

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM**

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DO CAMARÃO NA
ADSORÇÃO DE ÂNIONS**

Adriana Moret Borges

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM**

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DO CAMARÃO NA
ADSORÇÃO DE ÂNIONS**

Adriana Moret Borges

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2002

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Ao meu marido,
Anderson de Lima Borges

e aos meus pais,
Zenirde Gomes Moret e
Enoch Antonio Moret

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela completa infra-estrutura oferecida e qualidade de recursos.

Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, dedicação e apoio técnico.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas e professores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), pelas sugestões, contribuições técnicas e excelente ambiente de trabalho.

À Cristiane Ferreira, pelo auxílio na realização da parte experimental deste trabalho.

À Cristina Alfama Costa, pelo imprescindível auxílio no tratamento inicial do resíduo do processamento de camarão e pelas valiosas contribuições técnicas.

Ao Laboratório Phytomare e à Torquato Pontes Pescados S.A. pelos materiais fornecidos.

Ao LAPOL – Laboratório de Materiais Poliméricos – Escola de Engenharia.

Ao LAMEF – Laboratório de Metalurgia Física – Escola de Engenharia.

Ao LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos – Escola de Engenharia.

Ao ICTA – Instituto de Ciências e Tecnologia dos Alimentos.

Ao meu marido, Anderson, pelo amor, compreensão e estímulo sempre demonstrados.

Aos meus pais, pelo amor, estímulo e dedicação, dispensados durante toda a minha vida.

Ao meu Deus, Jesus Cristo, pelo seu infinito amor, cuidado e pela existência de todos aqueles que participaram da realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO ÍONS SULFATO	4
2.1.1 Problemas associados aos íons sulfato	4
2.1.2 Técnicas de tratamento.....	7
2.2 ADSORÇÃO - FUNDAMENTOS	8
2.2.1 Modelos de adsorção.....	9
2.2.2 Sistemas de adsorção.....	11
2.3 A INDÚSTRIA DO CAMARÃO.....	14
2.4 QUITINA E QUITOSANA	17
2.4.1 Aplicações de quitina e quitosana	19
2.4.2 Produção de quitina e quitosana.....	22
3 EXPERIMENTAL.....	23
3.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	23

3.2	MÉTODOS	23
3.2.1	Produção de quitina.....	23
3.2.2	Produção de quitinas/quitosanas	24
3.2.3	Caracterização dos materiais quitinosos.....	24
3.2.3.1	Caracterização química	24
3.2.3.2	Caracterização físico-química.....	25
3.2.4	Caracterização do material quitinoso selecionado	26
3.2.4.1	Caracterização química	26
3.2.4.2	Caracterização bioquímica.....	26
3.2.4.3	Caracterização física	26
3.2.4.4	Caracterização físico-química.....	27
3.2.5	Estudos de adsorção em frascos agitados.....	27
3.2.6	Estudos de adsorção em coluna de percolação.....	28
3.2.7	Análises químicas.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS QUITINOSOS	30
4.1.1	Caracterização química	30
4.1.2	Caracterização físico-química	36
4.2	SELEÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	38
4.2.1	Adsorção de íons sulfato em função do pH.....	38
4.2.2	Solubilidade dos materiais adsorventes.....	40

4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE SELECIONADO	42
4.3.1	Caracterização química	42
4.3.2	Caracterização bioquímica	43
4.3.3	Caracterização física.....	44
4.3.4	Caracterização físico-química	45
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM FRASCOS AGITADOS	46
4.4.1	Variação do pH do meio.....	46
4.4.2	Efeito da concentração de quitina	48
4.4.3	Efeito do tempo de contato.....	48
4.4.4	Isoterma de adsorção	53
4.4.5	Efeito da temperatura	57
4.4.6	Caracterização do material adsorvente saturado	60
4.4.7	Estudos de dessorção.....	63
4.4.8	Adsorção simultânea de íons sulfato e molibdato	66
4.4.9	Efeito do tempo na capacidade de adsorção da quitina.....	68
4.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO	71
4.5.1	Efeito da granulometria do material adsorvente.....	71
4.5.2	Efeito do pH do meio	74
4.5.3	Efeito da velocidade linear	75
4.5.4	Efeito da altura do leito	78
4.5.5	Curva de saturação	79

4.5.6	Estudos de dessorção.....	80
4.5.7	Efluentes Industriais	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
5.1	CONSIDERAÇÕES RELATIVAS A PROCESSOS INDUSTRIAIS	86
5.2	DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS	88
5.3	TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE QUITINA	89
6	CONCLUSÕES	91
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
8	REFERÊNCIAS	94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Curva de saturação e zona de transferência de massa (Sundstrom e Klei, 1979).....	13
FIGURA 2. Estruturas de (1) celulose, (2) quitina (100% N-acetilada) e (3) quitosana (100% desacetilada).	18
FIGURA 3. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q0.....	32
FIGURA 4. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q1.....	33
FIGURA 5. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q2.....	33
FIGURA 6. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q3.....	34
FIGURA 7. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q4.....	34
FIGURA 8. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitosana QSC.....	35
FIGURA 9. Correlação entre resultados de GD obtidos por titulações e por IV.....	36
FIGURA 10. Potencial zeta dos materiais quitinosos e da quitosana purificada em função do pH.....	37
FIGURA 11. Correlação entre GD e o potencial zeta dos materiais quitinosos produzidos. Medidas em pH $3,5 \pm 0,2$	38
FIGURA 12. Adsorção de íons sulfato em função do pH. Concentração de sólido 15 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 60 min; [SO ₄ ²⁻] _{INICIAL} : 2350 mg.L ⁻¹	39
FIGURA 13. Adsorção de íons sulfato em função do GD das quitinas: Concentração de sólido 15 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 60 min; [SO ₄ ²⁻] _{INICIAL} : 2350 mg.L ⁻¹ ; pH: 4,0 ± 0,2.	40
FIGURA 14. DQO em função do GD das quitinas. Concentração de sólido: 5 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 120 min; pH 2; ausência de íons sulfato.	41

FIGURA 15. DQO em função de GD das quitinas. Concentração de sólido: 5 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 120 min; pH 2; [SO ₄ ²⁻]: 1270 mg.L ⁻¹	42
FIGURA 16. Espectro de micro-sonda EDS da quitina (Q1).....	43
FIGURA 17. Fotomicrografia de Q1 obtida por MEV. Aumento de 200x.....	44
FIGURA 18. Fotomicrografia de Q1 obtida por MEV. Aumento de 2522x.....	45
FIGURA 19. Variação do pH do meio em função do tempo de adsorção na presença de diferentes concentrações de Q1. [SO ₄ ²⁻] _{INICIAL} : 1250 mg.L ⁻¹ ; [HCl]: 0,03 mol.L ⁻¹	46
FIGURA 20. Variação do pH do meio em função do tempo de adsorção na presença de diferentes concentrações de SO ₄ ²⁻ . [Q1]: 10 mg.L ⁻¹ ; [HCl]: 0,03 mol.L ⁻¹	47
FIGURA 21. Diagrama de espécies dos íons sulfato.....	47
FIGURA 22. Efeito da concentração de Q1 na adsorção de íons sulfato. [SO ₄ ²⁻] _{INICIAL} : 2.325 mg.L ⁻¹ ; pH de equilíbrio: 4,3 ± 0,3; tempo de contato: 60 min.	48
FIGURA 23. Efeito do tempo de contato na adsorção de íons sulfato por Q1. pH de equilíbrio: 4,3 ± 0,3; [Q1]: 10 g.L ⁻¹ ; [SO ₄ ²⁻] _{INICIAL} : 1147 mg.L ⁻¹	49
FIGURA 24. Aplicação dos resultados cinéticos à diferentes modelos.	52
FIGURA 25. Isoterma de adsorção de íons sulfato em Q1. [Q1]: 10 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 60 min; pH final: 4,3 ± 0,3.....	54
FIGURA 26. Isoterma de adsorção dos íons sulfato em quitina linearizada pelo modelo de Langmuir.....	55
FIGURA 27. Isoterma de adsorção dos íons sulfato em quitina linearizada pelo modelo de Freundlich.	55
FIGURA 28: Diagrama de equilíbrio da adsorção de íons sulfato em quitina a temperatura ambiente.....	57
FIGURA 29. Correlação entre a constante de Langmuir e a temperatura na adsorção de íons sulfato em quitina.	59

- FIGURA 30.** Potencial zeta de Q1 saturada com diferentes concentrações de íons sulfato em função do pH. 1: quitina; 2: quitina saturada com 1290 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} ; 3: quitina saturada com 1820 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} ; 4: quitina saturada com 2610 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} 60
- FIGURA 31.** Espectros de absorção no infravermelho da quitina antes e após a adsorção de íons sulfato. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1290 mg.L^{-1} , $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} , tempo de contato: 15 min, pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$61
- FIGURA 32.** Fotomicrografia obtida por MEV da quitina após adsorção de íons sulfato: aumento de 630x.....62
- FIGURA 33.** Fotomicrografia obtida por MEV da quitina após adsorção de íons sulfato: aumento de 2522x.....62
- FIGURA 34.** Espectro de micro-sonda EDS da quitina após a adsorção de íons sulfato.....63
- FIGURA 35.** Efeito do tempo na dessorção de íons sulfato em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1275 mg.L^{-1} ; $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} ; pH de equilíbrio de adsorção: $4,3 \pm 0,3$; pH de equilíbrio de dessorção: $9,5 \pm 0,3$64
- FIGURA 36.** Variação do pH em função do tempo de dessorção. $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} ; concentração de SO_4^{2-} : 1275 mg.L^{-1} ; remoção: 92%.....65
- FIGURA 37.** Ciclos de adsorção (ADS)-dessorção (DES) de íons sulfato em quitina. Tempo de adsorção: 15 min; tempo de dessorção: 15 min; $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} ; pH de equilíbrio na adsorção: $4,3 \pm 0,3$; pH de equilíbrio na dessorção: $9,5 \pm 0,3$65
- FIGURA 38.** Efeito do tempo na adsorção simultânea de íons sulfato e molibdato em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1300 mg.L^{-1} ; $[\text{Mo}]_{\text{INICIAL}}$: $0,49 \text{ mg.L}^{-1}$; pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$; $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} . 1: adsorção de SO_4^{2-} ; 2 adsorção de SO_4^{2-} em presença de íons de Mo; 3: adsorção de íons de Mo em presença de SO_4^{2-} 66
- FIGURA 39.** Diagrama de espécies dos íons molibdato.67

- FIGURA 40.** Adsorção de SO_4^{2-} em diferentes quitinas (Q1) em função do tempo de estocagem de Q0. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1417 mg.L^{-1} ; $[\text{Q1}]$: 10 gL^{-1} ; tempo: 15 min; pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$69
- FIGURA 41.** Espectros de absorção no infravermelho de Q0 antes e depois da perda de capacidade de adsorção.....70
- FIGURA 42.** Influência da velocidade linear na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 1%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; pH inicial: 2.72
- FIGURA 43.** Influência da altura do leito na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 0,5%, 1,0%, 2,0%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 2.....72
- FIGURA 44.** Influência do pH inicial na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 1%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$73
- FIGURA 45.** Adsorção de SO_4^{2-} em função da granulometria da quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; concentração de sólido: 1%; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 1,4.74
- FIGURA 46.** Influência do pH inicial na adsorção de SO_4^{2-} . $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; concentração de sólido: 1%; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$75
- FIGURA 47.** Influência da velocidade linear na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 1%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; pH inicial: 1,4.76
- FIGURA 48.** Influência da altura do leito na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 1,4; concentração de sólido: 1,0%, 1,4%, 2,0%.....79
- FIGURA 49.** Curvas de saturação de íons sulfato e molibdato em quitina: adsorção conjunta. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; $[\text{Mo}]_{\text{INICIAL}}$: $0,47 \text{ mg.L}^{-1}$; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 1,4; massa de Q1: 1,0 g.80

- FIGURA 50.** Ciclos de adsorção (ADS) - dessorção (DES) de SO_4^{2-} em quitina.
[Mo]_{INICIAL}: 0,47 mg.L⁻¹; [SO₄²⁻]_{INICIAL}: 1340 mg.L⁻¹; pH inicial adsorção: 1,4; pH inicial de dessorção 12,5; velocidade linear: 1,3 cm.min⁻¹.....81
- FIGURA 51.** Ciclos de adsorção (ADS) - dessorção (DES) de Mo em quitina.
[Mo]_{INICIAL}: 0,47 mg.L⁻¹; [SO₄²⁻]_{INICIAL}: 1340 mg.L⁻¹; velocidade linear: 1,3 cm.min⁻¹; pH inicial adsorção: 1,4; pH inicial de dessorção 12,5.....82
- FIGURA 52:** Esquema simplificado das etapas da produção de quitinas e os principais constituintes das correntes efluentes geradas.....90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Interações atuantes na adsorção e principais características.	11
TABELA 2. Produção Mundial de Camarão Cultivado – 1999 (Rosenberry, citado por Cluster do Camarão do RN, 2001).....	16
TABELA 3. Distribuição da Carcinicultura Brasileira por Região no Ano 2000 (Associação Brasileira de Criadores de Camarão, citado por Cluster do Camarão do RN, 2001).....	17
TABELA 4. Áreas de emprego de quitina e quitosana (Kumar, 2000; Teng <i>et al.</i> , 2001; Jaafari <i>et al.</i> , 2001).....	20
TABELA 5. Condições de produção de diferentes materiais quitinosos.....	30
TABELA 6. Graus de desacetilação obtidos por titulação ácido-base.	31
TABELA 7. Graus de desacetilação obtidos por espectroscopia no infravermelho.	35
TABELA 8. Análises bioquímicas da quitina Q1.....	43
TABELA 9. Adsorção de íons sulfato em quitina: influência da granulometria do material adsorvente. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1347 mg.L ⁻¹ ; [Q1]: 10 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 15 min; pH de equilíbrio: 4,3 ± 0,3.....	53
TABELA 10. Adsorção de íons sulfato em quitina: efeito da utilização de HNO ₃ para ajuste de pH. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1347 mg.L ⁻¹ ; [Q1]: 10 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 15 min; pH de equilíbrio: 4,3 ± 0,3.....	53
TABELA 11. Efeito da concentração inicial de íons sulfato. [Q1]: 10 g.L ⁻¹ ; tempo de contato: 60 min; pH final: 4,3 ± 0,3.....	54
TABELA 12. Fatores de separação obtidos da isoterma de adsorção.	56
TABELA 13. Efeito da temperatura na adsorção de íons sulfato em quitina.	58

TABELA 14. Influência da presença de íons Ca^{2+} (225 mg.L^{-1}) na adsorção de íons sulfato e molibdato em quitina. Tempo de adsorção: 60 min; tempo de dessorção: 15 min; [Q1]: 10 g.L^{-1} ; pH de equilíbrio na adsorção: $4,3 \pm 0,3$; pH de equilíbrio na dessorção: $9,5 \pm 0,3$	68
TABELA 15. Capacidades de adsorção de Q1 antes e após a deterioração, determinadas via isoterma de Langmuir.	71
TABELA 16. Valores de pH após percolação. Condições da Figura 45.	75
TABELA 17. Velocidades lineares e seus respectivos tempos de retenção. Condições da Figura 47.	76
TABELA 18. Influência do pH inicial na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; concentração de sólido: 1%; tempo de contato: 1 min.	77
TABELA 19. Adsorção de íons sulfato e molibdato em quitina: frascos agitados.	83
TABELA 20. Adsorção de íons sulfato em quitina: frascos agitados.	83
TABELA 21. Adsorção de íons sulfato em quitina: coluna de percolação.	84
TABELA 22. Adsorção de íons sulfato em quitina no pH natural do efluente: frascos agitados.	84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	fator pré-exponencial
ABS	absorbância
ADS	adsorção
B	constante do modelo BET
C(t)	concentração de soluto em solução em um tempo qualquer, mg.L^{-1}
C _e	concentração de equilíbrio do soluto em solução, mg.L^{-1}
C _{em}	concentração de equilíbrio do soluto em solução na saturação, mg.L^{-1}
C _i	concentração inicial do soluto, mg.L^{-1}
C _Q	concentração do soluto no ponto de quebra, mg.L^{-1}
C _{sat}	concentração de saturação do soluto, mg.L^{-1}
D	difusividade do soluto no interior da partícula, $\text{m}^2.\text{min}^{-1}$
DAM	drenagem ácida de minas
DES	dessorção
EDS	energy dispersive spectrometry
f	função
GD	grau de desacetilação, %
h	hora
IV	infra-vermelho
K	constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, L.mg^{-1}
k ₁	constante cinética de pseudo-primeira ordem, min^{-1}

k_2	constante cinética de pseudo-segunda ordem, $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_f	coeficiente de transferência de massa por difusão externa, m.min^{-1}
K_F	constante do modelo de Freundlich, L.mg^{-1}
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir, L.g^{-1}
m	massa de adsorvente, g
M	molaridade, mol.L^{-1}
MEV	microscopia eletrônica de varredura
min	minutos
n	constante do modelo de Freundlich
Q	vazão, mL.min^{-1}
q_e	massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, mg.g^{-1}
q_{en}	número de moles do soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, mols.g^{-1}
q_m	massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação, mg.g^{-1}
q_{mn}	número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação, mols.g^{-1}
q_t	massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um tempo qualquer, mg.g^{-1}
R	fator de separação
r	raio da partícula, m
S	área superficial do adsorvente, m^2

T	temperatura, K
t	tempo
t_Q	tempo para atingir o ponto de quebra, min
V	volume, mL
V_L	volume do leito, mL
V_m	volume de adsorvente, mL
W	massa de adsorvente, mg
ZTM	zona de transferência de massa
ΔG	variação da energia livre de Gibbs, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔH	variação de entalpia, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔS	variação da entropia, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
ε	porosidade do leito
Q0	quitina resultante da desmineralização e desproteínização das cascas de camarão
Q1	quitina resultante da desacetilação de Q0 com NaOH 50% por 2 horas
Q2	quitina resultante da desacetilação de Q0 com NaOH 50% por 5 horas
Q3	quitina resultante da desacetilação de Q0 com NaOH 50% por 3 horas
Q4	quitina resultante da desacetilação de Q0 com NaOH 40% por 3 horas
QSC	quitosana comercial purificada em pó

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um material adsorvente alternativo de íons sulfato a partir de um resíduo industrial abundante e renovável. Apesar da baixa toxicidade, concentrações elevadas destes íons inviabilizam o reciclo, o reuso e o descarte de efluentes. Para tanto, foi utilizado o resíduo do processamento de camarão que, após etapas de desmineralização, desproteíntização e desacetilação, forneceu materiais quitinosos em forma de *flakes* com diferentes graus de desacetilação (GD), tendo sido selecionada a quitina com GD da ordem de 25% como sólido adsorvente.

Os estudos de adsorção de íons sulfato, realizados em frascos agitados com soluções sintéticas, mostraram valores de remoção da ordem de 92%, correspondente a uma capacidade de adsorção de 3,2 mEq.g⁻¹. Estes resultados foram obtidos com o emprego de uma razão sólido/SO₄²⁻ de 8,5 mg.mg⁻¹, tempo de contato de 15 minutos e um pH de equilíbrio de 4,3 ± 0,3. Além da adsorção de íons sulfato, os resultados revelaram que quitina adsorve também íons molibdato (82% em 15 minutos e 92% em 60 minutos) sem qualquer interferência na adsorção de íons sulfato, fato considerado relevante no tratamento de efluentes de mineração de cobre e molibdênio.

A adsorção dos íons sulfato por quitina ocorre através do mecanismo de fisissorção por atração eletrostática, seguindo um modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde as etapas de transferência de massa dos íons não foram limitantes. A reversibilidade da adsorção, uma das características de processos que envolvem interações eletrostáticas, foi confirmada através de estudos de dessorção utilizando soluções de NaOH e permitiram verificar a possibilidade de regeneração do adsorvente.

A cinética de adsorção em coluna de percolação, para uma granulometria de sólido e pH inicial do meio inferiores, foi maior do que a obtida no sistema de frascos agitados. Por outro lado, a capacidade de adsorção obtida a partir da curva de saturação em coluna de percolação foi praticamente a mesma obtida no sistema de frascos agitados.

Nos estudos com efluentes industriais, o desempenho da quitina foi praticamente similar ao obtido com efluentes sintéticos, tendo sido atingidos elevados percentuais de adsorção. Estes resultados confirmam o potencial deste bioadsorvente para o tratamento de efluentes contendo altas concentrações de íons sulfato.

Finalmente, são discutidas as considerações gerais do processo no contexto geral do tratamento de efluentes líquidos contendo compostos inorgânicos.

ABSTRACT

The aim of the present work was to develop an alternative adsorbent of sulfate ions from a renewable and abundant industrial waste. Despite the low toxicity, high concentrations of sulfate ions make wastewaters recycle, reuse or discharge almost unviable. A shrimp shell waste was used after demineralization, deproteinization and deacetylation steps to obtain chitinous flakes having different deacetylation degrees(GD). Chitin with GD of the order of 25 % was selected as the anion adsorbent solid.

Adsorption studies in shaken flasks, showed sulfate removal values of about 92%, which correspond to an adsorption capacity of 3.2 mEq.g^{-1} . These results were reached at a solid/ SO_4^{2-} ratio of 8.5 mg.mg^{-1} , 15 minutes contact time and an equilibrium pH of 4.3 ± 0.3 . Apart from sulfate ions, chitin also adsorbs molybdate ions (82% in 15 minutes and 92% in 60 minutes) without interfering the sulfate ions adsorption, which is important in the treatment of copper and molybdenum bearing mining effluents.

Sulfate ions adsorption by chitin was found to occur through physisorption mechanism by electrostatic attraction, following a pseudo-second-order model, whereby the ion mass transfer was not dominant. Adsorption reversibility, one of the features in reactions involving electrostatic interactions, was confirmed by increasing medium pH with NaOH. This fact permits the regeneration of the adsorbent.

The adsorption kinetics in packed column system, where small particle size and low initial pH were used, was higher than that reached in the shaken flasks. Moreover, adsorption capacity measured through the breakthrough curve in packed column was practically the same as that obtained in the flasks.

Chitin performance in studies with industrial effluents was very similar to that attained with synthetic effluents and high adsorption degrees were obtained. These results confirm the potential of this bioadsorbent in the treatment of effluents having high concentrations of sulfate ions treatment.

Finally, general considerations of the process are discussed in the general context of treating liquid effluents containing inorganic pollutants.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O rigor das exigências impostas por órgãos de gerenciamento e conservação ambiental ao controle da poluição dos recursos hídricos tem sido crescente devido à escassez de água prontamente utilizável e ao maior entendimento dos efeitos ambientais ocasionados pelos constituintes das descargas líquidas industriais. Assim, o tratamento destes efluentes com vistas à disposição em cursos receptores ou ao reuso ou reciclo de águas deve atender às normas vigentes, o que corresponde a um grande desafio, exigindo grandes esforços referentes à pesquisa, ao desenvolvimento e à aplicação de tecnologias.

Um dos parâmetros de controle de efluentes de difícil enquadramento aos padrões recomendados refere-se à concentração de íons sulfato em efluentes de indústrias tais como papel e celulose, têxtil, fertilizantes, corantes, indústrias químicas e principalmente indústrias de mineração. Efluentes da mineração de cobre e molibdênio, normalmente volumosos, contêm elevadas concentrações de íons sulfato e molibdato e, até o presente momento, não se conhecem processos de tratamento. Por outro lado, minas ativas e inativas de carvão e de sulfetos polimetálicos geram efluentes ácidos (DAM ou drenagens ácidas de minas) contendo altas concentrações de íons sulfato devido à oxidação natural e bacteriana dos compostos sulfetados.

O processo amplamente utilizado no tratamento de efluentes de DAM é o de neutralização-precipitação com cal, porém este promove uma eficiência de remoção de íons sulfato muito baixa, não correspondendo aos padrões requeridos.

Íons sulfato estão entre os principais contribuintes para o aumento da condutividade de efluentes, sendo este um importante parâmetro de controle relacionado à salinidade, potencial de corrosão e sólidos totais dissolvidos (STD). A presença de tais íons em concentrações acima dos padrões estabelecidos torna os efluentes impróprios tanto para reuso como para reciclo, processos estes cada vez mais desejados em plantas industriais devido aos custos crescentes com a captação e descarte de águas e devido também, em algumas regiões áridas, à necessidade do reuso como água de irrigação.

Por outro lado, o reaproveitamento de resíduos sólidos industriais tem também despertado grande interesse, já que tanto a legislação vigente quanto a fiscalização relacionadas à disposição final destes resíduos tornam-se cada vez mais rigorosas e atuantes.

O emprego de resíduos industriais no tratamento de efluentes líquidos, principalmente como materiais adsorventes alternativos, é muitas vezes vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, reduz o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo.

Indústrias de processamento de camarão geram, na etapa de descasque, enormes volumes de resíduos sólidos, cuja disposição final tem se tornado um grande desafio. No entanto, tais resíduos contém quitina, um polissacarídeo estrutural que possui ampla gama de aplicações, inclusive no tratamento de efluentes. Quitina e seu derivativo quitosana possuem características que tornam estes biomateriais aptos para atuarem como materiais adsorventes tanto de cátions metálicos quanto de ânions, inclusive íons sulfato.

O Brasil possui grande potencial pesqueiro de camarões e um imenso potencial para a produção destes crustáceos em cativeiro (carcinicultura) por concentrar as condições naturais favoráveis para esta atividade, apresentando portanto grande potencial para a produção industrial de quitina e quitosana. Atualmente, duas empresas brasileiras de pequeno porte (a Phytomare, localizada em Santa Catarina e a Polymar, localizada no Ceará), produzem quitosana de grau alimentício com o apoio de centros de pesquisas vinculados às respectivas Universidades Federais. O produto é classificado como alimento pelo Ministério da Saúde, sendo comercializado como redutor de peso e de colesterol.

O presente trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de um material adsorvente alternativo de íons sulfato, a partir de um resíduo industrial do processamento de camarão, capaz de promover altas remoções de tais íons presentes em efluentes. Os objetivos específicos foram:

- (a) produção de diferentes materiais quitinosos;
- (b) seleção do material produzido mais apropriado para a remoção de íons sulfato (e eventualmente íons molibdato), através de ensaios de adsorção;
- (c) caracterização do material adsorvente escolhido;
- (d) estudos para a determinação dos parâmetros ótimos de adsorção e dos mecanismos envolvidos no processo;

(e) investigação sobre a possibilidade de regeneração do material adsorvente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO ÍONS SULFATO

Muitos estudos têm sido realizados visando à remoção de íons de efluentes líquidos, porém muito pouco tem sido investigado sobre a remoção de ânions inorgânicos, contemplando grande parte da literatura existente a remoção de cátions de metais pesados, tais como íons cobre, níquel, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio, dentre outros. Entretanto, muitos metais pesados são encontrados em efluentes sob espécies de complexos aniônicos, tais como íons molibdato, cromato, arseniato, vanadato, o que também representa sérios problemas ambientais. Além disto, a presença em efluentes de elevadas concentrações de ânions considerados menos tóxicos, tais como íons sulfato e cloreto, também causa efeitos nocivos ao meio ambiente e ao próprio processo industrial originário destes poluentes.

2.1.1 Problemas associados aos íons sulfato

Íons sulfato são largamente distribuídos na natureza e podem estar presentes em águas naturais em uma larga faixa de concentração (APHA, 1985). Ocorrem naturalmente em vários minerais, tais como a barita (BaSO_4), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e são considerados uns dos ânions menos tóxicos, porém o limite de concentração tanto em águas de abastecimento doméstico quanto em águas de irrigação é de $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (RESOLUÇÃO CONAMA N° 20 de 18 de junho de 1986). Em concentrações mais elevadas, os íons sulfato conferem efeito laxativo e sabor à água e além disto, no caso de águas de irrigação, altas concentrações de sulfato contribuem para o aumento da salinidade do solo além da acumulação em plantas, alterando conseqüentemente a fisiologia das espécies.

Sulfatos bem como ácido sulfúrico são insumos largamente utilizados em indústrias químicas, têxteis, de polpa e papel, de fertilizantes, de corantes, de vidro, dentre outras e, como conseqüência, os correspondentes efluentes industriais normalmente contém elevadas concentrações de íons sulfato, contribuindo sua descarga para a mineralização, aumentando a condutividade e o potencial de corrosão dos cursos receptores, além de promover a corrosão de tubulações, estruturas e equipamentos. Além disso, em casos onde faz-se necessário o

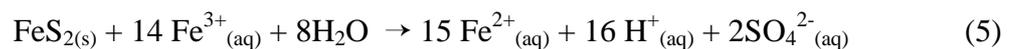
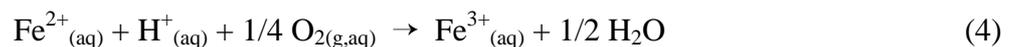
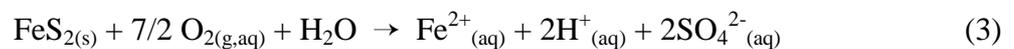
reciclo ou reuso de águas com altos teores de íons sulfato, o efeito da corrosão e incrustação em tubulações e equipamentos é ainda muito mais significativo.

Sob condições anaeróbias, os íons sulfato são reduzidos por bactérias sulfato-redutoras a H_2S , composto este que aumenta ainda mais o poder corrosivo das águas além de conferir sabor e também odor às águas. As equações (1) e (2) correspondem às reações de redução, sendo CH_2O a representação de um carboidrato qualquer (Herlihy, *et al.*, citado por Elliott *et al.*, 1998).



A interconversão reversível de sulfato a sulfeto no ambiente natural é conhecida como ciclo do enxofre.

Os íons sulfato constituem freqüentemente os principais contaminantes de efluentes de mineração e são gerados principalmente através da oxidação química e bacteriana de minérios sulfetados expostos à ação combinada da água e do oxigênio, sendo a pirita (FeS_2) o principal deles. A geração dos íons sulfato é acompanhada pela liberação de elevada acidez e formação de íons de metais pesados - Fe^{2+} e Fe^{3+} no caso da pirita - correspondendo este conjunto de fatores ao problema da *drenagem ácida de minas*, particularmente relacionado à minas ativas e inativas de carvão e de sulfetos polimetálicos. As equações (3), (4) e (5) descrevem as reações envolvidas na formação dos íons sulfato por este processo (White *et al.*, citado por Cook *et al.*, 2000) e o caráter autocatalítico do processo pode ser observado através da equação (5).



Em baixos valores de pH a reação correspondente a equação (4) é catalisada pelas bactérias *Thiobacillus ferrooxidans*, levando a um aumento de mais de 1000 vezes na taxa da reação (Nordstorm, citado por Cook, *et al.*, 2000).

A drenagem ácida de minas (DAM) possui enorme potencial de poluição de águas subterrâneas e superficiais, além da degradação de solos e tem sido considerado “o mais importante e amplamente distribuído problema ambiental relacionado à indústria” (California Mining Waste Study, citado por Tsukamoto e Miller, 1999). Além dos problemas já mencionados relacionados aos íons sulfato em efluentes, ao longo do curso da DAM ocorre a precipitação de sulfetos metálicos insolúveis, devido a presença de íons S^{2-} gerados a partir de íons SO_4^{2-} sob condições redutoras pela ação das bactérias sulfato-redutoras, o que também causa impacto ao ambiente, já que os produtos da precipitação são parcialmente depositados e parcialmente carregados como sólidos suspensos ao longo do curso (Kontopoulos, 1998).

