



Universidade de Caxias do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico
Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante
violeta de metila 2B em meio aquoso**

Luciane Torezan Toaldo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Caxias do Sul
2015

LUCIANE TOREZAN TOALDO

**Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante
violeta de metila 2B em meio aquoso**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com orientação da Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli (UFSC) e coorientação do Prof. Dr. Marcelo Giovanela (UCS).

Caxias do Sul
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

T627m Toaldo, Luciane Torezan, 1986-
Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta
de metila 2B em meio aquoso / Luciane Torezan Toaldo. – 2015.
71 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.
Orientador: Profa. Dra. Larissa Nardini Carli ; coorientador: Marcelo
Giovanela

1. Corantes – Eliminação de resíduos. 2. Resíduos. 3. Adsorção. 4.
Quitosana. 5. Cinética química. 6. Isotermas. 7. Termodinâmica. I. Título.

CDU 2.ed.: 628.4-035.675

Índice para o catálogo sistemático:

1. Corantes – Eliminação de resíduos	628.4-035.675
2. Resíduos	628.4
3. Adsorção	544.723
4. Quitosana	547.458
5. Cinética química	544.4
6. Isotermas	551.524.2
7. Termodinâmica	536

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

“Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso”.

Luciane Torezan Toaldo

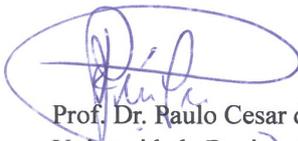
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Simulação e Caracterização de Materiais.

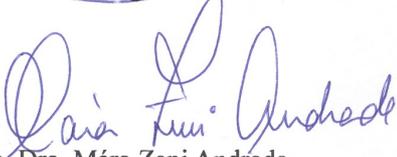
Caxias do Sul, 19 de março de 2015.

Banca Examinadora:


Profa. Dra. Larissa Nardini Carli - orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina


Prof. Dr. Marcelo Giovanela – coorientador
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Paulo Cesar de Jesus
Universidade Regional de Blumenau


Profa. Dra. Mára Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul


Profa. Dra. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul

Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente.

(Roger Von Oech)

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: *10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014, Guarujá.*

Título: Utilização de microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso.

Autores: Luciane Torezan Toaldo, Catusa De Marco, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela e Larissa Nardini Carli.

Congresso: *10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014, Guarujá.*

Título: Adsorção do corante violeta de metila 2B por um composto ferromagnético.

Autores: Catusa De Marco, Fabrício Ferrarini, Luis Rafael Bonetto, Luciane Torezan Toaldo, Janaina da Silva Crespo, Larissa Nardini Carli e Marcelo Giovanela.

Congresso: *Eurasia Waste Management Symposium, 2014, Istanbul.*

Título: Preparation and application of magnetic chitosan microspheres for a dye removal.

Autores: Luciane Torezan Toaldo, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela e Larissa Nardini Carli.

Congresso: *4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves.*

Título: Preparação e aplicação de microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso.

Autores: Luciane Torezan Toaldo, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela e Larissa Nardini Carli.

Congresso: *54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.*

Título: Microesferas magnéticas de quitosana: preparação, caracterização e aplicação.

Autores: Luciane Torezan Toaldo, Catusa De Marco, Fabrício Ferrarini, Luis Rafael Bonetto, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela e Larissa Nardini Carli.

Congresso: *54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.*

Título: Preparação e aplicação de um compósito ferromagnético na adsorção do corante verde malaquita em meio aquoso.

Autores: Catusa De Marco, Fabrício Ferrarini, Janaina da Silva Crespo, Larissa Nardini Carli, Luciane Torezan Toaldo, Luis Rafael Bonetto e Marcelo Giovanela.

Congresso: *54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.*

Título: Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante violeta de metila 2B.

Autores: Luis Rafael Bonetto, Catusa De Marco, Fabrício Ferrarini, Luciane Torezan Toaldo, Marcelo Giovanela, Larissa Nardini Carli e Janaina da Silva Crespo.

Congresso: *54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.*

Título: Adsorção do corante vermelho do congo por um compósito ferromagnético.

Autores: Fabrício Ferrarini, Luis Rafael Bonetto, Catusa De Marco, Luciane Torezan Toaldo, Janaina da Silva Crespo e Marcelo Giovanela.

Congresso: *4th French Brazilian Meeting on Polymers, 2014, Florianópolis.*

Título: Optimization of the parameters of the adsorption process for the removal of methyl violet using magnetic chitosan microspheres.

Autores: Luciane Torezan Toaldo, Fabrício Ferrarini, Luis Rafael Bonetto, Catusa De Marco, Janaina da Silva Crespo, Marcelo Giovanela e Larissa Nardini Carli.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças e iluminar meu caminho.

Aos meus pais, Livino e Dolores, pelos ensinamentos e pelo exemplo de vida que são.

À minha irmã, Franciele, pela amizade e pelo incentivo.

Ao Jhoni, meu grande amor, que, com carinho, sempre me incentivou e esteve presente em todos os momentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, por permitir a execução deste trabalho.

Aos meus orientadores, Larissa Nardini Carli e Marcelo Giovanela, pela dedicação, pelo apoio, pelos ensinamentos e pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Margarida Henz Borges, pela atenção e pela amizade.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa concedida.

Ao CNPq e à FAPERGS, pelo auxílio financeiro.

Ao LPOL (Laboratório de Polímeros) e ao LCMAT (Laboratório de Caracterização de Materiais), da Universidade de Caxias do Sul, pela realização das análises. À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pelas análises de MET.

À Catusa De Marco, pela amizade, pela atenção e por estar sempre disposta a ajudar. Sua contribuição foi extremamente importante para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos e colegas, Fabrício Ferrarini, Luis Rafael Bonetto, Gabriele Rocha de Oliveira, Caren Menezes, Marcia Freislebem, Diana Favero, Suelen Brandolt, Fernanda Miotto, Viviane Veiga, Michel Molossi, Igor Penso, Michell Ordoñez e Matias Lunkes, pela amizade, pelas contribuições para este trabalho e pelos momentos de estudo e descontração.

Aos professores membros das bancas de qualificação e de defesa, pelas contribuições neste trabalho.

A todos que estiveram presentes e colaboraram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento!

RESUMO

A crescente utilização de corantes na indústria gera grande quantidade de resíduos. Estes, quando descartados inadequadamente, tornam-se uma fonte poluidora dos sistemas aquáticos, os quais são indispensáveis à vida e à manutenção do equilíbrio de ecossistemas naturais. Por este motivo, é importante que sejam desenvolvidos métodos de tratamento eficazes para a remoção de corantes. Dentro desse contexto, este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de microesferas magnéticas de quitosana na remoção do corante violeta de metila 2B (VM 2B) em meio aquoso. Inicialmente, preparou-se magnetita (Fe_3O_4) através da precipitação química dos sais de ferro (II) e (III), em meio alcalino. A etapa seguinte consistiu na preparação das microesferas de quitosana, por meio da técnica de reticulação em suspensão, utilizando glutaraldeído. Com o objetivo de conferir propriedades magnéticas à quitosana, adicionou-se a Fe_3O_4 anteriormente preparada. Estes materiais foram caracterizados quanto a sua morfologia e características químicas. Os parâmetros experimentais do processo de adsorção foram previamente otimizados, variando-se a massa de adsorvente, a velocidade de agitação do sistema e o pH inicial do meio. A capacidade adsorvente das microesferas magnéticas de quitosana foi avaliada em um sistema em batelada, sob temperatura controlada de 25 °C, sendo a concentração remanescente de VM 2B em solução determinada por espectroscopia de absorção molecular na região do visível. Os resultados revelaram que as microesferas magnéticas de quitosana apresentam potencial para a finalidade proposta, com elevada capacidade de remoção para o corante VM 2B (~86%). Os resultados experimentais mostraram que a cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudossegunda ordem. No que se refere ao equilíbrio de adsorção, os resultados experimentais apresentaram um melhor ajuste à isoterma de Freundlich (R^2 superior a 0,98). Os dados termodinâmicos revelaram um processo de adsorção espontâneo ($\Delta G^\circ = -3,96 \text{ kJ mol}^{-1}$), exotérmico ($\Delta H^\circ = -1,70 \text{ kJ mol}^{-1}$), e com $\Delta S^\circ = -3,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, o que sugere pequena mudança na aleatoriedade na interface sólido-soluto durante a adsorção.

Palavras-chave: Microesferas magnéticas. Quitosana. Violeta de metila 2B. Adsorção. Cinética. Isotermas. Termodinâmica.

ABSTRACT

The increasing use of dyes in the industry generates great quantities of waste. When disposed improperly, they become a source of pollution of aquatic systems which are essential to life and to maintain the equilibrium of natural ecosystems. For this reason, it is important to develop effective treatment methods for the removal of dyes. In this context, this work aimed to evaluate the adsorption capacity of magnetic chitosan microspheres for the removal of methyl violet 2B (MV 2B) dye in aqueous media. Initially, magnetite (Fe_3O_4) was prepared by chemical precipitation of iron salts (II) and (III). Then, chitosan microspheres were prepared by the suspension crosslinking technique. Finally, Fe_3O_4 was added to chitosan in order to achieve magnetic properties. These materials were characterized by their morphology and chemical characteristics. The experimental parameters of the adsorption process were optimized by varying the mass of adsorbent, the stirring rate, and the initial pH of the medium. The adsorbent capacity of magnetic chitosan microspheres was evaluated in a batch system at 25 °C. After the adsorption process in an aqueous medium, the remaining concentration of MV 2B solution was determined by molecular absorption spectroscopy in the visible region. The results showed that the magnetic chitosan microspheres present a high potential for the purpose, with a high capacity for removing MV 2B (~86%). The adsorption process followed pseudo-second-order rate kinetics, and the adsorption equilibrium was better described by the Freundlich isotherm (R^2 higher than 0.98). The thermodynamic data revealed a spontaneous ($\Delta G^\circ = -3.96 \text{ kJ mol}^{-1}$), exothermic ($\Delta H^\circ = -1.70 \text{ kJ mol}^{-1}$), and $\Delta S^\circ = -3.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, which suggests a small variation in the randomness at the solid-solution interface .

Keywords: Magnetic microspheres. Chitosan. Methyl violet 2B. Adsorption. Kinetics. Isotherm. Thermodynamics.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XV
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica.....	3
2.1 Corantes.....	3
2.1.1 Classificação dos corantes.....	5
2.1.2 Violeta de metila 2B	8
2.1.3 Métodos de tratamento de efluentes industriais	8
2.2 Adsorção	10
2.2.1 Cinética de adsorção	11
2.2.1.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem.....	11
2.2.1.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem.....	12
2.2.2 Isotermas de adsorção	12
2.2.3 Termodinâmica do processo de adsorção.....	15
2.2.4 Considerações finais sobre o processo de adsorção.....	16
2.3 Quitosana.....	16
2.4 Magnetita.....	22
3 Objetivos	24
3.1 Objetivo geral.....	24
3.2 Objetivos específicos.....	24
4 Materiais e métodos	25
4.1 Reagentes	25
4.2 Procedimento de limpeza	25
4.3 Preparação da magnetita	26
4.4 Preparação das microesferas de quitosana	26
4.5 Caracterização da quitosana e das microesferas.....	27
4.6 Ensaio de adsorção	28
4.6.1 Influência de parâmetros experimentais nos ensaios de adsorção.....	29
4.6.1.1 Quantidade de adsorvente	29
4.6.1.2 Velocidade de agitação	29

4.6.1.3	pH do meio	30
4.6.1.4	Concentração inicial de corante e tempo de contato	30
4.7	Cinética e equilíbrio de adsorção.....	30
4.8	Termodinâmica do processo de adsorção	31
5	Resultados e discussão	32
5.1	Caracterização da quitosana e das microesferas.....	32
5.2	Determinação do pH no ponto de carga zero	37
5.3	Ensaio de adsorção	39
5.4	Influência de parâmetros experimentais no processo de adsorção	41
5.4.1	Quantidade de adsorvente	41
5.4.2	Velocidade de agitação	43
5.4.3	pH do meio	44
5.4.4	Concentração inicial de corante e tempo de contato	46
5.5	Cinética de adsorção	48
5.6	Isotermas de adsorção	51
5.6.1	Isoterma de Langmuir	51
5.6.2	Isoterma de Freundlich	53
5.7	Termodinâmica do processo de adsorção	54
6	Conclusão	58
7	Referências	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do corante <i>Remazol Brilliant Orange 3R</i>	4
Figura 2 – Estrutura química do VM 2B.....	8
Figura 3 – Estruturas químicas da celulose e da quitina	17
Figura 4 – Estrutura química da quitosana.....	18
Figura 5 – Representação da produção de quitina, quitosana e derivados.....	19
Figura 6 – Reação de reticulação entre quitosana e glutaraldeído.....	21
Figura 7 – Estrutura cúbica da magnetita.....	22
Figura 8 – Polímero formado na superfície da magnetita	23
Figura 9 – Microesferas magnéticas de quitosana.	27
Figura 10 – Imagem de MEV: (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana e	32
Figura 11 – Mapeamento de ferro por EDS das microesferas magnéticas de quitosana.....	33
Figura 12 – Imagem de MET das nanopartículas de Fe_3O_4	33
Figura 13 – Difrátogramas de raios X das amostras de quitosana e magnetita.	34
Figura 14 – Espectro de FTIR-ATR: (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana, (c) microesferas magnéticas de quitosana e (d) magnetita.	35
Figura 15 – Curvas de TGA da magnetita, quitosana comercial, microesferas de quitosana e microesferas magnéticas de quitosana.....	36
Figura 16 – Derivada primeira das curvas de TGA da magnetita, quitosana comercial, microesferas de quitosana e microesferas magnéticas de quitosana.....	36
Figura 17 – Determinação do pH no ponto de carga zero das microesferas magnéticas de quitosana.....	38
Figura 18 – Espectro de absorção molecular na região do visível para diferentes concentrações de VM 2B.	39
Figura 19 – Curva de calibração externa para diferentes concentrações de VM 2B.....	40
Figura 20 – Percentual de remoção do corante VM 2B em função do tempo de contato.	41
Figura 21 – Influência da quantidade de adsorvente no percentual de remoção do VM 2B e quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente.	42
Figura 22 – Influência da velocidade de agitação no percentual de remoção do VM 2B.	43

Figura 23 – Influência do pH do meio no percentual de remoção do VM 2B.	44
Figura 24 – Descoloração de trifenilmetanos em meio alcalino.	45
Figura 25 – Influência da concentração inicial de VM 2B e do tempo de contato no processo de adsorção.	46
Figura 26 – Percentual de remoção em função da concentração inicial de corante.	47
Figura 27 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.	48
Figura 28 – Modelo cinético de pseudossegunda ordem para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.	50
Figura 29 – Isoterma de Langmuir para a adsorção de VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.	52
Figura 30 – Isoterma de Freundlich para a adsorção de VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.	53
Figura 31 – Diagrama de Van't Hoff para adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana, para concentração inicial de 90 mg L^{-1}	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes conforme estrutura química	5
Tabela 2 – Classificação dos corantes segundo seu modo de aplicação	6
Tabela 3 – Percentual de remoção de VM 2B.....	40
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimera ordem.	49
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem.	50
Tabela 6 – Valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.	52
Tabela 7 – Comparação do valor de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de diferentes adsorventes para o VM 2B.	53
Tabela 8 – Valores dos parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.	54
Tabela 9 – Valores da variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) e k_c para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.....	55
Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana para concentração inicial de 90 mg L ⁻¹	56

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

l/n	fator de heterogeneidade
Abiquim	Associação Brasileira da Indústria Química
C_e	concentração do soluto no equilíbrio
C_o	concentração inicial de soluto
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
DRX	difração de raios X
DTG	derivada primeira da curva termogravimétrica
EDS	espectroscopia por dispersão de energia
Fe ₃ O ₄	magnetita
FTIR-ATR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada
HCl	ácido clorídrico
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
k_1	constante de velocidade de pseudoprimeira ordem
k_2	constante de velocidade de pseudossegunda ordem
k_F	constante de Freundlich
k_L	constante de Langmuir
k_c	constante de equilíbrio de adsorção
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
Na ₂ SO ₄	sulfato de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
NO	óxido nítrico
O ₃	ozônio
pH	potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	pH no ponto de carga zero

q_e	quantidade de corante adsorvida no equilíbrio
q_{max}	capacidade máxima de adsorção superficial em monocamadas
q_t	quantidade de corante adsorvida no tempo t
R_L	fator de separação adimensional
SiO_2	dióxido de silício
T	temperatura
t	tempo
TGA	análise termogravimétrica
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV	ultravioleta
V	volume
VM	violeta de metila
ΔG°	variação da energia livre de Gibbs
ΔH°	variação da entalpia
ΔS°	variação de entropia

1 Introdução

A água é um recurso natural de grande valor econômico, ambiental e social, indispensável à sobrevivência e bem-estar do homem e fundamental para todos os ecossistemas da Terra. A poluição das águas tem gerado grande preocupação nos últimos anos, como resultado da rápida industrialização e urbanização [1].

