletrólito catiônico 1% (v/v) não houve remoção dos corantes do efluente, pois neste caso foi observado que o mesmo é empregado como auxiliar de coagulação/floculação.

Capítulo 10

CONCLUSÕES

Após os estudos de remoção dos corantes reativos contendo grupos triazina e vinilsulfona de soluções aquosas e efluentes industriais têxteis pode-se considerar as seguintes conclusões:

- A adsorção dos corantes reativos pela quitosana, seja na forma de microesfera ou pulverizada foi mais efetiva em meio ácido do que alcalino;
- O tempo de contato para alcançar o equilíbrio de adsorção dos corantes foi de 24 horas e ocorrem dois mecanismos cinético para a adsorção, sendo que em meio ácido a constante de velocidade foi significativamente maior;
- Em meio ácido ocorre a protonação dos grupos amino da quitosana, sendo este o seu principal sítio de adsorção e de interação polímero-corante é de natureza iônica entre os sítios adsorventes -NH_3^+ e grupos aniônicos -SO_3^- dos corantes;
- Em meio alcalino provavelmente as interações ocorrem através de atração de van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações hidrofóbicas; as quais são responsáveis pelos sítios de adsorção do polímero;
- Em meio alcalino as adsorções dos corantes de uma maneira geral tiveram comportamento de uma isoterma linear. Este tipo de isoterma mostra pouca interação entre polímero-corante;
- A quitosana na forma pulverizada apresentou valores de capacidade de adsorção significativamente maiores que na forma de microesfera, isto está relacionado

com o aumento da área superficial do adsorvente e conseqüentemente os sítios estão mais disponíveis no polímero;

- Os corantes reativos em meio ácido tiveram um comportamento típico de uma isoterma de Langmuir e através dos valores de fator de separação $0 < r < 1$ confirmaram que as isotermas são favoráveis;
- As capacidades máximas de saturação dos sítios de adsorção (q_m) apresentam quando empregando a quitosana na forma pulverizada as seguintes ordens de adsorção: laranja 16 > preto 5 > azul 2;
- A quitosana mostrou ser um excelente suporte para remoção de corantes reativos de efluentes industriais têxteis, seja por processo de adsorção em meio ácido ou coagulação/floculação;
- Este suporte adsorvente poderá ser empregado em processos de adsorção estáticos e dinâmicos, e possui grande estabilidade em meio ácido na forma reticulada.
- Devido à legislação ambiental em vigor, a quitosana é um adsorvente em potencial para remoção de corantes reativos, devido sua atoxicidade, biodegradabilidade e abundância na natureza. Por ser de natureza orgânica gera um lodo que facilmente pode ser tratado por ação de bactérias para sua decomposição, incineração ou transformação em carvão ativado através de processos térmicos.

Capítulo 11

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FAZZIOLI, I. Poluição das águas provocada pela descarga das tinturarias. Química Têxtil, n.5, p. 31-36, maio 1980.
- 2 PEDRO, H. C. Problemas do meio ambiente e a indústria têxtil. Química Têxtil, n. 38, p. 60-64, mar. 1995.
- 3 STORTI, S. Depuração biológica da água de tinturaria, acabamento têxtil e sua reutilização no ciclo de produção. Química Têxtil, n.42, p. 50-51, mar. 1996.
- 4 AMENÓS, F. M. Certificação ecológica é exigência para têxteis. Textília, n. 26, p. 42-46, out. 1997.
- 5 SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. In. XIV Congresso da FLAQT, 1997, Caracas, p. 13-34.
- 6 BALAN, D. S. L. Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis. Química Têxtil, v. 22, n. 54, p. 26-31, jan./mar. 1999.
- 7 BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. CETESB, São Paulo, 1993.
- 8 SALEN, V. Corantes na indústria têxtil – Uma abordagem ecológica. Química Têxtil, n. 38, p. 6-15, mar. 1995.
- 9 Programa ABNT meio ambiente. Textília, n. 14, p. 42-46, 1994.
- 10 CORREA, C. A.; FRAGALLE, E. P. Um desafio chamado ISO 14000. Polímeros: Ciência e Tecnologia, n. 3, p. 11-17, jul./set. 1996.
- 11 BOGO, J. M. O sistema de gerenciamento ambiental segundo a ISO 14000 como inovação tecnológica na organização. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção, UFSC, 1998.
- 12 JACKSON, S. L. ISO 14000: what you need to know. America's Textiles International, v. 26, n. 3, p. 118-124, mar. 1997.
- 13 Produção mais limpa – Uma abordagem ambiental e econômica para a indústria. Tecbahia: Revista Baiana de Tecnologia, v.14, n. 2, p. 61-67, maio/ago. 1999.
- 14 MARTINS, G. B. H. Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção, UFSC, 1997.
- 15 SILVA, H. S. Princípios de tratamento de efluentes líquidos. Química Têxtil, n. 39, p. 56-65, jun. 1995.
- 16 AZAMBUJA, H. A. C. Tratando efluentes e preservando a natureza. SENAI/CETIQT, Rio de Janeiro, 1989.
- 17 Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Publicado no D. O. U. de 30/07/86.
- 18 ZOLLINGER, H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2. ed.. New York: VCH Publishers, Inc., 1991.
- 19 LEWIS, D. Coloration 2000. J. Soc. Dyers Color, v. 113, p. 193-196, 1997.