Plantas concentradoras de cobre e molibdênio pelo processo de flotação geram grandes volumes de efluentes contendo elevadas concentrações de íons sulfato ($200-2500 \text{ mg.L}^{-1}$) devido à solubilização de sulfato contido na estrutura de minerais e devido à adição de NaHS como reagente depressor de cobre na flotação de molibdenita (MoS_2). Tais efluentes contém também elevadas concentrações de íons molibdato ($0,5-20 \text{ mg.L}^{-1}$) sob a forma de complexos aniônicos, devido tanto à solubilização destes ânions quanto à lixiviação indesejada de molibdenita (Alhucema *et al.*, 1997). Assim como outros metais de transição, molibdênio e seus compostos são tóxicos, estando seu grau de toxicidade entre os dos compostos de Zn^{2+} e Cr^{+3} (Zhang e Moore, citado por Wu *et al.*, 2001).

Embora problemas relacionados a elevadas concentrações de cianeto, metais tóxicos, arsênicos e acidez sejam geralmente tomados como prioritários no tratamento de efluentes de mineração, volumetricamente sais dissolvidos, principalmente íons sulfato, são em geral muito mais persistentes e difíceis de serem mitigados (Bowell, 2000). Em ambientes áridos, os íons sulfato podem se tornar os principais contribuintes para a salinidade nas redondezas da descarga do efluente da mineração.

Cada vez mais torna-se necessário reciclar ou reutilizar o máximo possível de água nos sítios de mineração, principalmente em países ou regiões muito áridas, onde há escassez de água e é desejada a reutilização destes efluentes como água de irrigação de áreas de cultivo, desde que estejam devidamente enquadrados às normas vigentes. Assim, pesquisas sobre o tratamento de efluentes contendo concentrações elevadas de íons sulfato é de extrema importância e urgência, já que devido a alta solubilidade e relativa estabilidade em água, tais

íons não são efetivamente removidos de solução utilizando-se processos convencionais de tratamento de efluentes.

2.1.2 Técnicas de tratamento

- **Precipitação**

O processo clássico de tratamento de efluentes de DAM é a precipitação com cal (CaO e Ca(OH)_2), onde a elevação do pH do efluente ocorre simultaneamente à precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este processo, no entanto, é pouco efetivo principalmente devido ao alto produto de solubilidade da gipsita, (correspondente a 1400 mg.L^{-1} de íons sulfato), gerando um lodo composto por partículas ultra-finas com lenta sedimentabilidade, baixa densidade, grande volume, contaminado com hidróxidos de metais pesados e de difícil disposição final (Hartinger, 1994; Kontopoulos, 1998; Howell, 2000).

A utilização de sais de bário (BaS e BaCO_3) e hidróxido de bário (Ba(OH)_2) na precipitação dos íons sulfato tem sido investigada, já que BaSO_4 possui um baixo produto de solubilidade (correspondente a $0,95 \text{ mg.L}^{-1}$ de íons sulfato), porém tais processos não são ainda considerados atraentes, ou devido à baixa eficiência de remoção (no caso de BaCO_3), ou aos altos custos envolvidos com os reagentes, ou à necessidade de pré-tratamento com cal, ou à formação de grandes volumes de lodo devido à co-precipitação de CaSO_4 ou CaCO_3 , além da contaminação com hidróxidos ou sulfetos de metais pesados e da toxicidade atribuída ao bário (Hartinger, 1994; Howell, 2000).

- **Redução biológica**

A redução biológica de íons sulfato a sulfetos sob condições anóxicas é uma alternativa de tratamento para estes efluentes. Bactérias anaeróbicas sulfato-redutoras, principalmente as do gênero *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, possuem um metabolismo respiratório no qual sulfatos, sulfitos e compostos contendo enxofre passível de ser reduzido atuam como aceptores finais de elétrons, resultando na produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Algumas limitações do processo encontram-se na habilidade das bactérias a aceitarem altas concentrações de metais tóxicos e alta acidez, além da formação de íons S^{2-} e de H_2S e da necessidade de uma fonte de carbono renovável (Howell, 2000; Tsukamoto e Miller, 1999; Ghigliazza, *et al.*, 2000).

- **Wetlands**

O tratamento destes efluentes através de *wetlands* é uma alternativa que se utiliza da redução biológica de íons sulfato, porém a custos menores e envolvendo menor manutenção operacional, já que o tratamento é passivo. No entanto, além das limitações com relação à concentração de metais, acidez, necessidade de fonte de carbono e produção de H₂S, existe a necessidade de área disponível para sua construção (Kontopoulos, 1998; Bowell, 2000).

- **Processos com membranas**

Processos com membranas, tais como osmose reversa e eletrodialise, constituem outra alternativa à remoção de íons sulfato, porém estes métodos são caracterizados por envolverem altos custos operacionais. No caso da osmose reversa, normalmente existe a necessidade de um pré-tratamento do efluente principalmente se este contém altas concentrações de ferro e/ou elevada acidez (Bowell, 2000). Além disto, como as águas contendo altas concentrações de íons sulfato possuem alto potencial de incrustação e de entupimento, o emprego de tal processo torna-se pouco viável. A remoção de íons sulfato por nanofiltração também tem sido investigada (Bertrand *et al.*, 1997).

- **Troca iônica**

O emprego de processos de troca iônica na remoção de íons sulfato ainda não é comum, pois tais processos também envolvem geralmente altos custos operacionais, além de apresentarem problemas de disposição das resinas sintéticas quando saturadas. Um processo denominado GYPIX (Gypsum Ion Exchange) tem sido desenvolvido para tratar águas com elevadas concentrações de Ca²⁺ e SO₄²⁻ (Bowell, 2000).

2.2 ADSORÇÃO - FUNDAMENTOS

Sorção é um termo empregado quando se faz referência à ocorrência simultânea dos fenômenos de adsorção e absorção, sendo absorção o processo de acumulação via interpenetração de uma substância em outra fase e adsorção o processo de acumulação de substâncias em uma interface, a qual pode ser gás-líquido, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O soluto é denominado adsorvato e a fase que adsorve é denominada adsorvente (Perry, 1973). O emprego da adsorção no tratamento de efluentes líquidos envolve

interfaces líquido-sólido, tendo em vista que o objetivo é o de remover solutos contaminantes da fase líquida, transferindo-os para a fase sólida.

O processo de adsorção é o resultado da existência de um excesso de energia na superfície do adsorvente (energia livre de superfície) devido ao desbalanceamento das forças que atuam em suas moléculas ou átomos. O conhecimento do tipo de forças atuantes na superfície, assim como das propriedades do soluto e do solvente, possibilitam a determinação das diferentes formas de interação existentes em sistemas diversos. As forças entre soluto e adsorvente responsáveis por este fenômeno superficial podem ser forças de reconhecimento molecular hidrofóbicas, forças de interação eletrostática, forças de van der Waals ou forças químicas as quais se originam do compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida.

A forma mais freqüente de se investigar o tipo de interação existente entre soluto e adsorvente é através da realização de isotermas de adsorção, as quais relacionam as quantidades de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, a uma dada temperatura, em condições de equilíbrio termodinâmico.

2.2.1 Modelos de adsorção

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo BET.

O modelo de Langmuir considera que a superfície do adsorvente contém um número definido de sítios de adsorção e que as espécies adsorvidas interagem somente com o sítio e não entre si, sendo a adsorção limitada a uma monocamada. Além disto assume que todos os sítios de adsorção possuem uma entalpia igual entre si e constante, considerando também que a adsorção é reversível e que o equilíbrio é alcançado quando a velocidade de dessorção se iguala à velocidade de adsorção.

$$q_e = \frac{Kq_m C_e}{1 + KC_e} \quad (6)$$

onde:

q_e = massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1})

q_m = massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente na saturação (mg.g^{-1})

K = constante de Langmuir, relacionada com a entalpia líquida de adsorção (L.mg^{-1})

As constantes K e q_m podem ser determinadas a partir da linearização da equação (6).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (7)$$

A isoterma de Freundlich, cuja formulação é empírica, tem a seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Este modelo de quimissorção não considera a equivalência energética nos sítios de adsorção, supondo um decréscimo logarítmico da entalpia de adsorção com o aumento do grau de cobertura do sólido. As constantes K_F e n podem ser determinadas pela linearização da equação (8):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Modelos de adsorção física consideram a formação de mais de uma camada de moléculas sobre a superfície do adsorvente, já que cada espécie adsorvida na primeira camada pode servir como sítio para a adsorção de uma segunda espécie, e assim por diante. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (modelo BET) considera a formação de uma ou mais camadas de adsorção, sendo que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema e as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si.

$$q_{en} = \frac{Bq_{mn}C_e}{(C_{sat} - C_e) \left[1 + \frac{(B-1)C_e}{C_{sat}} \right]} \quad (10)$$

Nesta equação, C_{sat} é a concentração de saturação do soluto, q_{en} é o número de moles do soluto por unidade de massa, B e q_{mn} são constantes. A linearização desta equação fornece:

$$\frac{C_e}{(C_{sat} - C_e)(q_{en})} = \frac{1}{Bq_{mn}} + \frac{(B-1) C_e}{Bq_{mn} C_{sat}} \quad (11)$$

A Tabela 1 relaciona os tipos de adsorção às interações atuantes e principais características.

TABELA 1. Interações atuantes na adsorção e principais características.

Adsorção	Interações	Características
	Forças puramente eletrostáticas (interações entre cargas, dipolos permanentes e quadrupolos);	
Física (ou fisissorção)	Forças de polarização (interações originadas por momento dipolar induzido);	Reversível Baixa entalpia de adsorção Uma ou mais camadas
	Forças repulsivas.	
Química (ou quimissorção)	Forças químicas ou covalentes (interações com compartilhamento de elétrons).	Irreversível Alta entalpia de adsorção Monocamada

2.2.2 Sistemas de adsorção

A eficiência do processo de adsorção depende fundamentalmente da transferência do soluto da fase líquida para a interface sólido-líquido e, portanto, o emprego de equipamentos que promovam contato suficiente durante o processo é de extrema importância. Assim, tanto a

capacidade de remoção do soluto quanto a cinética de adsorção dependem do transporte do soluto até a interface.

Sistemas em batelada com agitação adequada assim como sistemas contínuos de tratamento podem ser empregados, dependendo das características do material adsorvente, das características do efluente a ser tratado e dos contaminantes a serem removidos. Nos sistemas em batelada o efluente e o adsorvente são introduzidos no tanque e a mistura é realizada durante um tempo suficiente para o alcance da concentração final de contaminante desejada, sendo que a taxa de adsorção decresce com o decorrer do tempo, devido à diminuição da concentração da solução.

Em processos de adsorção, sistemas contínuos de tratamento são preferíveis aos sistemas em batelada para a remoção de poluentes presentes em grandes volumes de efluentes. Em sistemas agitados de fluxo contínuo, o efluente é alimentado e retirado do reator continuamente à mesma vazão, permanecendo o sistema em estado estacionário, com a concentração no tanque igual à desejada para o efluente tratado. Assim, a taxa de reação é constante e dependente da concentração final de contaminante. O sistema contínuo de adsorção mais tradicional e difundido é o sistema de leito fixo, onde o efluente a ser tratado é alimentado no topo (fluxo descendente) ou no fundo (fluxo ascendente) de uma coluna, percolando o leito de material adsorvente. Neste caso ocorre um gradiente decrescente de concentração do poluente no sentido do fluxo, e o adsorvente permanece continuamente em contato com uma nova solução.

De acordo com a Figura 1, o soluto é adsorvido progressivamente durante a passagem do líquido pela coluna. A extensão da região onde o soluto é removido é denominada zona de adsorção ou zona de transferência de massa (ZTM), e aumenta continuamente devido à saturação do adsorvente pela passagem do líquido, sendo a velocidade de deslocamento da frente desta zona dependente da concentração inicial do soluto. O chamado “ponto de quebra” ocorre quando a concentração do efluente tratado aumenta rapidamente como consequência da saturação e, após tal ponto, a adsorção adicional é praticamente nula. O volume correspondente ao ponto de quebra, em geral, aumenta com a diminuição da granulometria do adsorvente, diminuição da concentração inicial do soluto no efluente a ser tratado, diminuição da velocidade de percolação e aumento da altura do leito. A substituição ou regeneração do

adsorvente é realizada no ponto de saturação prática, onde todo o volume de leito saturado é removido.

A curva que relaciona a concentração de soluto com o volume de efluente tratado ou com o tempo é a chamada curva de saturação, sendo caracterizada pelos pontos de quebra e de saturação prática. Tal curva exibe a forma de S, devido a limitações relacionadas à transferência de massa do soluto desde o seio do líquido até a superfície do adsorvente: quanto menores as taxas de transferência de massa, menores são as inclinações da curva.

A associação de colunas em paralelo ou em série apresenta vantagens com relação à possibilidade de regeneração de uma coluna sem a paralisação do processo.

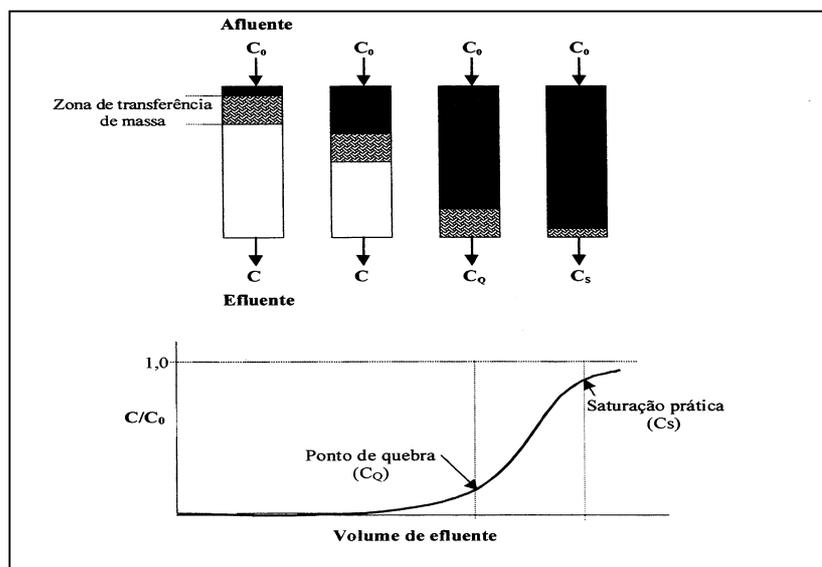


FIGURA 1. Curva de saturação e zona de transferência de massa (Sundstrom e Klei, 1979).

Algumas desvantagens dos sistemas de leito fixo são as possíveis perdas de carga por entupimento e/ou compactação do leito com o tempo de operação, as quais podem ser superadas pelo uso de bombas de recalque.

A capacidade de adsorção pode ser calculada através da equação (12):

$$q_m = Q \left(C_i - \left(\frac{C_Q}{2} \right) \right) \left(\frac{t_Q}{m} \right) \quad (12)$$

onde:

q_m = capacidade de adsorção, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Q = vazão, $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

C_i = concentração inicial do soluto, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

C_Q = concentração do soluto no ponto de quebra, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

t_Q = tempo para atingir o ponto de quebra, min

m = massa de adsorvente, g

Segundo Zee (1996), a aplicação de adsorventes fibrosos em processos de separação, incluindo processos em leito fixo, pode melhorar significativamente a performance de separação, sendo as vantagens dos materiais fibrosos conseqüências da alta porosidade do leito formado. O autor fornece os seguintes valores característicos para porosidades de três tipos de leito: leito empacotado com adsorvente na forma granular (0,35), leito fluidizado (0,7), leito fibroso (0,9). As vantagens do leito fibroso relacionam-se à combinação entre perda de carga e volume de leito necessários para a obtenção da mesma performance em relação ao leito empacotado granular.

2.3 A INDÚSTRIA DO CAMARÃO

A pesca de camarão é uma atividade de produção primária dependente de fatores econômicos, sociais e ambientais, praticada nos mais diversos ecossistemas: marinhos, estuarinos ou de água doce. O Brasil, por possuir vasto litoral e grande potencial hídrico, com várias bacias hidrográficas, além de uma grande biodiversidade de fauna marinha, possui grande potencial pesqueiro de camarões, sendo a produção brasileira de camarão por captura estimada em cerca de 22 mil toneladas anuais (FAO, 2001). Porém, seguindo a tendência

mundial, a produção de camarão por captura está em declínio no Brasil, enquanto a produção de camarão em cativeiro (carcinicultura) tem aumentado (BNDES, 2001). As dificuldades de abastecer a demanda mundial de animais marinhos apenas com a pesca é a principal razão do crescimento do cultivo em cativeiro destes animais (aqüicultura).

O Brasil é considerado como a nova fronteira para o desenvolvimento acelerado da carcinicultura, possuindo, após a China, o maior potencial de crescimento da produção de camarão em cativeiro do mundo, em função de uma série de condições favoráveis que incluem clima, recursos hídricos e naturais, infra-estrutura de apoio, mercado interno em expansão e disponibilidade de amplas áreas aptas para o cultivo. Em 1999 o país foi o terceiro maior produtor do Hemisfério Ocidental, atrás do Equador e México, tornando-se um dos líderes mundiais em produtividade na carcinicultura, ou seja, em quantidade produzida por área de cultivo (BNDES, 2001; Embrapa, 2001).

Em 1999 a produtividade da carcinicultura brasileira era a mesma da Tailândia (que é o maior produtor mundial de camarões), e em 2000 registrou média de 4 toneladas por hectare (BNDES, 2001), sinalizando para os efeitos da tecnologia de produção e gestão dos empreendimentos que, se bem dinamizados, podem representar um grande diferencial de vantagens comparativas para o Brasil. É importante considerar ainda o potencial de áreas produtivas, com a particularidade de que a base produtiva brasileira é composta de pequenos produtores - cerca de 94% dos empreendimentos de carcinicultura do País (Cluster do Camarão do RN, 2001).

Segundo o Ministério da Agricultura e do Abastecimento (2001), o Brasil dispõe de um potencial de 300.000 hectares propícios para a carcinicultura marinha somente no Nordeste, sendo estimado para 2003 uma produção nacional de 105.000 toneladas em 35.000 hectares de viveiros. Além do cultivo de camarão marinho, o Brasil possui um grande potencial para o cultivo de camarões de água doce, o qual atualmente ainda encontra-se restrito a poucas fazendas, dispondo de uma área total de cerca de 200 hectares e de uma produção de 500 toneladas (FAO, 2001).

TABELA 2. Produção Mundial de Camarão Cultivado – 1999 (Rosenberry, citado por Cluster do Camarão do RN, 2001).

País	Produção, %	Produção, ton	Área em Produção, ha	Produtividade, Kg.ha ⁻¹
I - Hemisfério Oriental				
Tailândia	31,1	200.000	80.000	2.500
China	17,1	110.000	180.000	611
Indonésia	15,6	100.000	350.000	286
Índia	10,9	70.000	130.000	538
Outros	7,8	50.000	100.000	500
Vietnã	6,2	40.000	200.000	200
Filipinas	6,2	40.000	60.000	667
Taiwan	3,1	20.000	5.000	4.000
Malásia	0,9	6.000	4.000	1.500
Austrália	0,4	2.400	600	4.000
Irã	0,4	2.500	4.000	625
N. Caledônia	0,3	1.850	450	4.111
Sub-Total	100	642.750	1.114.050	577
II - Hemisfério Ocidental				
Equador	49,6	85.000	100.000	850
México	17,49	30.000	-	-
Brasil	8,7	15.000	6.000	2.500
Colômbia	6,41	11.000	-	-
Honduras	5,24	9.000	-	-
Nicarágua	2,3	4.000	6.000	667
Venezuela	2,3	4.000	2.000	2.000
Panamá	1,2	2.000	3.000	667
EUA	0,9	1.500	400	3.750
Outros	5,86	10.000	20.000	3.000
Sub-Total	100	171.500	137.400	884
TOTAL	100	814.250	1.251.450	611

TABELA 3. Distribuição da Carcinicultura Brasileira por Região no Ano 2000 (Associação Brasileira de Criadores de Camarão, citado por Cluster do Camarão do RN, 2001).

Regiões	Área, ha	Participação, %	Produção, ton	Participação, %
Norte	70	1,12	140	0,56
Nordeste	5.890	94,24	24.270	97,00
Sudeste	40	0,64	40	0,16
Sul	250	4,00	550	2,20
TOTAL	6.250	100,00	25.000	100,00

Durante o processamento do camarão, através da etapa de descasque, são geradas grandes quantidades de resíduo sólido, tendo em vista que cabeça e cascas do animal correspondem a aproximadamente 40% de seu peso total, sendo tal resíduo composto por cerca de 70 a 75% de água (Gildberg e Stenberg, 2001). Este resíduo é em geral clandestinamente enterrado ou jogado no mar ou em rios, causando problemas ambientais, principalmente em países grandes produtores de camarão onde não há rigor na fiscalização ambiental.

Tendo em vista que tal resíduo é constituído por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos (Zakaria *et al.*, 1998), tem havido grande interesse em seu reaproveitamento, buscando alternativas à sua disposição final, com vistas ao desenvolvimento de produtos de valor agregado.

2.4 QUITINA E QUITOSANA

Quitina é um polissacarídeo nitrogenado largamente encontrado na natureza, sendo suas principais fontes os exoesqueletos de crustáceos (tais como camarões, caranguejos, lagostas, dentre outros) e de insetos e muitas espécies de fungos, os quais possuem quitina constituindo sua parede celular (Bailey *et al.*, 1999). É um copolímero com função estrutural constituído por unidades de β -(1-4)-2-acetamida-2-deoxi-D-glicopiranosose e por pequenas quantidades de unidades de β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose (Longhinotti *et al.*, 1998). Depois da celulose é o segundo polissacarídeo linear produzido por seres vivos na biosfera, sendo um material muito semelhante à celulose no que diz respeito à solubilidade e

reatividade química, e sua estrutura molecular difere da celulose somente pela substituição do grupamento hidroxila pelo grupamento acetamida (Kumar, 2000), conforme mostra a Figura 2.

Quitosana é um derivado N-desacetilado de quitina, cuja estrutura possui grandes quantidades de grupamentos amino, sendo este biopolímero portanto constituído predominantemente por unidades de β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose. É encontrada na parede celular de alguns fungos tais como as cepas de *Mucorales*, porém resulta principalmente da desacetilação química da quitina (Juang *et al.*, 2002).

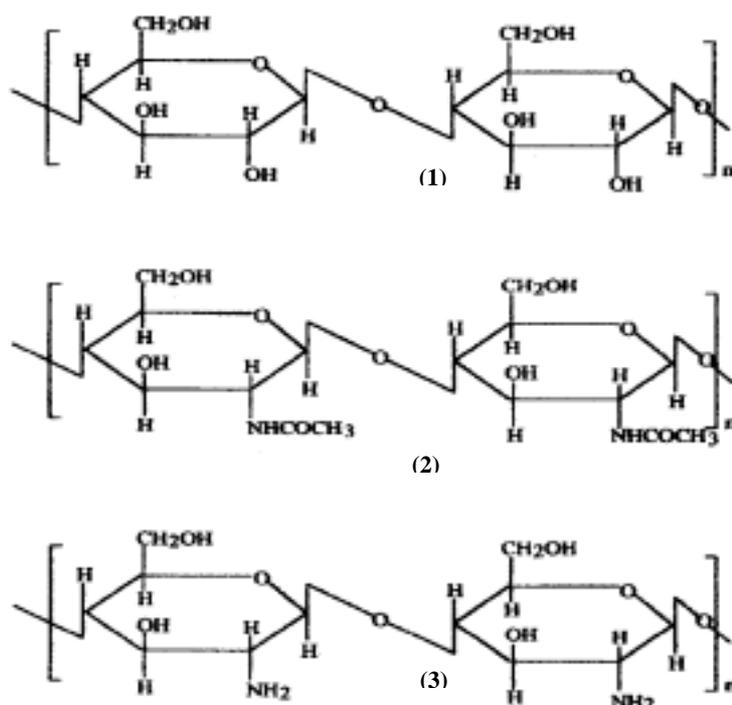


FIGURA 2. Estruturas de (1) celulose, (2) quitina (100% N-acetilada) e (3) quitosana (100% desacetilada) (Kumar, 2000).

A reação de desacetilação alcalina da quitina permite a remoção de grupamentos acetil e a conseqüente liberação dos grupamentos amino da cadeia polimérica do polissacarídeo, conferindo alta hidrofiliçidade, solubilidade em ácidos orgânicos e inorgânicos, além de propriedades polieletrólíticas. O grau de desacetilação (GD – fração molar de unidades desacetiladas) é portanto um importante parâmetro de caracterização destes materiais, já que

diferentes GD's implicam em diferentes características e aplicações. Segundo Tsaih e Chen (1997), materiais quitinosos com GD maior que 50% são considerados quitosanas e aqueles cujos GD's são inferiores a 50% correspondem a quitinas. Porém há divergências com relação a estipulação deste valor "limite" (Tan *et al.*, 1998). Vários métodos têm sido utilizados para determinar o GD de quitinas/quitosanas, tais como espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta, titulação coloidal, titulação potenciométrica, titulação potenciométrica linear, titulação condutométrica, ressonância magnética nuclear, entre outros (Tan *et al.*, 1998; Pozza *et al.*, 2000). Quitosana comercial possui, geralmente GD variando entre 70 e 95% e massa molar na faixa de 10^4 a 10^6 g. mol⁻¹ (Canella e Garcia, 2001).

Quitosana é tanto mais solúvel em soluções de ácidos orgânicos ou minerais quanto maior for o seu GD, já que mais polar se torna a cadeia polimérica, devido à protonação dos grupamentos amino.

Em sistemas onde a solubilização do biomaterial é indesejada, existe a possibilidade de se realizar a reticulação de suas cadeias poliméricas através de uma reação de Schiff com um composto que contenha dois ou mais grupos funcionais reativos, sendo geralmente empregado para este fim glutaraldeído, o qual reage com os grupamentos amino livres das cadeias do polímero, fornecendo um material mais estável quimicamente (Guibal *et al.*, 2000; Pozza *et al.*, 2000).

2.4.1 Aplicações de quitina e quitosana

Muitas são as possíveis aplicações destes biopolímeros, devido à sua versatilidade, conforme mostra a Tabela 4. A lista de aplicações de quitina e quitosana é ainda mais extensa quando são incluídos os vários derivados de quitosana obtidos por meio de reações químicas através das quais são inseridos diferentes grupos funcionais às suas moléculas, conferindo diferentes propriedades e aplicações (Gamzazade *et al.*, 1997; Kumar, 2000).

TABELA 4. Áreas de emprego de quitina e quitosana (Kumar, 2000; Teng *et al.*, 2001; Jaafari *et al.*, 2001).

Área	Emprego
Biomédica	Biomembranas artificiais Sutura cirúrgica
Farmacêutica	Agente cicatrizante Aditivo de medicamentos
Oftalmológica	Liberação controlada de drogas Controle de colesterol Lente de contato
Cosmética	Umectante Fungicida Bactericida
Indústria de Alimentos	Aditivos alimentares Nutrição animal Embalagem biodegradável para alimentos
Agricultura	Fertilizantes Liberação controlada de agroquímicos Defensivo agrícola
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células Separação de proteínas Cromatografia Agente antibactericida
Indústrias Têxtil e de Papel	Tratamento de Superfície
Indústria Fotográfica	Filmes
Tratamento de Efluentes	Remoção de íons metálicos Remoção de corantes Coagulante Floculante

Devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e hidrofiliçidade, além do fato de que provém de um recurso natural renovável e abundante, quitina e quitosana têm sido largamente utilizadas em estudos com vistas ao tratamento de efluentes, sendo empregados como agentes quelantes de metais, como floculantes, como adsorventes de corantes, adsorventes de ânions metálicos e outros (Schmuhl *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2000; Felix *et al.*, 2000; Guibal *et al.*, 1998, 1999, 2000, 2001).

Segundo Guibal *et al.* (1994), quitina e quitosana são biossorventes efetivos de metais de transição devido aos grupamentos amino e hidroxila de suas cadeias, os quais servem como sítios de coordenação e de interação eletrostática, respectivamente, formando complexos estáveis. De acordo com Lerivrey *et al.* (citado por Schmuhl *et al.*, 2001), os elétrons presentes nos grupamentos amino e N-acetilamino podem estabelecer ligações dativas com íons de metais de transição e alguns grupamentos hidroxila dos biopolímeros podem atuar como doadores de elétrons, sendo desprotonados. A sorção de tais íons é desfavorecida em baixos valores de pH, já que grupamentos amino tornam-se protonados nestas condições, diminuindo a habilidade quelante de quitina e quitosana (Schmuhl *et al.*, 2001).

Devido ao fato de ser um polímero de alto peso molecular, a solubilização de quitosana leva à formação de um gel policatiônico, responsável por inúmeras aplicações deste biomaterial, dentre elas a atuação como polímero floculante natural (Huang *et al.*, 2000; Pan *et al.*, 1999). Materiais quitinosos com GD's inferiores não são empregados nestes casos, já que são solubilizados somente parcialmente.

Quitina e quitosana podem atuar como sorventes de ânions metálicos devido principalmente à atração eletrostática entre tais ânions e os grupamentos protonados das cadeias poliméricas em meio ácido. Estudos têm sido realizados com vistas à sorção de íons molibdato e vanadato (Guibal *et al.*, 1998), de cobre quelado por EDTA (Wu *et al.*, 2001) e de metais preciosos tais como platina e paládio (Guibal *et al.*, 2001), além da sorção de corantes reativos aniônicos (Longhinotti *et al.*, 1998; Vachoud *et al.*, 2001).

A habilidade de remoção de poluentes é tanto maior quanto maior o GD do biomaterial, ou seja, quanto maior for a quantidade de grupamentos amino nas cadeias poliméricas. Porém, maiores GD's implicam em maior solubilidade em meio ácido, tornando-se necessário muitas vezes em estudos relacionados ao tratamento de efluentes por sorção, realizar a reticulação do material com a finalidade de conferir estabilidade química a este, o

que diminui em certo grau a capacidade de remoção de poluentes devido a diminuição de grupamentos amino disponíveis para a sorção (Schmuhl *et al.*, 2001).

Estes biopolímeros têm sido estudados como materiais sorventes no tratamento de efluentes sob a forma bruta ou de flakes (Guibal *et al.*, 1998; Wu *et al.*, 2001), microesferas ou *beads* (Nghah *et al.* 2002; Kimura *et al.*, 1998), géis (Vachoud *et al.*, 2001) e fibras (Yoshida *et al.*, 1993).

O emprego da forma de microesferas reticuladas tende a melhorar a capacidade de sorção devido ao aumento da porosidade e da área superficial do sorvente e devido à diminuição das resistências difusionais do soluto intra-partícula, o que também aumenta a cinética de sorção. Além disto a reticulação promove uma melhor estabilidade química do material (Guibal *et al.*, 1998).

2.4.2 Produção de quitina e quitosana

Quitina pode ser produzida a partir da biomassa fúngica resultante de processos fermentativos, tais como a produção de ácido cítrico (Kumar, 2000), sendo que este processo de produção de quitina envolve uma etapa de tratamento alcalino para a remoção de proteínas associadas. Também pode ser produzida pela fermentação de resíduos do processamento de crustáceos por fungos filamentosos os quais excretam enzimas proteolíticas capazes de desmineralizar e desproteínizar os exoesqueletos, dispondo-se portanto de duas fontes de quitina: o resíduo fermentado e os micélios fúngicos (Teng *et al.*, 2001). Entretanto, a forma amplamente aplicada na produção de quitina é através da manipulação química de resíduos da indústria do processamento de crustáceos.

Assim, a produção de quitina a partir deste resíduo envolve geralmente etapas de desmineralização, normalmente realizada com a utilização de solução diluída de HCl, de desproteínização, através da solubilização das proteínas em uma solução diluída de NaOH.

Quitosana é produzida geralmente a partir da reação de desacetilação química das cadeias poliméricas de quitina, empregando-se para tal, soluções concentradas de NaOH, temperaturas relativamente altas e tempos relativamente prolongados. Assim, grupamentos acetil são retirados das cadeias poliméricas de quitina, as quais passam a ser constituídas por grupamentos amino.