Com o crescente desenvolvimento industrial, muitos resíduos têm sido lançados, de forma direta ou indireta, no meio ambiente. Desta forma, metais, compostos aromáticos e corantes são frequentemente encontrados em diferentes compartimentos ambientais [2]. Os resíduos provenientes de processos de tingimento são caracterizados pela alta demanda química (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos em suspensão, mau odor e cor [3].

Os corantes são amplamente utilizados nas indústrias de papel, borracha, tecido, couro e farmacêutica. Efluentes contendo essas substâncias, ao serem lançados em rios, causam diversos problemas por serem tóxicos para a vida aquática e esteticamente desagradáveis. Além disso, eles interferem na transmissão da luz, afetando a fotossíntese e perturbando, assim, os sistemas aquáticos [4]. Muitos corantes sintéticos são tóxicos e cancerígenos [5, 6], podendo causar sérios problemas ao homem, como disfunções renais, no sistema reprodutor, no fígado, no cérebro e no sistema nervoso central [7].

Muitos métodos de tratamento têm sido propostos para a remoção de corantes em meio aquoso, tais como a degradação fotoquímica, a degradação biológica, a coagulação, a oxidação e a adsorção [8]. Este último tem se destacado nesse cenário por ser uma técnica promissora, devido à sua elevada eficiência e baixo custo [9, 10]. A eficiência na remoção de corantes por meio da adsorção depende, principalmente, da escolha do adsorvente a ser utilizado e dos parâmetros de processo, como massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH do meio [11].

Dentre os adsorventes comumente utilizados, o carvão ativado é um dos mais eficazes na remoção de corantes, uma vez que apresenta elevada área superficial, alta capacidade de adsorção e baixa seletividade para corantes iônicos e não iônicos. Entretanto, este material apresenta dificuldades em relação a sua regeneração para reutilização, e seu custo pode encarecer o processo [12].

Assim, vários adsorventes alternativos de fácil obtenção, provenientes de fontes naturais e de baixo custo [12], têm sido propostos para remover corantes em meio aquoso. Esta classe de adsorventes inclui argilas naturais [11] como montmorilonita, zeólitas e pirofilita, materiais provenientes de subprodutos agrícolas e resíduos sólidos industriais [12].

A quitosana, um polissacarídeo não tóxico, biocompatível e biodegradável [13] apresenta elevado potencial para a remoção de corantes, íons metálicos e proteínas por adsorção [14]. Ela pode ser combinada com a magnetita (Fe_3O_4), por exemplo, o que lhe confere propriedades magnéticas, aumentando sua capacidade de adsorção e facilitando a sua remoção do meio após o processo, através da aplicação de um campo magnético externo [10].

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar microesferas magnéticas de quitosana e avaliar sua eficiência na remoção do corante violeta de metila 2B (VM 2B), através do processo de adsorção em meio aquoso.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Corantes

Corantes são compostos químicos que podem se ligar às superfícies de vários materiais, conferindo-lhes coloração. Os corantes sintéticos são amplamente utilizados por indústrias têxteis, de papel, de borracha, curtimento de couro, processamento de alimentos, plásticos, cosméticos e impressões [15]. Assim, constituem uma das principais fontes de poluição de países em desenvolvimento como, por exemplo, a China, onde são produzidos, anualmente, $1,6 \times 10^9$ m³ de efluentes contendo corantes [16].

A indústria vem gerando, durante décadas, milhões de toneladas desses compostos. Geralmente, o volume de efluente descartado em cada etapa do processamento da indústria têxtil varia de 40 a 65 L kg⁻¹ de produto [17].

Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (Abiquim), de 2000, o Brasil foi responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes, devido à importante participação do algodão e do couro na economia do país [18]. Estes efluentes, ao atingirem cursos d'água, causam graves problemas ao meio ambiente e à saúde humana [19].

Os corantes, mesmo em concentrações muito baixas (< 1 mg L⁻¹), apresentam uma coloração muito forte e altamente visível [20-22]. Estima-se que cerca de 10000 cores são produzidas em escala industrial [23], das quais 20% são empregadas na indústria têxtil [24]. Particularmente na indústria têxtil, 10 a 15% da quantidade de corante utilizada é perdida durante a síntese, o processamento e a aplicação [20, 24] e, normalmente, 250 a 300 m³ de efluentes são gerados para a produção de uma tonelada de produto final. Devido à legislação ambiental cada vez mais rigorosa, este tipo de efluente não pode ser descartado diretamente no meio ambiente [20]. No Brasil, os padrões e condições de lançamento de efluentes são estabelecidos pela Resolução n° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005. Segundo essa Resolução, uma das condições de qualidade das águas é a ausência de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais [25]. A Resolução n° 128/2006 do

Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, prevê que os efluentes líquidos industriais, após o tratamento, não devem conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor [26].

Os corantes apresentam estruturas complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. Eles apresentam, em sua estrutura, um grupo cromóforo e grupos auxiliares [18].

O grupo cromóforo confere cor ao composto pela absorção de uma parte de energia radiante [18]. Quando uma molécula de corante é exposta à luz, a estrutura cromófora, que inclui ligações duplas, absorve parcialmente a luz e origina a cor visível [20]. O grupo cromóforo geralmente contém heteroátomos (como N, O e S) com elétrons não-ligantes. As moléculas orgânicas que contêm ligações duplas são capazes de absorver luz em uma determinada faixa de comprimento de onda, normalmente no ultravioleta. Estas ligações duplas conjugadas na molécula podem interagir por efeito de ressonância juntamente com os elétrons não-ligantes dos heteroátomos. Se existir conjugação suficiente, a molécula absorverá parcialmente luz no intervalo de comprimento de onda visível de baixa energia, sendo considerada um corante ou um pigmento [27].

Os grupos auxiliares propiciam a afinidade entre a molécula de corante e a fibra têxtil, natural ou sintética. A fixação do corante à fibra ocorre através de reações químicas ou por adsorção [18]. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do corante *Remazol Brilliant Orange 3R*, em que A é o grupo cromóforo da família azo e B, o grupo reativo sulfatoetilsulfona.

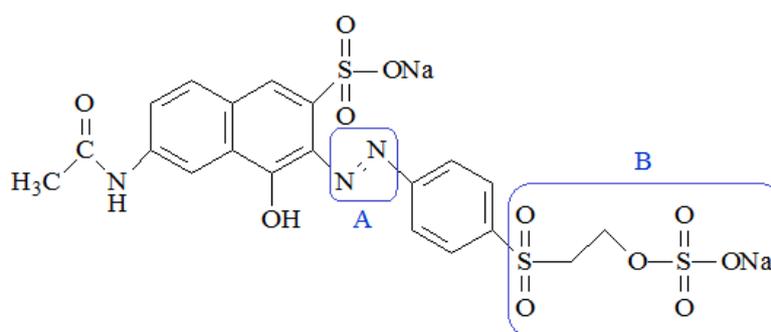


Figura 1 – Estrutura molecular do corante *Remazol Brilliant Orange 3R* [18].

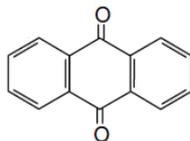
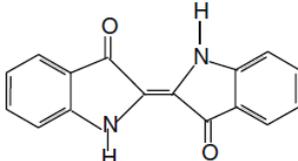
A dificuldade na remoção dessas substâncias deve-se às suas complexas estruturas, nas quais estão presentes anéis aromáticos, responsáveis também pela mutagenicidade e carcinogenicidade [6]. Assim como a remoção, o tratamento de corantes também é difícil de ser realizado [3, 28], pois são compostos por moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis à luz, ao calor e a agentes oxidantes [28-30].

O tratamento de efluentes contendo essas substâncias é extremamente importante, pois além de ser esteticamente desagradável devido à coloração, a presença de corantes pode provocar a redução da passagem de luz no meio aquático, afetando a fotossíntese. Também são cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos para várias espécies de peixes [15]. Os efeitos não se limitam ao meio ambiente, mas estendem-se também ao ser humano, no qual podem causar graves problemas à saúde, como disfunções nos rins, no sistema reprodutivo, no fígado, no cérebro e no sistema nervoso central [15].

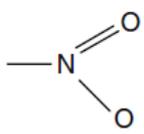
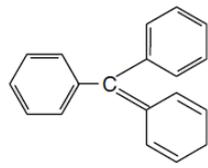
2.1.1 Classificação dos corantes

Os corantes comerciais podem ser classificados de acordo com sua estrutura, sua cor e seu modo de aplicação. A classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química, para a classe de corantes mais comuns, está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos corantes conforme estrutura química [15].

Classificação	Substrato
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$
Antraquinona	
Indigoide	

Continuação da Tabela 1.

Classificação	Substrato
Nitroso	—N=O
Nitro	
Trifenilmetano	

Além da estrutura química, há outras formas de classificar os corantes, sendo a mais comum delas de acordo com o modo de aplicação. A Tabela 2 apresenta a classificação dos corantes de acordo com esse critério.

Tabela 2 – Classificação dos corantes segundo seu modo de aplicação [15].

Classificação	Substrato	Modo de aplicação	Tipos químicos
Ácido	Lã, poliamida, seda, tintas, couro e papel	Geralmente banho neutro a ácido.	Antraquinona, xanteno, azo (incluindo nitroso e pré- metalizado), nitro e trifenilmetano
Básico	Tintas, papel, poliacrilonitrila, poliamida e poliéster	Aplicado a partir de banhos de corantes ácidos.	Hemicianina, azo, cianina, diazahemicianina, azina, difenilmetano, xantana, triarilmetano, acridina, antraquinona e oxazina
Direto	Poliamida, celulose, papel, couro e algodão	Aplicado a partir de banho neutro ou levemente alcalino, contendo um eletrólito.	Ftalocianina, azo, oxazina e estilbeno

Continuação da Tabela 2.

Classificação	Substrato	Modo de aplicação	Tipos químicos
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Dispersão aquosa frequentemente aplicada por alta temperatura/pressão	Benzodifuranona, azo, antraquinona, nitro e estiril
Reativo	Lã, algodão, seda e poliamida	Sítio reativo do corante reage covalentemente com o grupo funcional da fibra, sob influência da temperatura e do pH.	Antraquinona, formazan, ftalocianina, azo, oxazina e básico
Sulfúrico	Celulose e algodão	Substrato aromático com sulfito de sódio e reoxidado a produtos contendo enxofre	Estruturas indeterminadas
À cuba	Lã e algodão	Corantes insolúveis em água solubilizados em sulfito de hidrogênio e sódio	Indigoides e antraquinona

A classificação de corantes segundo seu modo de aplicação é muitas vezes favorável, em função da complexidade de sua nomenclatura a partir de sua estrutura química. Além das classificações apresentadas, os corantes também podem ser classificados com base na sua carga após dissolução em meio aquoso como catiônicos (todos os corantes básicos), aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos), e não-iônicos (corantes dispersos) [15].

2.1.2 Violeta de metila 2B

O violeta de metila 2B (VM 2B), de fórmula molecular $C_{24}H_{28}ClN_3$ (Figura 2), é um corante trifenilmetano, solúvel em água, etanol, dietilenoglicol e dipropilenoglicol, com baixa resistência à luz e a agentes alvejantes [30].

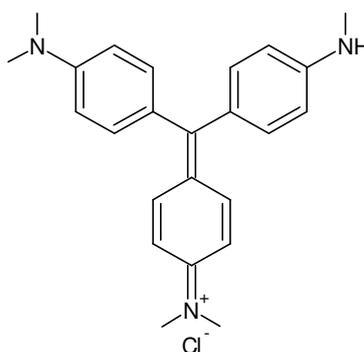


Figura 2 – Estrutura química do VM 2B [30].

A presença de várias ligações duplas em sua estrutura é responsável pelo deslocamento de elétrons, que promovem a absorção da luz visível. Sua absorção máxima ocorre em 582 nm, o que lhe confere a cor violeta característica [30].

O VM 2B pertence ao grupo de corantes básicos, com alto brilho e elevada intensidade de cor [14]. É um corante catiônico, sendo utilizado como agente colorante em trabalhos histopatológicos e bacteriológicos [31]. Pode ainda ser utilizado como bactericida e indicador de pH. Entretanto, apresenta toxicidade e, quando decomposto, libera outras substâncias, como CO, CO₂ e NO. O contato direto com o VM 2B, tanto para o ser humano quanto para os animais, pode causar dor e congestão, enquanto sua inalação pode ocasionar irritação nos sistemas respiratório e gastrointestinal [32].

2.1.3 Métodos de tratamento de efluentes industriais

Devido à estabilidade e à solubilidade dos corantes, métodos tradicionais de tratamento de efluentes industriais são ineficientes, resultando na liberação de um resíduo com coloração intensa nas estações de tratamento. Por esse motivo, existe a necessidade de desenvolvimento de novos métodos, eficazes e aceitáveis, para a eliminação de corantes desses resíduos [33].

Vários métodos têm sido propostos para solucionar este problema, tais como coagulação, floculação, precipitação, filtração por meio de membranas, separação eletromecânica [4], degradação fotoquímica, degradação biológica, oxidação química e osmose inversa [34]. Todos esses processos possuem desvantagens e limitações, como elevado custo, geração de resíduos secundários e baixa eficiência de remoção [4].

A coagulação envolve a alteração química do material dissolvido, partículas ou coloides, e é um procedimento comum em estações de tratamento [35]. Esta operação requer o uso de um coagulante, e as condições ideais de operação, como pH e dosagem de coagulante, devem ser rigorosamente mantidas, de modo a atingir o máximo de remoção [12]. O processo consiste na desestabilização de soluções para formar aglomerados [20], normalmente através da dosagem de sais metálicos. Posteriormente, na floculação, ocorre a desestabilização de partículas em suspensão, unindo flocos agregados para formar aglomerados maiores, que se assentam por gravidade [20].

A biodegradação é um processo no qual diferentes tipos de micro-organismos são capazes de converter uma molécula com estrutura química complexa em uma molécula simples. Esses micro-organismos utilizam essas moléculas como fonte de carbono para obter a energia necessária para o crescimento e a manutenção de seu metabolismo [36]. Nesse contexto, fungos filamentosos têm sido amplamente estudados na biodegradação de corantes. Estes fungos são abundantes no meio ambiente e capazes de adaptar rapidamente seu metabolismo a diferentes fontes de carbono e nitrogênio na busca pela sobrevivência [24].

Os processos biológicos são, provavelmente, os que apresentam menor custo. Entretanto, a maioria dos corantes é pouco biodegradável, devido à sua complexa estrutura e às suas propriedades xenobióticas. Além disso, muitos corantes são tóxicos para os micro-organismos, provocando a sua destruição ou a inibição de suas atividades catalíticas.

A osmose inversa e a coagulação eletroquímica são complexas e, geralmente, inviáveis em larga escala por motivos econômicos. Os processos oxidativos avançados (utilizando H_2O_2/UV , O_3) são potentes na eliminação de carbono orgânico de efluentes contendo corantes, porém são extremamente caros e complexos, além de serem eficazes apenas para baixas concentrações de corantes.

O processo de bioadsorção consiste na aderência de uma espécie química na superfície ou nos poros de um substrato de origem biológica, como leveduras, fungos filamentosos, bactérias e algas. Estes bioadsorventes possuem uma grande variedade de

grupos funcionais capazes de formar complexos com moléculas de corante, permitindo, desta forma, sua remoção de um determinado sistema [24, 28, 36].

A adsorção, quando comparada às técnicas anteriormente mencionadas, é considerada bastante eficiente, econômica, de fácil operação [4, 37] e com elevado potencial para a finalidade proposta [8].