- 20 Boletim ETAD – Corantes e o meio ambiente – Guia para os usuários. Química Têxtil, n. 38, p. 22-31, mar. 1995.
- 21 TROTMAN, E. R. Dyeing and chemical technology of textile fibres. 5. ed. London: Charles Griffin & Company Ltda, 1975.
- 22 SHIMOMOTO, H. ETE – Estação de tratamento de efluentes na indústria têxtil. Textília, p. 61-62, mar. 1992.
- 23 NAWAR, S. S.; DOMA, H. S. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. Sci. Total Environm, v. 79, p. 271, 1989.
- 24 WATERS, B. D. Treatment of dyewaste. Water Pollut. Control, v. 78, p. 12-26, 1979.
- 25 SMITH, B.; KOONCE, T.; HUDSON, S. Decolorizing dye wastewater using chitosan. American Dyestuff Reporter, v. 82, n. 10, p. 18-66, oct. 1993.
- 26 LONGHINOTTI, E. Adsorção dos corantes azul de metileno, alaranjado G., alaranjado IV e alaranjado xilenol pelo biopolímero quitina. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1996. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, UFSC, 1996.
- 27 KIM, C. Y.; CHOI, H.; CHO, H. T. Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. J. appl. Polym. Sci., v. 63, p. 725-736, 1997.
- 28 YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: equilibria. Chemical Engineering Science, v. 48, n. 12, p. 2267-2272, 1993.
- 29 GILES, C. H.; HASSAN, A. S. A.; LAIDLAW, M.; SUBRAMANIAN, R. V. R. Adsorption at organic surfaces. III – Some observations on the constitution of chitin and on its adsorption of inorganic and organic acids from aqueous solution. J. Soc. Dyers Color, v. 74, p.647-688, 1958.
- 30 GILES, C. H.; HASSAN, A. S. A.; SUBRAMANIAN, R. V. R. Adsorption at organic surfaces: IV – adsorption of sulphonated azo dyes by chitin from aqueous solution. J. Soc. Dyers Color, v. 74, p. 682-688, 1958.
- 31 MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. Journal of Applied Polymer Science, v. 27, p. 3043-3057, 1982.
- 32 SEO, T.; KANBARA, T.; IJIMA, T. Sorption of methyl orange by chitosan gels having hydrophobic groups. Journal Applied Polymer Science, v. 36, p. 1443-1451, 1988.
- 33 MAGHAMI, G. G.; ROBERTS, G. A. F. Studies on the adsorption of anionic dyes on chitosan. Makromol. Chem., v.189, p. 2239-2243, 1988.
- 34 FURLAN, L. Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 120 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC, 1998.
- 35 LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHES, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorption of anionic dyes on biopolymer chitin. J. Braz. Chem. Soc., v. 9, n. 5, p. 1-6, 1998.
- 36 ARVANITOYANNIS, I.; ELEFThERIADIS, I.; TSATSARONI, E. Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites. Chemosphere, v. 18, n. 9/10, p. 1707-1711, 1989.
- 37 LAMBERT, S. D.; GRAHAM, N. J. D.; SOLLARS, C. J.; FOWLER, G. D. Evaluation of inorganic adsorbents for the on-site treatment of textile industry