3 EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Cascas de camarão *Penaeus paulensis* foram provenientes da Torquato Pontes Pescados S/A, localizada em Rio Grande – Rio Grande do Sul. Quitosana purificada e pulverizada, produzida a partir de cascas de camarão, foi fornecida pelo Laboratório Phytomare, localizado em Santa Catarina.

Os reagentes de pureza analítica utilizados no preparo das soluções sintéticas foram Na_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), sendo para tanto utilizada água deionizada. Os ajustes de pH foram realizados com o emprego de soluções de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Foi utilizada uma amostra do efluente da mineração de carvão proveniente da Mina do Butiá do Leste – COPELMI – (Rio Grande do Sul-Brasil), assim como uma amostra do efluente da mineração de cobre e molibdênio proveniente da CODELCO (El Teniente-Chile).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção de quitina

Cascas de camarão foram descongeladas, lavadas em peneira, moídas e colocadas em contato com HCl 5%, sob agitação eventual, por um período de uma hora para que se desse a desmineralização do material (eliminação de CaCO_3 essencialmente), sendo a razão entre a massa de solução ácida e a massa de material de aproximadamente 2. O material resultante foi então exaustivamente lavado em peneira com água da rede de abastecimento público e, posteriormente à retirada do excesso de água, foi colocado em contato com uma solução de NaOH 50%, com a finalidade de se efetuar sua desproteíntização, além de promover um certo grau da reação de desacetilação (normalmente utiliza-se nesta etapa uma solução diluída de NaOH). A razão entre a massa de solução alcalina e a massa de material desmineralizado foi também de aproximadamente 2. O contato foi realizado por um período de aproximadamente 65 horas, a temperatura ambiente, sob agitação eventual. Após este período, o material

(denominado Q0) foi lavado em peneira até que o pH alcançasse a neutralidade, seco em estufa a 60°C por 30 horas e estocado em sacos plásticos.

3.2.2 Produção de quitinas/quitosanas

O material quitinoso resultante foi colocado em contato com soluções de NaOH 40% ou 50%, sendo a razão entre a massa de solução e a massa de material igual a 25. A mistura foi aquecida a $98 \pm 2^\circ\text{C}$ sob refluxo em um banho termostatizado por determinado intervalo de tempo. Posteriormente ao período de desacetilação, o material foi lavado em peneira com água deionizada até que o pH alcançasse a neutralidade, sendo então seco em estufa a 50°C por aproximadamente 24 horas. Os diferentes materiais quitinosos assim produzidos foram denominados Q1, Q2, Q3 e Q4.

3.2.3 Caracterização dos materiais quitinosos

3.2.3.1 Caracterização química

Determinação do grau de desacetilação (GD) via titulação ácido-base

O grau de desacetilação das quitosanas (solúveis em meio ácido) foi determinado por titulação condutométrica (Pozza *et al.*, 2000), na qual a amostra é totalmente dissolvida em uma solução ácida contendo HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ e titulada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A condutividade foi medida por um condutivímetro Digimed DM 31, obtendo-se uma curva de condutância versus volume de NaOH a qual reflete as reações de neutralização ocorridas. O GD foi determinado a partir dos dois pontos de equivalência obtidos na curva.

O grau de desacetilação das quitinas pouco solúveis em meio ácido foi determinado via titulações ácido-base simples (Kimura *et al.*, 1998), onde foi promovido o contato do material com uma solução padrão de HCl 0,1 mol.L⁻¹ por 24 horas para a protonação dos grupos amino livres. Uma alíquota do sobrenadante foi então titulada com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e o GD foi determinado a partir da diferença obtida na concentração de íons H⁺ antes e após a protonação do material.

O cálculo de GD foi efetuado através da equação (13), onde 161 corresponde à massa molar da unidade D-glucosamina em mg mol^{-1} , M_{NaOH} corresponde à concentração de NaOH em mol.L^{-1} , V_1 e V_2 correspondem aos volumes de NaOH no primeiro e segundo pontos de equivalência (para o caso da titulação condutométrica) ou aos volumes de NaOH consumidos antes e depois a protonação (para o caso da titulação ácido-base), em mL, e W corresponde à massa de quitosana em mg.

$$GD(\%) = \frac{161M_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{W}100 \quad (13)$$

Espectroscopia de absorção no infravermelho

Análises de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas num equipamento Perkin Elmer FT-IR SPECTRUM 1000. Pastilhas de KBr foram preparadas a partir da mistura de 2 mg de cada material quitinoso (triturado em Gral) e de 98 mg de KBr, sendo a espessura das pastilhas de 0,42 mm. As amostras de quitina foram secas a 60°C por 24 horas e mantidas em dessecador até o momento da análise.

3.2.3.2 Caracterização físico-química

Potencial zeta

O potencial zeta dos materiais adsorventes foi medido como uma função do pH em um equipamento de microeletroforese (Zeta Plus Brookhaven Instruments Corporation). Partículas de cada material foram suspensas em uma solução aquosa de KNO_3 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e o pH ajustado através da adição de HNO_3 ou KOH . Para cada valor de pH foram realizadas aproximadamente 5 medidas da mobilidade eletroforética e o valor médio foi convertido pelo equipamento em potencial eletrocinético zeta.

3.2.4 Caracterização do material quitinoso selecionado

Um dos materiais quitinosos produzidos foi selecionado para os estudos de otimização do processo, de acordo com os critérios: solubilidade em meio ácido; percentual de adsorção de íons sulfato; tempo de reação de desacetilação. A caracterização deste material foi realizada conforme os itens a seguir.

3.2.4.1 Caracterização química

O material adsorvente selecionado foi analisado por uma micro-sonda de raios-X do tipo EDS (energy dispersive spectrometry) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), para a determinação qualitativa dos seus principais constituintes elementares.

3.2.4.2 Caracterização bioquímica

Os teores de umidade e cinzas (Instituto Adolfo Lutz, 1985), nitrogênio total e lipídios (Horwiitz, 1975) e fibra bruta (Brasil, 1991) do material selecionado foram determinados. A determinação de proteínas foi realizada pelo método Kjeldhal, a determinação de lipídios realizada por extração em Soxhlet e a determinação de fibra bruta foi baseada na quantificação do resíduo orgânico insolúvel após uma digestão ácida e outra alcalina. O teor de nitrogênio quitinoso foi calculado assumindo que a fibra bruta total determinada é quitina, a qual é constituída por 6,89% de nitrogênio (percentual estequiométrico). O teor de nitrogênio protéico foi calculado a partir da diferença entre nitrogênio total e quitinoso e o teor de proteínas foi obtido através da multiplicação do teor de nitrogênio por 6,25.

3.2.4.3 Caracterização física

Amostras de quitina antes e após a adsorção de íons sulfato foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento Philips XL 20, empregando metalização com carbono-grafite.

A massa específica aparente foi determinada em um picnômetro a hélio, marca Quanta Chrome, modelo Multi Pycnometer.

3.2.4.4 Caracterização físico-química

Hidrofobicidade

A hidrofobicidade – afinidade por meios orgânicos - da quitina foi investigada a partir da sua tendência, quando em meio aquoso, de se deslocar para um meio apolar via ensaios de partição líquido-líquido. Uma amostra de 0,20 g foi adicionada em um Bécher contendo 20 mL de água e 20 mL de hexano sob agitação magnética. O sistema foi então agitado por 3 minutos e deixado em repouso por um tempo suficiente para a separação das fases. Os valores do pH da água foram ajustados para 2 e para 6, com a finalidade de se verificar se o comportamento hidrofílico ou hidrofóbico era alterado.

Área Superficial

A área superficial específica do material adsorvente selecionado foi calculada pelo método de adsorção de azul de metileno (Van den Hul e Lyklema, 1968). Soluções aquosas (50 mL) de diferentes concentrações de azul de metileno foram agitadas por uma hora na presença de 0,1 g de sólido a temperatura ambiente e deixados em repouso por 24 horas. As concentrações das soluções após este intervalo foram determinadas em um equipamento Photometer SQ 118 (MERCK) a 660 nm. A adsorção do corante seguiu o modelo de Langmuir, sendo a área superficial disponível ao azul de metileno calculada a partir da saturação com a formação de uma monocamada de moléculas do corante, considerando a área da seção média da molécula de azul de metileno de 108 \AA^2 .

A determinação da área superficial foi também realizada em um equipamento Quantacrome Autosorb-1, pelo modelo BET, empregando nitrogênio como gás adsorvente.

3.2.5 Estudos de adsorção em frascos agitados

Os experimentos de adsorção foram realizados em frascos de vidro de 100 mL de capacidade contendo o material quitinoso ao qual foi adicionada a solução sintética (ou o efluente real) e um volume conhecido de HCl 1 mol.L^{-1} correspondente ao pH de equilíbrio

requerido (pH em 60 minutos). A agitação do sistema foi promovida por determinado intervalo de tempo por um agitador orbital Marconi e a mistura foi filtrada em papel filtro qualitativo, sendo o filtrado posteriormente analisado.

Nos estudos de dessorção, o material saturado foi submetido à filtração à vácuo por um intervalo de aproximadamente dois minutos para a retirada do excesso de líquido e vertido cuidadosamente no frasco de adsorção, sendo posteriormente adicionados determinado volume de água deionizada correspondente à concentração de material sólido desejada e um volume conhecido de NaOH 1 mol.L^{-1} correspondente ao pH de equilíbrio requerido. O mesmo procedimento utilizado nos ensaios de adsorção foi seguido quanto a agitação e filtração.

3.2.6 Estudos de adsorção em coluna de percolação

Os estudos de adsorção foram realizados em uma coluna de percolação de vidro, cujas dimensões foram de 30 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno foi utilizada. A coluna possuía um suporte para o leito e uma tela de plástico posicionada superiormente ao leito com a finalidade de evitar a flutuação do adsorvente. Para cada ensaio, determinadas massas de adsorvente foram introduzidas cuidadosamente à coluna, evitando a compactação das partículas e, após isto, a tela foi então introduzida à coluna, tangenciando o leito, também sem qualquer compactação do mesmo. Assim, a coluna foi alimentada pelo seu topo com as soluções sintéticas dos íons a serem removidos ou com o efluente, gerando um fluxo descendente. A variação do tempo de contato ou velocidade superficial do fluido através do leito foi realizada por meio de uma válvula localizada na parte inferior da coluna.

Nos estudos de dessorção, água deionizada foi introduzida na coluna, em fluxo descendente, tendo seu pH ajustado inicialmente com NaOH a um valor de 12,5. O volume empregado para as soluções de dessorção foi sempre o mesmo empregado para as respectivas soluções de adsorção.

3.2.7 Análises químicas

Determinação da concentração de íons sulfato

A concentração de íons sulfato em solução foi determinada via método turbidimétrico (APHA, 1985), o qual baseia-se na formação de um precipitado insolúvel de BaSO_4 em meio ácido pela adição de BaCl_2 à solução. A absorção de luz da suspensão do precipitado coloidal estabilizado por um reagente condicionante foi medida por um equipamento Hach 2100N Turbidimeter e a leitura em NTU (unidade nefelométrica de turbidez) foi transformada em mg L^{-1} através de uma curva de calibração. O erro experimental da análise é de $2,0 \pm 0,5\%$.

Determinação da concentração de molibdênio

A determinação da concentração de molibdênio realizada através do método colorimétrico aplicado à análises em plantas (Eizavi, 1982) empregando um fotômetro de absorção molecular Photometer SQ 118 (MERCK) a 405 nm. O método baseia-se na atuação de Mo como catalisador da oxidação de KI por H_2O_2 durante um intervalo de tempo rigorosamente controlado, sendo a interferência de Fe^{3+} anulada pela complexação com NH_4F e a curva de calibração foi obtida pela utilização de solução padrão de molibdênio da MERCK. O erro experimental da análise é de $5,0 \pm 0,5\%$.

Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

As análises de DQO foram feitas via Sistema de Análise Espectrofotométrica (MERCK), utilizando os equipamentos Thermoreactor TR 300 e Photometer SQ 118. De acordo com o método, as amostras foram adicionadas às soluções reagentes A, contendo sulfato de prata, e B, contendo dicromato de potássio e ácido sulfúrico, e digeridas no termorreator a 148°C por 120 minutos. As leituras de absorbância foram realizadas pelo fotômetro a temperatura ambiente e transformadas em DQO (mg.L^{-1}) pelo equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram produzidos, sob diferentes condições, materiais quitinosos na forma de *flakes* inferiores a 1,0 cm, com diferentes graus de desacetilação, conforme ilustra a Tabela 5.

TABELA 5. Condições de produção de diferentes materiais quitinosos.

Amostra	Concentração NaOH, %	Tempo de reação, h
Q0*	0	0
Q1	50	2
Q2	50	5
Q3	50	3
Q4	40	3
QSC**	-	-

* Cascas de camarão desmineralizadas e desproteinizadas.

** Quitosana comercial purificada em pó.

O rendimento em massa do material Q0 foi de aproximadamente 8% em relação ao resíduo total, e de aproximadamente 30% em relação ao resíduo seco, considerando um teor de 75% de água presente no resíduo. A realização da etapa de desproteinação com solução concentrada de NaOH praticamente não promoveu a desacetilação do material (Q0) devido à baixa temperatura empregada (temperatura ambiente). Portanto, uma melhor alternativa é a desproteinação com solução diluída de NaOH (5%) e posterior reação de desacetilação com uma solução concentrada de NaOH (50%), a qual ocorre somente a temperaturas mais elevadas (98-100°C).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS QUITINOSOS

4.1.1 Caracterização química

Determinação do grau de desacetilação (GD) por titulação

A Tabela 6 correlaciona o material produzido ao método de determinação do GD das amostras por titulação (escolhida em função da solubilidade do material em meio ácido) e aos respectivos valores de GD encontrados.

TABELA 6. Graus de desacetilação obtidos por titulação ácido-base.

Amostra	Titulação	GD, %
Q0	Ácido-base	4,8
Q1	Ácido-base	16,4
Q2	Condutométrica	90,0
Q3	-	n.d.
Q4	Ácido-base	8,0
QSC	Condutométrica	74,0

n.d.: não determinado.

Não foi possível fazer uso de nenhum dos dois métodos para a determinação do GD do material Q3 devido à sua alta solubilização na presença de HCl, porém não total. No entanto, é possível inferir devido a esta característica, que seu GD encontra-se provavelmente entre 40 e 70%.

Determinação do grau de desacetilação (GD) por espectroscopia no infravermelho

Análises de espectroscopia no infravermelho foram feitas com a finalidade de se determinar o grau de desacetilação de cada material. Esta técnica é útil para comprovar a hidrólise dos grupamentos acetil da estrutura da quitina, através da redução da banda de estiramento da carbonila do grupamento amida, a 1655 cm^{-1} , utilizando-se a banda de hidroxila a 3450 cm^{-1} como padrão interno (Canella e Garcia, 2001; Baxter *et al.*, 1992; Domszy e Roberts, 1985). Quanto maior a redução da banda da amida, maior é o GD.

A escolha adequada da linha de base neste tipo de análise é fundamental e existem vários estudos relacionados à tal escolha (Shigemasa *et al.*, 1996; Baxter *et al.*, 1992; Domszy e Roberts, 1985).

No presente estudo, foram empregadas linhas de base diferentes para a determinação do GD: para materiais quitinosos com GD menor que 50 % foram utilizadas as linhas de base de $4000\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ e de $1800\text{ a }1230\text{ cm}^{-1}$ e para materiais com GD maior que 50% as linhas de base utilizadas foram de $4000\text{ a }1800$ e de $1800\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$. Os valores de GD foram obtidos de acordo com a equação (14), onde ABS é a absorbância e 115 é o fator correspondente ao material completamente acetilado (Baxter *et al.*, 1992).

$$GD(\%) = 100 - \left(\frac{ABS_{1655}}{ABS_{3450}} \right) * 115 \quad (14)$$

Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 3 a 8 e os resultados encontrados são mostrados na Tabela 7.

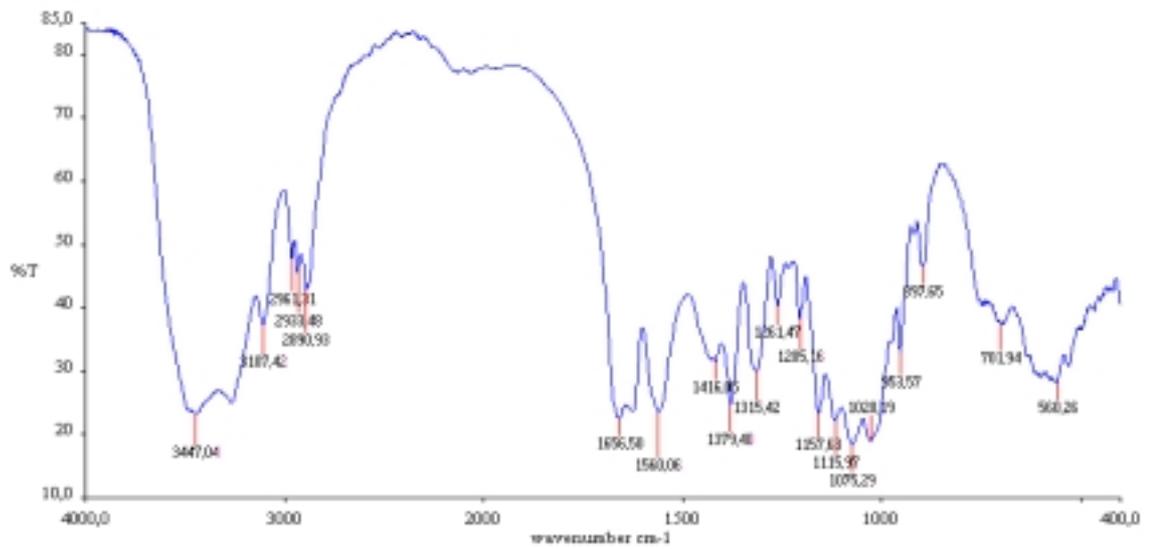


FIGURA 3. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q0.

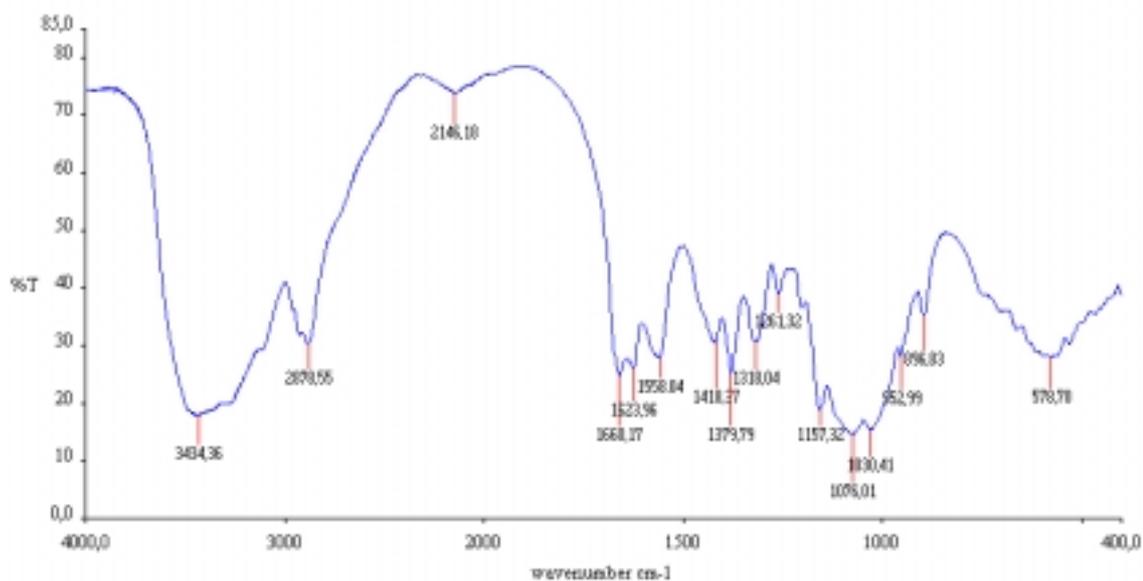


FIGURA 4. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q1.

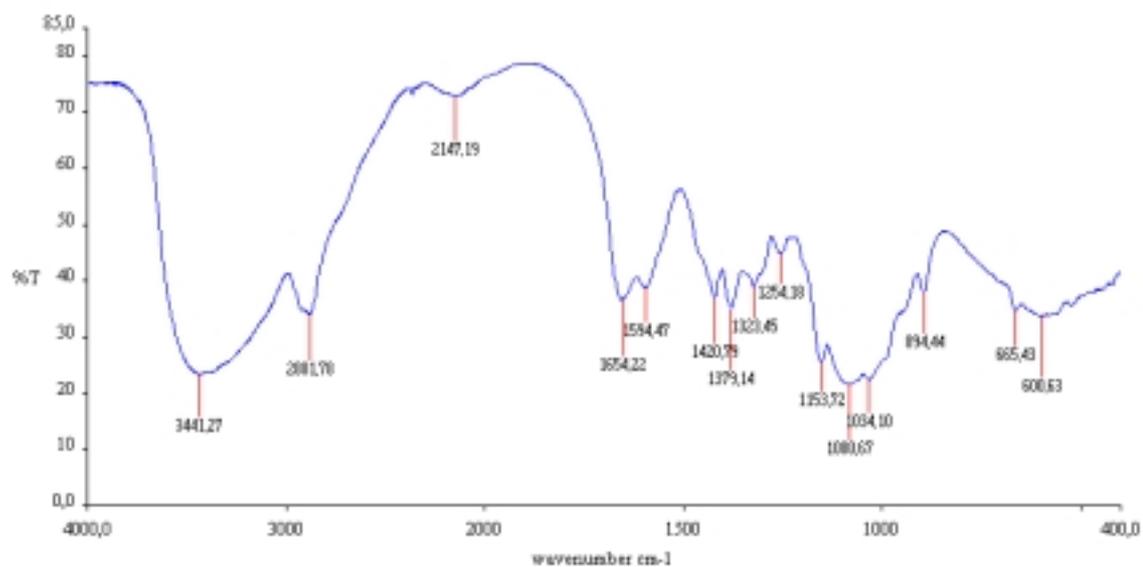


FIGURA 5. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q2.

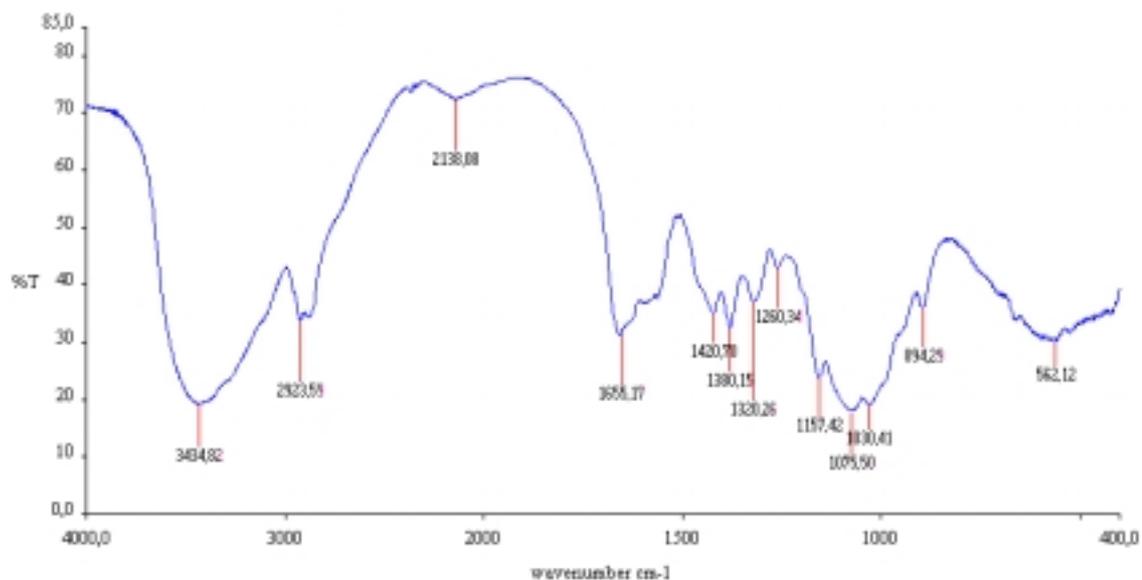


FIGURA 6. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q3.

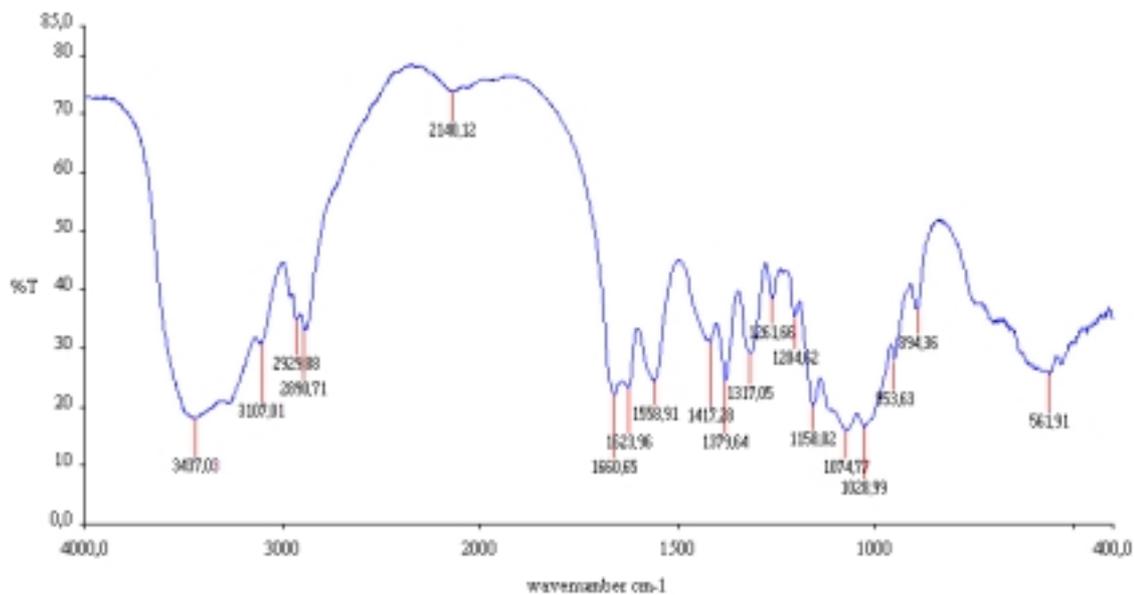


FIGURA 7. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitina Q4.

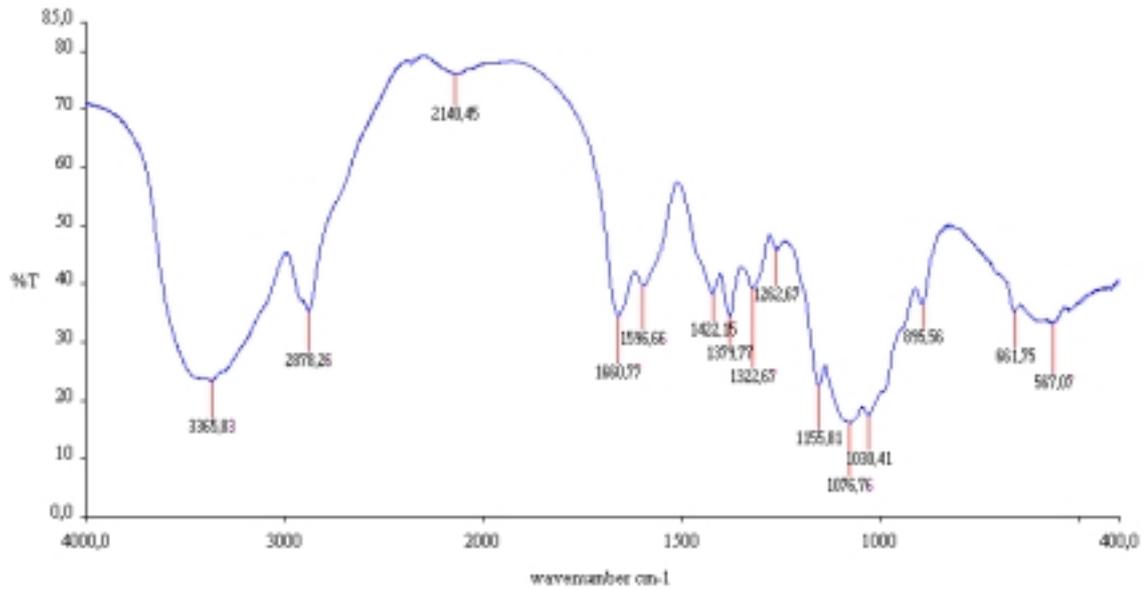


FIGURA 8. Espectro de absorção no infravermelho da amostra de quitosana QSC.

TABELA 7. Graus de desacetilação obtidos por espectroscopia no infravermelho.

Amostra	GD, %
Q0	4,0
Q1	25,0
Q2	82,0
Q3	68,0
Q4	16,0
QSC	72,0

Os resultados obtidos a partir das análises de espectroscopia no infravermelho (IV) e das titulações foram correlacionados e são descritos na Figura 9.

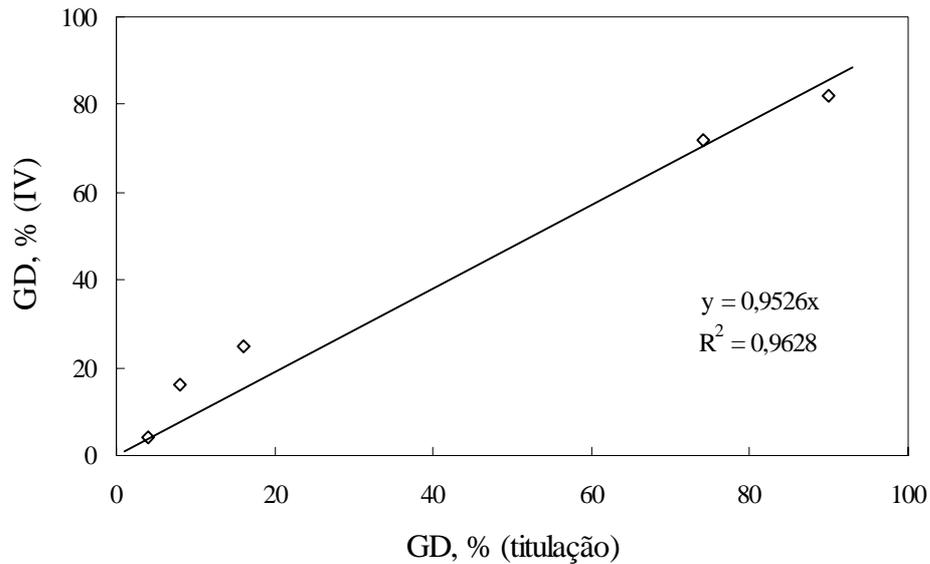


FIGURA 9. Correlação entre resultados de GD obtidos por titulações e por IV.

Neste trabalho é admitido que os valores de GD obtidos por espectroscopia ao IV encontram-se mais próximos da realidade do que os valores obtidos por titulação, especialmente para GD's menores que 50%, já que esses materiais apresentam uma solubilidade parcial em soluções ácidas diluídas, o que interfere nos resultados da análise titulométrica. Este problema é menos importante no caso das titulações condutométricas (empregadas para amostras com GD's maiores), já que este método baseia-se na solubilidade total do material.

4.1.2 Caracterização físico-química

Medidas do potencial zeta

A Figura 10 mostra que todos os materiais produzidos apresentam potenciais eletrocinéticos positivos numa ampla faixa de pH. Os materiais possuem pontos isoelétricos (pie) em pH próximo de 8,5, com exceção de Q0, cujo pie situa-se em pH próximo de 7,5. Este material corresponde ao mais heterogêneo de todos, já que não sofreu a etapa de desacetilação alcalina.