2.2 Adsorção

A adsorção consiste em um processo para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Quando uma solução que contém um soluto (que pode ser adsorvido) entra em contato com um sólido que possui uma estrutura altamente porosa ou com uma estrutura do tipo gel, as forças intermoleculares de atração (de natureza física ou química) fazem com que algumas moléculas de soluto se depositem na estrutura deste sólido [38]. O soluto acumulado na estrutura é denominado adsorvato, enquanto o sólido em questão é denominado adsorvente [15, 38]. Portanto, a adsorção de uma espécie em uma superfície sólida consiste no transporte do adsorvato, contido na solução, para a superfície externa do adsorvente. Este processo de acumulação do adsorvato no adsorvente é designado de adsorção.

O processo acontece por meio de interações do soluto com os átomos da superfície do sólido por quimiossorção, quando fortes interações adsorvato-adsorvente ocorrem através da formação de ligações covalentes, ou por adsorção física, caracterizada por fracas interações adsorvato-adsorvente, em que atuam forças de Van der Waals [39].

Na adsorção de corantes, os parâmetros experimentais mais estudados nesse contexto são: (i) pH da solução; (ii) tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente; (iii) concentração inicial do corante no equilíbrio de adsorção; (iv) força iônica do meio, que pode afetar a remoção do poluente; (v) temperatura de equilíbrio da adsorção ou, menos comumente, da cinética de adsorção; (vi) tamanho da partícula adsorvente na sua capacidade, e (vii) velocidade de agitação do meio [38].

A eficiência de remoção (% R) e a quantidade de corante adsorvido no momento t (q_t , mg g⁻¹) e no equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) podem ser calculadas por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

sendo C_0 , C_t e C_e as concentrações inicial, no tempo t , e de equilíbrio do corante (mg L^{-1}), respectivamente, m a massa de adsorvente (g), V o volume da solução de corante (L), e q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do material (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e no momento t (min), respectivamente [4, 40].

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção fornece dados importantes para compreensão da dinâmica do processo em termos da ordem de constante de velocidade [41]. Os estudos de cinética são importantes no tratamento de efluentes, pois fornecem informações sobre o mecanismo do processo de adsorção [42]. Os parâmetros cinéticos podem ser determinados segundo os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

2.2.1.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre q_e e q_t [43]. Este modelo é mais adequado para baixas concentrações de soluto [44], sendo expresso pela Equação de Lagergren (Equação 4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

sendo k_1 a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) (quantidade adsorvida em monocamada). Aplicando-se a integral definida, com a condição inicial $t = 0$ e $q_t = 0$, a Equação 4 transforma-se na Equação 5.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

sendo q_e e q_t , respectivamente, a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e em um determinado tempo t , e k_1 a constante de velocidade de pseudoprimera ordem (min^{-1}). Os valores de k_1 , sob as diferentes concentrações iniciais de corante, são calculados a partir do coeficiente angular da reta no gráfico $\ln (q_e - q_t)$ em função de t [41].

2.2.1.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e considera que o processo de adsorção é controlado por um mecanismo de adsorção química, envolvendo compartilhamento ou transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato [43].

A Equação 6 é utilizada para descrever este modelo.

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

sendo k_2 a constante de velocidade de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Os valores de k_2 , sob as diferentes concentrações iniciais de corante, são calculados a partir do coeficiente angular da reta no gráfico t/q_t em função de t [41].

2.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato presente no adsorvente e a concentração de adsorvato remanescente em solução [42, 45]. Além disso, descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente, sendo importantes na otimização do uso de um adsorvente em um processo de adsorção real. Vários modelos de isotermas estão disponíveis na literatura [46], sendo que os mais utilizados no caso dos corantes são os de Freundlich e de Langmuir.

A interpretação correta dos dados experimentais das isotermas de adsorção é realizada através de equações matemáticas [45]. Para identificar o mecanismo do processo de adsorção, a adsorção de um corante é determinada como uma função da concentração residual de corante no equilíbrio (C_e). Os dados são, então, correlacionados com uma isoterma adequada.

A isoterma de adsorção de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos do adsorvente, sendo representada pela Equação 7.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

sendo q_e a quantidade de adsorvato em fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{\max} a capacidade máxima de adsorção superficial em monocamada (mg g^{-1}), C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), e k_L corresponde à constante de Langmuir (L mg^{-1}). A Equação 7 pode ser rearranjada para uma forma linear, descrita pela Equação 8.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (8)$$

A constante k_L pode ser avaliada a partir do coeficiente linear do gráfico de C_e/q_e em função de C_e .

As principais características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido conforme a Equação 9.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

sendo C_0 a concentração inicial de soluto (mg L^{-1}) e k_L a constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}) [41].

O valor obtido para R_L indica a natureza do processo de adsorção. De forma geral, se $R_L > 1$ o processo é desfavorável; $R_L = 1$ tem-se uma isoterma linear; $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e $R_L = 0$ sugere a irreversibilidade do processo [44, 47, 48].

A teoria da isoterma de adsorção de Langmuir é baseada em cinco pressupostos: (1) a adsorção é limitada à formação de uma monocamada, assim, o número de espécies adsorvidas não excede o número total de sítios superficiais; (2) a energia de adsorção é independente, ou seja, todos os sítios superficiais têm a mesma energia e, desta forma, a mesma afinidade pelo adsorvato; (3) tanto o soluto quanto o solvente possuem áreas superficiais molares iguais; (4) a superfície e as fases em massa apresentam um

comportamento ideal, não sendo consideradas, por exemplo, interações soluto-soluto ou solvente-soluto; e (5) assume que todos os sítios são inicialmente livres e não considera qualquer reação inversa de deslocamento de íons, como prótons com o sítio [46].

A isoterma de Freundlich é um modelo de adsorção de um único sistema de soluto. Este modelo baseia-se em uma equação empírica de distribuição de soluto entre as fases sólida e aquosa em equilíbrio. Diferente da teoria de Langmuir, não se restringe à formação de uma única camada e assume que se a concentração de adsorvato aumenta na superfície do adsorvente. Teoricamente, de acordo com este modelo, o processo de adsorção pode ocorrer infinitamente [46].

A equação de Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos, os quais são caracterizados por um fator de heterogeneidade $1/n$. Assim, a equação empírica pode ser escrita conforme a Equação 10.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

sendo q_e a concentração de adsorvato em fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração de fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), k_F a constante de Freundlich (L g^{-1}) e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

Neste modelo, o valor de $1/n$ prevê a aplicabilidade do adsorvente para um determinado adsorvato e, em particular, a favorabilidade do processo de adsorção. Se o valor de $1/n$ for inferior a 1,0, o processo de adsorção é favorável ao longo de toda a faixa de concentração do adsorvato; valores de $1/n$ superiores a 1,0 indicam que o processo é favorável em concentrações elevadas, porém não é favorável em baixas concentrações [49].

A forma linear da expressão de Freundlich pode ser obtida a partir do logaritmo natural da Equação 10, resultando na Equação 11.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

Portanto, através de um gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, é possível determinar a constante k_F e o expoente $1/n$ através dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

2.2.3 Termodinâmica do processo de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos fornecem informações relevantes sobre a natureza do processo de adsorção, como espontaneidade, aleatoriedade, endotermicidade e exotermicidade. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) indica a espontaneidade do processo. A adsorção pode ocorrer espontaneamente, a uma dada temperatura, se ΔG° for negativo. Caso ΔG° seja positivo, o processo não é espontâneo. Um valor negativo de variação de entalpia (ΔH°) indica que o fenômeno de adsorção é exotérmico, enquanto um valor positivo indica que a adsorção é um processo endotérmico. A magnitude e o sinal da variação de entropia (ΔS°) refletem o grau de desordem ou aleatoriedade do processo [40].

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}), a variação de entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}) e a variação de entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) são determinados de acordo com as Equações 12 e 13 [42].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = - R T \ln k_c \quad (13)$$

Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser obtidos, respectivamente, a partir dos valores dos coeficientes angular e linear do gráfico $\ln k_c$ em função de $1/T$ [50].

As Equações 12 e 13 são denominadas equações de Van't Hoff [48]. A combinação destas leva à Equação 14.

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (14)$$

sendo R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K) e k_c a constante de equilíbrio de adsorção [42], a qual pode ser calculada pela razão entre a capacidade de equilíbrio de adsorção (q_e) e a concentração de equilíbrio do corante em solução (C_e), ou seja, $k_c = q_e/C_e$ [50].

2.2.4 Considerações finais sobre o processo de adsorção

Diversos adsorventes podem ser utilizados para remover uma grande variedade de compostos indesejados de efluentes industriais [8]. Dentre estes adsorventes, destaca-se o carvão ativado, altamente eficiente. Entretanto, seu elevado custo tem motivado o desenvolvimento de adsorventes com valor mais acessível [51].

Muitos pesquisadores relataram a viabilidade do uso de adsorventes de baixo custo provenientes de fontes naturais [15]. Dentre estes, podem ser citados os resíduos sólidos provenientes da agricultura (bagaços e cascas de frutas), as argilas naturais (haloisita, caulinita, montmorilonita), o carvão ativado proveniente de fontes renováveis e a quitosana [37].

Recentemente, a combinação de adsorventes com materiais magnéticos tem recebido atenção considerável por parte de inúmeros pesquisadores. Zhou et al. [52] utilizaram microesferas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina para a remoção de íons Hg(II) em solução aquosa; Shen et al. [5] empregaram o hidrogel de quitosana-Fe(III) para a remoção do corante *Acid Red 73*; Podzus et al. [53] sintetizaram microesferas magnéticas de quitosana para adsorção de Cu(II); nanopartículas de quitosana-Fe₃O₄ foram utilizadas por Li et al. [54] para a remoção de *Saccharomyces cerevisiae*, uma proteína do tipo álcool desidrogenase, que causa a redução do ácido fenilglioxílico para ácido *R*-mandélico, precursor de produtos farmacêuticos como penicilina sintética.

2.3 Quitosana

Encontrada no exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos e leveduras, a quitina é o aminopolissacarídeo mais abundante na natureza [55]. Sua estrutura é composta por unidades de β -(1-4)-*N*-acetil-*D*-glucosamina, semelhante à celulose. Porém, na quitina, os grupos hidroxila na posição C-2 são substituídos por grupos acetamida. A presença desses grupos é altamente vantajosa, pois promove características de adsorção e conduz a reações de modificação [56]. As estruturas desses polímeros estão representadas na Figura 3.

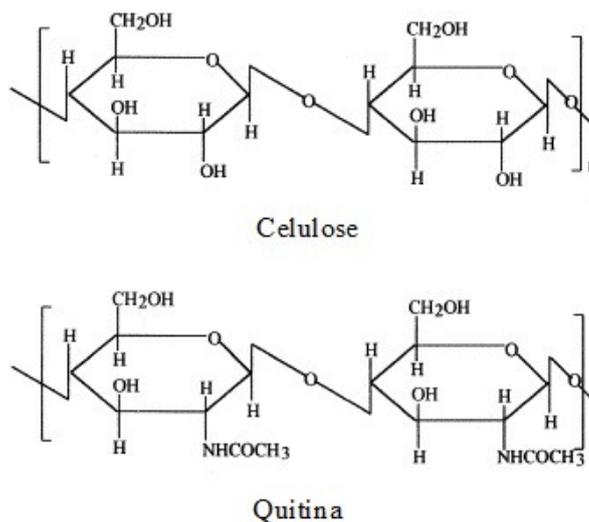


Figura 3 – Estruturas químicas da celulose e da quitina [57].

O grau de desacetilação da quitina é inferior a 10%, e a massa molar deste polissacarídeo linear pode ser superior a $1,0\text{-}2,5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, podendo variar de acordo com o grau de polimerização [58].

A quitina é a principal fonte de poluição de zonas costeiras [57]. O processo de biodegradação da quitina derivada de resíduos de crustáceos é muito lento. O acúmulo de elevadas quantidades de rejeitos provenientes do processamento desses crustáceos tornou-se uma grande preocupação para a indústria de processamento da pesca. Assim, existe a necessidade de reciclar estes subprodutos, cuja aplicação para o tratamento de efluentes de outras indústrias pode ser útil não apenas para o meio ambiente, resolvendo o problema do resíduo sólido, mas também para a economia [56]. Entretanto, a quitina é extremamente insolúvel em solventes orgânicos devido à ampla extensão das ligações de hidrogênio presentes na sua estrutura semi-cristalina [59], o que prejudica o desenvolvimento de processos e sua aplicação. Por isso, têm sido encontradas poucas aplicações industriais em larga escala para este biopolímero [56].

No processamento industrial, a quitina é extraída de crustáceos (principalmente caranguejo e camarão) por meio de tratamento ácido, para dissolução do carbonato de cálcio, seguido de extração alcalina, para solubilização de proteínas. Uma etapa de descoloração é frequentemente acrescentada, com o objetivo de remover pigmentos remanescentes e obter um produto incolor. Estes tratamentos devem ser adaptados para cada fonte de quitina, devido a diferenças na estrutura dos materiais iniciais utilizados na extração e no pré-tratamento. A quitina resultante é classificada de acordo com sua

pureza e sua cor, uma vez que a proteína residual e o pigmento podem gerar problemas em aplicações posteriores, especialmente em produtos biomédicos [60].

A desacetilação parcial da quitina, em condições alcalinas, origina a quitosana (Figura 4), um polissacarídeo composto por unidades de glucosamina e *N*-acetil-glucosamina [61]. Este polissacarídeo foi descoberto em 1859 por Rouget que, ao aquecer quitina com hidróxido de potássio, obteve um produto que apresentava solubilidade em meio ácido. A quitosana raramente é encontrada naturalmente, porém pode ser obtida por meio da hidrólise da quitina. A cada ano, no mundo, aproximadamente 20 milhões de toneladas de camarão, lagosta e caranguejo são descartados como subprodutos da indústria pesqueira [62]. Em termos de aplicações, a quitosana é o mais importante derivado da quitina [60].

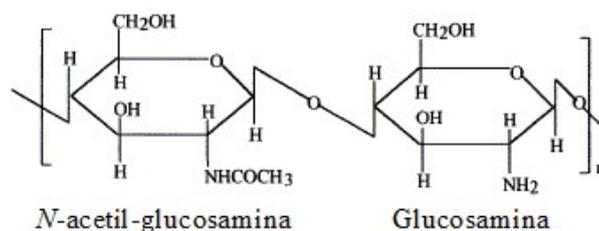


Figura 4 – Estrutura química da quitosana [57].

O grau de desacetilação da quitosana varia de 40 a 98%, e sua massa molar encontra-se na faixa de $5,0 \times 10^4$ e $2,0 \times 10^5$ g mol⁻¹. O grau de desacetilação e o grau de polimerização, que definem a massa molar do polímero, são dois parâmetros fundamentais que definem o uso da quitosana para várias aplicações [58].

A Figura 5 apresenta um esquema simplificado da preparação de quitina, quitosana e seus derivados.

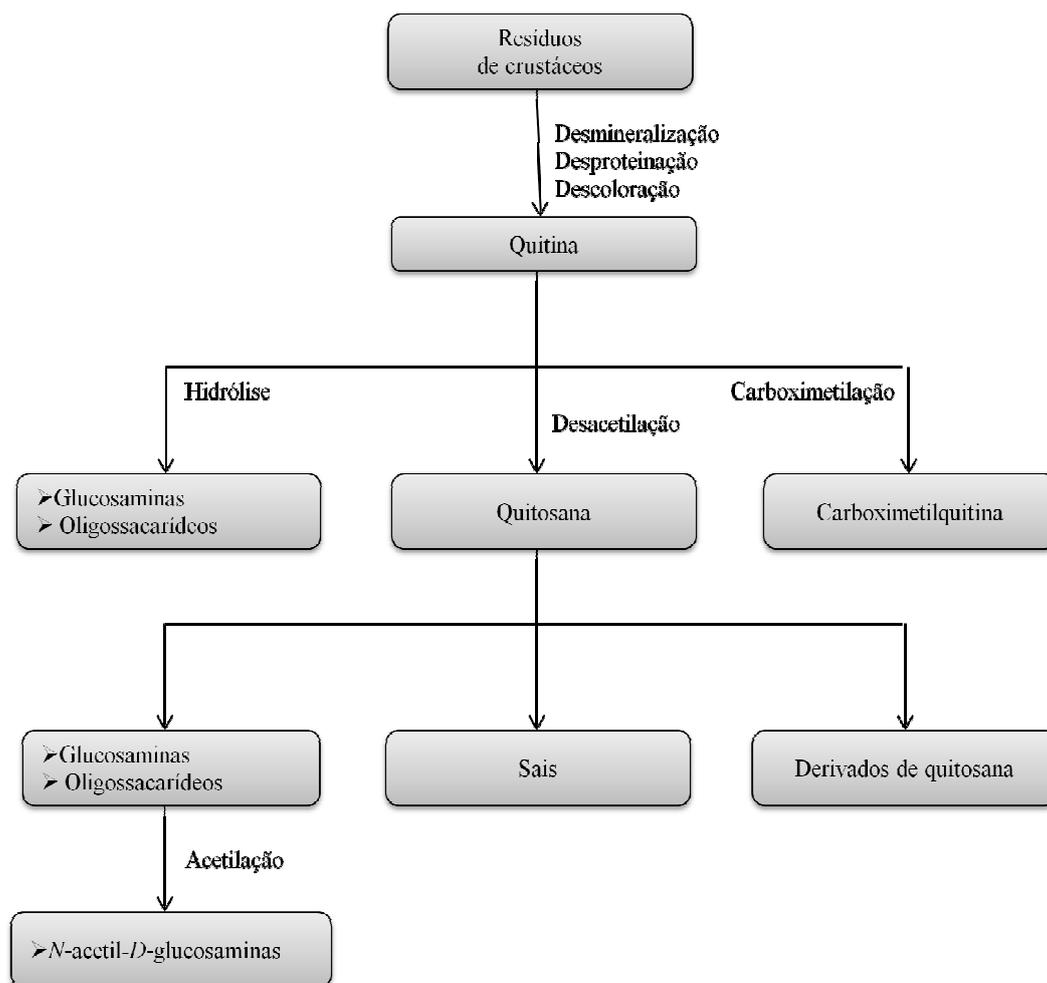


Figura 5 – Representação da produção de quitina, quitosana e derivados [56].