- effluents. In: Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewaters, 2, 1996, Athenas. Anais. Athenas: IAWQ – Greek National Committee, 1996. p. 339-346.
- 38 LAMBERT, S. D.; GRAHAM, N. J. D.; SOLLARS, C. J.; FOWLER, G. D. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. Wat. Sci. Tech., v. 36, n. 2-3, p. 173-180, 1997.
- 39 RAMAKRISHNA, K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. Wat. Sci. Tech., v. 36, n. 2-3, p. 189-196, 1997.
- 40 YOSHIDA, H.; TAKEMORI, T. Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan fiber: breakthrough curve. Wat. Sci. Tech., v. 35, n. 7, p. 29-37, 1997.
- 41 JUANG, R.; TSENG, R.; WU, F.; LEE, S. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. J. Chem. Biotechnol., v. 70, p. 391-399, 1997.
- 42 YEY, R. Y.; LIU, R. L.; CHIU, H.; HUNG, Y. Comparative study of adsorption capacity of various adsorbents for treating dye wastewaters. Intern. J. Environmental Studies, v. 44, p. 259-284, 1993.
- 43 BHAVANI, K. D.; DUTTA, P. K. Physico-chemical adsorption properties on chitosan for dyehouse effluent. American Dyestuff Reporter, v. 88, n. 4, p. 53-58, 1999.
- 44 AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. Water Research, v. 34, n. 3, p. 927-935, feb. 2000.
- 45 MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – IV. Silica: Equilibria and column studies. Water Research, v. 14, p. 21-27, 1980.
- 46 MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Florida: CRC Press, Inc., 1996.
- 47 NAMASSIVAYAM, C.; YAMUNA, R. T. Utilizing biogas residual slurry for dye adsorption. American Dyestuff Reporter, p. 22-28, aug. 1994.
- 48 MUZZARELLI, R. A. A. Chitin. 1. ed. England: Pergamon Press Ltd., 1977.
- 49 AGULLO, E.; LAURENCENA, B. R.; FREIJE, R. H.; RAMOS, V. M.; TOMBESI, N. B.; PEREZ, C. J. Tratamiento con quitosano de aguas residuales de industria carnica. Información Tecnológica, v. 9, n. 3, p. 11-15, 1998.
- 50 PINOTTI, A.; BEVILACQUA, A.; ZARITZKY, N. Optimization of the flocculation stage in a model system of a food emulsion waste using chitosan as polyelectrolyte. Journal of Food Engineering, v. 32, p. 69-81, 1997.
- 51 KAWAMURA, S. Optimisation of basic water-treatment processes design and operation: coagulation and flocculation. J. Water SRT – Aqua, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.
- 52 WEIR, S.; RAMSDEN, D. K.; HUGHES, J. The effect of complex growth media on microbial flocculation by the cationic polyelectrolyte chitosan. Biotechnology Techniques, v. 7, n. 2, p. 111-116, feb. 1999.
- 53 FERREIRA, S. S. F.; LAGE, F. A. F. Comportamento químico do alumínio e do ferro em meio aquoso e implicações no tratamento de água. Sanare: Revista Técnica da Sanepar, v. 6, n. 6, p. 50-58, jul./dez. 1996.
- 54 PAWLOWSKY, U.; SOUZA, A. B. Recuperação de subprodutos da Manipueira por coagulação e floculação com quitosana. Sanare – Revista Técnica da Sanepar, v. 7, n. 7, p. 94-98, jan./jun. 1997.

- 55 HASSEMER, M. E. N. Tratamento de efluente têxtil – processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2000.
- 56 FILHO, L. C. M. Efeito da pré-ozonização na geração de lodo em processos de coagulação-floculação no tratamento de efluentes têxteis. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997.
- 57 TAN, B. H.; TENG, T. T.; OMAR, A. K. M. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. Water Research, v. 34, n. 2, p. 597-601, 2000.
- 58 BENSZEDITS, S. Ozonization to decolor textile effluents. Am. Dyest. Rep., v. 69, n. 8, p. 37-40, 1980.
- 59 NAMBOODRI, C. G.; PERKINS, W. K. Decolorizing dyes with chlorine and ozone: Part II. Am. Dyest. Rep. V. 83, n.4, p. 17-26, 1994.
- 60 LIN, S. H.; LIN, C. M. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. Water Research, v. 27, n. 12, p. 1743-1748, 1993.
- 61 LIN, S. H.; CHEN, M. L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. Water Research, v. 31, n. 4, p. 868-876, 1997.
- 62 SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. Water Research, v. 32, n. 9, p. 2721-2727, 1998.
- 63 HAMZA, A.; HAMODA, M. F. Multiprocess treatment of textile wastewater. Industrial Waste Conference, Purdue University, Indiana, p. 151-159, 1980.
- 64 WU, G.; DU, H.; CHANG, L.; NIU, Z. A study of decolorizing dyes by utilization of purple nonsulfur photosynthetic bacteria. Water Treat., v.5, n. 4, p. 463-473, 1990.
- 65 BABUNA, F. G.; SOYHAN, B.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Evaluation of treatability for two textile mill effluents. Wat. Sci. Tech., v. 40, n. 1, p. 145-152, 1999.
- 66 HU, T. L. Removal of reactive dyes from aqueous solution by different bacterial genera. Wat. Sci. Tech., v. 34, n. 10, p. 89-95, 1996.
- 67 HU, T. L. Sorption of reactive dyes by aeromonas biomass. Wat. Sci. Tech., v. 26, n. 1-2, p. 357-366, 1992.
- 68 GLENN, J. K.; GOLD, M. H. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading basidiomycete *phanerochaete chrysosporium*. Applied and Environmental Microbiology, v. 45, n. 6, p. 1741-1747, June 1983.
- 69 MARMAGNE, O.; COSTE, C. Color removal from textile plant effluents. Am. Dyest. Rep., p. 15-21, Apr. 1996.
- 70 MAJEWSKA-NOWAK, K.; et al. Effect of flow conditions on ultrafiltration efficiency of dye solutions and textile effluents. Desalination, v. 71, p. 127, 1989.
- 71 COWILSON, D. Composite membranes for cost-effective large applications. Filtr. Sep., v. 29, n. 5, p. 383, 1992.
- 72 LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. Química Nova, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