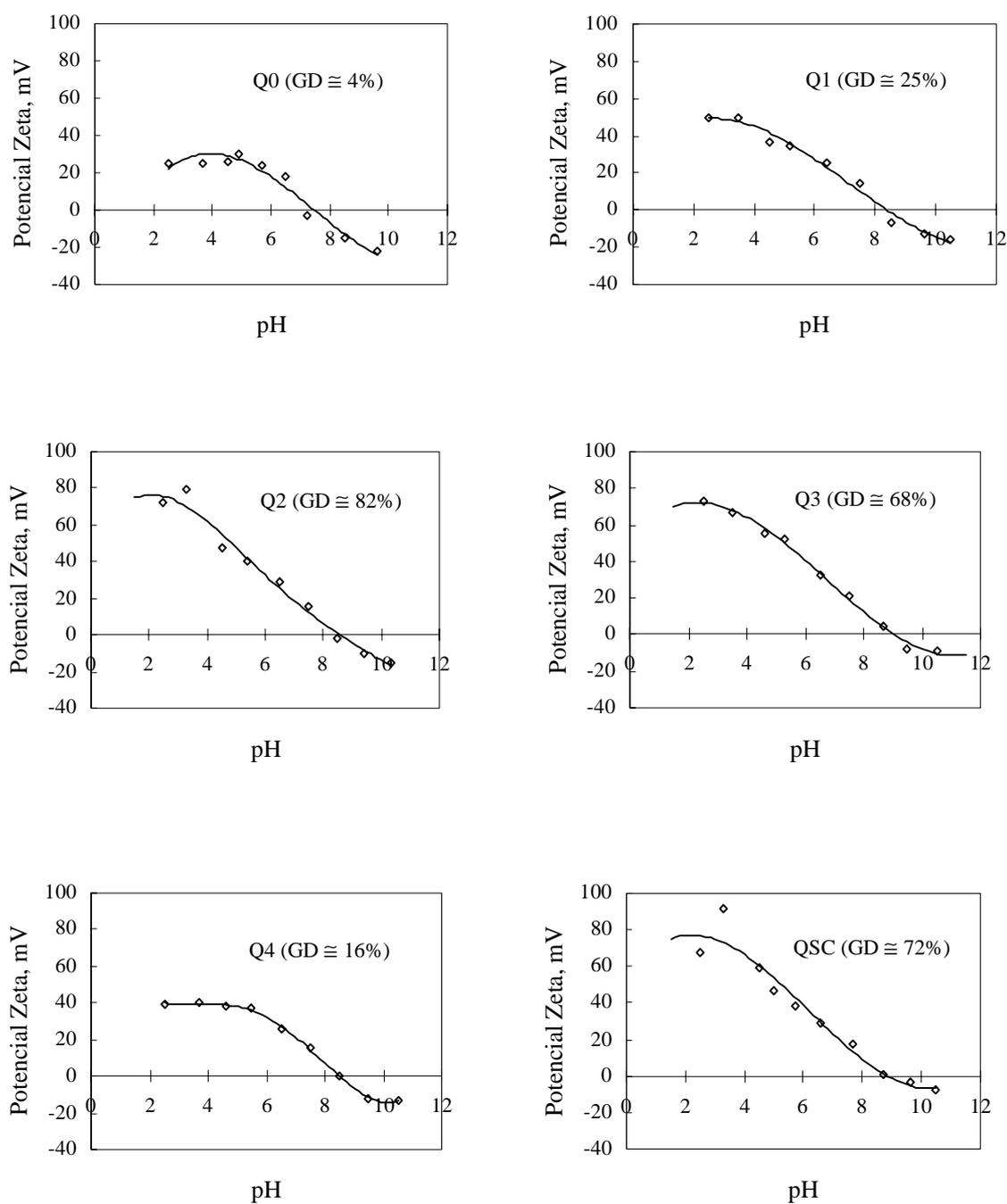


FIGURA 10. Potencial zeta dos materiais quitinosos e da quitosana purificada em função do pH.

A carga negativa obtida em valores de pH superiores aos pontos isoeletricos em todos os casos é baixa, confirmando a desprotonação dos grupamentos amino da superfície dos

materiais, sendo tal carga proveniente principalmente das nuvens eletrônicas do nitrogênio dos grupamentos amino, os quais funcionam como bases de Lewis.

A Figura 11 correlaciona o grau de desacetilação (determinado por IV) ao potencial zeta dos materiais, em um pH fixo, podendo-se observar uma tendência linear. Quanto mais desacetilado é o material, maior o número de grupamentos amino em sua estrutura os quais, em valores de pH ácidos (inferiores ao p*i*e), são protonados, sendo os responsáveis pela maior carga positiva.

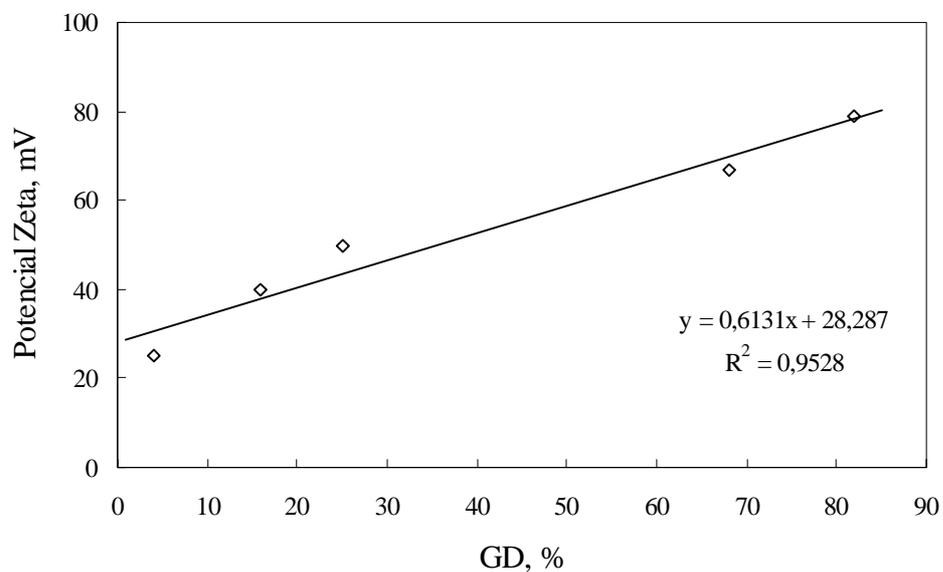


FIGURA 11. Correlação entre GD e o potencial zeta dos materiais quitinosos produzidos. Medidas em pH $3,5 \pm 0,2$.

4.2 SELEÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.2.1 Adsorção de íons sulfato em função do pH

Experimentos de adsorção em frascos agitados em diferentes valores de pH foram realizados com cada um dos diferentes materiais, com a finalidade de avaliar o efeito do pH e de determinar o pH ótimo de adsorção (Figura 12).

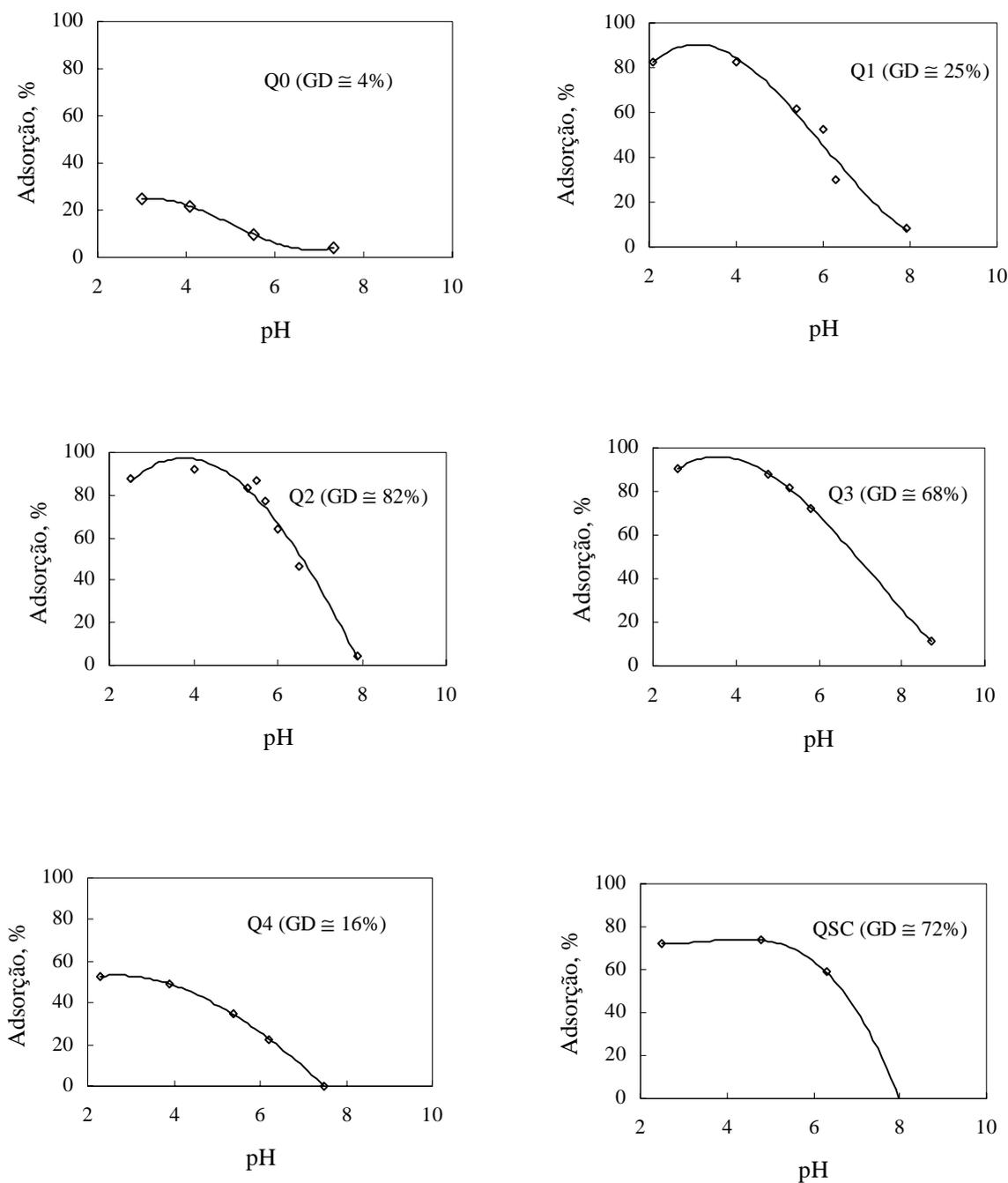


FIGURA 12. Adsorção de íons sulfato em função do pH. Concentração de sólido 15 g.L^{-1} ; tempo de contato: 60 min; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 2350 mg.L^{-1} .

Os resultados obtidos revelam, que para todas as amostras produzidas, quanto menor o pH do meio, maior é a adsorção de íons sulfato, devido à maior protonação dos grupamentos amino presentes nas moléculas dos polímeros. Portanto, o mecanismo de adsorção

predominante é o eletrostático. As amostras mais desacetiladas parecem alcançar a saturação (ou máxima protonação) ao redor de pH 4, onde ocorre a máxima adsorção nas condições impostas.

Assim, uma faixa de pH entre 4 a 4,5 é considerada ótima para os ensaios de adsorção. A Figura 13 mostra que, para um valor de pH fixo, o percentual de adsorção atingido pelo material Q1 é praticamente o mesmo alcançado por Q2 e Q3.

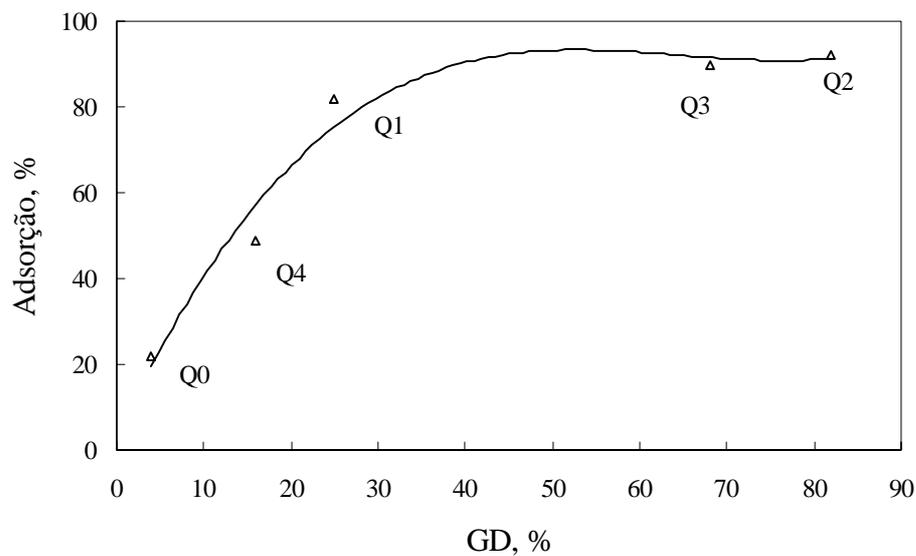


FIGURA 13. Adsorção de íons sulfato em função do GD das quitinas: Concentração de sólido 15 g.L^{-1} ; tempo de contato: 60 min; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 2350 mg.L^{-1} ; pH: $4,0 \pm 0,2$.

4.2.2 Solubilidade dos materiais adsorventes

Um dos problemas inerentes ao emprego de quitina e quitosana no tratamento de efluentes é o fato de estes materiais apresentarem uma solubilidade parcial em meio muito ácido ou muito básico. Isto tem sido contornado pela reticulação ou *cross-linking* do material, utilizando na maioria das vezes glutaraldeído, um dialdeído, como reagente. Assim, cada molécula de glutaraldeído é ligada quimicamente à duas cadeias adjacentes dos polímeros de quitina ou quitosana, aumentando portanto a resistência do material (Guibal *et al.*, 1999).

Como o presente trabalho objetivou alcançar elevadas eficiências de adsorção de íons sulfato utilizando um material adsorvente de baixa pureza e sem qualquer modificação

química, tornou-se necessário investigar a solubilidade de cada material produzido durante o processo de adsorção, já que a faixa de pH de trabalho é ácida.

Uma maneira de verificar indiretamente o grau de solubilidade dos materiais é pela determinação da DQO (demanda química de oxigênio) conferida ao meio durante o processo de adsorção em meio ácido. Este parâmetro mede a concentração de matéria passível de ser oxidada em solução e, portanto, indica a solubilização de quitina ou quitosana.

A Figura 14 ilustra os valores de DQO (mg.L^{-1}) conferidos ao meio por cada um dos materiais, quando colocados em contato com uma solução ácida de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência de íons sulfato.

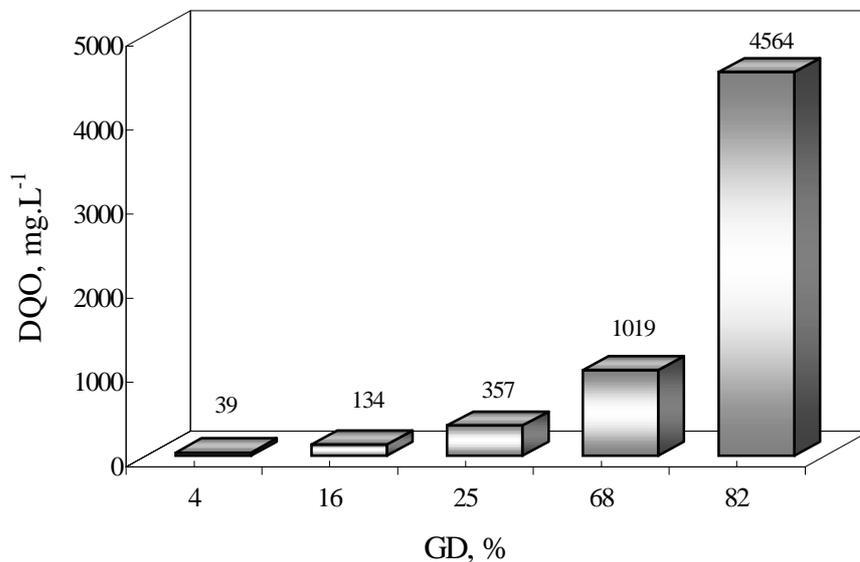


FIGURA 14. DQO em função do GD das quitinas. Concentração de sólido: 5 g.L^{-1} ; tempo de contato: 120 min; pH 2; ausência de íons sulfato.

É observado um aumento exponencial da solubilidade em relação ao grau de desacetilação, quando os materiais são colocados em meio ácido em ausência de íons sulfato, porém, de acordo com a Figura 15, a presença destes íons inibe a solubilização. É sugerido, portanto que os íons sulfato, por serem divalentes, promovem uma “reticulação” das cadeias poliméricas da quitina ou quitosana, interagindo com os grupamentos amino responsáveis pela solubilidade, o que conduz à diminuição da solubilização dos materiais em meio ácido.

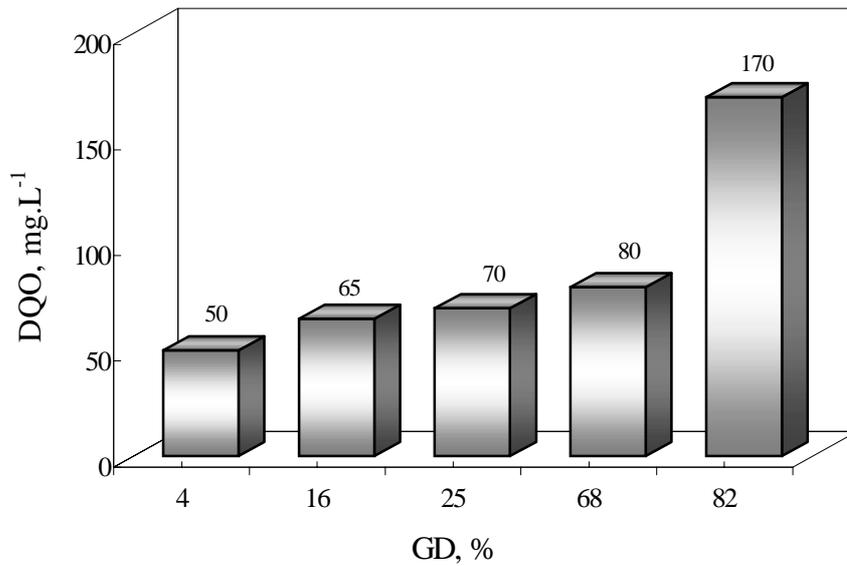


FIGURA 15. DQO em função de GD das quitinas. Concentração de sólido: 5 g.L⁻¹; tempo de contato: 120 min; pH 2; [SO₄²⁻]: 1270 mg.L⁻¹.

Tendo em vista que Q1 remove íons sulfato em altos graus e que sua solubilidade é relativamente baixa em meios ácidos, este material foi selecionado como adsorvente dos ânions. Ainda, considerando seu baixo grau de desacetilação, a energia necessária para sua produção é bem inferior à empregada na produção de materiais com GD's mais elevados. Assim, os ensaios de otimização e de estudo dos mecanismos da adsorção dos íons sulfato foram realizados com o emprego de Q1 como material adsorvente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE SELECIONADO

4.3.1 Caracterização química

Além das análises titulométricas e da espectroscopia no infravermelho, análises de EDS do material Q1 foram feitas e os principais elementos constituintes do material foram determinados, conforme mostra a Figura 16. De acordo com o esperado, os elementos carbono, oxigênio, além de nitrogênio e hidrogênio (não determinados pelo equipamento)

constituem os elementos básicos do material, sendo que um baixo teor de cálcio pode também estar presente, resultado da incompleta desmineralização do material.

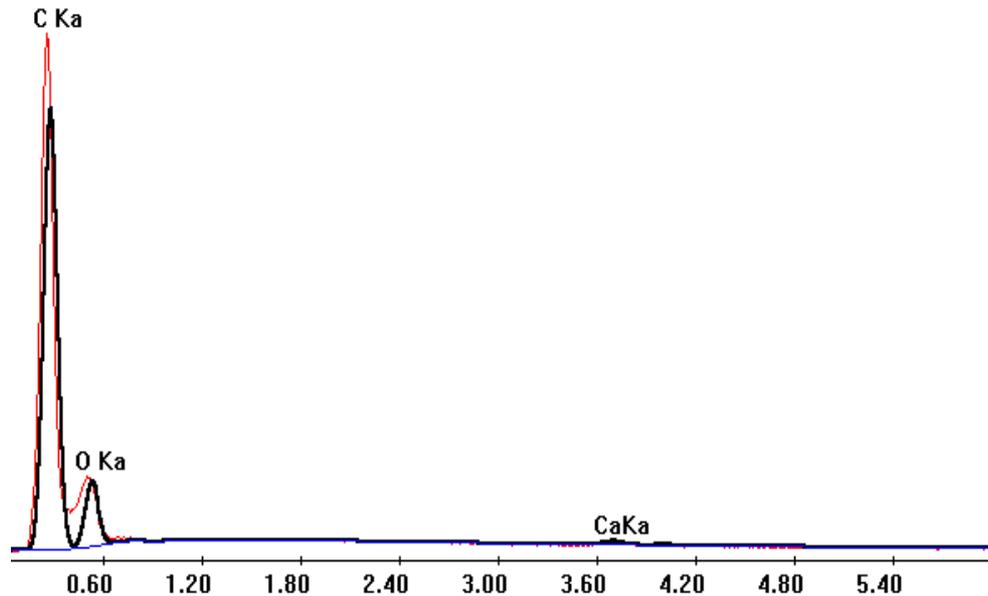


FIGURA 16. Espectro de micro-sonda EDS da quitina (Q1).

4.3.2 Caracterização bioquímica

A Tabela 8 mostra a composição bioquímica de Q1, revelando ser um material rico em fibras (polímeros de quitina), contendo alguma proteína remanescente dos processos de desproteinização e desacetilação.

TABELA 8. Análises bioquímicas da quitina Q1.

Análise	Teor, %
Umidade	9,0
Nitrogênio Total	6,3
Nitrogênio Quitinoso	5,9
Nitrogênio Protéico	0,4
Proteínas	6,6
Fibras	85,5
Cinzas	1,5
Lipídios	0,1

4.3.3 Caracterização física

As análises de densidade aparente forneceram os valores de $1,63 \text{ g.cm}^{-3}$ para a quitina com granulometria inferior a $1,0 \text{ cm}$ e de $1,72 \text{ g.cm}^{-3}$ para a quitina com granulometria inferior a $0,2 \text{ cm}$ (obtida por cominuição da primeira em moinho de facas) estando estes baixos valores relacionados com a natureza carbonácea do material.

As Figuras 17 e 18 correspondem a fotomicrografias de Q1 obtidas por MEV e mostram o caráter fibroso e não poroso do material.

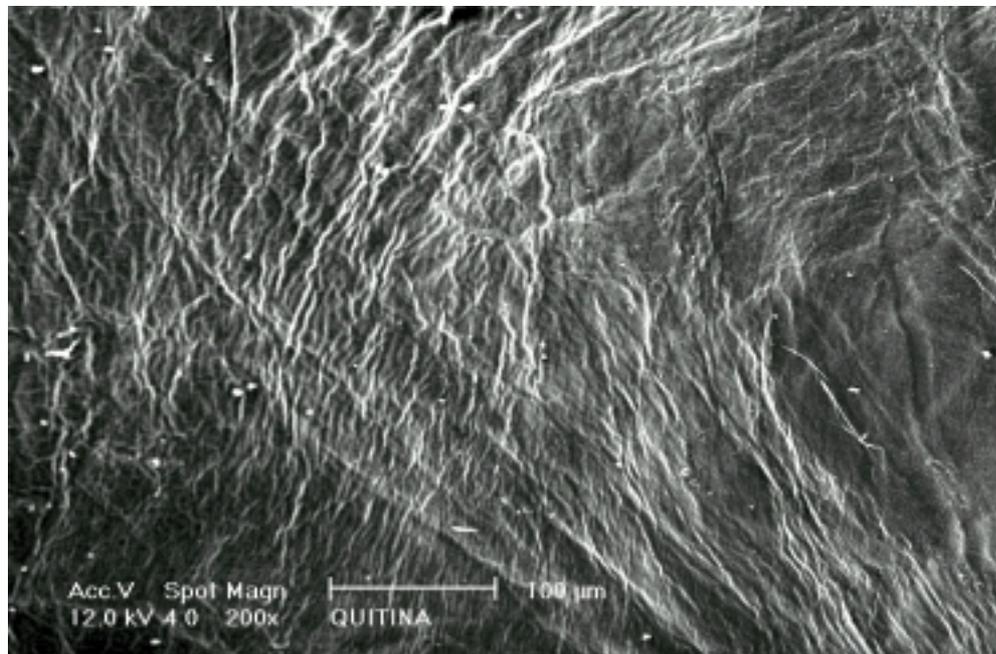


FIGURA 17. Fotomicrografia de Q1 obtida por MEV. Aumento de 200x.

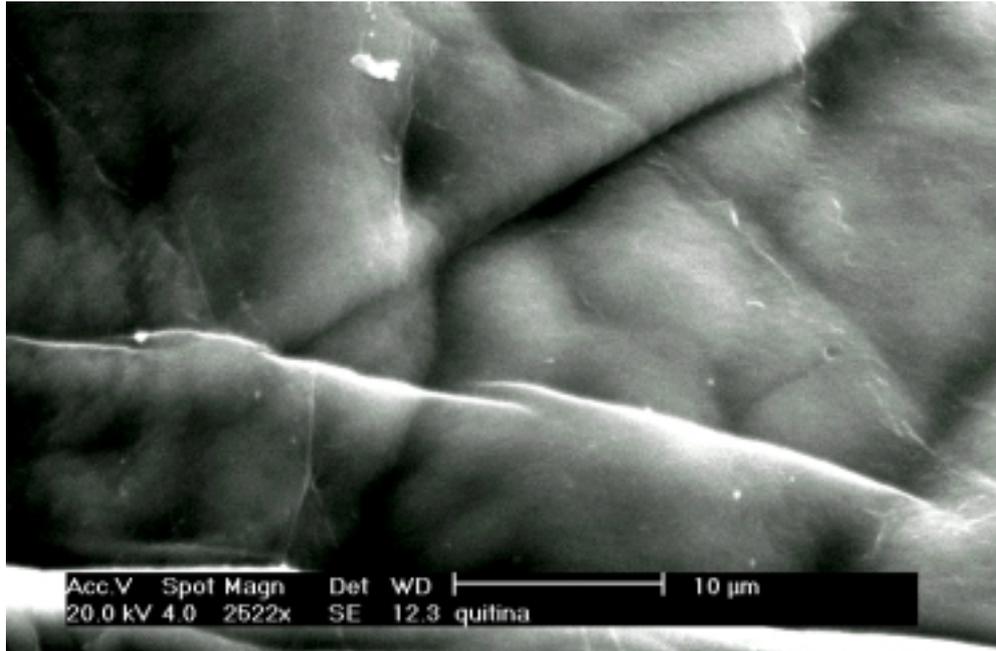


FIGURA 18. Fotomicrografia de Q1 obtida por MEV. Aumento de 2522x.

4.3.4 Caracterização físico-química

De acordo com as análises de hidrofobicidade da quitina realizadas em pH 6 e em pH 2, não houve transferência do material para a fase orgânica, porém grande parte permaneceu na interface, indicando que o material possui afinidade por ambas as fases. Em pH 2 a quantidade de material na fase aquosa (fora da interface) foi muito maior, devido à maior protonação dos grupamentos amino distribuídos na superfície da quitina.

A área superficial específica de Q1 disponível ao azul de metileno foi de $2,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e o valor obtido pelo modelo BET através da sorção de nitrogênio foi de $3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, caracterizando o material por conter uma área superficial específica muito baixa.

4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM FRASCOS AGITADOS

4.4.1 Variação do pH do meio

Devido à protonação dos grupamentos amino da quitina em valores de pH ácido, a alcalinização do meio ao longo do tempo é verificada, sendo o pH de equilíbrio alcançado somente após 60 minutos de contato. Esta é a razão da dificuldade de tomar como parâmetro de processo o valor de pH inicial ou em tempos inferiores à 60 minutos.



Assim, o pH varia no tempo - para uma determinada concentração de HCl adicionado - como função da concentração de quitina e como função da concentração de íons sulfato presentes no meio, conforme mostram as Figuras 19 e 20. Os íons sulfato, devido à sua especiação ilustrada na Figura 21, contribuem para um pequeno aumento do pH.

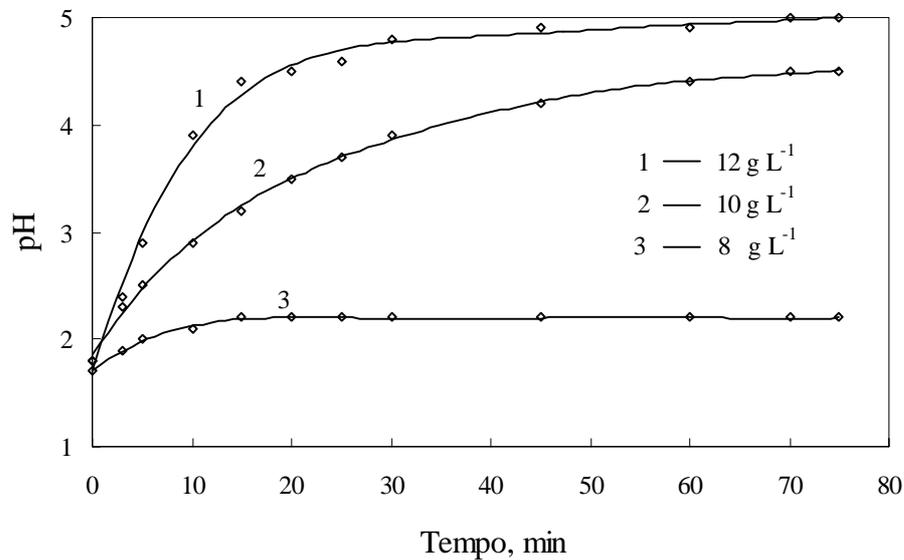


FIGURA 19. Variação do pH do meio em função do tempo de adsorção na presença de diferentes concentrações de Q1. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1250 mg.L⁻¹; $[\text{HCl}]$: 0,03 mol.L⁻¹.

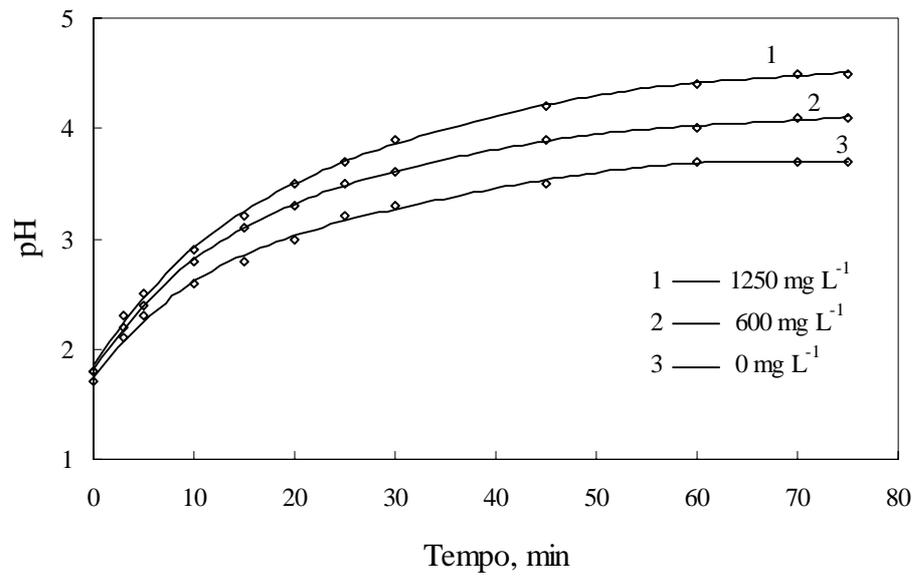


FIGURA 20. Variação do pH do meio em função do tempo de adsorção na presença de diferentes concentrações de SO_4^{2-} . $[\text{Q1}]$: 10 mg.L^{-1} ; $[\text{HCl}]$: $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$.