Tanto a quitina como a quitosana possuem grande interesse comercial [63], devido à elevada porcentagem de nitrogênio (6,89%) em relação à celulose sinteticamente substituída (1,25%). A maioria dos polímeros utilizados atualmente é sintética, e estes possuem biocompatibilidade e biodegradabilidade limitadas quando comparados aos polímeros naturais, como celulose, quitina, quitosana e seus derivados. Entretanto, materiais naturalmente abundantes também podem apresentar limitações, tanto na reatividade quanto no processamento. Em relação a isto, a quitina e a quitosana são recomendadas como materiais funcionais adequados, por possuírem excelentes propriedades como biodegradabilidade, não-toxicidade e propriedades de adsorção [57].

A quitosana é utilizada em muitas áreas, incluindo medicina, alimentos, química, farmacêutica, nutrição e agricultura. Esta ampla variedade de aplicações deve-se à sua atividade biológica, como ação antimicrobiana e ação estimulante ou inibidora para diversos tipos de células humanas [64]. Também é quimicamente mais versátil que a

quitina. Isto se deve às suas propriedades intrínsecas, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, hidrofiliabilidade e propriedades de adsorção. A maioria das propriedades relaciona-se com sua natureza catiônica, e é essa propriedade que a torna uma matéria-prima promissora para fins de adsorção [56].

A quitosana é insolúvel em água, soluções alcalinas e solventes orgânicos, devido às ligações de hidrogênio entre suas moléculas [17]. Entretanto, é solúvel em soluções ácidas [56], nas quais os grupos amino encontram-se na forma protonada – NH_3^+ [55]. Essas propriedades, aliadas à presença de vários grupos funcionais disponíveis, conferem à quitosana elevada afinidade para a remoção de contaminantes como metais pesados e corantes [17]. A presença de grupos OH nas posições C-3 e C-6 e NH_2 na posição C-2 da estrutura deste biopolímero é responsável pelas interações moleculares com os corantes [3]. Estes grupos funcionais também permitem reações de substituição direta (esterificação, eterificação) ou modificações químicas (hidrólise, oxidação, degradação enzimática), produzindo diferentes derivados de polissacarídeos para aplicações específicas [2].

Essas modificações estruturais são extremamente importantes para fins de adsorção de corantes orgânicos, uma vez que a quitosana possui uma estrutura semi-cristalina e uma área superficial relativamente baixa, sendo, em sua forma original, um material com desempenho limitado para fins de adsorção [62].

Assim, os polissacarídeos podem ser reticulados por meio de uma reação entre os grupos OH ou NH_2 das cadeias, formando uma rede tridimensional. No caso da utilização de glutaraldeído ou pentano-1,5-dial ($\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$) [62], uma molécula linear aniônica dipolar [64], como agente reticulante, ocorre reação entre os grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do glutaraldeído e os grupos amina (NH_2) da quitosana, conforme ilustrado na Figura 6 [2].

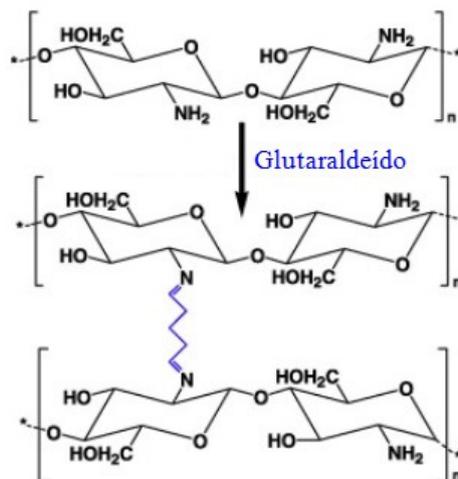


Figura 6 – Reação de reticulação entre quitosana e glutaraldeído [38].

A reticulação torna o material altamente insolúvel em água. Isto ocorre porque o agente reticulante introduz ligações cruzadas intermoleculares entre as macromoléculas do polissacarídeo, que são responsáveis pela redução da mobilidade das cadeias [2]. Esta característica é importante para o processo de adsorção, uma vez que a reticulação promove um prolongamento da vida útil do material e aumento da sua estabilidade química [65]. Além disso, melhora a resistência mecânica e reduz seu inchamento em contato com a água [66].

Pesquisas revelaram que a quitosana apresenta potencial para ser utilizada na remoção de corantes. Peng et al. utilizaram o compósito de hidrogel contendo quitosana e nanotubos de haloisita para a remoção dos corantes verde malaquita e azul de metileno [67]; Momenzadeh et al. empregaram uma nanodispersão de quitosana para remoção do corante azo *C.I. Reactive Red 120* (RR120) em solução aquosa [68]; Copello et al. sintetizaram o hidrogel quitosana/SiO₂ para verificar a capacidade de adsorção do material para os corantes *Remazol Black B*, *Erythrosine B*, *Neutral Red* e *Gencian Violet* [69].

Pesquisas recentes ressaltam a importância de transferência de propriedades magnéticas à quitosana. A quitosana magnética possui elevada capacidade e rápida taxa de adsorção, mesmo presente em baixa quantidade e em tempos de equilíbrio curtos [1]. Além disso, a presença de Fe₃O₄ torna fácil a recuperação após o tratamento [70]. A separação de adsorventes à base de quitosana utilizando métodos tradicionais de separação, como filtração ou sedimentação, pode resultar no bloqueio de filtros ou perda de adsorvente, gerando um poluente secundário [1]. A tecnologia de separação

magnética por combinação de quitosana e compostos magnéticos é uma estratégia eficaz para este problema [48]. As técnicas de adsorção magnética, por serem convenientes, rápidas e de baixo custo [71], têm recebido atenção considerável nesses últimos anos [48].

2.4 Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral que possui uma vasta gama de aplicações, incluindo estudos geofísicos, petrologia ígnea e exploração mineral. É um óxido de ferro polivalente [72], com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura do espinélio. O íon Fe^{2+} ocupa o sítio octaédrico e o íon Fe^{3+} encontra-se distribuído entre os sítios octaédricos e tetraédricos (Figura 7). A localização desses íons nos sítios octaédricos permite que as espécies de ferro sejam reversivelmente oxidadas e reduzidas, mantendo a estrutura inalterada [73].

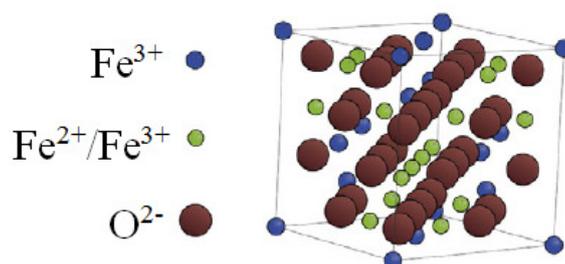


Figura 7 – Estrutura cúbica da magnetita [74].

A Fe_3O_4 possui propriedades elétricas e magnéticas em função da transferência de elétrons entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios cúbicos. Devido às suas propriedades (magnetismo, compatibilidade química e alta durabilidade) e vantagens (baixa toxicidade e baixo custo), é amplamente utilizada na remoção de íons de metais pesados e na absorção de ondas eletromagnéticas.

As propriedades da Fe_3O_4 dependem de sua dimensão e de seu formato. Um modo de controlar esses parâmetros é a escolha do método de preparação da mesma. Esses métodos incluem métodos hidrotérmicos, solvotérmicos e sonoquímicos e coprecipitação. Estudos demonstram que este último fornece nanopartículas de Fe_3O_4 predominantemente esféricas [75].

Várias pesquisas descrevem o uso de quitosana combinada com Fe_3O_4 para adsorção de corantes. Um exemplo típico dessa combinação está representado na Figura 8. Neste caso, os grupos amina disponíveis na quitosana atuam como nucleófilos, reagindo com a carbonila do glutaraldeído e originando um polímero sobre a superfície da Fe_3O_4 [1]. Assim, forma-se uma rede porosa com melhores propriedades adsorventes do que a quitosana em sua forma original [62].

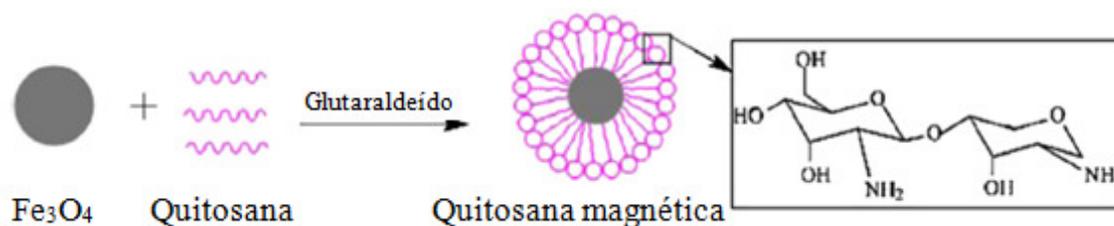


Figura 8 – Polímero formado na superfície da magnetita [1].

Cao et al. utilizaram nanopartículas magnéticas de quitosana para remoção do corante *Reactive Brilliant Red X-3B* [50]; hidrogel de quitosana-Fe(III) foi utilizado por Shen et al. para remover eficientemente o corante aniônico *Acid Red 73* [5]; Fan et al. revestiram a superfície da magnetita com quitosana com a finalidade de remover o corante *Alizarin Red (AR)* em meio aquoso por adsorção [76]; Fan et al. sintetizaram nanopartículas magnéticas de β -quitosana-ciclodextrina na remoção do corante azul de metileno [77].

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Preparar e caracterizar microesferas magnéticas de quitosana, avaliando sua capacidade de adsorção na remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar microesferas magnéticas de quitosana através da técnica de reticulação em suspensão.
- Caracterizar o material obtido quanto a sua morfologia, características químicas e propriedades térmicas.
- Avaliar a capacidade de adsorção das microesferas magnéticas de quitosana na remoção do corante violeta de metila 2B.
- Verificar a influência de parâmetros experimentais, como massa de adsorvente, velocidade de agitação do sistema, pH do meio, concentração inicial da solução de corante e tempo de contato, no processo de adsorção.
- Avaliar a cinética e o equilíbrio envolvidos no processo de adsorção, através da aplicação dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem e das isotermas de Langmuir e de Freundlich.
- Analisar a termodinâmica envolvida no processo de adsorção.

4 Materiais e métodos

4.1 Reagentes

Para a preparação da magnetita (Fe_3O_4), foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de ferro hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de ferro heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), adquiridos da Sigma-Aldrich, e hidróxido de sódio (NaOH), fornecido pela Merck. Para a preparação das microesferas, foram utilizados quitosana de alta massa molar ($> 300000 \text{ g mol}^{-1}$), com grau de desacetilação superior a 75% (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Merck) e glutaraldeído (Vetec). Além disso, foram utilizados óleo mineral, éter de petróleo e monoleato de polioxietilenosorbitan (Tween-80), fornecidos por Sigma-Aldrich, bissulfito de sódio (Vetec) e acetona (Synth).

O corante VM 2B ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ClN}_3$, *Colour Index* 42535) foi adquirido da Vetec. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada, com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtida a partir do sistema de purificação Direct-Q 3 UV da Millipore.

4.2 Procedimento de limpeza

Todas as vidrarias, acessórios plásticos e de porcelana utilizados na preparação das microesferas de quitosana e nos ensaios de adsorção foram lavados inicialmente com detergente e água corrente. Em seguida, permaneceram submersos em uma solução de Extran alcalino 15% v/v, durante 24 h. Em seguida, os mesmos foram enxaguados com água corrente e imersos em uma solução de HNO_3 5% v/v, permanecendo nesta por 24 h.

Os materiais metálicos e a cubeta de quartzo permaneceram em uma solução de Extran neutro 15% v/v por 24 h.

Finalmente, todos os materiais foram lavados com água deionizada e secos à temperatura ambiente.

4.3 Preparação da magnetita

A magnetita foi preparada com base no método da precipitação química proposto por Duan et al. [78]. Inicialmente, foram preparados 500 mL de solução contendo 7,28 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,75 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, a solução foi colocada em refluxo, durante 3 h, em um banho de glicerina a 120 °C, sob atmosfera de N_2 .

A mistura foi resfriada até 50 °C e, posteriormente, sob agitação magnética vigorosa, foi adicionada, gota a gota, uma solução de NaOH 4,0 mol L^{-1} até que o pH do meio ficasse entre 9,0 e 10,0. A mistura foi mantida nessa mesma temperatura durante 2,5 h, também sob atmosfera de N_2 . Ao término deste procedimento, as nanopartículas de Fe_3O_4 foram isoladas do meio reacional por centrifugação e lavadas com água deionizada até pH próximo da neutralidade. A secagem foi realizada em estufa a 60 °C, por 24 h.

4.4 Preparação das microesferas de quitosana

As microesferas de quitosana foram preparadas com base no método proposto por Denkbas et al. [79]. Uma solução 2,0% (m/v) de quitosana foi preparada através da dissolução em ácido acético 5% (v/v). A solução foi gotejada no meio de dispersão, composto por óleo mineral, éter de petróleo (25:35 v/v) e Tween-80 (emulsificante). O meio de dispersão foi mantido sob agitação mecânica constante (750 rpm). Após 10 min, foram acrescentados 1,5 mL de glutaraldeído (50% v/v), e o sistema permaneceu sob agitação por mais 1 h. Decorrido este tempo, as microesferas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas com éter de petróleo, bissulfito de sódio 0,5 mol L^{-1} e acetona. As mesmas foram secas em estufa, a 40 °C, por 16 h e mantidas em dessecador até o momento das análises.

Para a preparação das microesferas magnéticas de quitosana (Figura 9), repetiu-se o mesmo procedimento descrito acima, acrescentando-se 0,25 g de Fe_3O_4 à solução de quitosana em ácido acético. O material magnético foi previamente disperso na solução de ácido acético em um ultrassom Unique USC-1400A, durante 15 min.

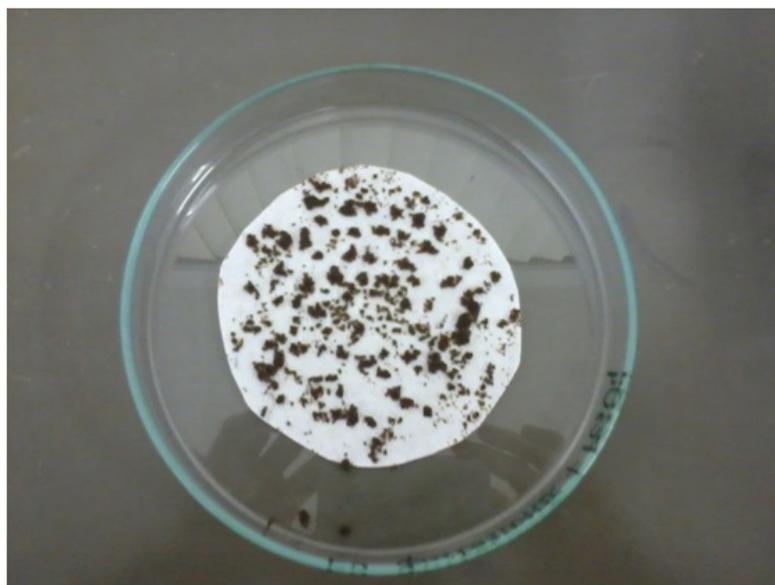


Figura 9 – Microesferas magnéticas de quitosana.