- 73 MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. Journal of Chemical Education, v.67, n. 11, p. 938-942, nov. 1990.
- 74 MIGUEZ, M. J. B. Sistema de microencapsulação de urease com quitosana – PVA: reatividade e aplicações. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 127 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC, 1997.
- 75 GACÉN, J.; GACÉN, I. Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles. Boletín Intexter, n. 110, p. 67-71, 1996.
- 76 RORRER, G. L.; HSIEN, T.; WAY, J. D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. Ind. Eng. Chem. Res., v.32, n. 9, p. 2170-2178, 1993.
- 77 SALEN, V. Corantes na indústria têxtil – Uma abordagem ecológica. Química Têxtil, n. 38, p. 6-15, mar. 1995. Apud The textile Industry and its wastewater. Sandoz, 1993.
- 78 AGUIAR, A. L. C.; SCHÖNBERGER, H. Aspectos do tratamento de efluentes líquidos têxteis no Brasil e na Alemanha uma comparação. Revista Têxtil, p. 94-104, fev./mar. 1995.
- 79 OLIVEIRA, M. H. Principais matérias-primas utilizadas na indústria têxtil. BNDES Setorial, n. 5, p. 1-47, mar. 1997.
- 80 FIESC-Santa Catarina em Dados – Relatório do Setor Econômico e Estatístico da Fundação das Indústrias de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.
- 81 NETO, P. P. A. Fibras Têxteis. Rio de Janeiro: SENAI-DN e CETIQT/SENAI, 1996. v. 1 e 2.
- 82 RIBEIRO, L. G. Introdução à Tecnologia Têxtil. Rio de Janeiro: CETIQT/SENAI, 1984. v. 1 e 2.
- 83 OLIVEIRA, M. H. Análise conjuntural do setor têxtil. Informe Setorial, n. 8, p. 1-5, nov. 1995.
- 84 ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. Química Nova, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.
- 85 SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 1998.
- 86 FILHO, L. C. M. Efeito da pré-ozonização na geração de lodo em processos de coagulação-floculação no tratamento de efluentes têxteis. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997. Apud LAPOSY, C. B. Tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis. São Paulo: Universidade Mackenzie, 1995. Monografia (pós-graduação em Saneamento ambiental), UM, 1995.
- 87 BALAN, D. S. L. Biodegradação e toxicidade de efluentes têxteis. Química Têxtil, v. 22, n. 54, p. 26-31, jan./mar. 1999. Apud DUENSER, H. Textile wastewater treatment. Indian Textile Journal, v. 102, p. 80-96, 1992.
- 88 STEFFENS, I. A ecologia na indústria têxtil. Textília, p. 50, 1994.
- 89 HASSEMER, M. E. N. Tratamento de efluente têxtil – processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)

- Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2000. Apud VANDEVIVERE, P. C., BIANCHI, R., VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol., n. 72, p. 289-302, 1998.
- 90 GOHL, E. P. G.; VILENSKY, L. D. Textile Science: an explanation of fibre properties. 2. ed.. Melbourne: Longman Cheshire, 1983.
- 91 REBELO, R. A.; MARTINELLI, U. A. Corantes naturais – História, estrutura química e aplicações. Química Têxtil, n. 44, p. 6-11, set. 1996.
- 92 DAMASCENO, V. Guerra aos sintéticos ressuscita os naturais. Química e Derivados, n. 250, p. 10-20, mar. 1988.
- 93 GIRARDI, E.; VALLDEPERAS, J.; LIS, M. Novos corantes dispersos biodegradáveis. Química Têxtil, v. 22, n. 55, p. 34-45, jun. 1999.
- 94 SAVEL, I. Some novel azo reactive dyes. J. Soc. Dyers Colourist, v. 110, p. 241-242, july/aug. 1994.
- 95 AHMED, A. I. Reactive dyes development: a review. Textile Dyer & Printer, v. 28, n. 16, p. 19-24, aug. 1995.
- 96 GILES, C. H. A laboratory course in dyeing. 2. ed.. England: The Society of Dyers and Colourists, 1971.
- 97 Colour index. 3. ed. USA: Society of Dyers and Colourist and American Association of Textile Chemist and Colourists, 1971, v. 1, 2, 3, 4, 5.
- 98 FURTADO, M. R. Exportação de têxteis reanima produtores. Química e Derivados, v. 34, n. 368, p. 8-13, fev. 1999.
- 99 SILVENSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5. ed.. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1994.
- 100 DYER, J. R. Aplicações da espectroscopia da absorção aos compostos orgânicos. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1977.
- 101 NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H. Infrared absorption spectroscopy. San Francisco: Holden-Day, 1978.
- 102 ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. Química Orgânica. 2. ed.. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1976.
- 103 MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. Química orgânica. 13. ed.. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- 104 ZOLLINGER, H. R. Princípios básicos da colorimetria. Química Têxtil, n. 43, p. 36-71, june 1996.
- 105 ASPLAND, J. R. Chapter 15: Color, Color Measurement and control. Textile Chemist and Colorist, v. 25, n. 11, p. 34-42, nov. 1993.
- 106 WELCHER, F. J. Standard methods of chemical analysis. 6 ed.. Florida: Robert E. Krieger Publishing, 1966. p. 1882-1891.
- 107 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- 108 WHITE, M. J. Dyeing with direct dyes. Textile Chemist and Colorist, v. 12, n.4, p. 88-89, 1980.
- 109 ASPLAND, J. R. Chapter 5: Reactive dyes and their application. Textile Chemist and Colorist, v. 24, n.5, p. 31-36, may 1992.
- 110 ASPLAND, J. R. Chapter 5/Part 2: Practical application of reactive dyes. Textile Chemist and Colorist, v. 24, n.6, p. 35-40, june 1992.

- 111 Corantes Bifuncionais. Química Têxtil, n. 39, p. 48-55, jun. 1995.
- 112 RYS, P.; ZOLLINGER, H. Reactive dyeing: basic principles and their implications for the dyer. Textile Chemist and Colorist, v. 6, n. 3, p. 62-70, mar. 1974.
- 113 BALCIUNAS, A. O problema ecológico da aplicação de corantes. Química Têxtil, n. 28, p. 18-21, mar. 1990.
- 114 LUTTRINGER, J. P. A new generation of reactive dyes for cotton. Textile chemist and colorist, v. 25, n. 5, p. 25-29, may 1993.
- 115 KLANCNIK, M.; GORENSEK, M. Kinetics of hydrolysis of monofunctional and bifunctional monochloro-s-triazine reactive dyes. Dyes and Pigments, v. 33, n. 4, p. 337-350, 1997.
- 116 ZHENGHUA, Z.; KONGCHANG, C.; RONGGENG, Y. Study of competitive alcoholysis and hydrolysis of vinylsulfonyl reactive dyes. Dyes and Pigments, v. 14, p. 129-142, 1990.
- 117 ZHENG-HUA, Z.; KONG-CHANG, C.; JIAN-XIONG, L.; SHU-LING, C.; SHOU-LAN, W. Study of some chemical properties of sulfonated vinylsulfonyl reactive dyes. Dyes and Pigments, v. 11, p. 277-291, 1989.
- 118 HATCH, K. L.; MAIBACH, H. I. Textile dyes as contact allergens: Part I. Textile Chemist and Colorist, v. 30, n. 3, p. 22-29, 1998.
- 119 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. Apud ABETA, S., YOSHIDA, T., IMADA, K. Am. Dyest. Rep., v. 73, p. 20, 1984.
- 120 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. Apud VENKATARAMAN, K. The Chemistry of synthetic dyes. The reactive dyes. New York: Academic Press, 1970. v. 3 e 1974. v. 7.
- 121 MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents: some preliminary economic considerations. Journal of the Society of Dyers and Colourists, v. 94, n. 8, p. 357-360, aug. 1978.
- 122 MCKAY, G. Waste color removal from textile effluents. American Dyestuff Reporter, v. 68, n. 4, p. 29-36, apr. 1979.
- 123 MCKAY, G.; ALEXANDER, F. The removal of basic dye from effluent using fluidized beds of silica. The Chemical Engineer, n. 319, p. 243, 1977.
- 124 POOTS, V. J. P.; MCKAY, G.; HEALY, J. J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents – Part I peat. Water Research, v. 10, p. 1067, 1976.
- 125 MOREIRA, R. F. P. M.; KUHNEN, N. C.; PERUCH, M. G. B. Adsorption of textile dyes on alumina. Equilibrium studies and contact time effects. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 15, n. 1, p. 221-228, 1998.
- 126 JOHNSTON, W. A. Designing fixed bed adsorption columns. Chem. Eng., v. 80, n.16, p.83, 1973.
- 127 LUKCHIS, G. M. Adsorption systems – equipment design. Chem. Eng., v. 80, n. 16, p. 83, 1973.
- 128 DE JOHN, P. B.; HUTCHINS, R. A. Treatment of Dye Wastes with granular activated carbon. Textile Chem. & Colorist, v. 8, n. 4, p. 69, 1976.