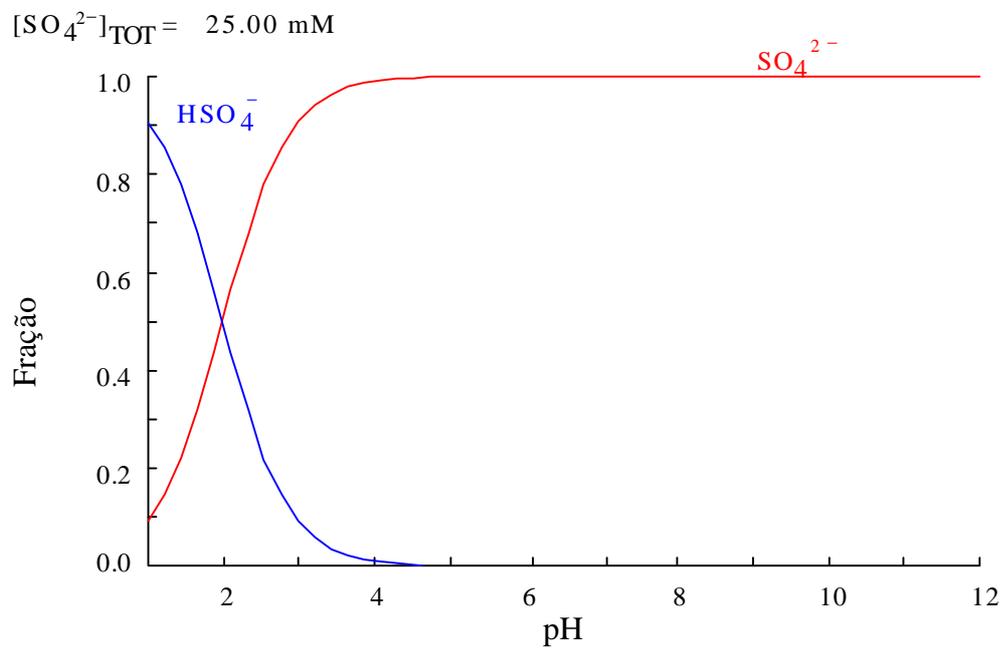


FIGURA 21. Diagrama de espécies dos íons sulfato (Software Medusa).

No presente trabalho, foi portanto adicionado, para todos os ensaios de adsorção, um determinado volume de HCl 1 mol.L^{-1} , de maneira que o pH de equilíbrio se mantivesse no intervalo de $4,3 \pm 0,3$, valor ótimo encontrado conforme a Figura 12.

4.4.2 Efeito da concentração de quitina

Com a finalidade de verificar a mínima concentração de quitina necessária para alcançar a máxima adsorção de íons sulfato, foi variada a concentração de sólido. Para tanto, foram mantidos fixos o pH de equilíbrio, o tempo de contato e a concentração inicial de íons sulfato, conforme ilustra a Figura 22.

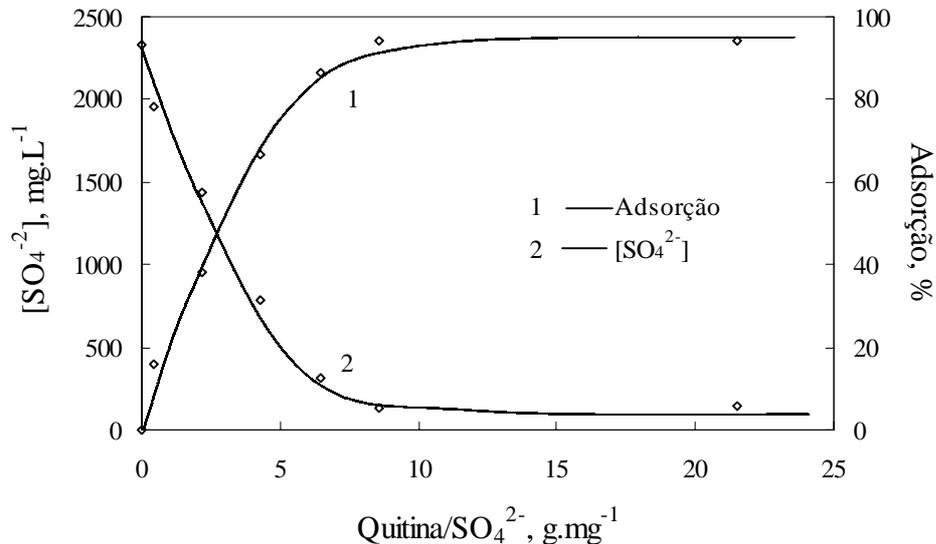


FIGURA 22. Efeito da concentração de Q1 na adsorção de íons sulfato. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 2325 mg.L^{-1} ; pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$; tempo de contato: 60 min.

Os resultados mostram que a razão quitina/SO₄²⁻ de $8,5 \text{ mg.mg}^{-1}$ corresponde ao valor mínimo onde ocorre a máxima adsorção de íons sulfato em solução sintética.

4.4.3 Efeito do tempo de contato

A cinética de adsorção foi determinada variando-se o tempo de contato entre o material adsorvente e os íons em solução, mantendo-se fixas a concentração de HCl

adicionado, a qual corresponde ao valor de pH de equilíbrio igual a $4,3 \pm 0,3$, a razão quitina/ SO_4^{2-} e a concentração inicial de íons sulfato.

De acordo com a Figura 23, um tempo mínimo de contato de 15 minutos é suficiente para alcançar a máxima adsorção de íons sulfato e, portanto, o equilíbrio do processo de adsorção é rapidamente atingido.

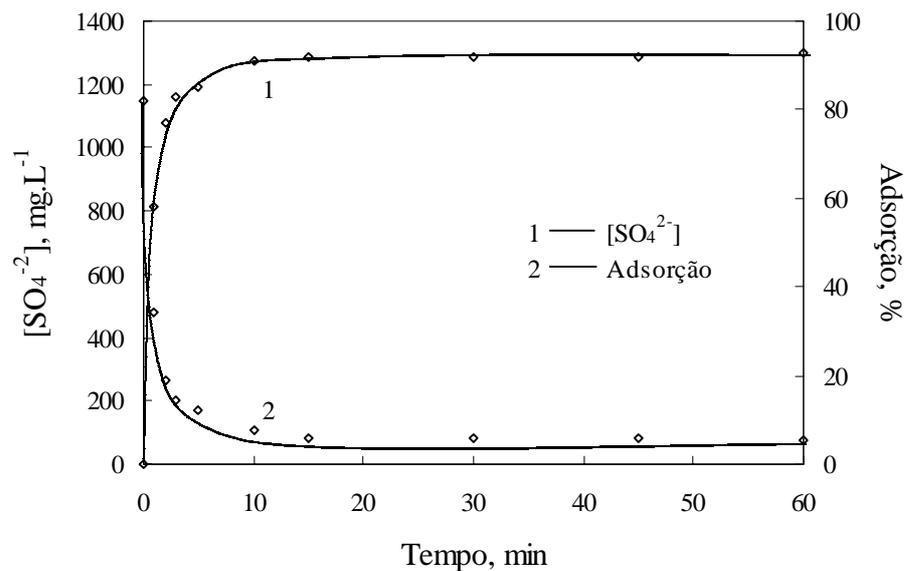


FIGURA 23. Efeito do tempo de contato na adsorção de íons sulfato por Q1. pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$; [Q1]: 10 g.L^{-1} ; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1147 mg.L^{-1} .

Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção, os resultados obtidos dos ensaios de concentração *versus* tempo de contato foram aplicados a alguns modelos cinéticos, para desta forma verificar a(s) etapa(s) dominante(s) do processo. Ainda, tais estudos permitem confirmar se o processo constitui-se somente de adsorção ou se o termo sorção seria empregado com maior propriedade.

A cinética de adsorção pode ser controlada por várias etapas:

- (a) Difusão do soluto desde a solução para o filme líquido que circunda a partícula do adsorvente;
- (b) Difusão do soluto desde o filme líquido para a superfície da partícula (difusão externa);

- (c) Difusão do soluto desde a superfície da partícula para as regiões intraparticulares (difusão interna);
- (d) Acumulação envolvendo vários mecanismos, tais como: sorção físico-química, troca iônica, precipitação, complexação.

Com a finalidade de simplificar as resoluções matemáticas das equações constituintes dos modelos que descrevem os processos de transferência de massa e cinética química do adsorvato, é comum considerar uma das etapas do processo como sendo dominante (ou lenta) e que as demais etapas envolvidas sejam muito rápidas. Com estas simplificações, as equações são reduzidas a poucos termos e suas resoluções tornam-se facilitadas.

A difusão no seio do líquido (a) em geral não é limitante quando a agitação empregada é suficiente para evitar gradientes de concentração na solução e, portanto, as etapas (b), (c) ou (d) são geralmente etapas controladoras do processo.

A equação (16) descreve a difusão externa para pequenos tempos de contato (entre 0 e 15 – 20 minutos), considerando que a concentração na superfície do adsorvente tende a zero (difusão externa pura) e que a difusão intrapartícula é desprezível (Guibal *et al.*, 1998). C_i e $C(t)$ são as concentrações inicial e final do adsorvato na solução (mg.L^{-1}), S é a área superficial do sorvente (m^2) e V é o volume de solução (L).

$$\ln \frac{C(t)}{C_i} = -k_f \frac{S}{V} t \quad (16)$$

Quanto à etapa de difusão intrapartícula, a taxa inicial pode ser calculada a partir da dependência matemática entre a acumulação na superfície do sólido q_t e o parâmetro $(Dt/r^2)^{0,5}$ - equação (17) -, onde r é o raio da partícula e D é a difusividade do soluto dentro da partícula. Esta dependência pode ser deduzida considerando o mecanismo de adsorção como sendo controlado pela difusão no adsorvente (partículas esféricas) e por difusão convectiva na solução (Guibal *et al.*, 1998; Wu *et al.*, 2000).

$$q_t = f(t^{0,5}) \quad (17)$$

Alguns dos modelos simplificados usados para descrever a etapa físico-química da adsorção são as equações de pseudo-primeira ordem - equação (18) - e de pseudo-segunda

ordem - equação (19) -, onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, q_t e q_e são as acumulações num tempo t qualquer e no equilíbrio (Wu *et al.*, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (18)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

A integração das equações (18) e (19) utilizando-se as condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_e$ em $t = t$, leva às equações (20) e (21), respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (20)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (21)$$

Os modelos cinéticos empregados são denominados pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem devido à consideração de que a concentração de quitina no meio é mantida constante, ou seja, durante o processo de adsorção somente a concentração de íons sulfato é modificada.

A Figura 24 ilustra a aplicação dos resultados experimentais aos modelos propostos. Observa-se que a transferência de massa (difusões externa e intraparticular) não parece ser limitante no processo de adsorção dos íons sulfato em quitina, já que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor descreve os resultados experimentais ($R^2 = 0,9998$), levando à conclusão de que a etapa controladora é a interação entre os íons e os sítios ativos do adsorvente. Guibal *et al.* (1998), estudaram a sorção de íons vanadato e molibdato em quitosana e observaram que a cinética é controlada pela difusão intrapartícula para o caso do sorvente sob a forma de *beads*, e que ambos os mecanismos de difusão externa e intrapartícula controlam a cinética de sorção para o caso do sorvente sob a forma de *flakes*.

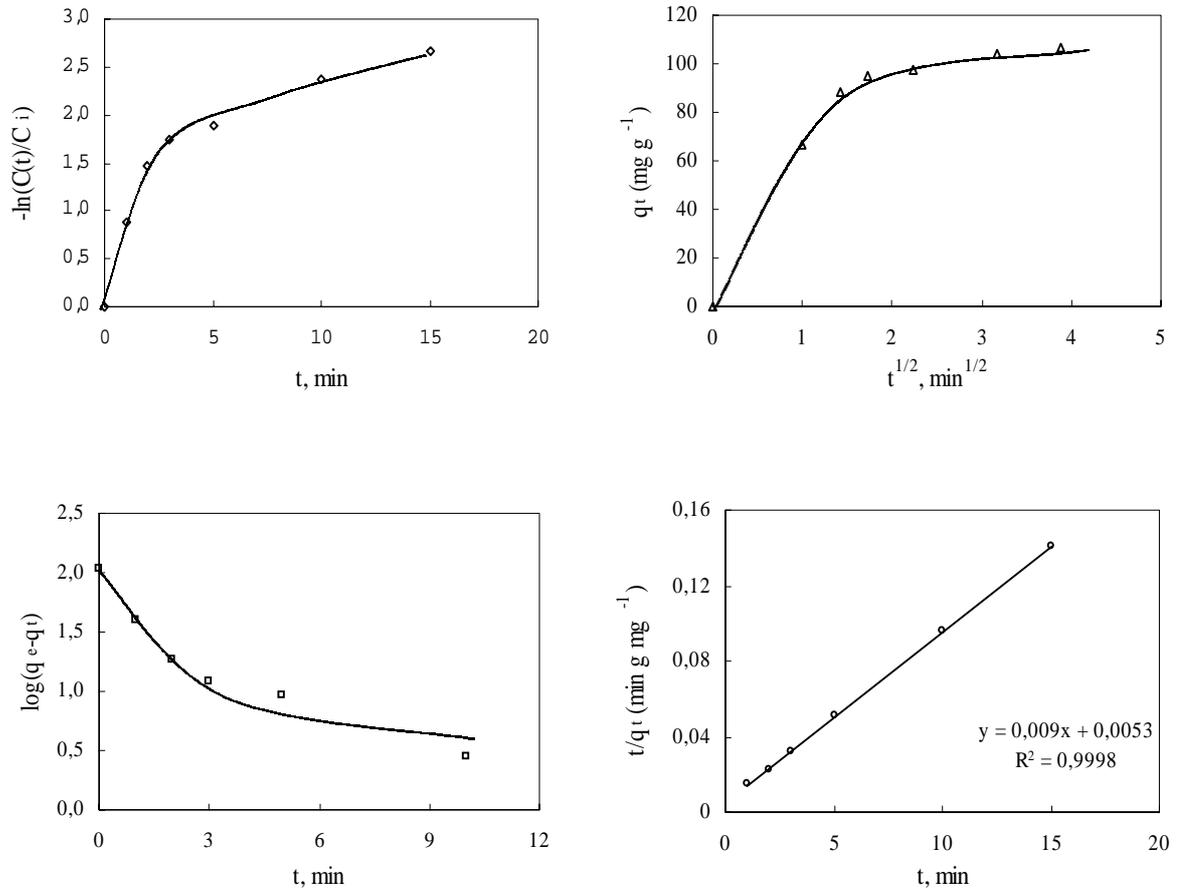


FIGURA 24. Aplicação dos resultados cinéticos à diferentes modelos.

O processo parece ocorrer em duas etapas devido às duas inclinações de reta obtidas com a aplicação ao modelo de primeira ordem, o que é confirmado pelo ajuste dos resultados ao modelo de pseudo-segunda ordem, o qual descreve uma reação em duas etapas ocorrendo consecutivamente. Estas duas etapas são a etapa de protonação da quitina expressa na equação (15) e a etapa de interação eletrostática entre os íons sulfato e sítios protonados:



A constante cinética obtida a partir do modelo de pseudo-segunda ordem foi de $0,0153 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Conhecidos a concentração ótima de quitina e o tempo ótimo de adsorção, foram realizados estudos de adsorção empregando quitina com partículas menores que $0,2 \text{ cm}$, e os

resultados mostraram (Tabela 9) que não houve variação significativa no grau de adsorção dos íons sulfato em sistema de frascos agitados.

TABELA 9. Adsorção de íons sulfato em quitina: influência da granulometria do material adsorvente. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1347 mg.L⁻¹; [Q1]: 10 g.L⁻¹; tempo de contato: 15 min; pH de equilíbrio: 4,3 ± 0,3.

Granulometria	Adsorção, %
< 1,0 cm	85
< 0,2 cm	89

Foi estudada também a influência da adição de HNO₃ em substituição ao HCl, nas mesmas condições, para o ajuste do pH do meio na adsorção dos íons sulfato por quitina. Os resultados da Tabela 10 mostraram que não houve qualquer diferença no percentual de adsorção, fato que revela o caráter seletivo na adsorção dos íons sulfato em relação tanto a íons cloreto quanto a íons nitrato.

TABELA 10. Adsorção de íons sulfato em quitina: efeito da utilização de HNO₃ para ajuste de pH. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1347 mg.L⁻¹; [Q1]: 10 g.L⁻¹; tempo de contato: 15 min; pH de equilíbrio: 4,3 ± 0,3.

Ácido	Adsorção, %
HCl	89
HNO ₃	88

4.4.4 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção dos íons sulfato em quitina a temperatura ambiente foi construída a partir dos resultados de ensaios realizados variando a concentração inicial destes íons e mantendo fixos o tempo de contato, a concentração de material adsorvente e o pH de equilíbrio. Os resultados são mostrados na Tabela 11 e na figura 25.

TABELA 11. Efeito da concentração inicial de íons sulfato. [Q1]: 10 g.L⁻¹; tempo de contato: 60 min; pH final: 4,3 ± 0,3.

Concentração Inicial, mg.L ⁻¹	Concentração Final, mg.L ⁻¹	Adsorção, %	Acumulação, mg.g ⁻¹
558	18	97	54
623	24	96	60
886	36	96	85
1144	81	93	106
1318	98	93	122
1819	400	78	142
2105	639	70	147
2514	1007	60	151

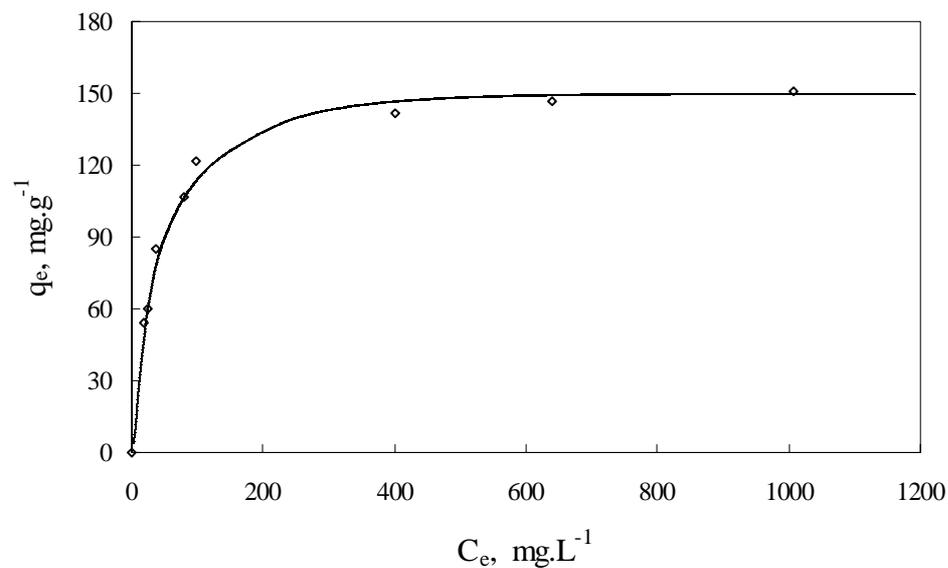


FIGURA 25. Isotherma de adsorção de íons sulfato em Q1. [Q1]: 10 g.L⁻¹; tempo de contato: 60 min; pH final: 4,3 ± 0,3.

É observado na Tabela 11 que com o aumento da concentração inicial de íons sulfato ocorre uma diminuição no percentual de adsorção destes íons pela quitina, o que indica a ocorrência da saturação (máxima adsorção) de seus sítios positivos disponíveis.

A aplicação dos resultados experimentais de equilíbrio aos modelos de Langmuir e de Freundlich forneceram os gráficos representados pelas Figuras 26 e 27.

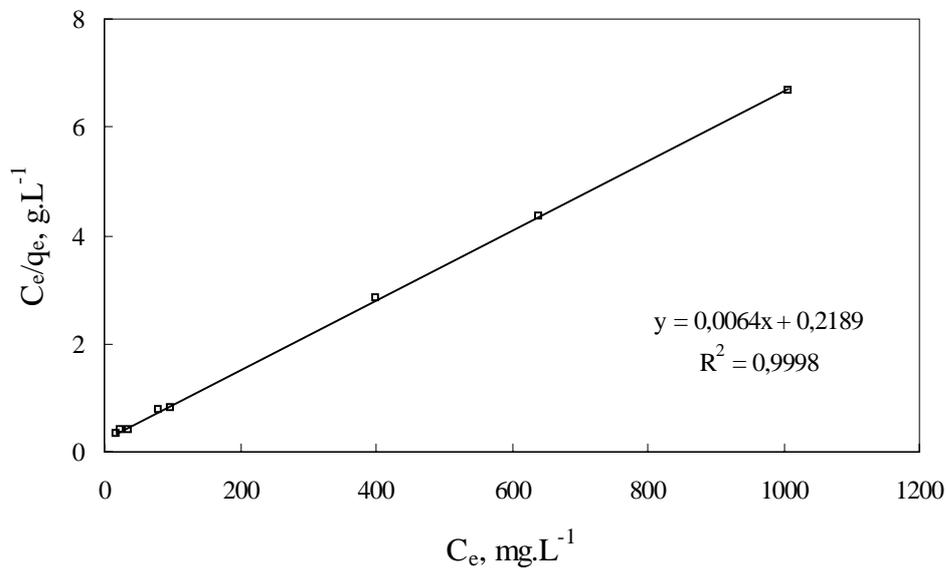


FIGURA 26. Isoterma de adsorção dos íons sulfato em quitina linearizada pelo modelo de Langmuir.

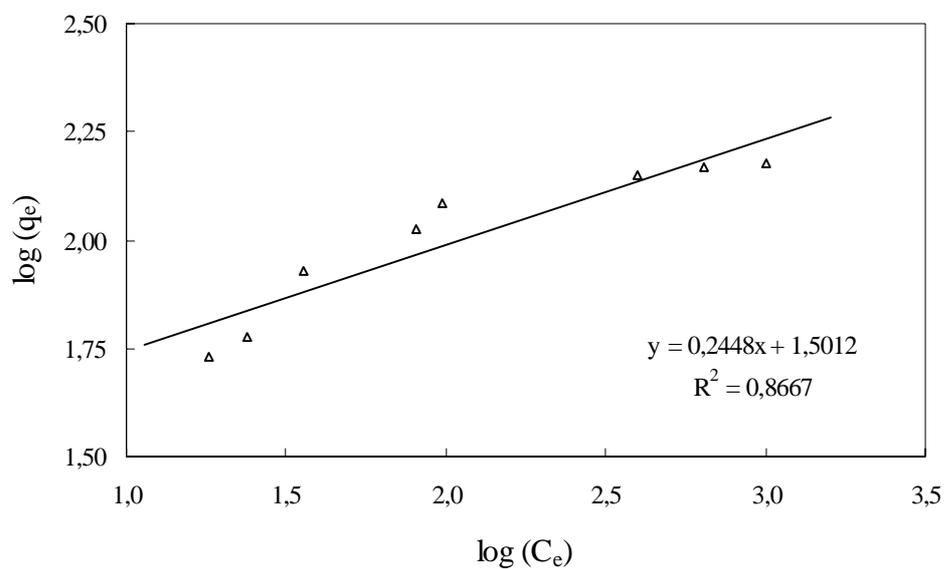


FIGURA 27. Isoterma de adsorção dos íons sulfato em quitina linearizada pelo modelo de Freundlich.

Os resultados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9998$), fato que leva à conclusão de que o mecanismo de adsorção dos íons sulfato em quitina é de natureza físico-química ou química, com a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente.

O valor obtido para a constante de Langmuir K a temperatura ambiente foi de $0,0292 \text{ L mg}^{-1}$ e para a capacidade máxima de adsorção q_m foi de 156 mg g^{-1} , o que equivale a $3,2 \text{ mEq.g}^{-1}$.

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um parâmetro de equilíbrio adimensional R definido pela equação (23) (Panday *et al.*, 1984).

$$R = \frac{1}{1 + KC_i} \quad (23)$$

Este fator de separação prediz se a isoterma de adsorção é desfavorável ($R > 1$), linear ($R = 1$), favorável ($0 < R < 1$) e irreversível ($R = 0$). Em processos de adsorção real, os valores de R situam-se entre 0 e 1 e quanto mais próximo de zero, mais favorável é a adsorção.

A partir dos dados experimentais obtidos da isoterma de adsorção dos íons sulfato em quitina, foram calculados os fatores R para as diferentes concentrações iniciais dos íons (Tabela 12).

TABELA 12. Fatores de separação obtidos da isoterma de adsorção.

Concentração Inicial, mg.L^{-1}	R
558	0,0578
623	0,0520
886	0,0372
1144	0,0290
1318	0,0253
1819	0,0185
2105	0,0160
2514	0,0134

De acordo com os fatores obtidos, a isoterma de adsorção é favorável e o fator R decresce com o aumento da concentração inicial de íons sulfato, confirmando que a adsorção torna-se mais favorável quanto maior for a concentração inicial do soluto.

A Figura 28 apresenta o diagrama de equilíbrio da adsorção de íons sulfato em quitina a temperatura ambiente, em termos das frações equivalentes X_L (razão entre C_e e C_{em} , representando a fração de SO_4^{2-} na fase líquida) e X_S (razão entre q_e e q_m , representando a fração de SO_4^{2-} na fase sólida), sendo observada uma alta afinidade do soluto pelo adsorvente.

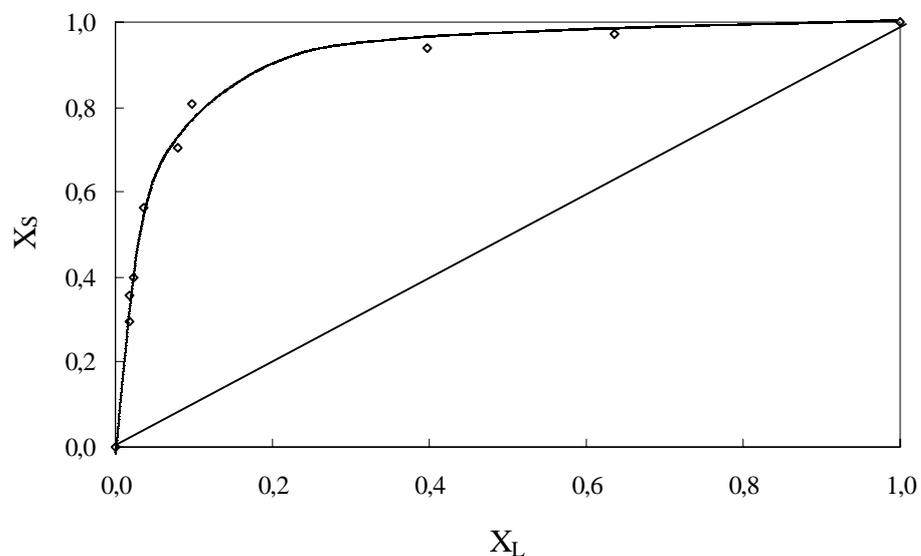


FIGURA 28: Diagrama de equilíbrio da adsorção de íons sulfato em quitina a temperatura ambiente.

4.4.5 Efeito da temperatura

A adsorção é um fenômeno espontâneo, onde a variação de energia livre do sistema, ΔG , (final em relação ao inicial) é negativa. A entropia associada à adsorção também diminui, em função do menor o grau de liberdade do sistema (moléculas ordenadas) e portanto ΔS também é negativa. Assim, de acordo com a equação (24), a variação de entalpia de adsorção é negativa (processo exotérmico).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

A entalpia de adsorção é um parâmetro utilizado para indicar a intensidade da interação entre o adsorvato e o adsorvente. No fenômeno de fisissorção esse parâmetro possui valores baixos (até cerca de -20 kJ.mol^{-1}), já que este é caracterizado por um baixo grau de interação, tendo as forças envolvidas da ordem de grandeza das forças de van der Waals. O fenômeno de quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre o adsorvato e a superfície do sólido sendo a entalpia de adsorção, neste caso, da ordem de grandeza da energia de ativação da reação química correspondente (geralmente superior a -40 kJ.mol^{-1}).

A determinação da entalpia de adsorção dos íons sulfato em quitina contribui para a determinação do mecanismo de adsorção em estudo. Assim, ensaios de adsorção em diferentes temperaturas foram realizados utilizando um banho ultratermostático UNITEMP, com o objetivo de verificar a influência deste parâmetro na adsorção e também de determinar a entalpia de adsorção. Para cada temperatura, a concentração inicial de íons sulfato foi variada e a concentração de quitina, o pH de equilíbrio e o tempo de contato foram mantidos fixos. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

TABELA 13. Efeito da temperatura na adsorção de íons sulfato em quitina.

Temperatura, °C	Equação de Langmuir linearizada	Constante de Langmuir, L.mg^{-1}	Capacidade máxima de adsorção, mg.g^{-1}
15	$\frac{C_e}{q_m} = 0,1649 + 0,0070 C_e$ $R^2 = 0,9997$	0,0424	142,9
20	$\frac{C_e}{q_m} = 0,1984 + 0,0075 C_e$ $R^2 = 0,9992$	0,0378	133,3
27	$\frac{C_e}{q_m} = 0,2189 + 0,0064 C_e$ $R^2 = 0,9998$	0,0256	156,3

Esta Tabela mostra que acréscimos de temperatura causam uma diminuição na constante de Langmuir, indicando que a adsorção é desfavorecida devido ao aumento da taxa de dessorção dos íons sulfato (K é o quociente entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção), e diminuição da capacidade máxima de adsorção.

Comportamento similar quanto ao efeito da variação de temperatura foi encontrado em um estudo sobre a adsorção de corantes aniônicos em quitina (Longhinotti *et al.*, 1998).

A maior capacidade de adsorção verificada à 27°C ocorreu pelo fato de que os experimentos realizados a esta temperatura foram conduzidos com uma amostra de quitina preparada em dia diferente das utilizadas nos experimentos realizados à 15 e 20°C, contendo portanto graus de desacetilação ligeiramente diferentes.

A entalpia de adsorção pode ser determinada através do gráfico $\ln(K_L)$ versus $1/T$, apresentado na Figura 29, e da equação de Clausius-Clapeyron (equação (25)), onde K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir em $L.g^{-1}$ (McKay *et al.*, 1982), R é a constante universal dos gases ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e A é um fator pré-exponencial. Assim, o ΔH determinado foi $-25 kJ.mol^{-1}$.