4.5 Caracterização da quitosana e das microsferas

A morfologia da quitosana e das microsferas foi analisada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu SSX-550, no Laboratório de Caracterização de Materiais I da UCS, operando com um feixe de elétrons de 15 kV. As amostras foram fixadas em um porta-amostra com uma fita condutora de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro durante 2,5 min. A análise qualitativa de ferro presente nas microsferas foi realizada por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), no mesmo equipamento, sob as mesmas condições operacionais.

A morfologia da magnetita foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio Jeol JEM-1200 Ex II do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), operando na voltagem de 80 kV. As amostras foram previamente dispersas em acetona, utilizando um ultrassom Unique USC 1400, por 20 min. Em seguida, uma gota dessa solução foi depositada sobre um *grid* de cobre com filme de Formvar (200 mesh) e seca por 48 h. Após esse processo, a amostra foi analisada no microscópio.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais I da UCS, à temperatura

de 25 °C e no modo de reflexão ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), nos ângulos de 1 a 45° e com passo de 0,05°.

As características químicas da quitosana foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR), através de um equipamento Nicolet iS10, com cristal de diamante, utilizando 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As características térmicas das amostras foram determinadas através de análise termogravimétrica (TGA). As curvas de TGA foram registradas em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, no Laboratório de Polímeros da UCS. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram analisados sob atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando-se um porta amostra de platina aquecido de 30 a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada com base no método proposto por Mall [80], que consistiu em adicionar 0,1 g de adsorvente em erlenmeyers contendo 50 mL de solução de nitrato de potássio (KNO_3) 0,01 mol L^{-1} . Os valores de pH foram ajustados entre 2,0 e 11,0 por meio da adição de soluções de hidróxido de potássio (KOH) ou de ácido nítrico (HNO_3), ambos na concentração de 0,10 mol L^{-1} . As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 200 rpm, durante 24 h, a 25 °C. Os valores de pH inicial e final foram medidos em um pHmetro com eletrodo combinado Digimed DM-20. O pH_{PCZ} foi determinado no ponto de intersecção da curva de ΔpH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial, em que ΔpH é igual a zero.

4.6 Ensaios de adsorção

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção com quitosana em três formas distintas, de modo a comparar a eficiência de remoção do corante de cada uma delas: quitosana comercial, microesferas de quitosana sem material magnético e microesferas magnéticas de quitosana. Utilizou-se 25 mL de solução de VM 2B com concentração de 50 mg L^{-1} , contendo 0,1 g de adsorvente. O tempo de contato (8 h) foi o mesmo para todas as amostras. Posteriormente, amostras de 25 mL de solução de VM 2B com concentração de 60 mg L^{-1} e contendo 0,1 g de microesferas magnéticas de quitosana foram mantidas sob agitação durante diferentes tempos de contato (15, 30, 60,

120, 180, 240 e 360 min). Todos os testes foram realizados sob agitação de 200 rpm em uma mesa agitadora orbital Novatecnica NT 165.

Ao término dos ensaios, as microesferas magnéticas foram expostas a um campo magnético através da aproximação de um ímã de 3000 G por 5 min, a fim de separar o material adsorvente da solução aquosa. As demais amostras utilizadas nestes ensaios preliminares de adsorção foram separadas do meio por centrifugação, a 5000 rpm, durante 5 min.

O percentual de remoção do corante foi analisado por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, utilizando-se o comprimento de onda de absorção máxima do corante VM 2B (582 nm), em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60 do Laboratório de Caracterização de Materiais II da UCS.

4.6.1 Influência de parâmetros experimentais nos ensaios de adsorção

O processo de adsorção depende de diversos parâmetros experimentais, como massa de adsorvente, velocidade de agitação do sistema, pH do meio, concentração inicial da solução de corante e tempo de contato. Assim, esses parâmetros foram previamente otimizados.

4.6.1.1 Quantidade de adsorvente

A influência da quantidade de adsorvente sobre a capacidade de adsorção das microesferas magnéticas de quitosana e a taxa de remoção do corante VM 2B foi avaliada através da variação da massa de adsorvente, utilizando-se quantidades iguais a 0,05; 0,1; 0,15; 0,20 e 0,25 g. Foram utilizados 25 mL de uma solução de VM 2B com concentração de 60 mg L⁻¹, a 25 °C, sob agitação de 200 rpm, por 2 h, em pH natural (~ 4,3).

4.6.1.2 Velocidade de agitação

O efeito da velocidade de agitação no processo de adsorção foi avaliado utilizando-se uma massa de 0,1 g de adsorvente em 25 mL de solução de VM 2B com concentração de 60 mg L⁻¹, durante 3 h, à temperatura de 25 °C e em pH natural (~ 4,3).

As velocidades de agitação utilizadas foram 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 rpm.

4.6.1.3 pH do meio

Para avaliar o efeito do pH na adsorção do corante VM 2B, foram realizados testes na faixa de pH de 2,0 a 12,0, em intervalos da unidade, mantendo-se constante o volume da solução de VM 2B (25 mL), a concentração do corante (60 mg L^{-1}) e a massa de adsorvente (0,1 g). Os valores de pH foram ajustados com a adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções permaneceram sob agitação de 200 rpm, em mesa agitadora orbital Novatecnica NT 165, durante 2 h, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.6.1.4 Concentração inicial de corante e tempo de contato

Para a verificação do efeito da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção, os testes foram realizados com 25 mL de solução aquosa de VM 2B nas concentrações de 30, 45, 60, 75 e 90 mg L^{-1} , nos intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 360 e 480 min. A velocidade de agitação, a quantidade de adsorvente e o pH do meio utilizados foram aqueles já otimizados à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (200 rpm, 0,10 g e $\text{pH} = 7,0$, respectivamente).

4.7 Cinética e equilíbrio de adsorção

Para avaliar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção foram utilizados os parâmetros anteriormente otimizados: massa de 0,10 g de adsorvente, velocidade de agitação de 200 rpm e pH inicial do meio igual a 7,0. Os ensaios foram realizados à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante um período de, no máximo, 12 h, em mesa agitadora orbital Novatecnica NT 165.

Os modelos cinéticos utilizados para ajustar os dados experimentais foram o de pseudoprimeira e o de pseudossegunda ordem.

O equilíbrio do processo de adsorção foi avaliado através da utilização dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich. Para isto, foi realizada a análise da

relação entre a quantidade de corante adsorvida nas microesferas magnéticas de quitosana com a concentração final em solução, no equilíbrio, de VM 2B.

4.8 Termodinâmica do processo de adsorção

Para a avaliação da termodinâmica do processo, foram utilizadas alíquotas de 25 mL de solução de VM 2B, com pH ajustado em 7,0, nas concentrações de 60, 75 e 90 mg L⁻¹, contendo 0,10 g de adsorvente, com uma velocidade de agitação de 200 rpm. A temperatura dos ensaios (30, 40 e 50 °C) foi mantida constante através da utilização de um banho incubador com agitação orbital 501D da Nova Ética. O tempo de duração de cada ensaio foi de 7 h.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização da quitosana e das microesferas

As imagens de MEV (Figura 10) confirmaram o formato esférico da quitosana após a modificação, com e sem as nanopartículas de Fe_3O_4 . Estudos indicam que o formato esférico das partículas de quitosana resulta em elevada área superficial e é uma característica favorável à adsorção de poluentes, diferente da quitosana comercial, que apresenta um aspecto de partículas geometricamente irregulares [81]. O tamanho médio das partículas é de, aproximadamente, 40 μm .

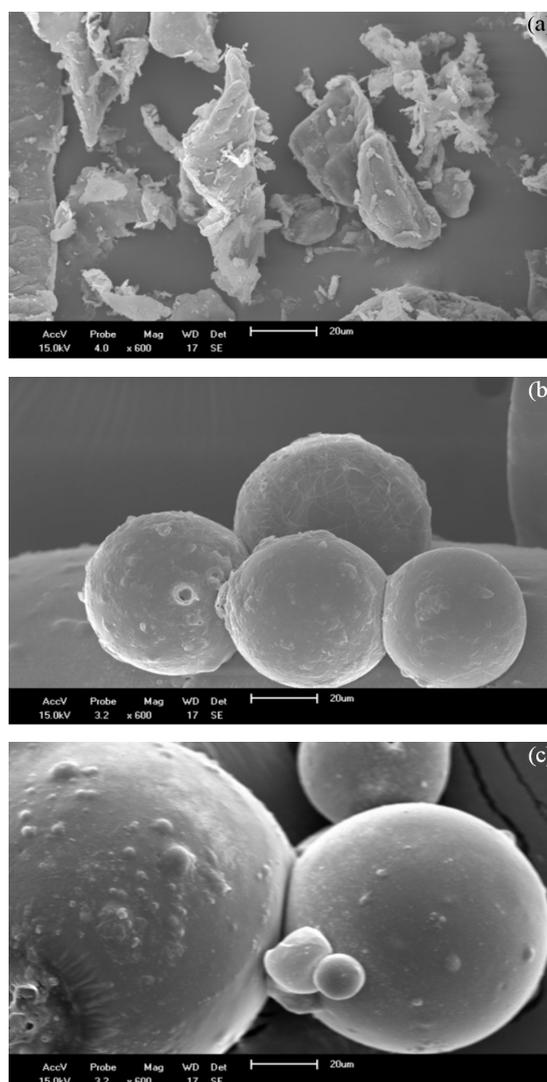


Figura 10 – Imagem de MEV: (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana e (c) microesferas magnéticas de quitosana.

O mapeamento composicional das microesferas magnéticas de quitosana por EDS (Figura 11) permitiu verificar que as nanopartículas de Fe_3O_4 encontram-se uniformemente distribuídas na superfície das microesferas, com alguns pontos de aglomeração, evidenciados pelas setas.

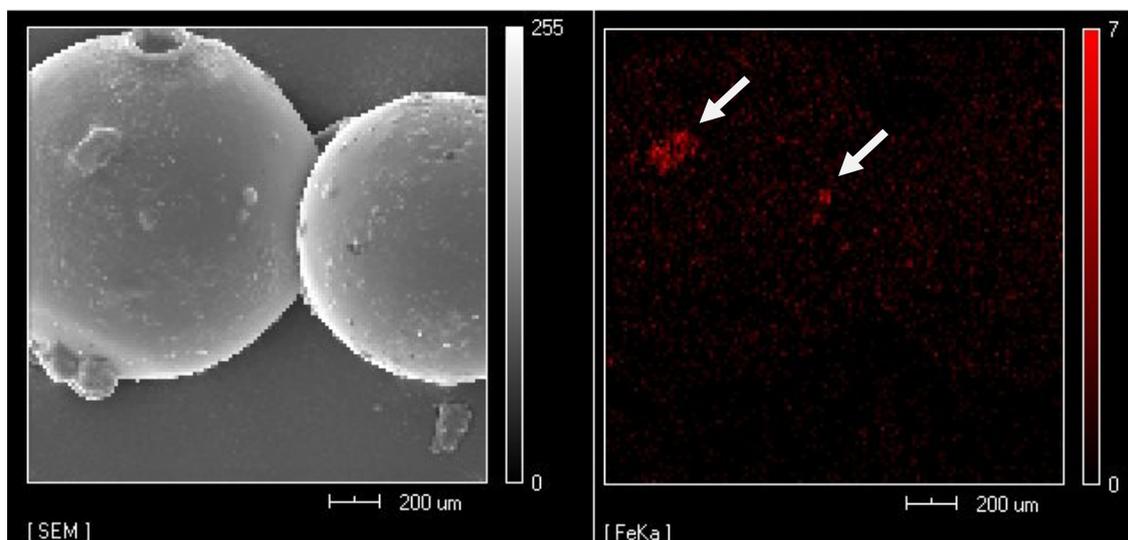


Figura 11 – Mapeamento de ferro por EDS das microesferas magnéticas de quitosana.

A partir das imagens de MET (Figura 12) foi possível verificar que as nanopartículas de Fe_3O_4 apresentaram diversos tamanhos, variando de 10 a 30 nm, e formato predominantemente esférico. Resultados semelhantes foram observados por Habibi [82] e Sundar, Mariappan e Piraman [83] em trabalhos anteriores.

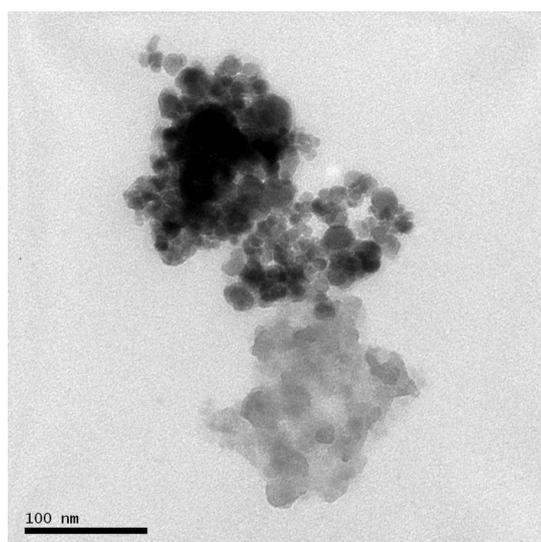


Figura 12 – Imagem de MET das nanopartículas de Fe_3O_4 .

A difração de raios X (XRD) é uma técnica eficiente para a determinação da estrutura de compostos de quitosana, podendo fornecer informações físicas e químicas das nanopartículas magnéticas dispersas na matriz de quitosana [1]. De acordo com a literatura, quando o grau de reticulação é alto, o material é predominantemente amorfo [2]. Na Figura 13, pode-se verificar que a quitosana comercial apresenta uma estrutura semi-cristalina [84], com picos acentuados em $2\theta \approx 10^\circ$ e 20° , correspondentes aos planos (0 2 0) e (1 1 0), respectivamente [81, 85-87]. Após a modificação de seu formato para microesferas, os picos referentes à estrutura semi-cristalina sofreram alterações, resultando numa diminuição de cristalinidade, provavelmente devido à quebra das interações de hidrogênio intramolecular, que não se mantiveram após a reação de reticulação [70].

As microesferas magnéticas, assim como a magnetita, exibem também picos em $2\theta \approx 30,1^\circ$, $35,5^\circ$ e $43,1^\circ$, que podem ser indexados aos planos cristalinos de uma célula cúbica de face centrada (2 2 0), (3 1 1) e (4 0 0), respectivamente [50, 76, 88, 89]. A estrutura cristalina das nanopartículas corresponde ao Fe_3O_4 puro, com a estrutura do espinélio [88, 89]. Os picos em $2\theta \approx 31,6^\circ$ e $33,7^\circ$, observados nas microesferas sem material magnético e nas microesferas magnéticas de quitosana, correspondem à formação de Na_2SO_4 (JCPDS 24-1132), proveniente dos reagentes utilizados na preparação desses materiais.

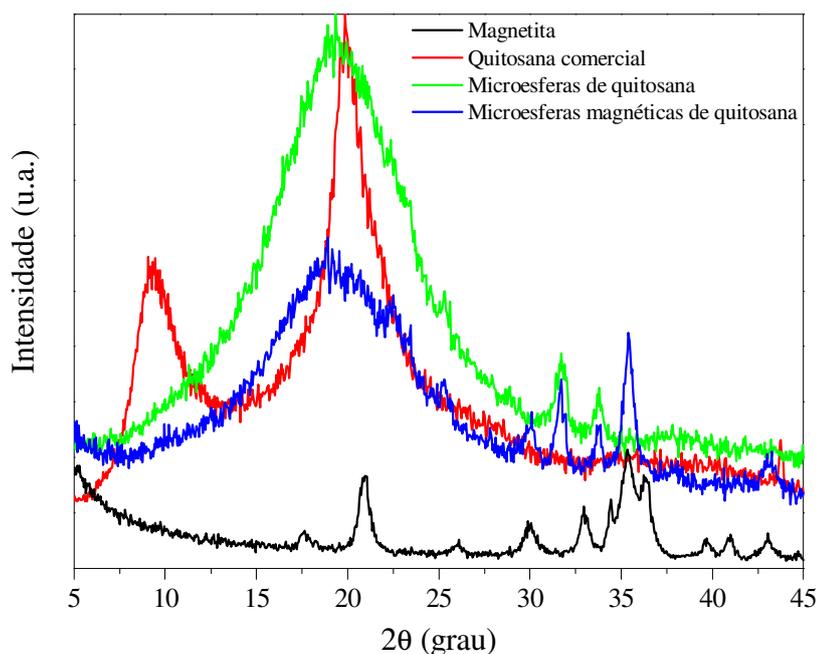


Figura 13 – Difratogramas de raios X das amostras de quitosana e magnetita.