- 129 MOREIRA, R. F. P. M.; KUHNEN, N. C.; PERUCH, M. G. B. Adsorption of reactive dyes onto granular activated carbon. Latin America Applied Research, v. 28, p. 37-41, 1998.
- 130 LASZLO, J. A. Electrolyte effects on hydrolyzed reactive dye binding to quaternized cellulose. Textile Chemist and Colorist, v. 27, n. 4, p. 25-27, apr. 1995.
- 131 LASZLO, J. A. Preparing an ion exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater. Textile Chemist and Colorist, v. 28, n.5, p. 13-17, may 1996.
- 132 POOTS, V. J. P.; MCKAY, G.; HEALY, J. J. The removal dye from effluent using natural adsorbents – Part 2 wool. Water Research, v. 10, p. 1067, 1976.
- 133 JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environm. Technol., v. 18, p. 525-531, 1997.
- 134 NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. S. Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. J. Chem. Tech. Biotechnol., v. 50, n. 2, p. 257-264, 1991.
- 135 LASZLO, J. A. Removing acid dyes from textile wastewater using biomass for decolorization. American Dyestuff Reporter, v. 83, n. 8, p. 17-21, aug. 1994.
- 136 YOSHIDA, H.; FUKUDA, S.; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. Recovery of direct dye and acid dye by adsorption on chitosan fiber-equilibria. Wat. Sci. Tech., v. 23, p. 1667-1676, 1991.
- 137 ROBERTS, G. A. F. Chitin chemistry. 1. ed.. London: The Macmillan Press Ltd., 1992.
- 138 KAWAMURA, Y.; MITSUHASHI, M.; TANIBE, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, n. 2, p. 386-391, 1993.
- 139 FÁVERE, V. T. Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1994. 153 f. Dissertação (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFSC, 1994.
- 140 HACKMAN, R. H. Studies on chitin. Aust. J. Biol. Sci., v. 7, p. 168-178, 1953.
- 141 FIORI, S. Remoção seletiva de níquel (II) em cápsulas de quitosana/álcool polivinílico adsorvido com agente quelante dimetilglioxima. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1996. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, UFSC, 1996.
- 142 YANG, T. C.; ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. Ind. Eng. Chem. Res. Div., v. 23, p. 168-172, 1984.
- 143 TONG, P.; BABA, Y.; ADACHI, Y.; KAWAZU, K. Adsorption of metal ions on a new chelating ion-exchange resin chemically derived from chitosan. Chemistry Letters, p. 1529-1532, 1991.
- 144 FÁVERE, V. T.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; KLUG, M. Análises das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn (II) pela N(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método de regressão não-linear. Química Nova, v. 21, n. 4, p. 410-413, 1998.