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (25)$$

$$K_L = q_m K \quad (26)$$

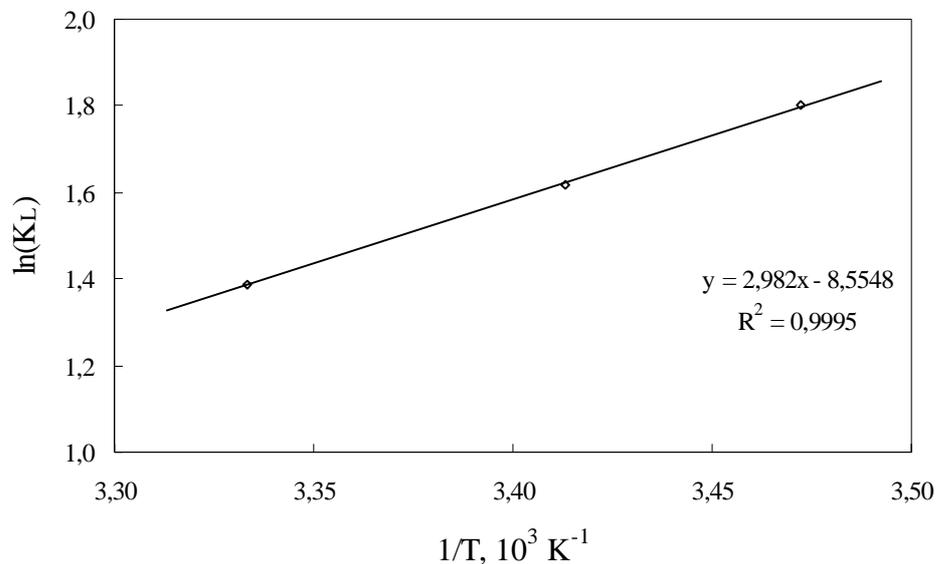


FIGURA 29. Correlação entre a constante de Langmuir e a temperatura na adsorção de íons sulfato em quitina.

Este valor de entalpia, relativamente baixo, sugere que a natureza da adsorção dos íons sulfato em quitina não é química e a combinação deste fato com a ocorrência da formação de uma monocamada quando o adsorvente está saturado é indicativo de adsorção eletrostática.

4.4.6 Caracterização do material adsorvente saturado

A variação do potencial zeta da quitina saturada em função do pH do meio foi medida, conforme mostra a Figura 30. Após a adsorção de diferentes concentrações iniciais de íons sulfato, onde foram mantidas constantes a temperatura, o tempo de contato, o pH de equilíbrio e a concentração de quitina, o material adsorvente saturado foi seco a temperatura ambiente, cominuído em gral e analisado.

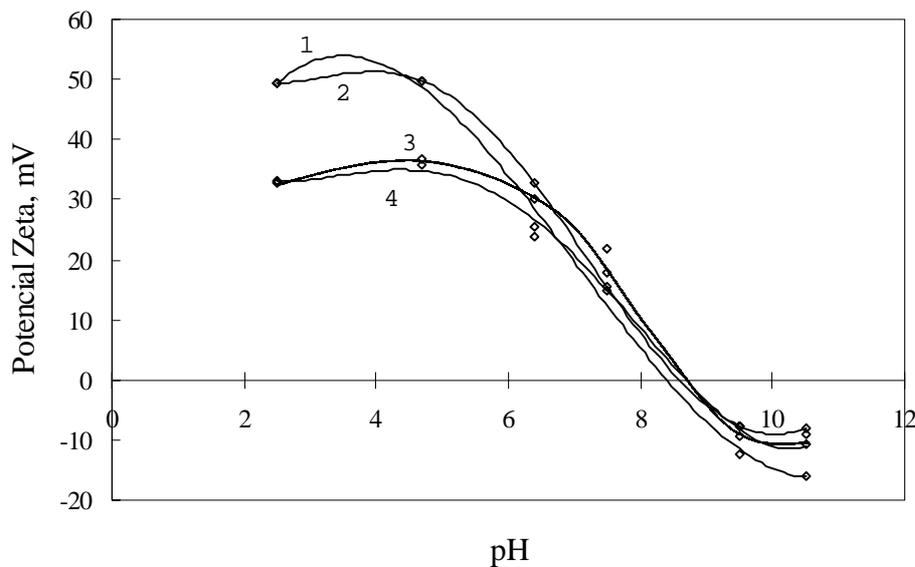


FIGURA 30. Potencial zeta de Q1 saturada com diferentes concentrações de íons sulfato em função do pH. 1: quitina; 2: quitina saturada com 1290 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} ; 3: quitina saturada com 1820 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} ; 4: quitina saturada com 2610 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} ; [Q1] na adsorção: 10 mg.L^{-1} .

Os resultados mostram que o potencial zeta praticamente não é alterado pela saturação com 1290 mg.L^{-1} de íons sulfato, e que diminui somente cerca de 25% em valores de pH inferiores a 4,0 pela saturação com 1820 e 2610 mg.L^{-1} dos íons. Portanto, a pequena alteração no potencial zeta indica que muitos sítios carregados positivamente permanecem na

superfície da quitina mesmo após a saturação. Este fato é provavelmente devido à ocorrência de mudanças no arranjo cristalino do material causado pelo *cross-linking* promovido pela adsorção dos íons sulfato, o que impede o acesso dos íons em solução aos sítios positivos do material.

A análise de absorção no infravermelho do material saturado (Figura 31) mostra um alargamento da absorção na região entre 3000 e 2000 cm^{-1} quando os espectros antes e após a adsorção são comparados. Isto é considerado característico de deformações axiais assimétrica e simétrica do grupo NH_3^+ , indicando a formação de um sal de amina primária durante o processo de adsorção.

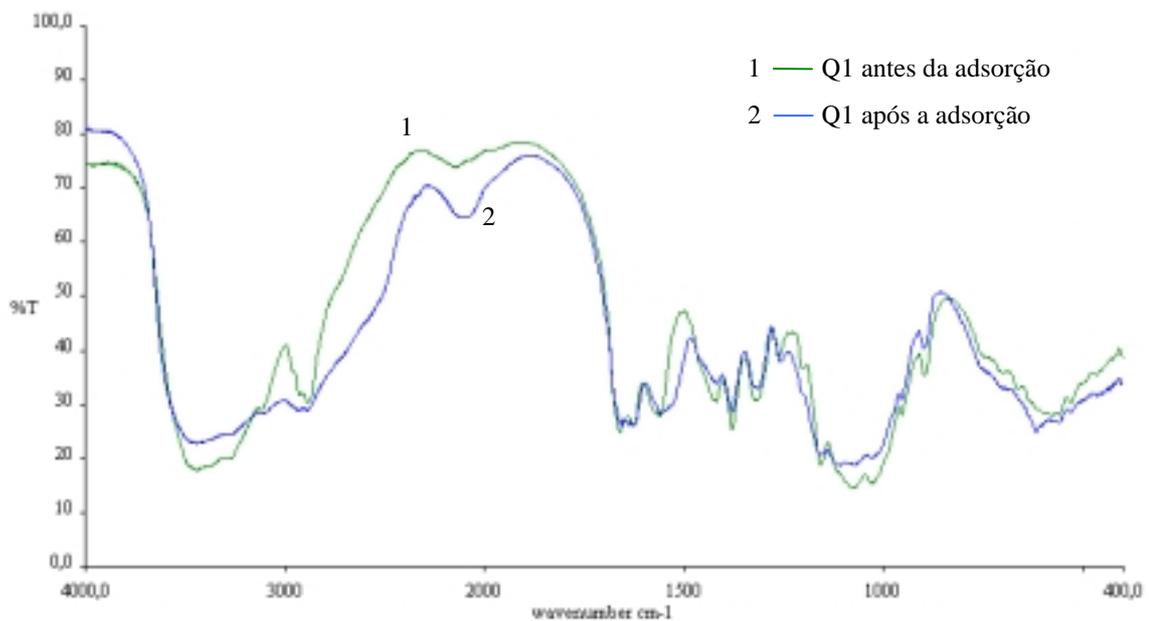


FIGURA 31. Espectros de absorção no infravermelho da quitina antes e após a adsorção de íons sulfato. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1290 mg.L^{-1} , $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} , tempo de contato: 15 min, pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$.

As Figuras 32 e 33 mostram que, após a adsorção, a superfície do sólido torna-se mais irregular devido ao ataque ácido do material, o que promove certa degradação (lixiviação). A Figura 34 fornece os principais constituintes elementares da superfície da quitina após a

adsorção, sendo observada a presença de enxofre e de cloro que foram adsorvidos sob a as espécies de íons sulfato e cloreto.

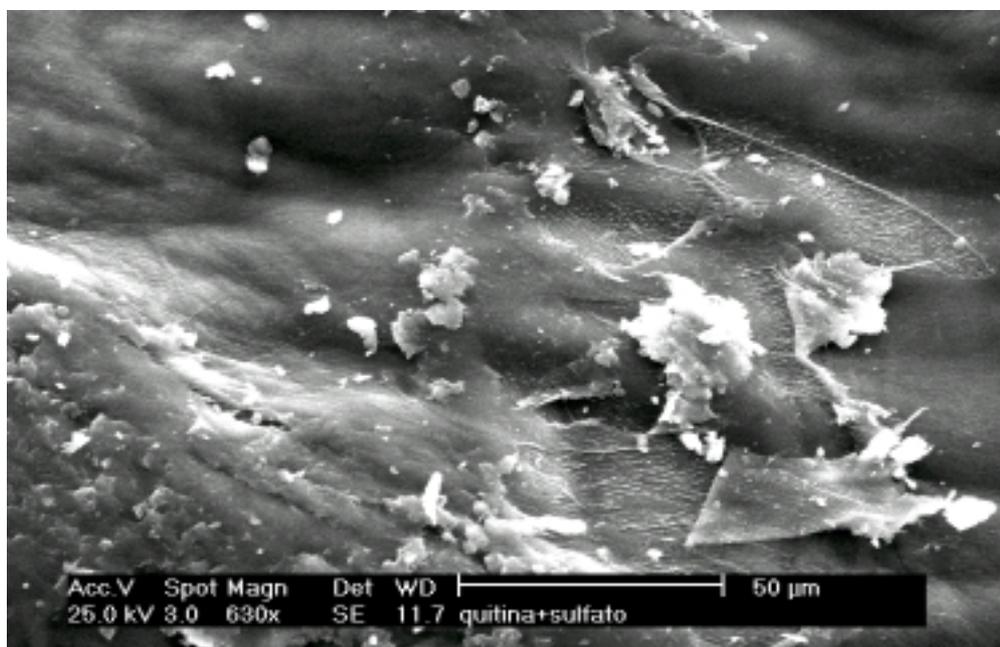


FIGURA 32. Fotomicrografia obtida por MEV da quitina após adsorção de íons sulfato: aumento de 630x.

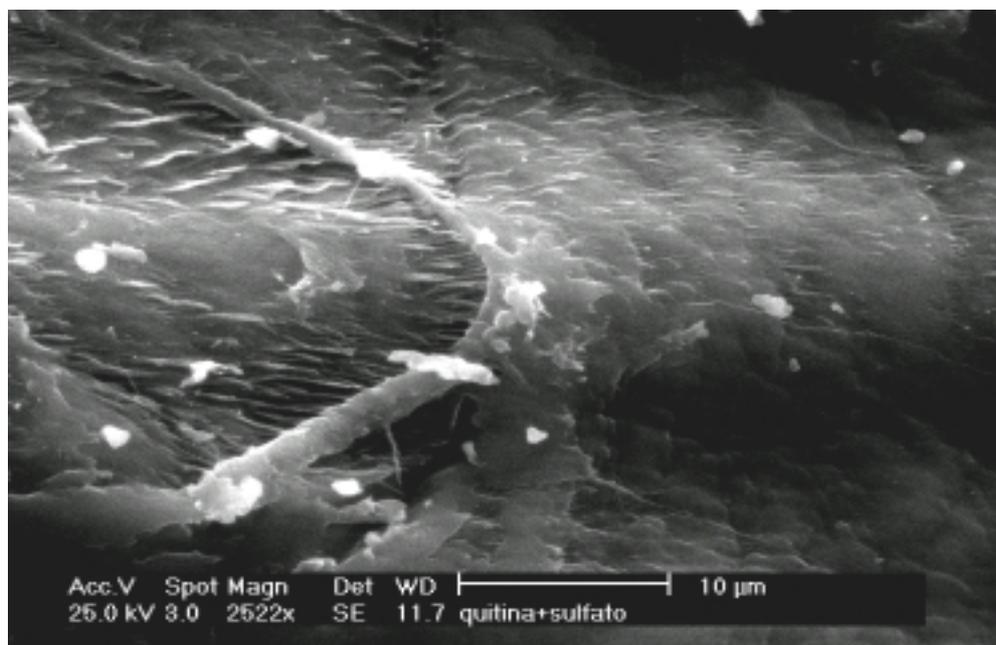


FIGURA 33. Fotomicrografia obtida por MEV da quitina após adsorção de íons sulfato: aumento de 2522x.

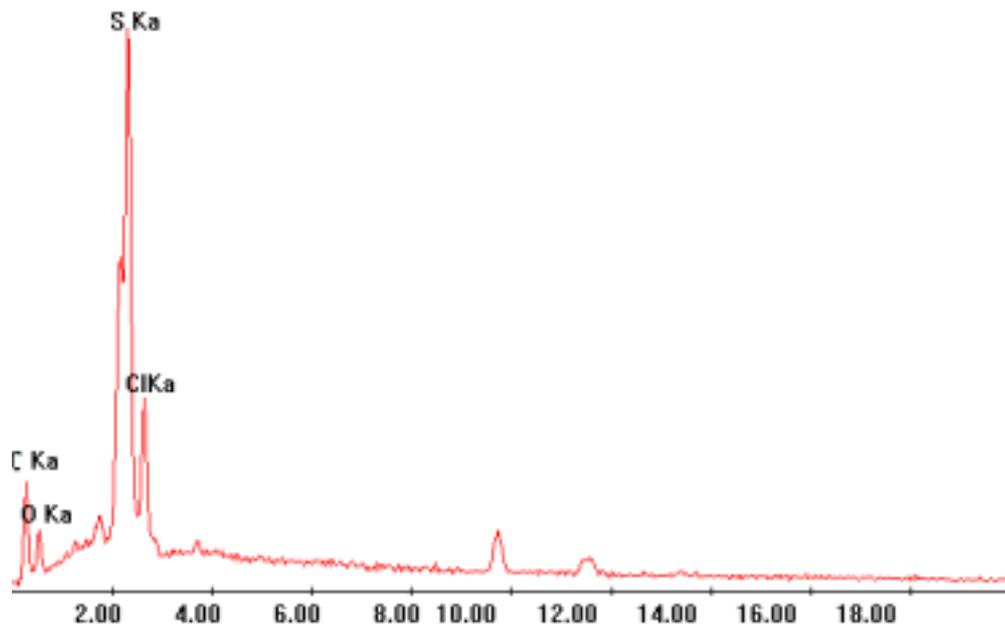


FIGURA 34. Espectro de micro-sonda EDS da quitina após a adsorção de íons sulfato.

4.4.7 Estudos de dessorção

Ensaio de dessorção foram realizados com a finalidade de verificar a natureza reversível da adsorção dos íons sulfato em quitina e também a possibilidade de regeneração do material adsorvente. A dessorção foi estudada aumentando o pH do meio, já que os íons OH^- interagem preferencialmente com os grupamentos amino protonados, deslocando os íons sulfato da superfície (equação 27). Assim, conforme a equação (28) ocorre a desprotonação das aminas com a formação de H_2O , tornando a sua superfície ausente de sítios positivos. A Figura 35 mostra os valores encontrados em diferentes tempos de dessorção.



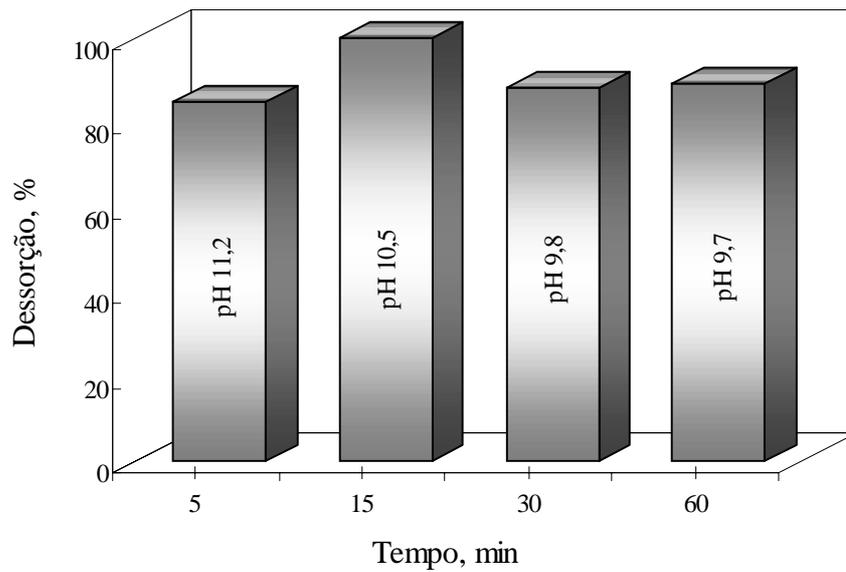


FIGURA 35. Efeito do tempo na dessorção de íons sulfato em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1275 mg.L^{-1} ; $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} ; pH de equilíbrio de adsorção: $4,3 \pm 0,3$; pH de equilíbrio de dessorção: $9,5 \pm 0,3$.

Os valores de pH da Figura 35 correspondem aos valores obtidos nos tempos 5, 10, 30 e 60 minutos. Esta Figura mostra que 5 minutos não são suficientes para a dessorção completa dos íons sulfato, sendo o tempo ótimo de 15 minutos. Em tempos maiores, ocorre a diminuição do pH (diminuição da concentração de OH^-) e uma diminuição do percentual de dessorção, devido ao equilíbrio da reação representada pela equação (27).

Assim como na adsorção, durante a dessorção o pH varia com o tempo após a adição de determinado volume de base, conforme mostra a Figura 36.

Foram realizados ciclos de adsorção-dessorção e, para cada ciclo, devido às perdas pela solubilização do adsorvente e também pelo manuseio, houve uma queda gradativa nos percentuais de adsorção e dessorção, conforme ilustrado na Figura 37.

Assim, para cada ciclo, concentrações menores, tanto de HCl quanto de NaOH , foram utilizadas para que os valores de pH de equilíbrio fossem de $4,3 \pm 0,3$ e de $9,5 \pm 0,3$, respectivamente.

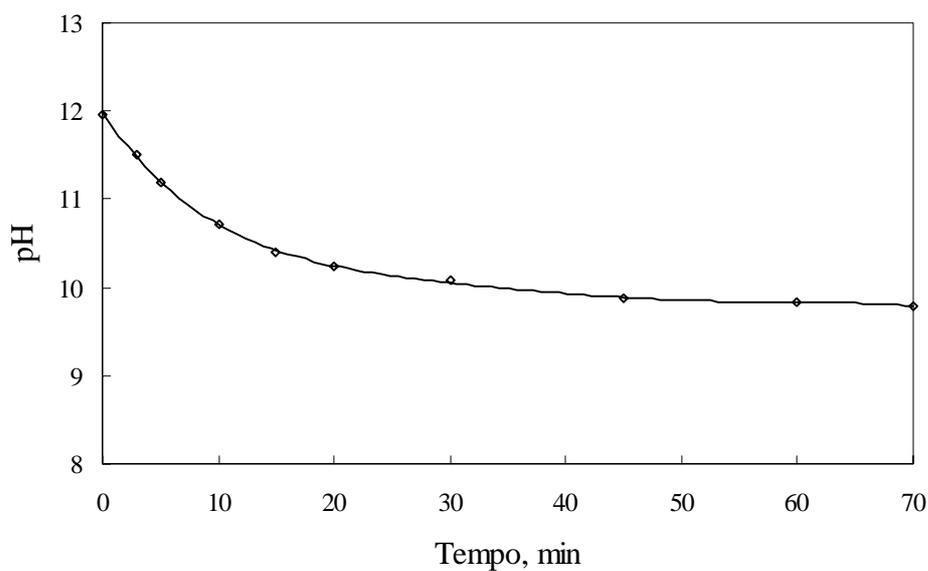


FIGURA 36. Variação do pH em função do tempo de dessorção. [Q1]: 10 g.L⁻¹; concentração de SO₄²⁻: 1275 mg.L⁻¹; remoção: 92%.

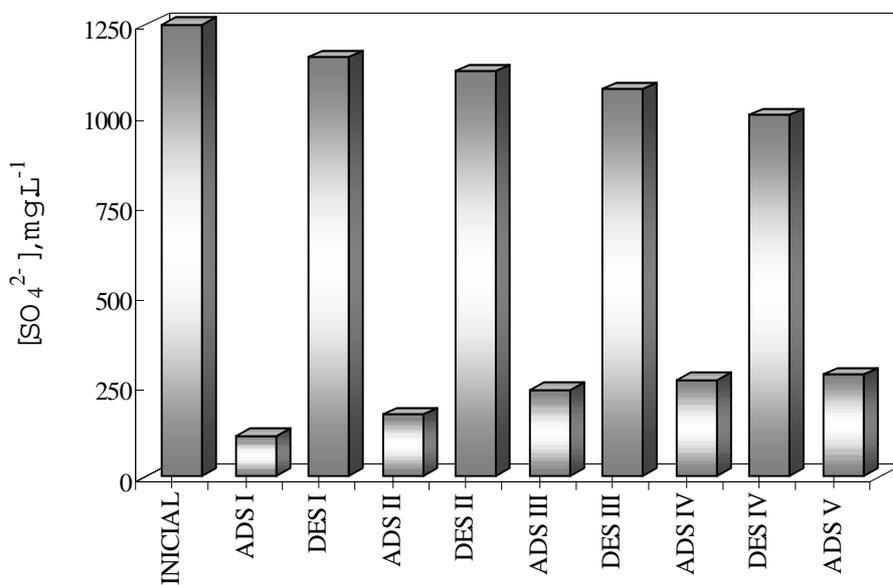


FIGURA 37. Ciclos de adsorção (ADS)-dessorção (DES) de íons sulfato em quitina. Tempo de adsorção: 15 min; tempo de dessorção: 15 min; [Q1]: 10 g.L⁻¹; pH de equilíbrio na adsorção: 4,3 ± 0,3; pH de equilíbrio na dessorção: 9,5 ± 0,3.

4.4.8 Adsorção simultânea de íons sulfato e molibdato

Considerando que efluentes de mineração de cobre e molibdênio contêm geralmente concentrações elevadas de íons sulfato e molibdato, foram realizados ensaios de adsorção em quitina utilizando uma solução sintética contendo ambos os íons. A adsorção de íons molibdato em quitosana tem sido estudada por Guibal *et al.* (2000, 1999, 1998) e altos graus de remoção são alcançados quando o adsorvente é empregado na forma de *beads*.

Segundo os resultados da Figura 38, a presença de íons molibdato não interfere na adsorção de íons sulfato e, além disto, é observado que o adsorvente remove em altos graus íons molibdatos presentes em baixas concentrações em soluções sintéticas. Como mencionado anteriormente, muitos sítios positivos presentes na superfície da quitina não são ocupados pelos íons sulfato, podendo este fato explicar a adsorção de outros ânions, sem interferência na adsorção de íons sulfato.

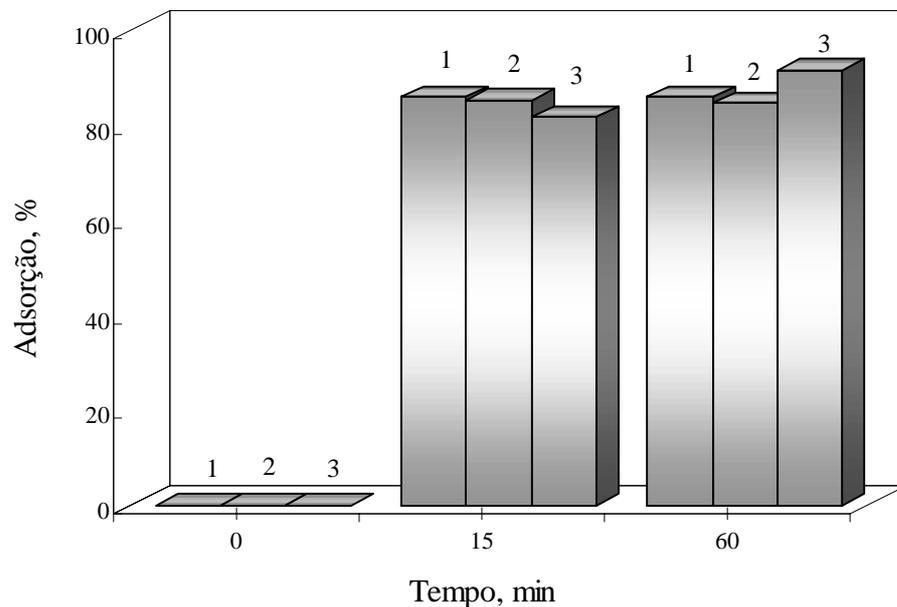


FIGURA 38. Efeito do tempo na adsorção simultânea de íons sulfato e molibdato em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1300 mg.L^{-1} ; $[\text{Mo}]_{\text{INICIAL}}$: $0,49 \text{ mg.L}^{-1}$; pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$; $[\text{Q1}]$: 10 g.L^{-1} . 1: adsorção de SO_4^{2-} ; 2 adsorção de SO_4^{2-} em presença de íons de Mo; 3: adsorção de íons de Mo em presença de SO_4^{2-} .

Em relação à cinética de adsorção, verifica-se que, diferentemente da remoção de íons sulfato, a reação de adsorção de íons molibdato não é “completada” aos 15 minutos de contato. Este fato é devido ao valor do pH da solução em 15 minutos ser inferior a 4, valor a partir do qual as espécies aniônicas de molibdênio predominam, conforme mostra a Figura 39. Em 60 minutos de contato, o pH da solução é aproximadamente 4,5, o que promove uma maior adsorção de Mo.

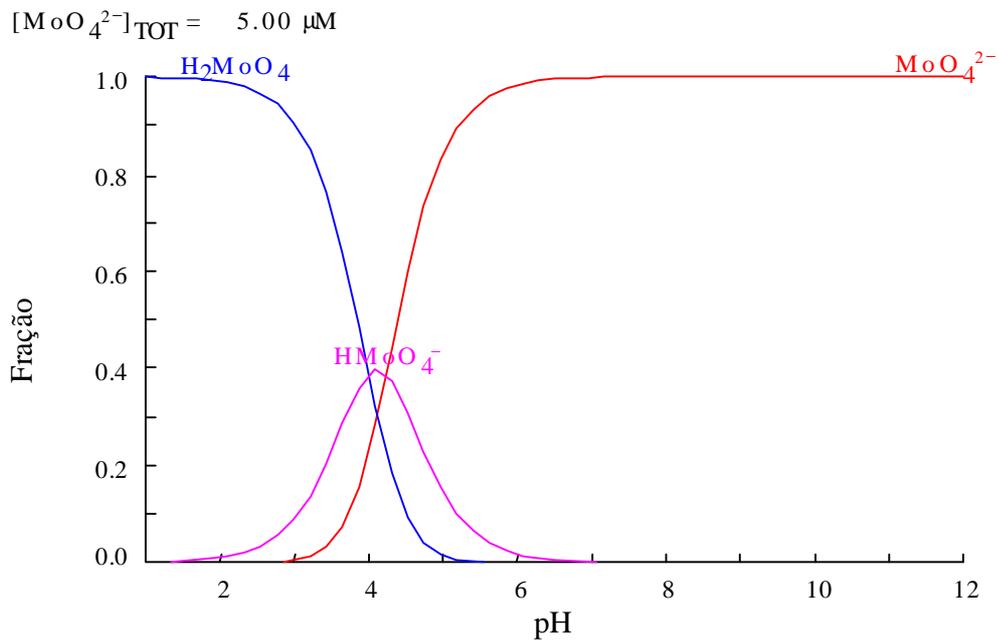


FIGURA 39. Diagrama de espécies dos íons molibdato (Software Medusa).

Ensaio de adsorção de íons sulfato e molibdato foram realizados na presença de íons cálcio com a finalidade de se verificar a ocorrência de interferências devido a estes cátions no processo de adsorção, tendo em vista que efluentes de mineração geralmente apresentam elevadas concentrações de Ca^{2+} e os resultados são mostrados na Tabela 14.

TABELA 14. Influência da presença de íons Ca^{2+} (225 mg.L^{-1}) na adsorção de íons sulfato e molibdato em quitina. Tempo de adsorção: 60 min; tempo de dessorção: 15 min; [Q1]: 10 g.L^{-1} ; pH de equilíbrio na adsorção: $4,3 \pm 0,3$; pH de equilíbrio na dessorção: $9,5 \pm 0,3$.

Íon	Concentração Inicial, mg.L^{-1}	Adsorção, %	Dessorção, %
Sulfato	540	93	93
Molibdato	0,42	96	83

A baixa concentração inicial de íons sulfato empregada é devido à mudança do sal utilizado no preparo da solução sintética: ao invés de Na_2SO_4 , utilizou-se uma solução saturada de CaSO_4 .

Os resultados mostraram que os íons Ca^{2+} não exercem influência na adsorção dos íons sulfato nem molibdato e que, mesmo em baixas concentrações de SO_4^{2-} , ocorrem elevadas remoções destes íons. Além disso, conclui-se que 15 minutos parecem não ser suficientes para a dessorção completa dos íons molibdato.

4.4.9 Efeito do tempo na capacidade de adsorção da quitina

A quitina original (Q0), proveniente das etapas de desmineralização e desproteinização foi estocada em sacos plásticos fechados no decorrer do estudo experimental. Entretanto, após seis meses de estocagem, a amostra apresentou um “envelhecimento”. Assim, foi observado que não foi mais possível obter a quitina Q1 com 25% de desacetilação nas mesmas condições de reação de desacetilação alcalina, obtendo-se materiais com GD's bastante inferiores e, conseqüentemente com menores capacidades de adsorção.

A Figura 40, mostra que o grau de adsorção de íons sulfato pelas quitinas (Q1) produzidas nos meses indicados foi diminuindo drasticamente após oito meses de estocagem.

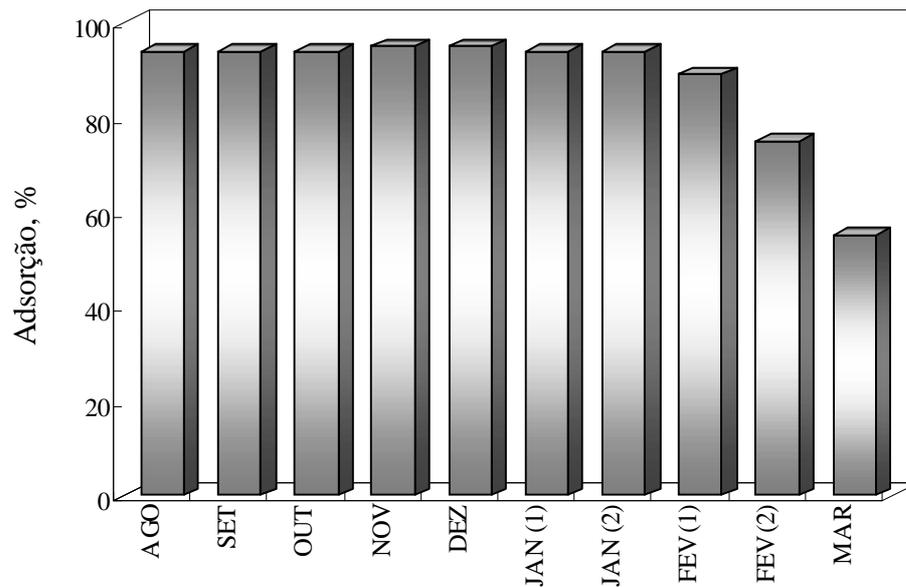


FIGURA 40. Adsorção de SO_4^{2-} em diferentes quitinas (Q1) em função do tempo de estocagem de Q0. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1417 mg.L^{-1} ; $[\text{Q1}]$: 10 gL^{-1} ; tempo: 15 min; pH de equilíbrio: $4,3 \pm 0,3$.