Os grupos funcionais da quitosana são importantes para diversas aplicações. Portanto, é importante que eles sejam mantidos, mesmo que a geometria seja alterada para o formato de microesferas [79]. Os espectros de FTIR-ATR (Figura 14a a 14c) apresentam bandas entre 3290 e 3395 cm^{-1} , referentes ao estiramento NH dos grupos $-\text{NH}_2$ e estiramento $-\text{OH}$ [79, 90]. Em 2920 cm^{-1} , verifica-se o estiramento CH do grupo $-\text{CH}_2$. As bandas de carbonila presentes em 1730 cm^{-1} comprovam a reticulação com glutaraldeído para ambas as formas de microesferas (Figuras 14b e 14c). Em 1650, 1560 e 1374 cm^{-1} tem-se, respectivamente, a deformação axial C=O de amidas secundárias, a deformação angular simétrica NH do grupo NH_2 no plano e a deformação angular CH do grupo $-\text{CH}_3$ [79].

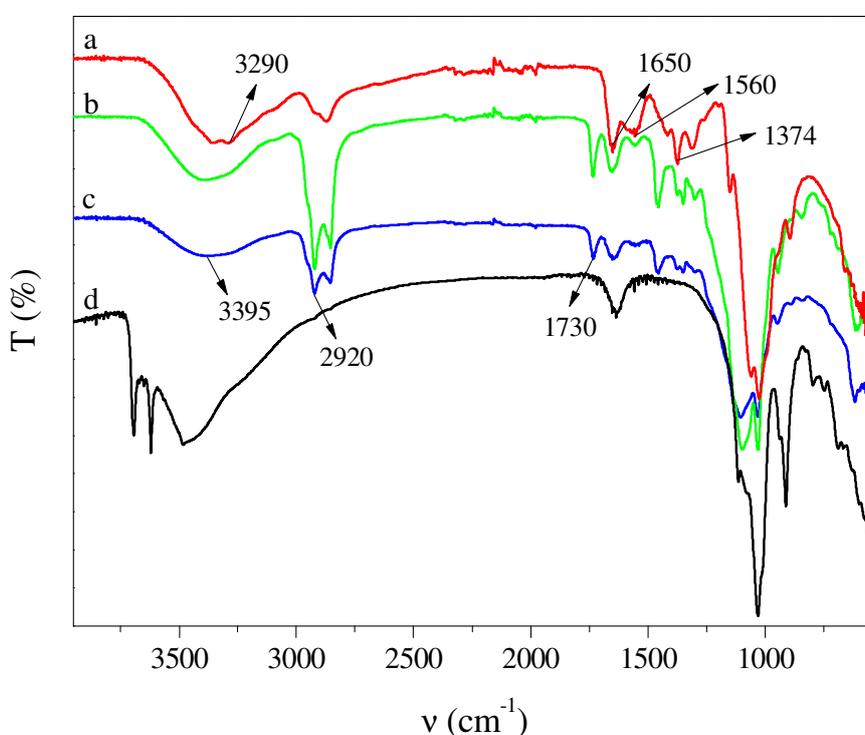


Figura 14 – Espectro de FTIR-ATR: (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana, (c) microesferas magnéticas de quitosana e (d) magnetita.

Estudos de degradação térmica são importantes para estimar a quantidade relativa de quitosana e Fe_3O_4 nas microesferas [1].

As características térmicas das amostras foram determinadas através de análise termogravimétrica (TGA). As curvas termogravimétricas da Fe_3O_4 , da quitosana comercial, das microesferas de quitosana e das microesferas magnéticas de quitosana estão dispostas na Figura 15.

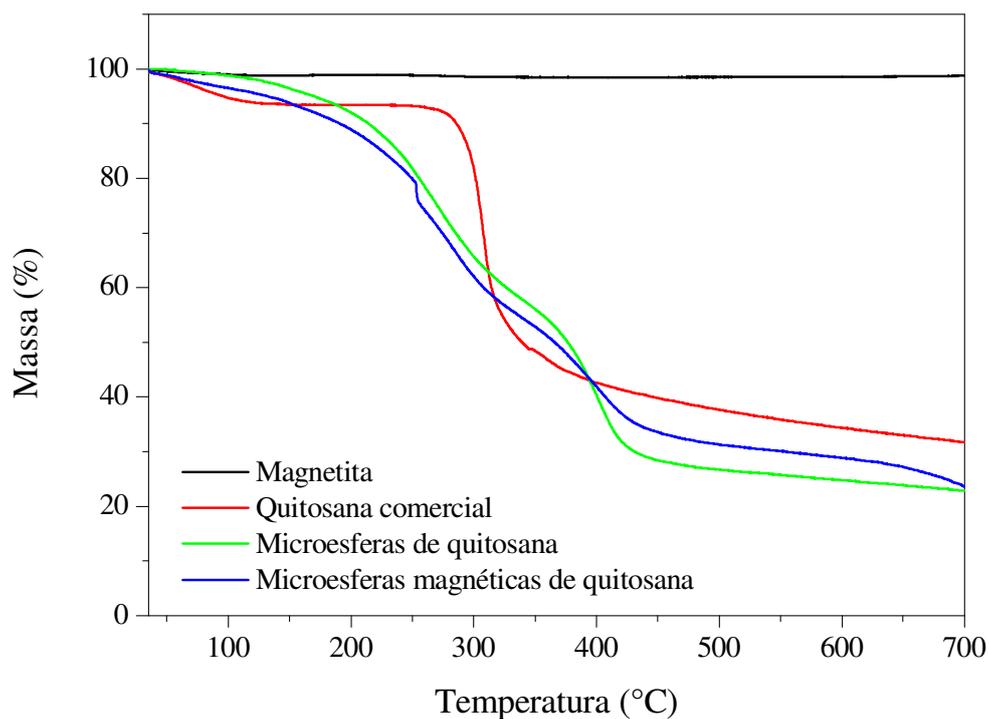


Figura 15 – Curvas de TGA da magnetita, quitosana comercial, microesferas de quitosana e microesferas magnéticas de quitosana.

As derivadas das curvas de TGA da Figura 15 estão representadas na Figura 16.

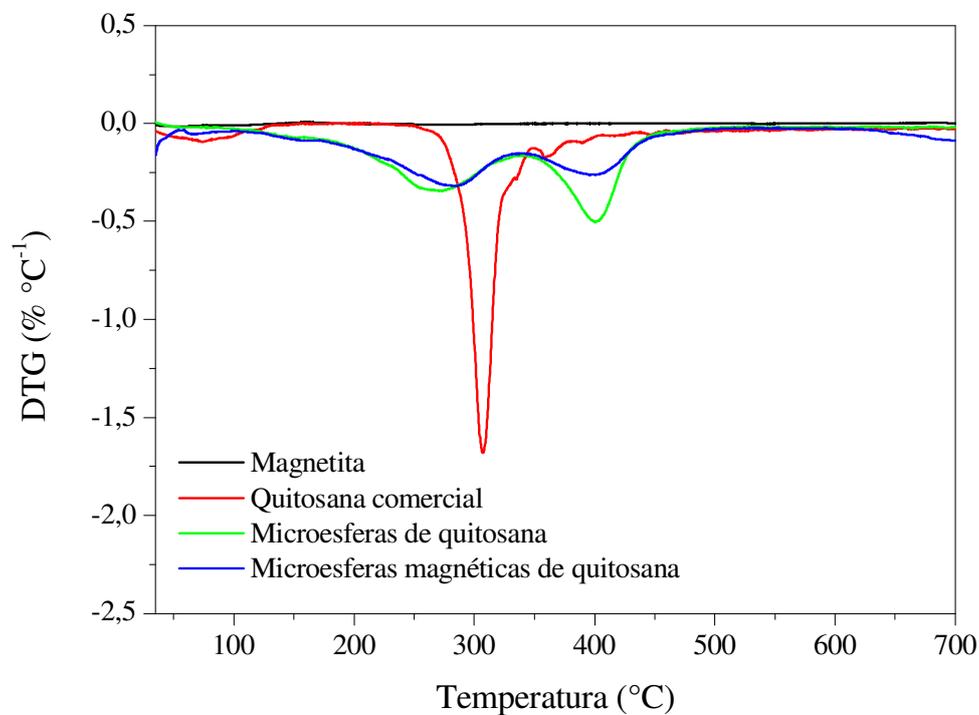


Figura 16 – Derivada primeira das curvas de TGA da magnetita, quitosana comercial, microesferas de quitosana e microesferas magnéticas de quitosana.

De acordo com a Figura 15, a curva de TGA da Fe_3O_4 apresentou uma perda de massa de aproximadamente 2% durante a variação de temperatura de 30 °C a 700 °C, resultante da perda de água residual da amostra [50, 91]. A quitosana comercial exibiu uma perda total de massa de aproximadamente 69%. Na faixa de temperatura entre 35 °C e 150 °C ocorre a primeira perda de massa, equivalente a 6%, evidenciado por um pico largo na curva da derivada (Figura 16) [55]. Abaixo de 300 °C, a pequena perda de massa ocorre devido à remoção de água adsorvida química e fisicamente [91]. Entretanto, sua principal perda de massa ocorreu entre 240 °C e 400 °C, referente à sua degradação [92]. Em temperaturas superiores a 500 °C não houve nenhuma perda de massa significativa. Resultados semelhantes foram observados por Cao et al. [50] e Corazzari et al. [55].

A Figura 15 evidencia ainda que as curvas referentes às microesferas de quitosana (com material magnético ou não) apresentaram semelhanças entre si e diferenças em relação à quitosana comercial. Em ambas podem ser verificadas três etapas de perda de massa. A primeira delas, equivalente a 9% (microesferas de quitosana) e 11% (microesferas magnéticas de quitosana), entre 30 °C e 200 °C, é resultado da evaporação de água adsorvida. As outras duas principais etapas, em 200 °C - 350 °C e 350 °C - 500 °C, foram causadas pela decomposição da quitosana reticulada. No decurso da reação, é possível que tenha ocorrido uma ligação entre Fe_3O_4 e quitosana através da quelatação entre íons Fe^{3+} e quitosana [50]. As mudanças conformacionais e a ligação adicional entre Fe_3O_4 e quitosana aumentou a estabilidade térmica da quitosana contendo nanopartículas magnéticas. Dessa forma, a temperatura final de decomposição da quitosana magnética foi maior do que a da quitosana comercial [50]. Nas curvas de DTG das microesferas de quitosana e microesferas magnéticas de quitosana (Figura 16), é possível verificar picos de degradação em 400 °C, os quais estão ausentes na curva da quitosana comercial. Esses picos relacionam-se com a degradação de cadeias ligadas ao glutaraldeído presente nas microesferas [90].

5.2 Determinação do pH no ponto de carga zero

Os resultados referentes à determinação do pH_{PCZ} das microesferas magnéticas de quitosana encontram-se no gráfico da Figura 17.

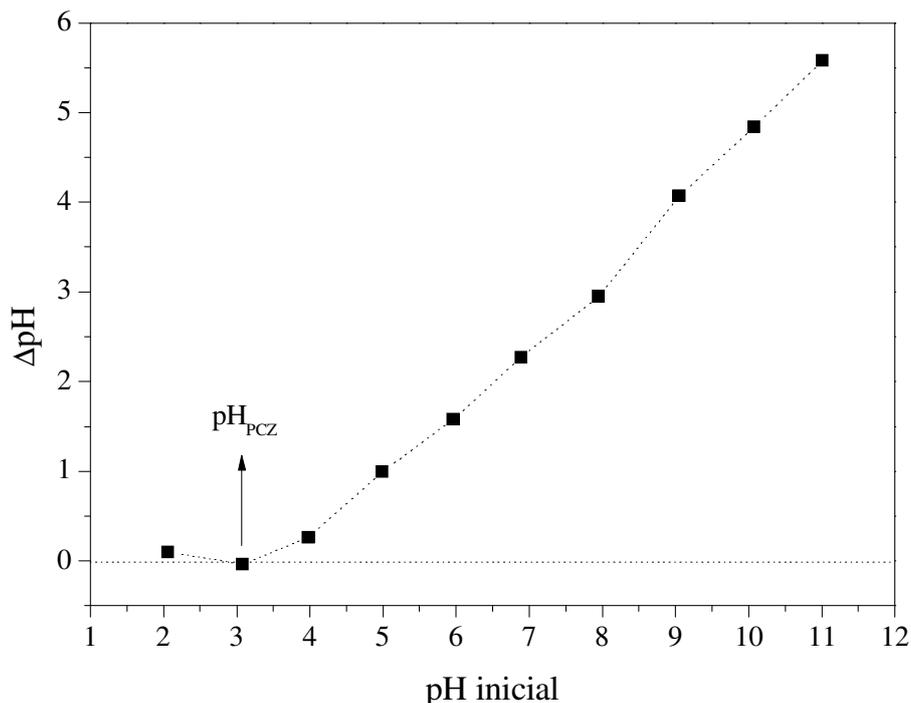


Figura 17 – Determinação do pH no ponto de carga zero das microesferas magnéticas de quitosana.

Uma das características mais importantes da superfície de um adsorvente é o pH_{PCZ} , que corresponde ao valor de pH do líquido em torno das partículas de adsorvente, quando a soma das cargas positivas equivalem à soma das cargas negativas da superfície. O valor do pH_{PCZ} caracteriza a acidez superficial [61, 93]. Assim, em meio aquoso, as partículas adsorventes possuem carga superficial positiva se o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} , e carga superficial negativa se o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} [94].

Para compreender o mecanismo de adsorção, é necessário determinar o pH_{PCZ} . A adsorção de corantes catiônicos é favorecida em pH superiores ao pH_{PCZ} , enquanto a adsorção de corantes aniônicos é favorecida em pH inferiores ao pH_{PCZ} [80]. Assim, de acordo com a Figura 17, o pH_{PCZ} das microesferas magnéticas de quitosana é equivalente a 3,1. Em pH inferior a 3,1, a carga superficial do material é positiva. Acima deste valor, sua superfície possui carga negativa, o que favorece a adsorção do corante VM 2B utilizado neste estudo.

5.3 Ensaios de adsorção

Para a avaliação do percentual de remoção do corante VM 2B, é necessário conhecer o valor da concentração final de corante ao término de cada ensaio de adsorção. Esta concentração é obtida através de uma curva de calibração.

Os espectros de absorção molecular na região do visível obtidos para as concentrações de VM 2B de 1,0 a 15,0 mg L⁻¹, no intervalo da unidade, estão representados na Figura 18.

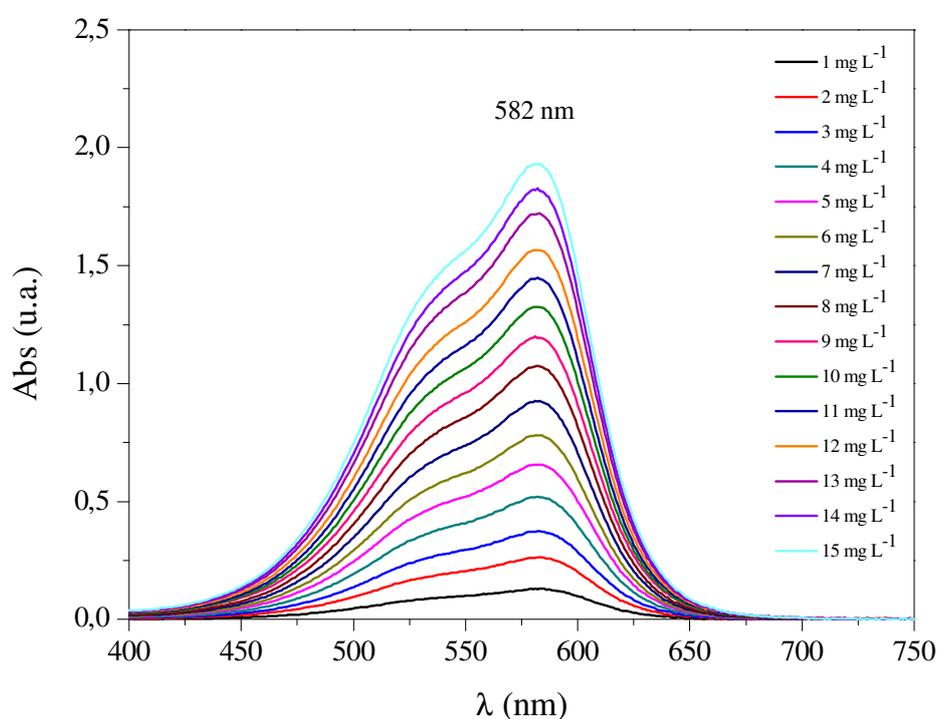


Figura 18 – Espectro de absorção molecular na região do visível para diferentes concentrações de VM 2B.