- 145 KAWAMURA, Y.; YOSHIDA, H.; ASAI, S.; TANIBE, H. Breakthrough curve for adsorption of mercury(II) on polyaminated highly porous chitosan beads. Wat. Sci. Tech., v. 35, n. 7, p. 97-105, 1997.
- 146 GONZALES-DAVILA, M.; SANTANA-CASIANO, J. M.; MILLERO, F. J. The adsorption of Cd(II) and Pb(II) to chitin in seawater. Journal of Colloid and Interface Science, v. 137, n. 1, p. 102-109, June 1990.
- 147 MUZZARELLI, R. A. A.; JENIAUX, C.; GOODAY, G. W. Chitin in nature and technology, New York: Plenum Press, 1986.
- 148 PARAZAK, D. P.; BURKHARDT, C. W.; MC CARTHY, K. J.; STEHLIN, M. P. Hydrophobic flocculation. J. Colloid and Interface Science, v. 123, p. 59-72, 1988.
- 149 CESTEROS, L. C.; REGO, J. M.; KATINE, I. Polymer Comm., v. 26, p. 152-155, 1990.
- 150 CESTEROS, L. C.; ISASI, J. R.; KATINE, I. Macromolecules, v. 26, p. 7256-7262, 1993.
- 151 DOMSZY, J. G.; ROBERTS, A. F. Evaluation of infrared spectroscopic technique for analysing chitosan. Makromol. Chem., v. 186, p. 1671-1677, 1985.
- 152 MIYA, M.; IWAMOTO, R.; YOSHIKAWA, S.; MIMA, S. I. r. spectroscopy determination of CONH content in highly deacetylated chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v. 2, p. 323-324, 1980.
- 153 MOORE, G. K.; ROBERTS, G. A. F. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v. 2, p. 115-116, 1980.
- 154 SANNAN, T.; KURITA, K.; OGURA, K.; IWAKURA, Y. Studies on chitin:7. IR spectroscopy determination of degree of deacetylation. Polym., v. 19, p. 458-459, 1978.
- 155 HIMMELBACH, D. S.; BARTON, F. E.; AKIN, D. E. Comparison of responses of ¹³C NMR and NIR diffuse reflectance spectroscopies to changes in particle size and order in cellulose. Appl. Spect., v. 40, n. 7, p. 1054-1058, 1986.
- 156 DUNG, P.; MILAS, M.; RINAUDO, M.; DESBRIÈRES, J. Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan. Carbohydrate Polymers, v. 24, p. 209-214, 1994.
- 157 PERLIN, A. S.; HAMER, G. K. Characterization of carbohydrate polymers by carbon-13 NMR spectroscopy. Carbon-13 NMR in Polym. Sci. ACS. Sympos., p. 123-145, 1979.
- 158 TAN, C. S.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. Talanta, v. 45, p. 713-719, 1998. Apud PETERS, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. J. Mat. Sci. – Pure Appl. Chem., v. A32, p. 629-640, 1995.
- 159 RAYMOND, L.; MORIN, F. G.; MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. Carbohydrate Research, v. 246, p. 331-336, 1993.
- 160 BAXTER, A.; DILON, M.; TAYLOR, K. D. A.; ROBERTS, G. A. Improved method for IR determination of the degree of N-acetylation of chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v. 14, p. 166-169, 1992.
- 161 DOMARD, A.; RINAUDO, U. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v. 5, p. 49-52, 1983.

- 162 RATHKE, T. D.; HUDSON, S. M. Determination of the degree of N-deacetylation in chitin and chitosan as well as their monomer sugar ratios by near infrared spectroscopy. J. Polym. Sci., v. 31, p. 749-753, 1993.
- 163 HIRAI, A.; ODANI, H.; NAKAJIMA, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by ¹H NMR spectroscopy. Polymer Bulletin, v. 26, p. 87-94, 1991.
- 164 KE, H.; CHEN, Q. Potentiometric titration of chitosan by linear method. Huaxue Tongbao, v. 10, p. 44-46, 1990.
- 165 TERAYAMA, H. Method of colloid titration (a new titration between polymer ions). J. Polym. Sci., v. 8, p. 243-253, 1952.
- 166 TAN, C. S.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivate UV-spectrophotometry method of determination. Talanta, v. 45, p. 713-719, 1998.
- 167 MUZZARELLI, R. A. A.; ROCHETTI, R. Determination of the degree of acetylation of chitosan by first derivative ultraviolet spectrophotometry. Carbohydr. Polym., v. 5, p. 461-472, 1985.
- 168 NANJO, F.; KATSUMI, R.; SAKAI, K. Enzymatic method for determination of the deacetylation of chitosan. Anal. Biochem., v. 193, p. 164-167, 1991.
- 169 CUROTTO, E.; AROS, F. Quantitative determination of chitosan and the percentage of free amino groups. Anal. Biochem., v. 211, p. 240-241, 1993.
- 170 DOMARD, A. Determination of N-acetyl content in chitosan samples by cd measurements. Int. J. Biol. Macromol., v. 9, p. 333-336, 1987.
- 171 AIBA, S. Studies on chitosan: I. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan by ultraviolet spectrophotometry and gel permeation chromatography. Int. J. Biol. Macromol., v. 8, p. 173-176, 1986.
- 172 EWING, G. W. Métodos instrumentais de análise química. Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Edgard Blücher, 1993.
- 173 BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia, n. 4, p. 163-169, out./dez. 1999.
- 174 BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; FILHO, L. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SILVA, E. A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5., 2000, Maringá. Resumo. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciencia y tecnologia para el desarrollo, 2000.
- 175 WILKINSON, G. N. Statistical estimations in enzyme kinetic. Biochem. J., v. 80, p. 324-332, 1961.
- 176 HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 05, p. 212, 1966.
- 177 ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 5. ed.. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- 178 ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of Surfaces. 3. ed.. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- 179 DELGADO, R. A.; MINGUEZ, L. M. C.; RODRIGUEZ, J. J. Estudio del equilibrio de adsorción de tensioactivos anionicos mediante resinas polimericas amberlite XAD. Quim. Anal., v. 88, p. 4479-485, 1992.