Reagentes, acessórios e amostra de Q0 foram trocados e o tempo de reação foi aumentado com o objetivo de investigar a causa do problema, tendo-se concluído que toda a quitina precursora Q0 estava de alguma forma deteriorada, provavelmente devido à atuação de enzimas quitinolíticas (quitinases), as quais hidrolizariam as cadeias de quitina, promovendo a degradação do material. Estas enzimas somente estariam presentes caso ocorresse a contaminação do material por meio de bactérias, vírus ou fungos. No entanto, de acordo com o laudo técnico microbiológico do Departamento de Ciência dos Alimentos do ICTA/UFRGS, não foi detectada a presença de microrganismos no material.

Uma análise de espectroscopia no infravermelho do material deteriorado foi realizada, com a finalidade de comparar os espectros obtidos anterior e posteriormente à degradação. Porém, conforme mostra a Figura 41, não foi observada qualquer diferença nos espectros, o que indica que as mesmas ligações químicas, ou seja, a mesma estrutura química é apresentada em ambos e que os dois materiais possuem o mesmo grau de desacetilação (4%).

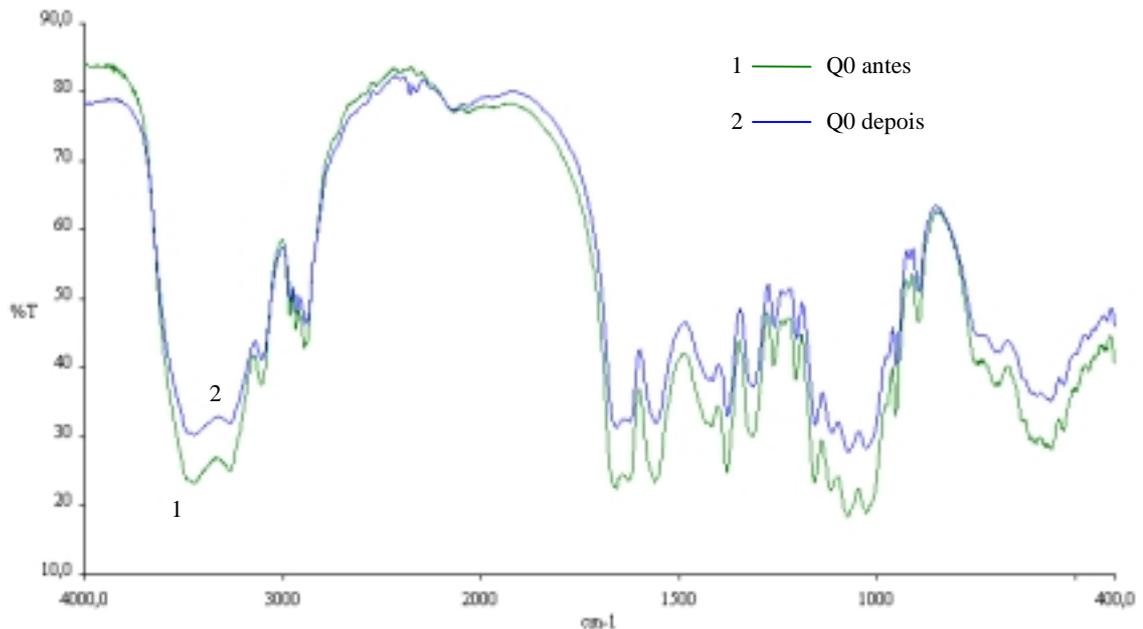


FIGURA 41. Espectros de absorção no infravermelho de Q0 antes e depois da perda de capacidade de adsorção.

Foi observado ainda que um aumento de duas horas no tempo da reação de hidrólise alcalina da Q0 causou somente um pequeno aumento no grau de desacetilação do material produzido, ou seja, com o passar do tempo, o material foi modificado e a retirada de grupamentos acetil das cadeias poliméricas de quitina pelo íon OH^- nucleofílico proveniente do NaOH foi impedida. Esses resultados permitem supor a ocorrência, no decorrer do tempo, de modificações no arranjo cristalino de Q0, assim como ocorre com outros polissacarídeos tais como a celulose e o amido. Análises por difração de raios X antes e após o “envelhecimento” são indicadas para a verificação destas possíveis modificações.

Em virtude deste problema, o material Q1 empregado nos estudos de adsorção em coluna de percolação apresentou uma capacidade de adsorção inferior ao material utilizado nos estudos em frascos agitados, conforme mostra a Tabela 15.

TABELA 15. Capacidades de adsorção de Q1 antes e após a deterioração, determinadas via isoterma de Langmuir.

Material	Capacidade de Adsorção, mEq.g ⁻¹
Q1 utilizada nos estudos em frascos agitados	3,2
Q1 utilizada nos estudos em coluna	2,4

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE PERCOLAÇÃO

4.5.1 Efeito da granulometria do material adsorvente

Devido às suas características físicas, o leito fixo de quitina comporta-se como um leito adsorvente fibroso, onde a fração de espaços vazios é bastante elevada, o que promove uma alta porosidade do leito. Conforme mencionado anteriormente, esta característica é vantajosa com relação à combinação entre queda de pressão ao longo do leito e volume de leito, se comparado a leitos fixos granulares convencionais.

Ensaio em coluna foram realizados com a finalidade de verificar a influência do pH inicial, do tempo de contato e da altura do leito na adsorção dos íons sulfato, utilizando quitina com granulometria inferior a 1,0 mm e os resultados são ilustrados nas Figuras 42, 43 e 44.

Observa-se que mesmo empregando-se as melhores condições de tempo de contato, pH inicial e altura do leito, os percentuais de adsorção de íons sulfato alcançados foram bastante baixos, devido à granulometria muito grosseira das partículas de quitina, a qual fornece um contato (íons-partículas) insuficiente em sistemas de leito fixo.

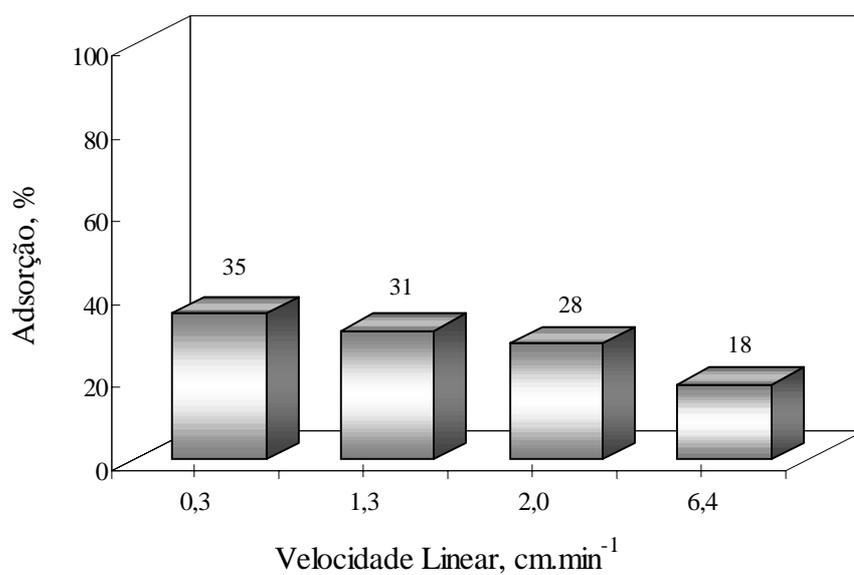


FIGURA 42. Influência da velocidade linear na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 1%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: $1340 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH inicial: 2.

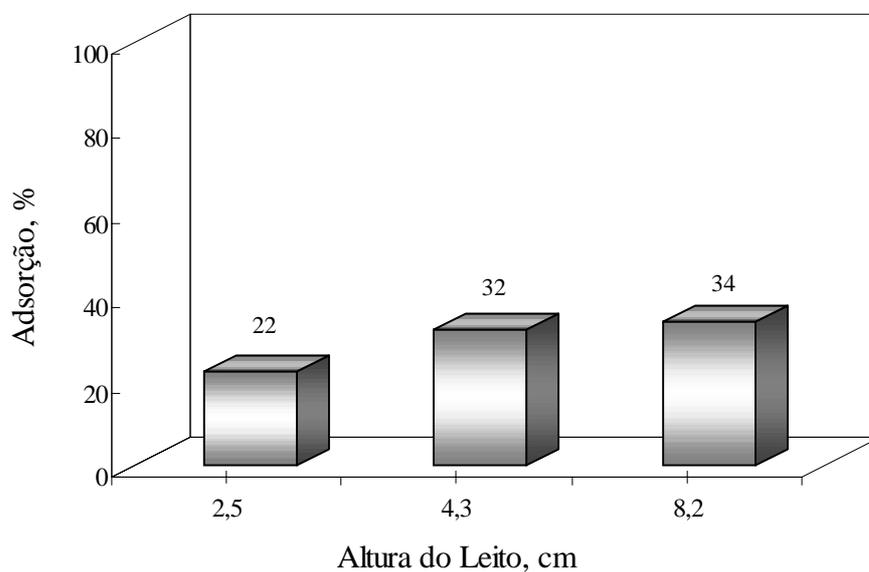


FIGURA 43. Influência da altura do leito na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 0,5%, 1,0%, 2,0%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: $1340 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; velocidade linear: $1,3 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; pH inicial: 2.

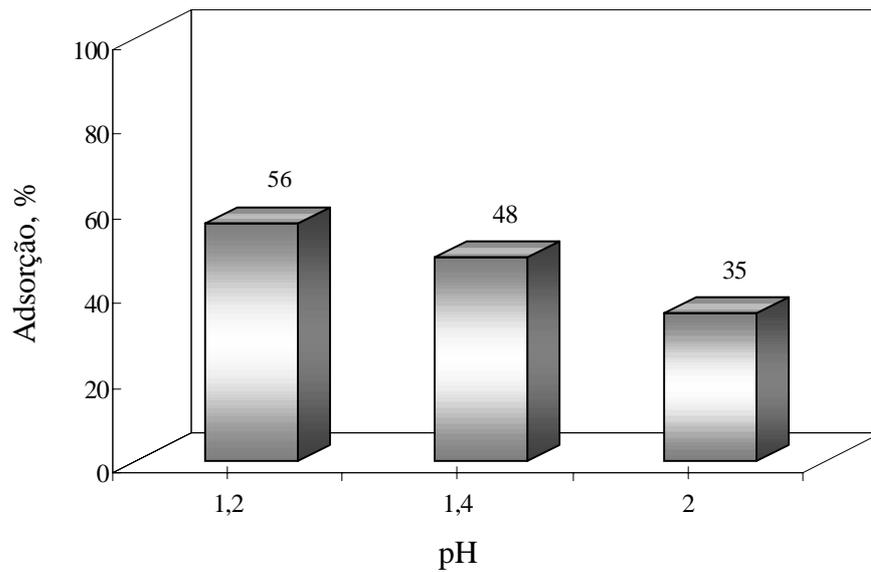


FIGURA 44. Influência do pH inicial na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 1%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$.

Portanto, diferentemente do que ocorre na adsorção em frascos agitados, em sistemas de leito fixo a granulometria do material exerce papel fundamental sobre o processo. Isto foi comprovado em estudos onde a moagem do material até uma granulometria inferior a 0,2 cm resultou em um aumento da adsorção, conforme mostra a Figura 45. O percentual de adsorção alcançado com o uso da granulometria menor (75%) é o máximo atingível, pois iguala-se ao alcançado no sistema de frascos agitados pela quitina após deterioração (com menor capacidade de adsorção). Assim, os experimentos posteriores em coluna foram conduzidos com o uso da quitina de granulometria inferior.

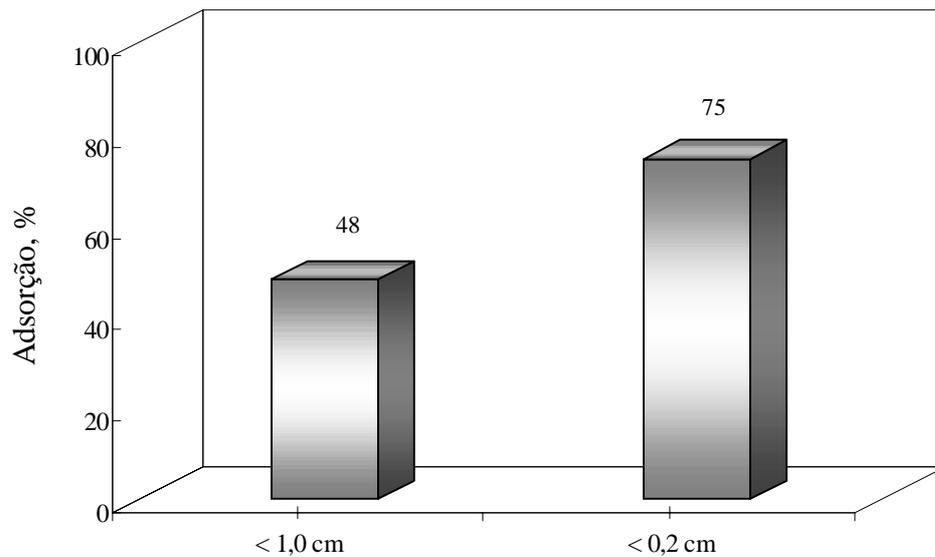


FIGURA 45. Adsorção de SO_4^{2-} em função da granulometria da quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; concentração de sólido: 1%; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 1,4.

4.5.2 Efeito do pH do meio

Ao variar o pH inicial do fluido, observa-se que somente em valores extremamente baixos (pH igual a 1,4) é alcançada a adsorção esperada para as concentrações de íons sulfato e de adsorvente empregadas, conforme mostra a Figura 46. Este fato não é discordante do que ocorre na adsorção em frascos agitados, já que, ao adicionar o ácido, no início do processo, o pH inicial é de 1,8, para as mesmas condições.

Os estudos de adsorção em frascos agitados permitiram observar que, apesar de ocorrer primeiro a protonação dos grupamentos amino do adsorvente e posteriormente a adsorção dos íons sulfato, o equilíbrio de adsorção dos íons sulfato é alcançado antes do equilíbrio de protonação, ou seja, a cinética de adsorção dos íons é mais rápida do que a cinética de protonação. Este fato pode explicar a necessidade da adição de uma quantidade maior de íons H^+ no início do processo em coluna em relação ao processo em frascos agitados, já que o tempo de contato empregado (aproximadamente 2,4 minutos) é bastante inferior aos 10 a 15 minutos necessários para a máxima adsorção em frascos agitados. Devido a este curto tempo de contato, o pH do meio após a percolação é bastante baixo quando o pH inicial é 1,4 (Tabela 16).

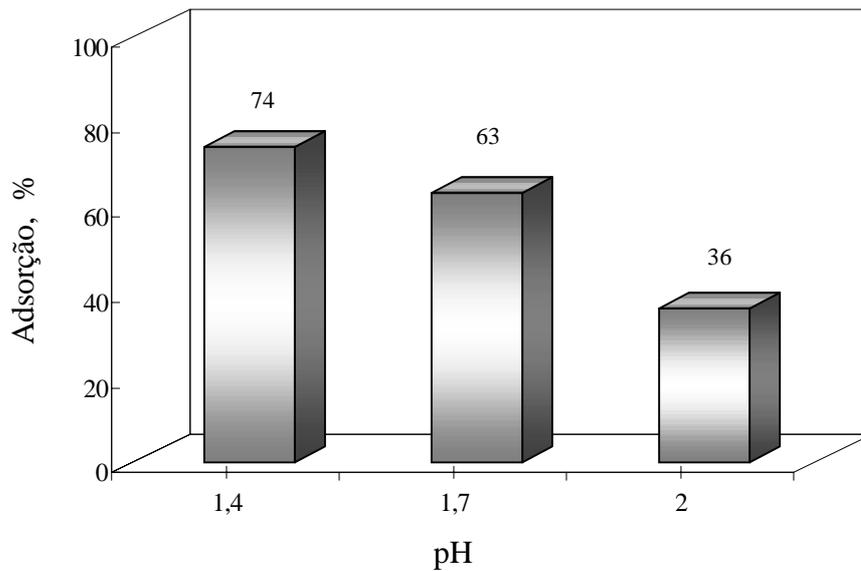


FIGURA 46. Influência do pH inicial na adsorção de SO_4^{2-} . $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; concentração de sólido: 1%; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$.

TABELA 16. Valores de pH após percolação. Condições da Figura 45.

pH inicial	pH final
2,0	5,2
1,7	2,5
1,4	1,9

4.5.3 Efeito da velocidade linear

De acordo com a Figura 47, observa-se que mesmo a altas velocidades lineares, ou reduzidos tempos de contato, é possível atingir a máxima adsorção dos íons. A Tabela 17 relaciona as velocidades lineares empregadas aos tempos de retenção e taxas volumétricas correspondentes.

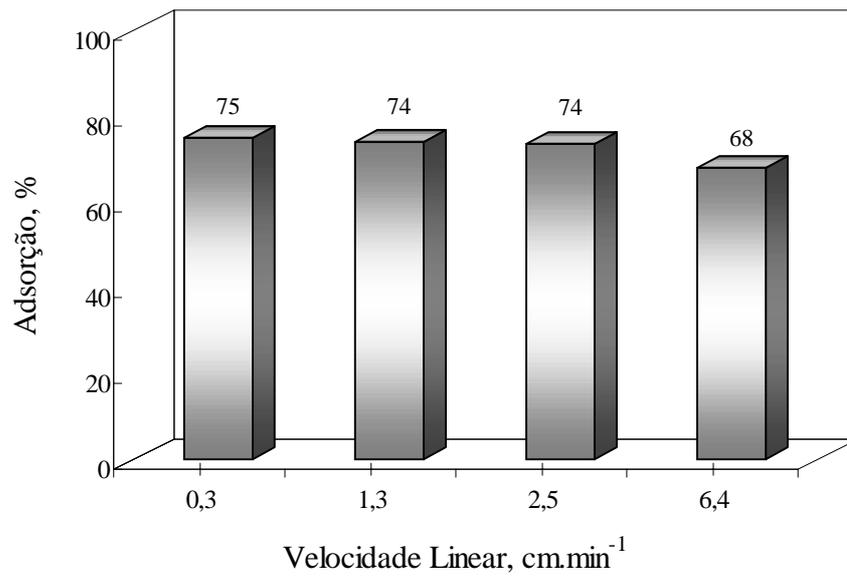


FIGURA 47. Influência da velocidade linear na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. Concentração de sólido: 1%; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; pH inicial: 1,4.

TABELA 17. Velocidades lineares e seus respectivos tempos de retenção. Condições da Figura 47.

Taxa Volumétrica, mL.min^{-1}	Velocidade Linear, cm.min^{-1}	Tempo de Retenção Hidráulica, min
1	0,3	9,4
4	1,3	2,4
8	2,5	1,2
20	6,4	0,5

Este fato pode ser parcialmente explicado pelo emprego do baixo valor de pH inicial, tendo em vista que quanto maior a concentração de H^+ adicionado, mais rápida é a protonação, a qual segue uma cinética de primeira ordem, e, portanto, mais rápida é a adsorção.

Ensaio em frascos agitados foram conduzidos, com a finalidade de verificar a influência do baixo pH inicial na cinética de adsorção. A Tabela 18 ilustra os resultados obtidos.

TABELA 18. Influência do pH inicial na adsorção de SO_4^{2-} em quitina. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; concentração de sólido: 1%; tempo de contato: 1 min.

Sistema	pH inicial	Adsorção (%)
Frascos agitados	1,8	47
Frascos agitados	1,4	61
Coluna	1,4	74

O valor de pH inicial de 1,8 corresponde à condição otimizada para os estudos em frascos agitados. Nota-se que, conforme o esperado, a diminuição do pH leva a um aumento da velocidade de adsorção dos íons, porém o aumento obtido não atinge os 74% (adsorção máxima) obtidos em coluna para o mesmo tempo de contato.

Um outro fator que exerce influência na cinética corresponde ao fato de que, na adsorção em coluna, uma “nova” solução está continuamente em contato com o adsorvente, diferentemente do que ocorre na adsorção em frascos agitados, onde a concentração de íons diminui com o tempo até o alcance do equilíbrio. Neste caso, a taxa de adsorção decresce com o tempo, devido à diminuição da concentração da solução, aumentando o tempo necessário para a adsorção desejada de contaminante. No caso da coluna de percolação, a taxa de adsorção também decresce com o tempo, porém não devido à diminuição da concentração inicial de íons sulfato, e sim devido à saturação do leito.

Ainda, segundo Zee (1996), no escoamento em meio fibrosos, o alto volume de espaços vazios induz a ocorrência do transporte de massa por dispersão mecânica, o qual pode ser entendido como um processo de mistura mecânica ocorrente em um meio poroso, como decorrência do movimento do fluido através dos poros. Tal fenômeno é causado por variações locais de velocidade em níveis micro e macroscópicos devido a heterogeneidades do leito, sendo também causado por diferenças de caminho do fluido devido a tortuosidade da rede porosa. Quanto maior a porosidade do leito, maior é a heterogeneidade do mesmo e, portanto, maior é o efeito de dispersão. Assim, este fenômeno está presente na adsorção de íons sulfato

em leito fixo de quitina, em função da alta porosidade do leito (aproximadamente 0,96), contribuindo para a rápida cinética de adsorção, favorecida pelo espalhamento do soluto no poros do leito.

Além deste efeito, a porosidade do leito promove também a absorção do soluto, aumentando ainda mais a cinética de adsorção. A equação (29) descreve o cálculo da porosidade do leito.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{V_m}{V_L} \right) \quad (29)$$

Onde:

ε = porosidade do leito

V_m = volume de adsorvente, mL

V_L = volume do leito, mL

4.5.4 Efeito da altura do leito

A Figura 48 mostra que o aumento da massa de adsorvente proporciona um aumento na adsorção de íons sulfato e que, nas condições empregadas, uma altura de leito de 4,2 cm (ou 1,4% de sólido) corresponde à distância ótima de adsorção. Um aumento na distância de percolação leva a um aumento no tempo de retenção do fluido, o que geralmente promove uma maior adsorção do contaminante em questão. Porém, no caso em estudo, o aumento na adsorção é causado somente pelo aumento da massa de adsorvente e portanto é devido ao aumento do número de sítios de adsorção disponíveis, já que tempos de contato superiores a 2,4 minutos não exercem influência no processo, conforme já foi mencionado.

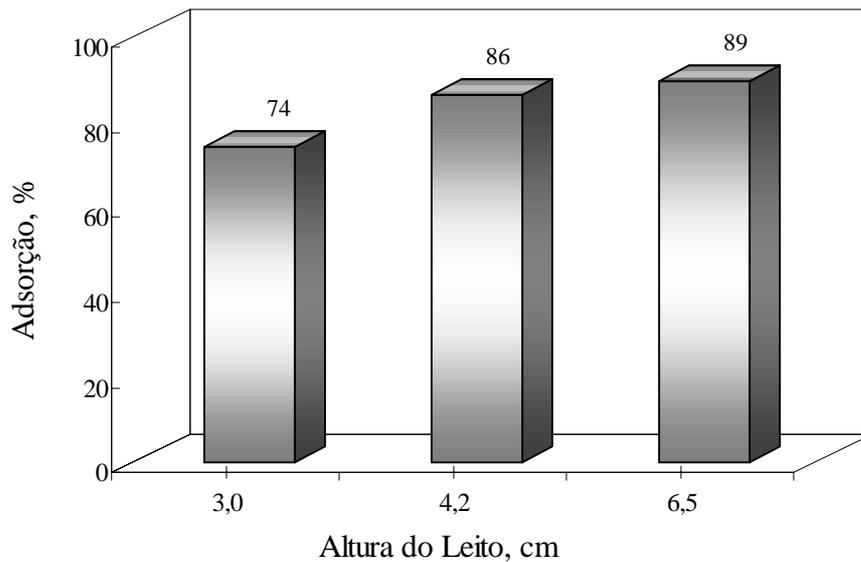


FIGURA 48. Influência da altura do leito na adsorção de SO_4^{2-} em quitina . $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 1,4; concentração de sólido: 1,0%, 1,4%, 2,0%.

4.5.5 Curva de saturação

Ensaio de adsorção empregando uma solução sintética contendo íons sulfato e íons molibdato foram conduzidos com a finalidade de se construir a curva de saturação e os resultados são mostrados na Figura 49.

Os resultados mostram que, nas condições empregadas, a quitina parece possuir uma maior afinidade pelos íons sulfato do que pelos íons molibdato. Entretanto, faz-se necessário ressaltar que, no pH inicial da solução, os íons molibdato não são as espécies “adsorvíveis” predominantes, de acordo como diagrama de espécies mostrado na Figura 39.

Assim o pH inicial empregado não corresponde ao valor apropriado para a adsorção de íons molibdato. Além disto, de acordo com os estudos em frascos agitados, a cinética de adsorção dos íons molibdato é um pouco mais lenta do que a cinética de adsorção de íons sulfato, não correspondendo o tempo de retenção empregado ao apropriado para a adsorção de íons molibdato. Maiores tempos de retenção levariam a um aumento do pH ao longo do leito e, conseqüentemente a um aumento na concentração de espécies aniônicas de Mo, o que melhoraria o percentual de adsorção destes ânions. É observado que o coeficiente angular da

curva referente aos íons sulfato é relativamente baixo e, como este parâmetro está relacionado com a transferência de massa, é possível propor uma concordância com relação a consideração do transporte por dispersão mecânica.

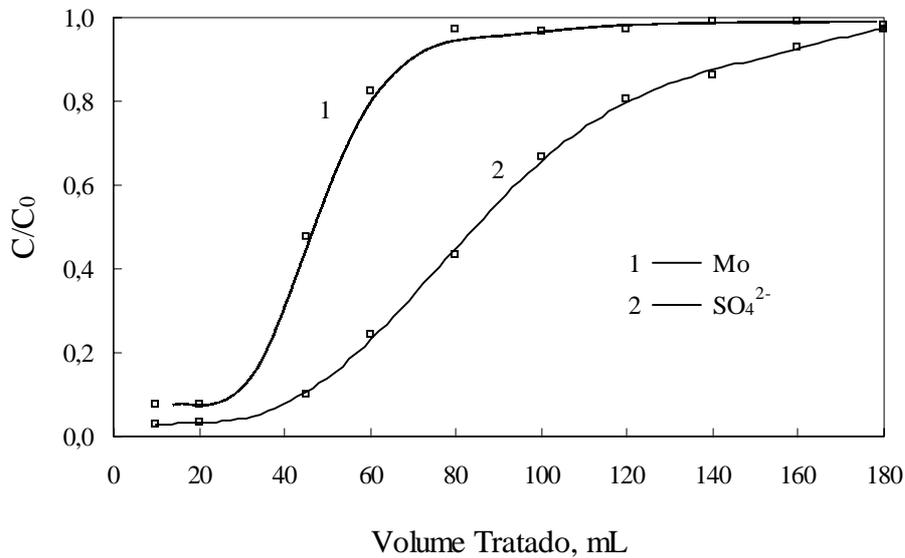


FIGURA 49. Curvas de saturação de íons sulfato e molibdato em quitina: adsorção conjunta. $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}: 1340 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Mo}]_{\text{INICIAL}}: 0,47 \text{ mg.L}^{-1}$; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial: 1,4; massa de Q1: 1,0 g.

A capacidade de adsorção para íons sulfato, calculada por meio da curva de saturação e tomando-se como referência o ponto de saturação prática, foi de 121 mg.g^{-1} ($2,5 \text{ mEq.g}^{-1}$). Estes resultados estão de acordo com a capacidade de adsorção obtida através do sistema de frascos agitados.

4.5.6 Estudos de dessorção

Assim como nos estudos em frascos agitados, foram realizados, no sistema de coluna de percolação, ciclos de adsorção-dessorção com o objetivo de se verificar a possibilidade de regeneração do material adsorvente. A Figura 50 ilustra os resultados obtidos referentes aos íons sulfato, tornando-se importante ressaltar que nestes estudos foi empregada a quitina com menor capacidade de adsorção ($2,5 \text{ mEq.g}^{-1}$).

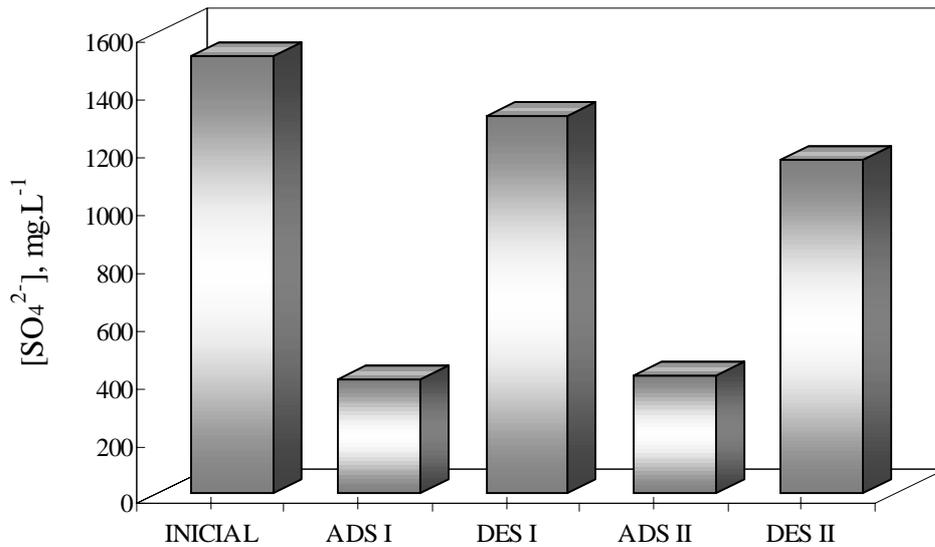


FIGURA 50. Ciclos de adsorção (ADS) - dessorção (DES) de SO_4^{2-} em quitina. $[\text{Mo}]_{\text{INICIAL}}$: 0,47 mg.L^{-1} ; $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{INICIAL}}$: 1340 mg.L^{-1} ; pH inicial adsorção: 1,4; pH inicial de dessorção 12,5; velocidade linear: 1,3 cm.min^{-1} .

É observado que, da mesma forma que em sistemas de frascos agitados, é possível obter a dessorção dos íons adsorvidos em quitina por meio da simples percolação de uma solução alcalina através do leito e, conseqüentemente, é viável regenerar o adsorvente para posteriores ciclos do mesmo. As perdas de massa parecem neste caso ser menores comparadas às que se obtém em frascos agitados, já que não é necessária a manipulação do adsorvente e, portanto, as perdas ocorrem devido somente à maior solubilidade da quitina nos meios ácidos e básicos. Portanto, a possibilidade de realização de um número de ciclos de adsorção-dessorção relativamente elevado é possível, fato de enorme relevância, tendo em vista que a possibilidade de regeneração do adsorvente é, na maioria das vezes, o fator determinante da viabilidade econômica do processo.

A Figura 51 ilustra os ciclos de adsorção-dessorção referentes aos íons molibdato indicando o baixo percentual de adsorção de tais íons (41%) devido ao baixo valor de pH inicial e ao tempo de retenção empregados. O grau de dessorção atingido foi de aproximadamente 80%, o qual provavelmente seria maior caso o tempo de retenção empregado à solução alcalina fosse maior, tendo em vista que a cinética de dessorção dos íons molibdato, assim como a cinética de adsorção, é inferior à dos íons sulfato.