A Figura 19 mostra a curva de calibração obtida e a equação da reta utilizada para determinar a concentração do corante, após a realização dos ensaios de adsorção.

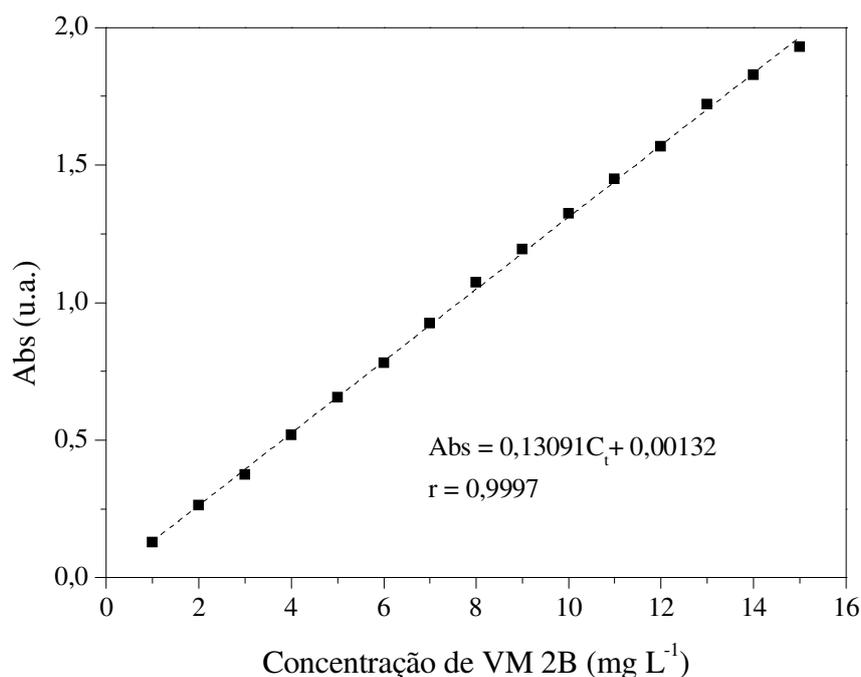


Figura 19 – Curva de calibração externa para diferentes concentrações de VM 2B.

Inicialmente, realizou-se um estudo comparativo entre a eficiência da quitosana comercial em relação às microesferas e às microesferas magnéticas de quitosana, para a remoção do corante de uma solução de VM 2B com concentração de 50 mg L⁻¹. Os resultados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentual de remoção de VM 2B.

Amostra	Percentual de remoção (%)
Quitosana comercial	19,3
Microesferas de quitosana	60,5
Microesferas magnéticas de quitosana	86,0

Condições experimentais: 25 mL de solução, 50 mg L⁻¹, 0,1 g de adsorvente, tempo de contato 8 h, pH = 4,3, T = 25 °C.

Observou-se um maior percentual de remoção para as microesferas magnéticas de quitosana, o que indica que as nanopartículas de Fe₃O₄ potencializam a capacidade do material para remover o corante VM 2B, presente em meio aquoso.

Em função do elevado percentual de remoção observado, os ensaios posteriores, que avaliaram o efeito do tempo de contato, foram realizados utilizando-se apenas as microesferas magnéticas de quitosana. O percentual de remoção do corante, na

concentração de 60 mg L^{-1} , em função do tempo de contato encontra-se na Figura 20.

Pode-se verificar que a quantidade máxima de corante removida pelas microesferas ocorre por volta de 60 min, no qual o valor é de, aproximadamente, 86%, e que este percentual se mantém praticamente constante para tempos de contato maiores.

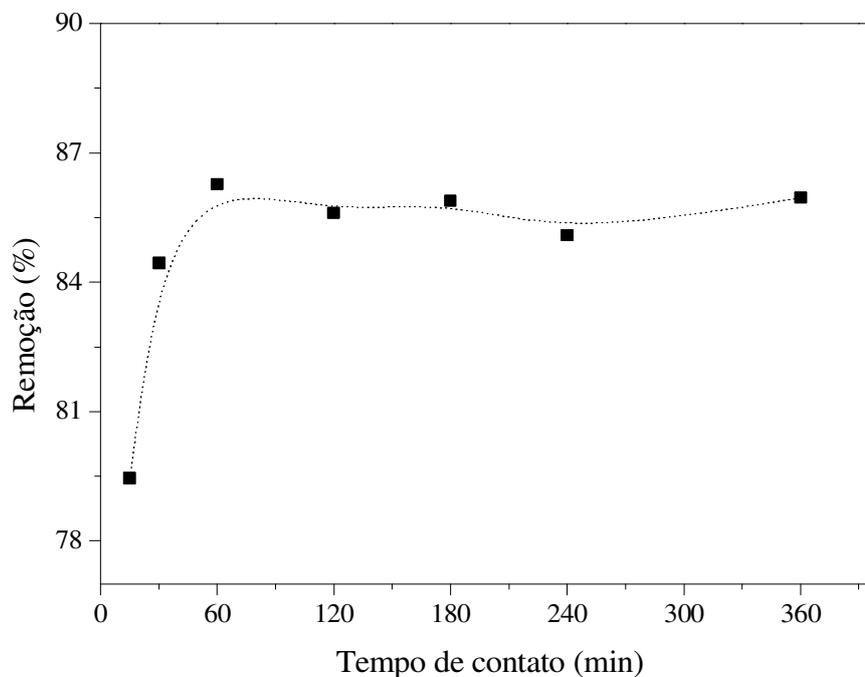


Figura 20 – Percentual de remoção do corante VM 2B em função do tempo de contato.

5.4 Influência de parâmetros experimentais nos ensaios de adsorção

5.4.1 Quantidade de adsorvente

Os resultados referentes à influência da quantidade de adsorvente (microesferas magnéticas de quitosana) no percentual de remoção do VM 2B estão apresentados na Figura 21.

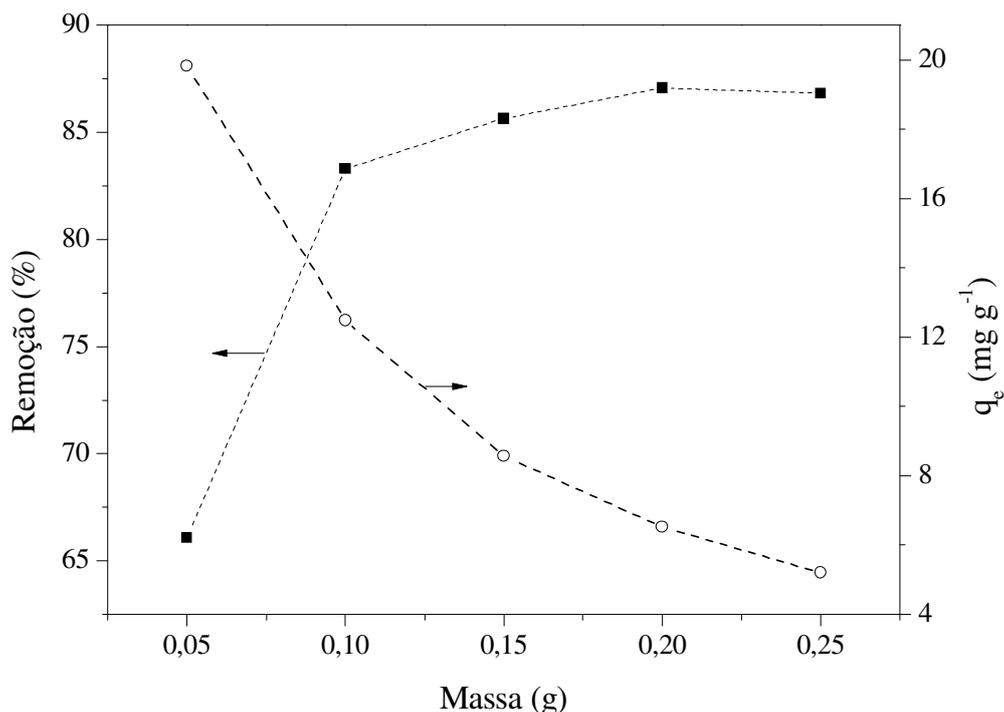


Figura 21 – Influência da quantidade de adsorvente no percentual de remoção do VM 2B e quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente.

Como pode ser observado, ocorreu um acréscimo no percentual de remoção com o aumento da quantidade de adsorvente. Isto ocorreu devido ao aumento da área superficial do adsorvente, com elevada quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção. Entretanto, mesmo que o percentual de remoção aumente, há uma queda de rendimento, pois há uma menor quantidade de corante adsorvida por grama de composto. Esta diminuição pode ser atribuída à sobreposição ou à agregação de sítios de adsorção, resultando numa diminuição de área superficial total disponível do adsorvente e em um aumento do percurso para a difusão [34, 50].

O percentual de remoção alterou-se de 66% para 83% com um aumento na quantidade de adsorvente de 0,05 g para 0,1 g. Entretanto, quando a quantidade de adsorvente foi aumentada para 0,25 g, o percentual de remoção correspondente não teve um ganho significativo (4%).

O ponto de intersecção entre as curvas da Figura 21 indica a melhor relação entre a quantidade de adsorvente e o percentual de corante removido [78]. Portanto, para aprimorar simultaneamente a taxa de remoção e a capacidade de adsorção, a massa de adsorvente considerada ideal para a aplicação prática foi de 0,1 g [50].

5.4.2 Velocidade de agitação

A influência da velocidade de agitação no percentual de remoção do VM 2B está representada na Figura 22.

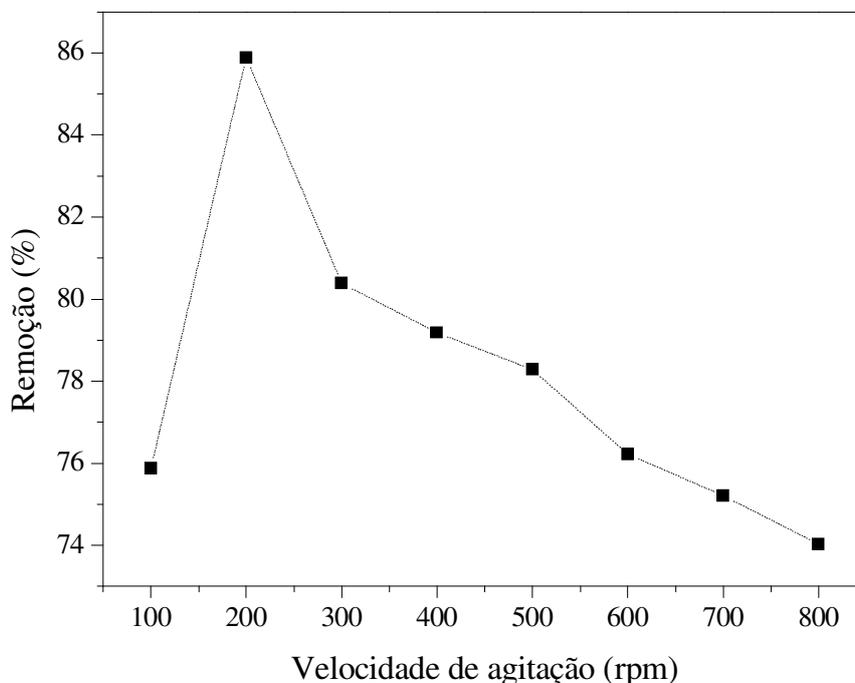


Figura 22 – Influência da velocidade de agitação no percentual de remoção do VM 2B.

A agitação do sistema é um parâmetro importante que influencia a distribuição de soluto na solução e na formação de camada limite externa. Geralmente, o percentual de remoção de corante é influenciado pela taxa de agitação, e a adsorção aumenta em velocidades de agitação maiores, uma vez que o aumento no grau de agitação reduz a resistência da camada limite, aumenta a mobilidade do sistema e diminui o efeito de transferência de massa externo [56].

Na Figura 22, pode ser observado que um aumento de 100 para 200 rpm na velocidade de agitação aumenta a capacidade de adsorção de 76% para 86%. Entretanto, em velocidades de agitação superiores a 200 rpm, a capacidade de adsorção diminui. Este comportamento pode ser explicado devido às interações físicas entre o corante e a quitosana. A alta velocidade de agitação pode dificultar as interações físicas intermoleculares e, conseqüentemente, reduzir a capacidade de adsorção [95].

5.4.3 pH do meio

O pH da solução de corante desempenha um importante papel em todo o processo de adsorção, principalmente sobre a capacidade de adsorção [56]. Ele influencia significativamente as propriedades de superfície e o grau de protonação do adsorvente [10], alterando assim o grau de ionização do material presente na solução e a carga superficial e a dissociação dos grupos funcionais e dos sítios ativos do adsorvente [56]. A quitosana é uma base fraca, insolúvel em água e solventes orgânicos. Entretanto, é solúvel em soluções aquosas ácidas ($\text{pH} < 6,5$), nas quais as unidades de glucosamina podem ser convertidas à forma solúvel R-NH_3^+ [56].

Os resultados referentes à influência do pH no percentual de remoção do VM 2B estão apresentados na Figura 23.

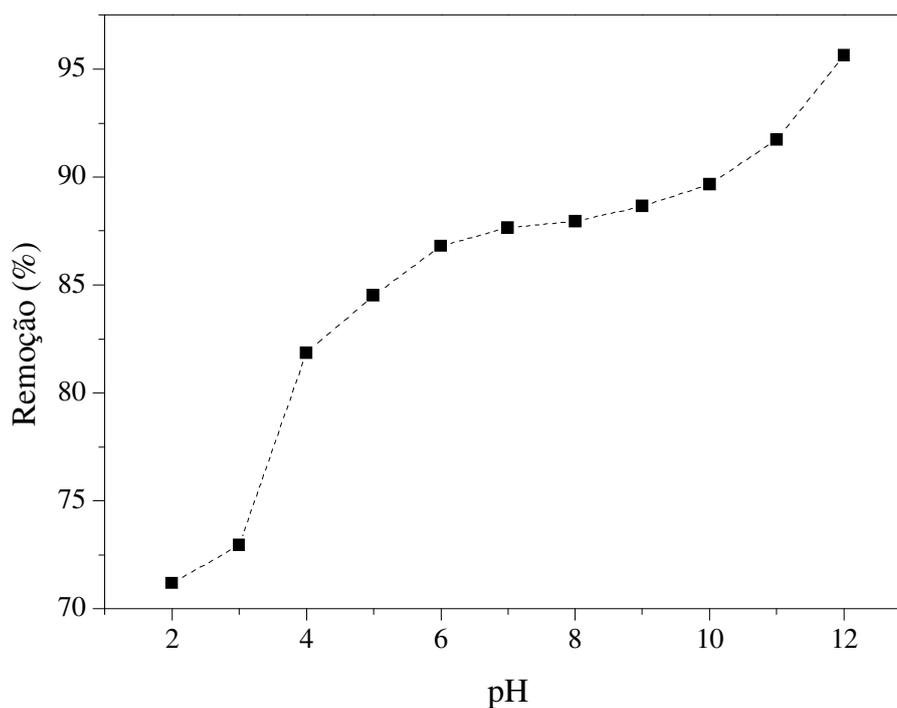


Figura 23 – Influência do pH do meio no percentual de remoção do VM 2B.