- 180 KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia, n. 3, p. 51-57, jul/set 1999.
- 181 KIMURA, I. Y.; POZZA, F.; FELIX, E. G.; STOLBERG, J.; FÁVERE, V. T. Adsorção do corante remazol brilliant orange 3R (reativo laranja 16) por microesferas de quitosana reticuladas. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2., 1998, Florianópolis. Anais de Trabalhos Apresentados. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, jun. 2000, p. 423-431.
- 182 LICSKÓ, I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts. Wat. Sci. Tech., v. 36, n. 4, p. 103-111, 1997.
- 183 ADIN, A. Particle characteristics: a key factor in effluent treatment and reuse. Water Science and Technology, v. 40, n. 4-5, p. 67-74, 1999.
- 184 DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água. Rio de Janeiro: ABES, 1993. v. 1 e 2.
- 185 HALLER, M. Tratamento de efluentes. Textília, p. 48-49, jul. 1993.
- 186 SOUZA, A. B. Recuperação de subprodutos da manipueira por coagulação e floculação com quitosana. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 1995. 90 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia Química, UFPr, 1995. Apud CAMPOS, J. R.; POVINELLI, J. Coagulação e Floculação. In AZEVEDO NETO, J. M. *et al.* Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água, São Paulo, CETESB/ASCETESB, v. 2, p. 91-97, 1987.
- 187 LAGUNAS, F. G.; LIS, M. J. Tratamento de efluentes na indústria têxtil algodoeira. Química Têxtil, p. 6-13, mar. 1998.
- 188 EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. Wat. Sci. Technol., v. 27, p. 21, 1993.
- 189 COOPER, P. Removing colour from dyehouse waste waters – a critical review of technology available. Journal of the Society of Dyers and Colourist, v. 109, p. 97-101, mar. 1993.
- 190 BENSCHOTEN, J. E. V.; EDZWALD, J. K. Chemical aspects of coagulation using aluminium salts – I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminium chloride. Wat. Res., v. 24, p. 1519, 1990.
- 191 SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. Water chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1980, 463p.
- 192 HUANG, C.; CHEN, S.; PAN, J. R. Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. Water Research, v. 34, n. 3, p. 1057-1062, 2000. Apud DRISCOLL, C. T.; LETTERMAN, R. D. Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters. Environmetrics, v. 6, p. 287-309, 1995.
- 193 MCLACHLAN, D. R. C. Aluminium and the risk for alzheimer's disease. Environmetrics, v. 6, p. 233-275, 1995.
- 194 KLOPOTEK, A. D.; WLAASIU KY, D.; KLOPOTEK, B. B. Compounds based on chitosan as coagulants and flocculants. In: Proc. International Conference on Chitin and Chitosan, 6., 1994, Gydnia, Polônia.
- 195 STRUSZCZYK, H.; NIEKRASZE WICZ, A.; WISNIEWSKA, M.; KIVEKÄS, O.; RIEKKOLA, M. L.; JUMPANEN, J. Applications of new forms of chitosan

- for waste water treatment. . In: Proc. International Conference on Chitin and Chitosan, 6., 1994, Gydnia, Polônia.
- 196 KAWAMURA, S. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. J. AWWA, v. 10, p. 88-91, 1991.
- 197 HUANG, C.; CHEN, Y. Coagulation of colloidal particles in water by chitosan. J. Chem. Tech. Biotechnol., v. 66, p. 227-232, 1996.
- 198 HUANG, C.; CHEN, S.; PAN, J. R. Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles. Water Research, v. 34, n. 3, p. 1057-1062, 2000.
- 199 Catalog handbook of fine chemicals. Aldrich Chemical Company, Inc., USA, 1990-1991.
- 200 BROUSSIGNAC, P. Un haut polymère naturel peu connu dans l'industrie le chitosane. Chim. Ind. Gén. Chim., v. 99, n. 9, p. 1241-1247, 1970.
- 201 HIRAI, A.; HORII, F.; KITAMARU, R. CP/MAS ¹³C NMR study of never-dried cotton fibers. J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Letters, v. 28, p. 357-361, p. 1990.
- 202 WEBER, J. W.; MORRIS, J. C. J. Sanit. Eng. Div. Proc. ASCE, v. 89, p. 31, 1963. Apud YANG, T. C.; ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. Ind. Eng. Chem. Res. Div., v. 23, p. 168-172, 1984.
- 203 BIRD, C. L.; HARRIS, P. J. Soc. Dyers Col., 73, p. 199, 1957.