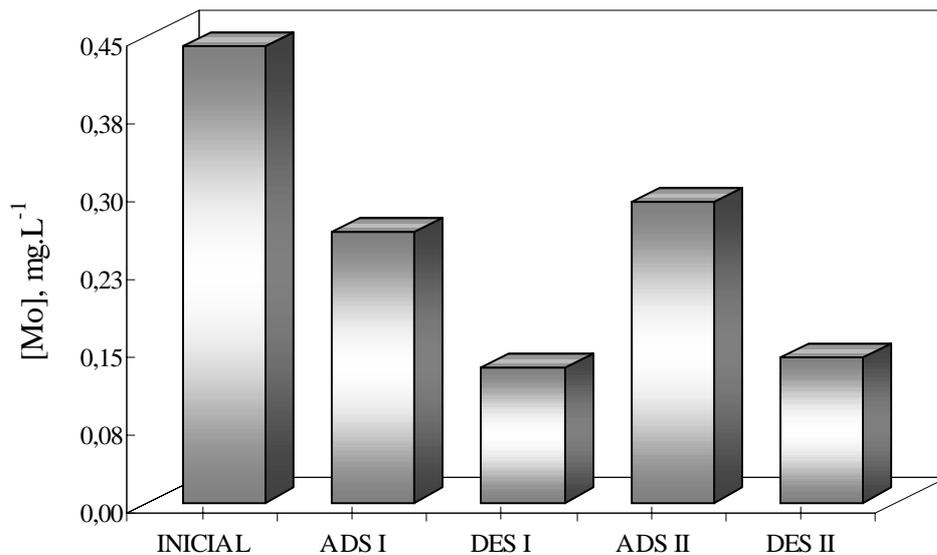


FIGURA 51. Ciclos de adsorção (ADS) - dessorção (DES) de Mo em quitina. $[Mo]_{INICIAL}$: $0,47 \text{ mg.L}^{-1}$; $[SO_4^{2-}]_{INICIAL}$: 1340 mg.L^{-1} ; velocidade linear: $1,3 \text{ cm.min}^{-1}$; pH inicial adsorção: 1,4; pH inicial de dessorção 12,5.

4.5.7 Efluentes Industriais

Ensaio de adsorção em frascos agitados foram realizados com um efluente proveniente da mineração de cobre e molibdênio (CODELCO) e os resultados são mostrados na Tabela 19. O efluente encontrava-se acidificado com ácido nítrico ($\text{pH} < 2$) e estocado sob refrigeração por aproximadamente seis meses.

Os graus de adsorção e dessorção dos íons presentes no efluente foram significativos, porém inferiores aos obtidos utilizando as soluções sintéticas. Devem entretanto ser considerados fatores tais como o “envelhecimento” do efluente e a elevada força iônica do meio devido à acidificação, os quais certamente exercem influência no processo, especificamente no fenômeno de adsorção por forças de atração eletrostática. Esses resultados permitem concluir que condições otimizadas para as soluções sintéticas podem não ser ótimas para efluentes reais.

TABELA 19. Adsorção de íons sulfato e molibdato em quitina: frascos agitados.

Condições de ensaio	
Concentração inicial de SO_4^{-2} , mg.L^{-1}	1590
Concentração inicial de Mo, mg.L^{-1}	0,63
Concentração de quitina, g L^{-1} (capacidade de adsorção $3,2 \text{ mEq.g}^{-1}$)	10,0
Tempo de adsorção, min	60
Tempo de dessorção, min	15
pH de equilíbrio de adsorção	4,5
pH inicial de dessorção	12,5
Adsorção SO_4^{-2} , %	71
Dessorção SO_4^{-2} , %	96
Adsorção Mo, %	85
Dessorção Mo, %	63

Amostras de um efluente proveniente da drenagem ácida de minas da COPELMI foram utilizadas em ensaios de adsorção, tanto em frascos agitados quanto em coluna de percolação, com a finalidade de se verificar o desempenho da quitina com relação a adsorção dos íons sulfato presentes em um efluente real. O efluente foi mantido sob refrigeração, sem qualquer acidificação, até o momento dos ensaios. As Tabelas 20 e 21 mostram as condições empregadas e os resultados obtidos.

TABELA 20. Adsorção de íons sulfato em quitina: frascos agitados.

Condições de ensaio	
Concentração inicial de SO_4^{-2} , mg.L^{-1}	1540
Concentração de quitina, g.L^{-1} (capacidade de adsorção $2,4 \text{ mEq.g}^{-1}$)	15,0
Tempo de adsorção, min	15
Tempo de dessorção, min	15
pH de equilíbrio de adsorção	4,5
pH inicial de dessorção	12,5
Adsorção, %	80
Dessorção, %	96

TABELA 21. Adsorção de íons sulfato em quitina: coluna de percolação.

Condições de ensaio	
Concentração Inicial de SO_4^{-2} , mg.L^{-1}	1540
Concentração de quitina, % (capacidade de adsorção 2,4 mEq.g^{-1})	1,5
Altura do leito, cm	3,0
Velocidade linear, cm.min^{-1}	1,3
Tempo de contato, min	2,4
pH inicial de adsorção	1,4
pH inicial de dessorção	12,5
Adsorção, %	83
Dessorção, %	94

Os resultados obtido permitiram estabelecer que, assim como nas soluções sintéticas, elevados percentuais de adsorção e de dessorção de íons sulfato contidos no efluente industrial foram alcançados para ambos os sistemas utilizados, sob as condições impostas, o que reforça a viabilidade da utilização de quitina como material adsorvente alternativo de íons sulfato.

Devido ao fato de que tal efluente possui baixo pH, foram realizados ensaios em frascos agitados para a verificação da viabilidade do processo em pH natural, sem a adição inicial de ácido. No entanto, os resultados não foram satisfatórios, tendo sido removido somente cerca de 10 % dos íons sulfato presentes (Tabela 22).

TABELA 22. Adsorção de íons sulfato em quitina no pH natural do efluente: frascos agitados.

Condições de ensaio	Tempo	
	15 min	60 min
Concentração Inicial de SO_4^{-2} , mg.L^{-1}	1540	
Concentração de quitina, g.L^{-1} (capacidade de adsorção 2,4 mEq.g^{-1})	10,0	
pH inicial	3,0	
pH final	6,5	7,4
Adsorção, %	10	11

Estes resultados são explicados pela insuficiente quantidade de íons H^+ presente no efluente para a protonação dos grupamentos amino das cadeias poliméricas de quitina mesmo empregando-se 60 minutos de tempo de contato.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo inclui algumas considerações gerais relativas à utilização de materiais quitinosos, obtidos a partir de resíduos da indústria do processamento de camarão, no tratamento de efluentes líquidos contendo íons sulfato e molibdato.

5.1 CONSIDERAÇÕES RELATIVAS A PROCESSOS INDUSTRIAIS

Devido às características físicas e físico-químicas da quitina produzida e utilizada nos estudos de adsorção de íons sulfato, tais como, massa específica, forma, granulometria, hidrofobicidade, a separação sólido-líquido é dificultada via processos de floculação, sedimentação e flotação.

Foi concluído que a utilização de leitos fixos na adsorção dos íons é uma alternativa de sistema onde não há a necessidade de separação sólido-líquido, além de apresentar grande praticidade no que se refere à regeneração do material adsorvente. Os resultados deste trabalho mostraram que, para o emprego de tal sistema, devem ser considerados a necessidade de redução da granulometria do material e do pH inicial do meio.

Uma alternativa ao sistema de leito fixo é a utilização de tanques agitados com um sistema de filtração acoplado, através do qual o sólido saturado seria separado e, de tempos em tempos, regenerado e reciclado ao sistema. O emprego de tempos de residência prolongados no tanque agitado, promoveria a elevação do pH de saída através da alcalinização do efluente pela quitina, o que diminuiria a quantidade de reagente a ser adicionado para a neutralização do pH do efluente tratado.

O processo de remoção de íons sulfato pela adsorção em quitina (Q1, GD \cong 25%), exige o emprego de altas concentrações de sólido adsorvente devido às elevadas concentrações iniciais de íons. Uma alternativa para este problema é a utilização de um material quitinoso com GD mais elevado, ou seja, com maior capacidade de adsorção. Todavia, deve ser considerada a maior solubilidade de tal material em meio ácido e, dependendo deste fator, a reticulação química com um reagente bifuncional, tal como um dialdeído deve ser realizada, fornecendo maior estabilidade ao material, com alguma perda na capacidade de adsorção (Guibal *et al.*, 2000; Schmuhl *et al.*, 2001).

A melhora do desempenho do adsorvente através da realização de uma mudança em sua forma física é outra alternativa, transformando-o da forma de *flakes* para a forma de *beads* (Guibal *et al.*, 1998). Assim, o aumento da porosidade do material, o qual ocorre devido ao método de preparação dos *beads*, promoveria uma maior exposição dos sítios superficiais positivos, aumentando sua capacidade de adsorção.

Conforme já mencionado, quitosana (alto GD), devido à sua solubilidade em soluções de ácidos minerais ou orgânicos, pode ser utilizada como um polieletrólito coagulante ou floculante. Assim, o emprego de materiais quitinosos na forma líquida, ou seja em solução, pode promover a coagulação destes materiais em presença de íons sulfato e de outros ânions de forma eficiente, de modo a tornar facilitada a separação sólido-líquido do sistema. Ainda, existe a possibilidade do uso de quitosana na floculação de partículas adsorventes de íons sulfato e outros ânions, tais como óxidos metálicos (alumina, por exemplo), melhorando a eficiência e a capacidade de remoção do processo, através da adsorção em flocos em pH ácido.

A possibilidade da produção de quitina em grande escala reduziria os custos de um processo industrial, já que estes são associados em grande parte ao preço do resíduo do processamento de camarão desmineralizado, desproteínizado e desacetilado. A recuperação de pigmento e proteínas durante a produção de quitina poderia também levar à redução do preço do produto, viabilizando um processo industrial de tratamento de efluentes contendo altas concentrações de ânions.

Uma consideração importante a ser destacada é a de que os custos de processos já existentes ou em fase de estudos para a remoção de íons sulfato, são bastante altos e muitas vezes ineficientes. Portanto, a viabilidade da utilização de quitina proveniente de um resíduo industrial no tratamento de efluentes é bastante promissora, principalmente quando é considerada a remoção simultânea de íons sulfato e molibdato e de outros ânions poluentes.

5.2 DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS

Em nível de escala industrial, a dessorção dos íons adsorvidos deve ser realizada com o emprego de pequenos volumes de solução de NaOH, de modo que se obtenha um concentrado alcalino de íons, o qual deve, de alguma forma, ser disposto. Uma possibilidade é a evaporação da água do concentrado, reduzindo o volume do resíduo a ser disposto. Tal resíduo seria constituído de sulfato de sódio cristalizado, importante reagente para várias indústrias. Contudo, provavelmente outros sais de sódio também cristalizariam, tendo em vista que quitina pode adsorver, além de íons sulfato, íons molibdato, fosfato, nitrato, cloreto, entre outros, dependendo da origem do efluente, porém, o percentual de sulfato de sódio seria bastante elevado. A utilização controlada de tal mistura de sais na agricultura poderia ser possível, já que constituiria importante fonte de enxofre, fósforo e nitrogênio, cloro, além de, eventualmente, molibdênio. Uma outra alternativa seria a utilização do concentrado de íons para a produção de sulfato de amônio, um importante produto fertilizante.

A alternativa do uso do material adsorvente saturado na agricultura é também possível (El Ghaout *et al.*, citado por Jaafari *et al.*, 2001). Neste caso, o adsorvente exausto atuaria como um condicionador do solo, já que tal biomaterial constituiria fonte de carbono e nitrogênio, agindo como um fertilizante, além de proporcionar a liberação lenta dos íons sulfato adsorvidos (e eventualmente de outros íons que contribuem para a nutrição das plantas). Isto ocorre pela lenta desprotonação de seus sítios amino expostos a grupamentos hidroxila presentes no solo. Assim, além das vantagens nutricionais, o biomaterial saturado atuaria também como corretor do pH do solo. Outra vantagem da disposição na agricultura é o fato de que materiais quitinosos presentes no solo promovem ação preventiva contra o ataque de microrganismos e insetos sobre as plantas. Os mecanismos envolvidos nesta ação são decorrentes da produção pelas plantas de proteínas quitinases que degradam randomicamente polímeros de quitina como mecanismo de defesa ao ataque de patogênicos, tais como fungos e insetos, os quais possuem quitina como elemento estrutural da parede celular e do exoesqueleto, respectivamente. Embora o modo de ação da quitina no controle de patogênicos não seja bem entendido, os mecanismos sugeridos incluem o aumento da atividade quitinolítica das plantas com a presença de materiais quitinosos no solo (Bell *et al.*, 2000; Hou *et al.*, 1998).

5.3 TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO DOS EFLUENTES GERADOS NA PRODUÇÃO DE QUITINA

Durante a produção de quitina são gerados efluentes que necessitam ser tratados anteriormente aos seus descartes. A Figura 52 ilustra os principais constituintes das correntes líquidas produzidas em cada etapa do processo de produção de quitina.

O efluente da desmineralização é um efluente ácido a partir do qual pode-se obter CaCl_2 como sub-produto. Pode-se também reservar este efluente para empregá-lo na neutralização do efluente alcalino da etapa de desproteínização, obtendo-se como subprodutos NaCl e CaCl_2 e proteínas.

Já os efluentes provenientes da desproteínização e desacetilação alcalina são ricos em proteínas que foram solubilizadas em meio alcalino e que podem ser recuperadas por neutralização-precipitação ou por desestabilização-flotação, fornecendo um concentrado protéico que pode ser utilizado como ração animal, por exemplo.

O resíduo do processamento do camarão contém consideráveis quantidades de astaxantina, um pigmento carotenóide essencial para o cultivo em cativeiro de salmões, ao ser incorporado na ração, para se obter um peixe mais avermelhado. Além deste uso, este pigmento natural também é utilizado na avicultura para a produção de ovos e carne de frango mais avermelhados e também em medicamentos e cosmética, devido a sua alta atividade antioxidante (Fontana, 2002). Tal pigmento é encontrado em algas microscópicas, na levedura vermelha *Phaffia rhodozyma* e em animais aquáticos, porém praticamente todo o produto em circulação no mercado provém da produção sintética, não sendo este entretanto totalmente igual ao encontrado na natureza, pois possui inferiores atividade e estabilidade. O preço do produto gira em torno dos US\$ 2500 kg^{-1} e o mercado mundial foi estimado em US\$ 200 milhões (Lorenz e Cysewski, 2000).

Assim, a recuperação de astaxantina do resíduo do processamento do camarão poderia ser de grande interesse para a viabilidade econômica da produção industrial de quitina. Tal recuperação pode ser realizada através da extração com solventes orgânicos, tais como óleo vegetal (Meyers e Chen, 1985) ou com um fluido supercrítico (Lim *et al.*, 2002). Gildberg e Stenberg (2001) propuseram a recuperação de um hidrolisado protéico e de um concentrado

de astaxantina através do tratamento do resíduo com uma enzima proteolítica comercial, previamente à produção convencional de quitina.

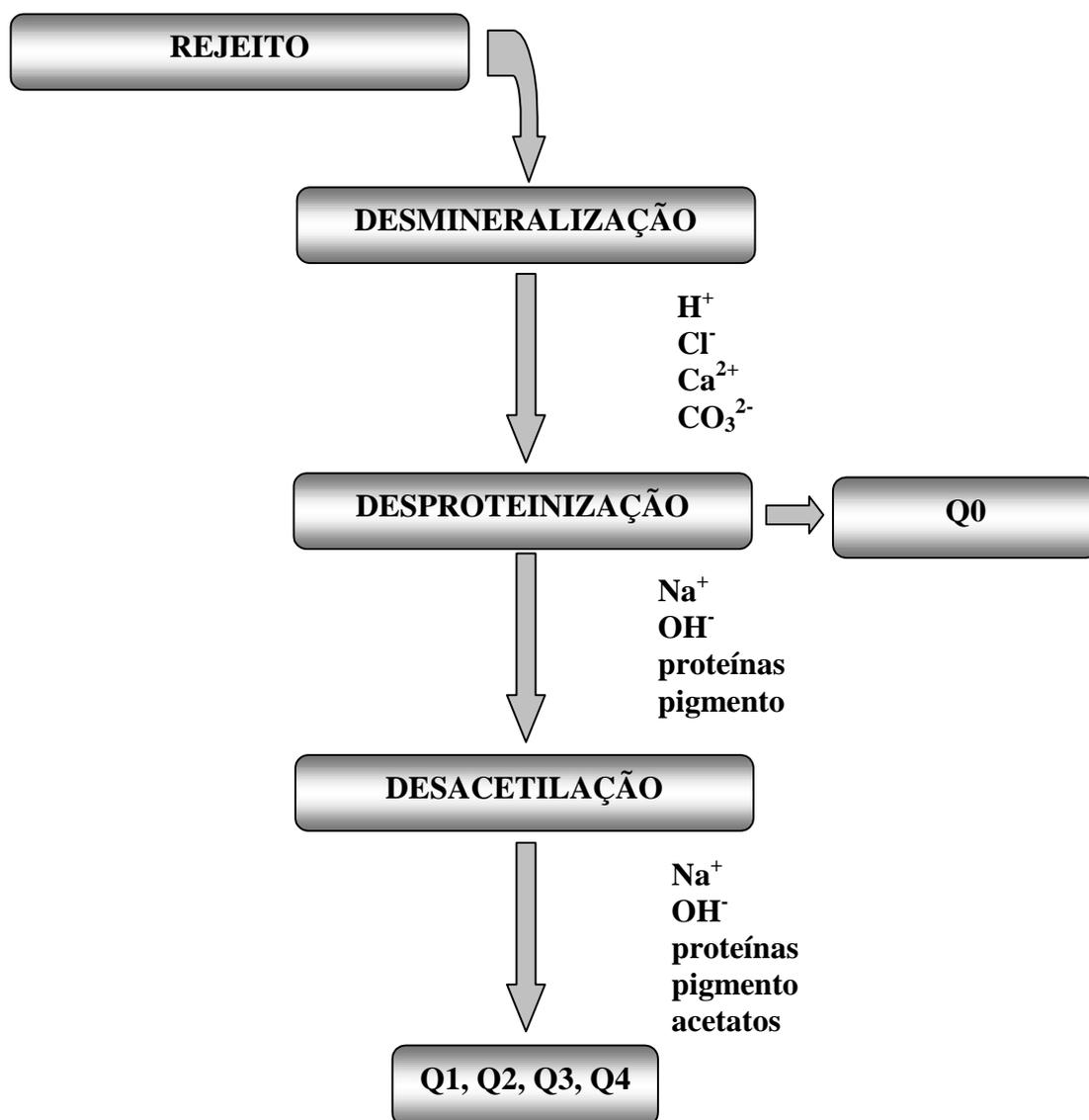


FIGURA 52: Esquema simplificado das etapas da produção de quitinas e os principais constituintes das correntes efluentes geradas.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. O resíduo do processamento de camarão, constituído por quitina, apresenta potencial para ser reaproveitado na produção de biomateriais adsorventes alternativos de íons sulfato e molibdato presentes em efluentes industriais em meio ácido ($\text{pH} < 4,5$).
2. Os estudos experimentais de adsorção realizados em frascos agitados utilizando soluções sintéticas de íons sulfato e quitina sob a forma de *flakes* com grau de desacetilação igual a 25% (Q1) permitiram definir os seguintes parâmetros ótimos: pH de equilíbrio (60 min): $4,3 \pm 0,3$; razão $\text{Q1}/\text{SO}_4^{2-}$: $8,5 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$; tempo de adsorção: 15 min. O percentual de remoção foi de cerca de 92% e a capacidade de adsorção do material foi de $3,2 \text{ mEq}\cdot\text{g}^{-1}$.
3. Íons molibdato são adsorvidos simultaneamente e sem qualquer prejuízo à adsorção de íons sulfato. No sistema de frascos agitados, foi atingido cerca de 82% (concentração inicial de Mo igual a $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de adsorção de íons molibdato em quitina durante um tempo de contato de 15 minutos; após 60 minutos a remoção foi da ordem de 92%, indicando que a cinética de adsorção de íons molibdato é mais lenta que a de adsorção de íons sulfato.
4. A cinética de adsorção de íons sulfato em colunas de percolação, para uma granulometria inferior e pH inicial do meio igual a 1,4, foi muito mais rápida do que a cinética em frascos agitados. A capacidade de adsorção para este sistema foi praticamente a mesma alcançada no sistema de frascos agitados.
5. Os mecanismos envolvidos na adsorção de íons sulfato incluem as etapas de protonação dos grupamentos superficiais amino da quitina em meio ácido e adsorção propriamente dita, seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem, onde as etapas de transferência de massa (para os sistemas empregados) não são controladoras.
6. A adsorção segue o modelo de Langmuir, é desfavorecida pelo aumento da temperatura (reação exotérmica), e apresenta um valor de entalpia relativamente baixo, o que sugere o fenômeno de fisissorção por atração eletrostática.

7. A regeneração do material quitinoso adsorvente via realização de ciclos de adsorção-dessorção são possibilitadas através da dessorção dos ânions em meio básico (pH inicial igual a 12,5).
8. A estocagem do material após as etapas de desmineralização e desproteíntização em embalagens plásticas (> 6 meses) promove sua degradação e problemas de desacetilação alcalina.
9. Os ensaios com efluentes industriais de indústrias mineiras resultaram em elevada adsorção conjunta de íons sulfato e de íons molibdato, empregando-se condições otimizadas nos experimentos com soluções sintéticas, tanto em frascos agitados quanto em coluna percolação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudos de separação sólido-líquido e desenvolvimento de um sistema contínuo de adsorção, considerando as propriedades físicas e físico-químicas de quitina-SO₄²⁻ e a necessidade de regeneração do adsorvente;
2. Estudos de adsorção simultânea de outros ânions (fosfatos, nitratos, cloretos, etc.) em quitina;
3. Estudos sobre a utilização de quitosana reticulada sob a forma de *beads* na adsorção de ânions, visando ao aumento da capacidade de adsorção e de estabilidade química;
4. Estudos empregando quitosana como polieletrólito floculante ou coagulante de partículas adsorventes de ânions, tais como alumina, ferrita, sílica, visando ao aumento da capacidade de adsorção (adsorção em flocos);
5. Estudos sobre o reaproveitamento ou disposição dos efluentes gerados pela regeneração do adsorvente.

8 REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6 ed. New York, 1997. 784p.
- ALHUCEMA, P.; MARINKOVIC', E.; RUBIO, J. Recuperación de sólidos ultrafinos y remoción de contaminantes mediante flotación por aire disuelto. In: Congreso Nacional del Instituto de Ingenieros de Minas de Chile, 29., 1997, Iquique. **Anales...** Iquique: Instituto de Ingenieros de Minas de Chile, 1997. v.2, p.157-176.
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 16 ed. Washington, 1985. 1268p.
- BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN,D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **BNDES apóia exportação de camarões e lagostas no Nordeste**. 2001. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/noticias/financia/not455.asp>>. Acesso em: maio de 2002.
- BAXTER, A.; DILLON, M.; TAYLOR, K.D.A.; ROBERTS, G.A.F. Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.14, p.166-169, June 1992.
- BELL, N.I.; WATSON, R.N.; SARATHCHANDRA, S.U. Suppression of plant parasitic nematodes in pastoral soils amended with chitin. **New Zealand Plant Protection**, v.53, p.44-47, 2000.
- BERTRAND, S.; LEMAÎTRE, I.; WITTMANN, E. Performance of a nanofiltration plant on hard and highly sulphated water during two years of operation. **Desalination**, v.113, p.277-281, 1997.
- BOWELL, R.J. Sulphate and salt minerals: the problem of treating mine waste. **Mining Environmental Management**, p.11-13, May 2000.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **Setor pesqueiro: camarão marinho**. 2001. Disponível em: <http://www.setorpesqueiro.com.br/ministerios/ministerio_da_agricultura_e_do_abastecimento/dpa/cadeias_produtivas/camarao_marinho/apresentacao.shtm>. Acesso em: maio de 2002.
- BRASIL. Portaria nº 108, de 04 de setembro de 1991. Normas gerais de amostragem para análise de rotina. **Diário Oficial [República Federal do Brasil]**, Brasília, 1991, p.19813, 17 set. 1991.
- CANELLA, K.M.N.C.; GARCIA, R.B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel: influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, v.24, n.1, p.13-17, 2001.
- CLUSTER DO CAMARÃO DO RN. **Dados econômicos: os números da carcinicultura no mundo e no Brasil**. 2001. Disponível em: <<http://www.seplan.rn.gov.br/camarao/>>

estatistica-camarao.htm>. Acesso em: maio de 2002.

- COOK, F.J.; HICKS, W.; GARDNER, E.A.; CARLIN, G.D.; FROGGATT, D.W. Export of acidity in drainage water from acid sulphate soils. **Marine Pollution Bulletin**, v.41, p.319-326, n. 7-12, 2000.
- DOMSZY, J.G.; ROBERTS, G.A.F. Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. **Makromol.Chem.**, v.186, p.1671-1677, 1985.
- EIZAVI, F. Determination of molybdenum in plant materials using a rapid, authomated method. **Commun. In Sci. Plant Anal.**, v.13, n.2, p.135-150.
- ELLIOT, P.; RAGUSA, S.; CATCHESIDE, D. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage. **Water Research**, v.32, n.12, p.3724-3730, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Brasil investe na aquíicultura. **Pesquisa estadual em foco**. v.2, n.2, 12p. Disponível em: <<http://www.embrapa.br/novidade/publica/sse2.pdf>>. Acesso em: abril de 2002.
- FELIX, E. G.; KIMURA, I.Y.; LARANJEIRA, M.C.M.; FAVERE, V.T. Adsorção de corantes reativos pela floculação da quitosana. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2., 1998, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Leonel T. Pinto, 2000. p.433-437.
- FONTANA, J.D.; MENDES, S.V.; PERSIKE, D.S.; PERACETTA, L.F.; PASSOS, M. **Carotenóides: cores atraentes e ação biológica**. 2000. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/bio/13_e.asp>. Acesso em: abril de 2002.
- FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. **Fishery country profile: the Federative Republic of Brazil**. 2000. Disponível em: <http://www.fao.org/fi/fcp/FICP_BRA_E.asp>. Acesso em: abril 2002.
- GAMZAZADE, A.I.; NASIBOV, S.M.; ROGOZHIN, S.V. Study of lipoprotein sorption by some sulfoderivatives of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.34, p.381-384, 1997.
- GHIGLIAZZA, R.; LODI, A.; ROVATTI, M. Kinetic and process considerations on biological reduction of soluble and scarcely soluble sulfates. **Resources Conservation and Recycling**, v.29, p.181-194, 2000.
- GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilisation of shrimp waste. **Process Biochemistry**, v.36, p.809-812, 2001.
- GUIBAL, E.; MILOT, C.; ETERRADOSSI, O.; GAUFFIER, C.; DOMARD, A. Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.24, p.49-59, 1999.
- GUIBAL, E.; MILOT, C.; ROUSSY, J. Influence of hydrolysis mechanisms on molybdate sorption isotherms using chitosan. **Separation Science and Technology**, v.35, n.7, p.1021-1038, 2000.

- GUIBAL, E.; MILOT, C.; TOBIN, M. J. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. **Industrial and Engineering Chemistry Research.**, v.37, p.1454-1563, 1998.
- GUIBAL, E.; SAUCEDO, I., JANSSON-CHARRIER, M.; DELANGHE, B.; LE CLOIREC, P. Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives. **Water Science and Technology**, v.30, n.9, p.183-190, 1994.
- GUIBAL, E.; VON OFFENBERG SWEENEY, N.; ZIKAN, M.C.; VICENT, T.; TOBIN, J.M. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.28, p.401-408, 2001.
- HARTINGER, L. **Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry**. 2.ed. Ohio: ASM INTERNATIONAL. 1994. 790p.
- HORWITZ, W. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 12.ed. Washington: AOAC, 1975. cap.2.
- HOU, W.C.; CHEN, Y.C.; LIN, Y.H. Chitinase activity of sweet potato (*Ipomoea batatas* [L.] Lam var. Tainong 57). **Botanical Bulletin of Academia Sinica**, v.39, p.93-97, 1998.
- 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.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3.ed. São Paulo, 1985. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.
- JAAFARI, K.; ELMALEH, S.; COMA, J.; BENKHOUSA, K. Equilibrium and kinetics of nitrate removal by protonated cross-linked chitosan. **Water SA**, v.27, n.1, Jan. 2001.
- JUANG, R.S.; WU, F.C.; TSENG, R.L. Use of chemically modified chitosan beads for sorption and enzyme immobilization. **Advances in Environmental Research**, v.6, p.171-177, 2002.
- KIMURA, I.Y.; POZZA, F.; FELIX, E.G.; STOLBERG, J.; FAVERE, 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...** Florianópolis: Leonel T. Pinto, 2000. p.423-431.
- KONTOPOULOS, A. **Acid mine drainage control**. In: Effluent treatment in the mining industry. Concepción: S.H.Castro, F.Vergara, M.A.Sánchez, 1998. p.57-118.
- KUMAR, M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v.46, p.1-27, 2000.
- LIM, G.B.; LEE, S.Y.; LEE, E.K.; HAAM, S.J.; KIM, W.S. Separation of astaxanthin from red yeast *Phaffia rhodozyma* by supercritical carbon dioxide extraction. **Biochemical Engineering Journal**, v.3591, p.1-7, 2002.

- LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M.N.M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M.C.M.; FAVERE, V.T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.9, p.435-440, 1998.
- LORENZ, R.T; CYSEWSKI, G.R. Commercial potential for *Haematococcus microalgae* as a natural source of astaxanthin. **Tibtech**, v.18, p.160-167, 2000.
- 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.
- NGAH, W.S.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, v.50, p.181-190, 2002.
- PAN, J.R.; HUANG, C.; CHEN, S.; CHUNG, Y.C. Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.147, p.359-364, 1999.
- PANDAY, K.K.; PRASAD, G.; SINGH, V. N. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash – wollastonite. **Journal of Chemistry Technology**, v.34 A, p.367-374, 1984.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Chemical Engineers' handbook**. 5.ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1973. 547p.
- POZZA, F.; KIMURA, I.Y.; PEDROSA, R.; LARANJEIRA, M.C.M.; FAVERE, V.T. Cibacron Blue L3G-A imobilizado em microesferas de quitosana como adsorvente de proteínas. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2., 1998, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Leonel T. Pinto, 2000. p.449-455.
- SCHMUHL, R.; KRIEG, M. H.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. **Water SA**, v.27, p.1-7, 2001.
- SHIGEMASA, Y.; MATSUURA, H.; SASHIWA, H.; SAIMOTO, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.18, p.237-242, 1996.
- SUNDSTROM, D.W.; KLEI, H.E. **Wastewater Treatment**. New York: Prentice-Hall, 1979. p.241-273.
- TAN, S.C.; 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.
- TENG, L.W.; KHOR, E.; TAN, T.K.; LIM, L.Y.; TAN, S.C. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. **Carbohydrate Research**, v.332, p.305-316, 2001.
- TSAIH, M. L.; CHEN, R. H. Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.20, p.233-240, 1997.

- TSUKAMOTO, T.K.; MILLER, G.C. Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. **Water Research**, v.3, n.6, p.1365-1370, 1999.
- UNITED STATES PATENT. MEYERS, S.P.; CHEN, H.M. **Process for the utilization of shellfish waste**. US n. 4,505,936, 14 Sept. 1983, 19 Mar. 1985.
- VACHOUD, L.; ZYDOWICZ, N.; DOMARD, A. Sorption and desorption studies on chitin gels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.28, p.93-101, 2001.
- VAN DEN HUL, H.J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption methods with some others methods. **Journal of the American Chemical Society**, v.90, n.112, p.3010-3015, 1968.
- WU, C.H.; LO, S.L.; LIN, C.F.; KUO, C.Y. Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, and selenate on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by the triple-layer model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.233, p.259-264, 2001.
- WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v.35, n.3, p.613-618, 2001.
- 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.
- ZAKARIA, Z.; HALL, G.M.; SHAMA, G. Lactic acid fermentation of scampi waste in a rotating horizontal bioreactor for chitin recover. **Process Biochemistry**, v.33, n.1, p.1-6, 1998.
- ZEE, G.V. **Counter current sorption using fiber sorbents**: a novel separation technique for water purification in power and space efficient equipment. Thesis Technische Universiteit Delft. The Netherlands: Delft University Press, 1996. 189p.