De acordo com a Figura 23, pode-se verificar que a adsorção aumenta com o aumento do pH. A capacidade mínima de adsorção ocorreu em pH 2,0. Esta baixa capacidade de adsorção de corante em meio ácido ocorre devido à competição entre os íons H^+ e as moléculas de corante pelos sítios de adsorção, o que diminui a eficiência da adsorção. Entretanto, em soluções alcalinas, o adsorvente adquire carga negativa, o que

aumenta a afinidade pelas moléculas de corante, que estão carregadas positivamente [49, 96, 97]. Estas características relacionam-se com o pH_{PCZ} . O valor do pH_{PCZ} do adsorvente é de 3,1. Se o pH do meio for superior a 3,1, a adsorção de corantes catiônicos, como o VM 2B, é favorecida, ao contrário de pH inferior ao pH_{PCZ} , que facilita a adsorção de corantes aniônicos.

Com o aumento do pH, observa-se um considerável acréscimo no percentual de remoção, sendo este próximo a 100% em $pH = 12,0$. O pH pode afetar a estabilidade estrutural de um corante e, conseqüentemente, sua intensidade de cor. O VM 2B é um corante instável em pH alcalino [80]. Em meio alcalino, ocorre a descoloração de triarilmetil carbocátions, conforme reação apresentada na Figura 24 [98].

Assim, a remoção da cor, decorrente da alteração do pH, deve-se à mudança estrutural que ocorre nas moléculas do corante [80] e não à sua remoção do meio pelo processo de adsorção. Desta forma, o corante continua em solução nesta faixa de pH. Portanto, o pH considerado ótimo neste trabalho foi de 7,0.

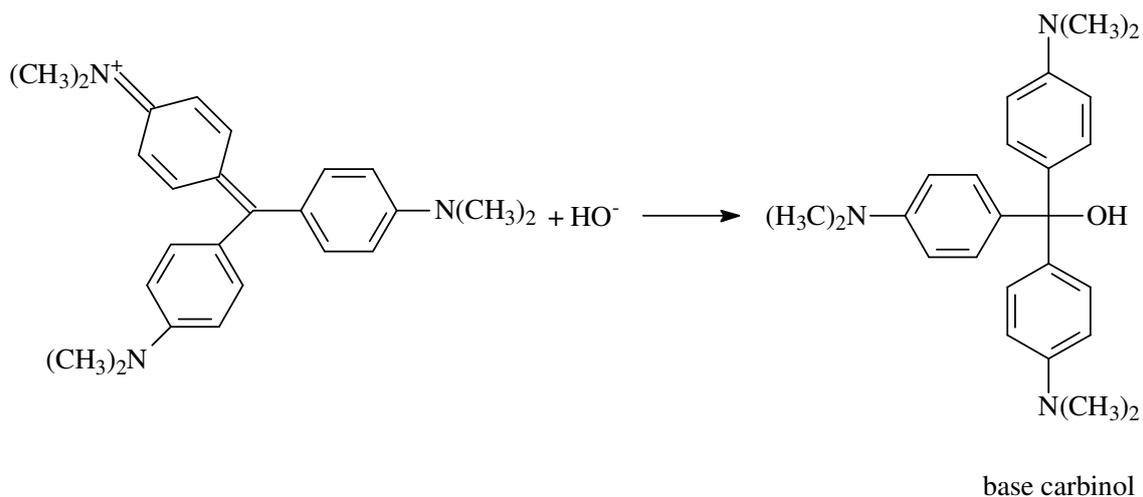


Figura 24 – Descoloração de trifenilmetanos em meio alcalino [98].

Com base nos resultados experimentais, as condições ótimas para a realização dos ensaios de adsorção foram 0,1 g de adsorvente, velocidade de agitação de 200 rpm e pH do meio igual a 7,0. Estudos posteriores referentes à influência da concentração inicial de corante e tempo de contato foram realizados com essas condições.

5.4.4 Concentração inicial de corante e tempo de contato

Os resultados relativos à influência da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção foram obtidos pela análise do gráfico apresentado na Figura 25.

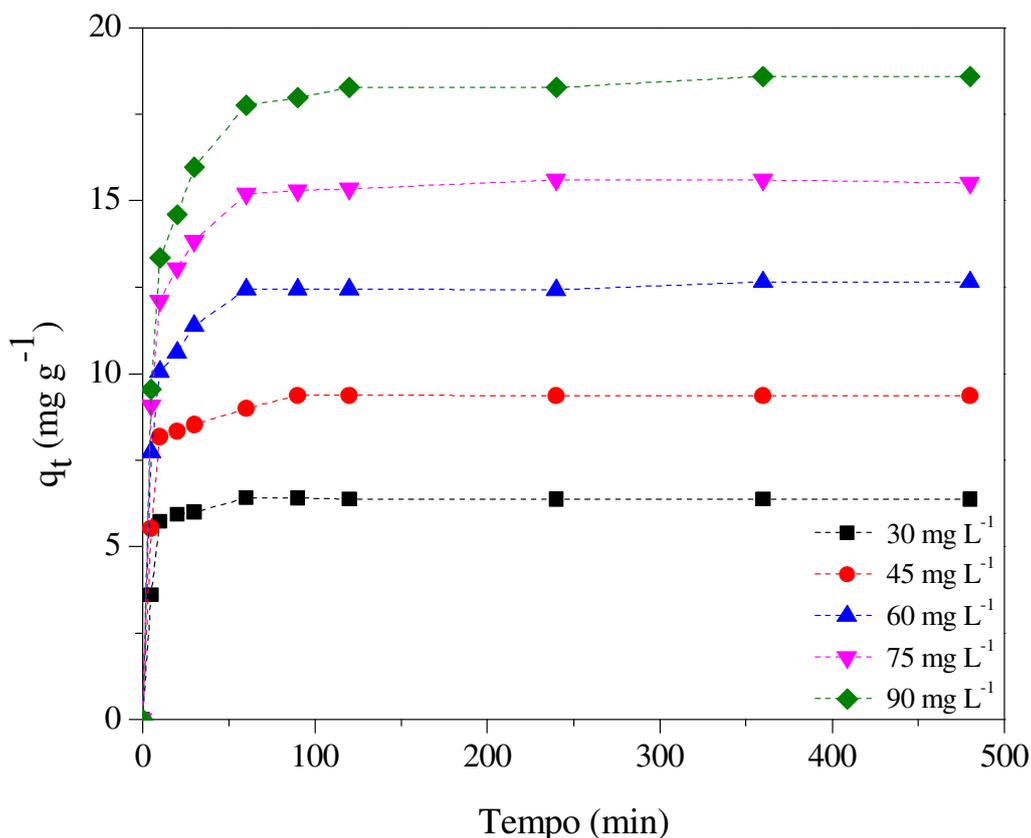


Figura 25 – Influência da concentração inicial de VM 2B e do tempo de contato no processo de adsorção.

A partir da Figura 25, pode-se constatar que os valores de q_t aumentam à medida que aumentam os valores das concentrações iniciais de VM 2B na solução. Após determinado período de tempo, esses valores tendem a ser constantes, o que é evidenciado pela formação de um platô em cada uma das curvas. Nesse momento, a quantidade de corante a ser adsorvida fica num estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de corante desorvido a partir do adsorvente. O tempo necessário para atingir esse estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio, e a quantidade de corante adsorvida neste instante corresponde à capacidade máxima de adsorção, sob as condições particulares determinadas [97].

De acordo com o gráfico da Figura 25, o tempo de contato necessário para as soluções de VM 2B atingirem o equilíbrio foi de 120 min. Entretanto, os dados experimentais foram avaliados até 480 min.

A adsorção ocorre rapidamente no tempo inicial de contato, o que pode ser atribuído à disponibilidade abundante de sítios ativos na superfície do material adsorvente. Posteriormente à ocupação gradual desses sítios ativos, a adsorção torna-se menos eficiente [78, 97].

Fica evidente ainda, na Figura 25, que a remoção de corante é dependente de sua concentração. O aumento na concentração inicial de corante aumentou a quantidade de corante adsorvido, em função de um maior gradiente de concentração no meio, favorecendo a difusão no processo de transferência de massa.

No entanto, analisando-se o percentual de remoção de corante para diferentes concentrações iniciais, em um determinado período de tempo, tem-se uma redução nesse valor. Em baixas concentrações, os sítios de adsorção atraem rapidamente o corante disponível. Entretanto, em concentrações mais altas, o corante necessita difundir à superfície do adsorvente, através de difusão intrapartícula. Além disso, a repulsão entre as moléculas de soluto pode retardar o processo de adsorção [97]. Isso pode justificar também a diminuição no percentual de remoção de VM 2B de 85,3 para 80% quando a concentração inicial aumentou de 30 para 90 mg L⁻¹, em 90 min, conforme ilustra a Figura 26.

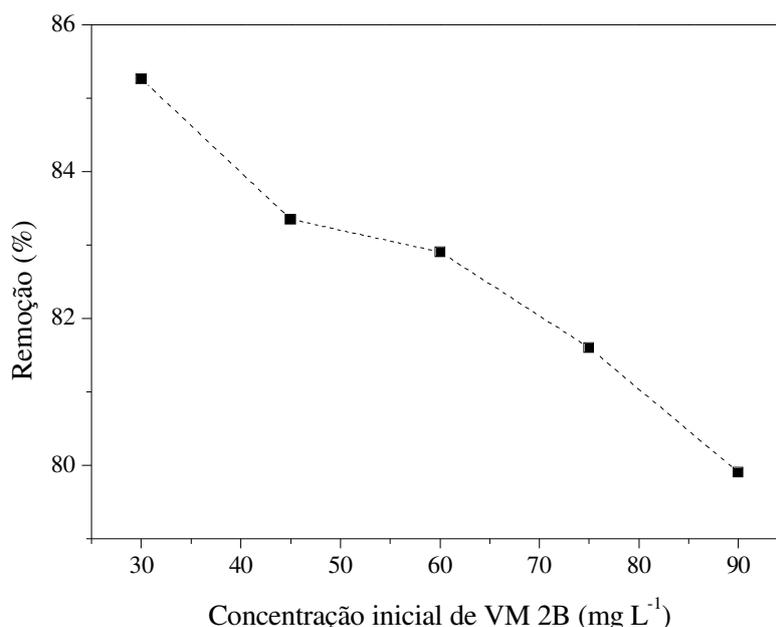


Figura 26 – Percentual de remoção em função da concentração inicial de corante.

5.5 Cinética de adsorção

A Figura 27 apresenta os resultados para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Os resultados para este modelo foram obtidos por meio da equação de Lagergren linearizada, através da construção de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo, para cada valor de concentração inicial de VM 2B.

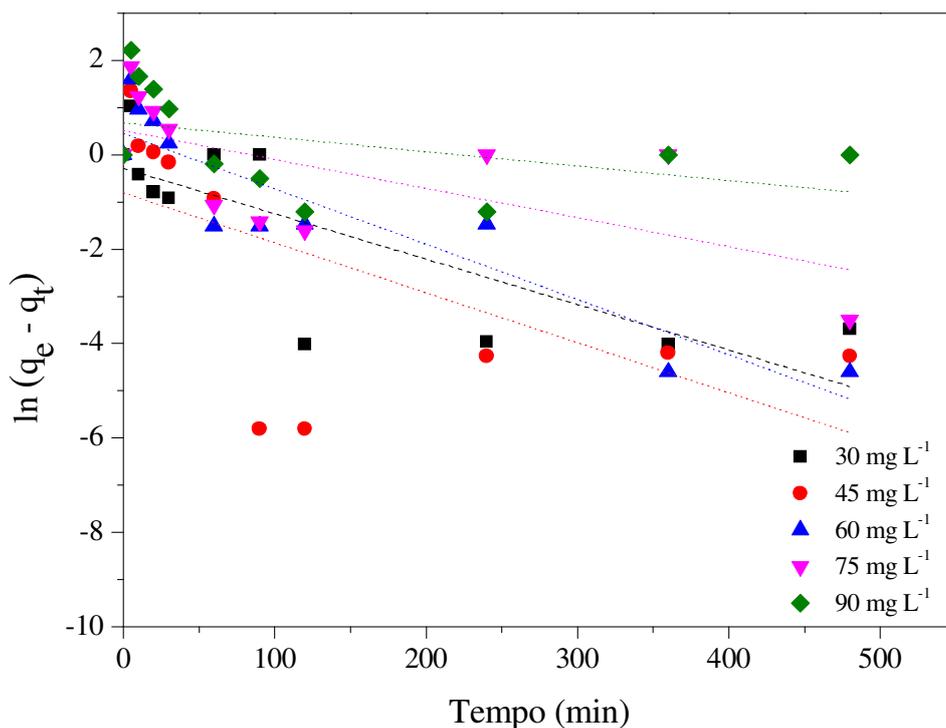


Figura 27 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Os valores correspondentes ao q_e no lado esquerdo da equação de Lagergren linearizada foram aqueles obtidos experimentalmente ($q_{e \text{ exp}}$). Os parâmetros q_e calculado ($q_{e \text{ calc}}$) e k_1 foram determinados, respectivamente, a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo. Esses parâmetros e os valores do coeficiente de determinação (R^2) ajustado estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem.

	Concentração (mg L ⁻¹)				
	30	45	60	75	90
$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	6,39	9,38	12,66	15,54	18,58
$q_{e \text{ calc}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,74	0,44	1,56	1,66	1,96
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,009	0,010	0,011	0,006	0,003
R² ajustado	0,589	0,340	0,823	0,362	0,102

A partir da Figura 27 e dos valores de R² (inferiores a 0,98), constata-se que o processo de adsorção em questão não apresenta um ajuste adequado para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Além disso, conforme pode ser observado na Tabela 4, os valores de q_e experimentais divergem dos valores de q_e calculados. Estes dados sugerem que o processo de adsorção de VM 2B nas microesferas magnéticas de quitosana não segue esse modelo cinético.

O parâmetro k_1 desempenha um fator de escala de tempo, que define a rapidez com que o sistema atinge o equilíbrio. Valores relativamente elevados de k_1 indicam tempos mais curtos para o sistema atingir o equilíbrio. Estudos demonstraram que o valor de k_1 pode ser dependente ou independente das condições operacionais [99]. Devido ao baixo coeficiente de correlação encontrado com a aplicação desse modelo, este parâmetro não pode ser utilizado neste trabalho para avaliação da velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio.

A cinética de pseudoprimeira ordem é controlada pela difusão através da camada limite em torno do sólido adsorvente [99]. Assim, pode-se afirmar que a difusão não é a etapa determinante do processo em questão, uma vez que esse modelo não apresentou um bom ajuste para os dados experimentais.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana está representado na Figura 28.

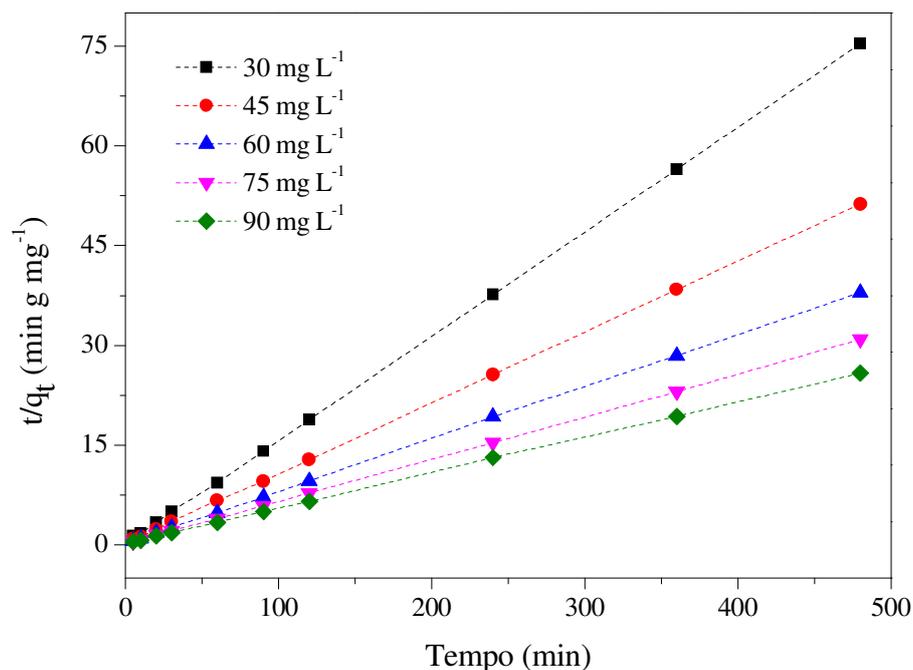


Figura 28 – Modelo cinético de pseudossegunda ordem para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Neste modelo, os valores de $q_{e\ exp}$, $q_{e\ calc}$ e k_2 foram obtidos utilizando-se a equação linearizada e construindo-se um gráfico t/q_t em função do tempo para cada valor de concentração inicial de VM 2B. Esses parâmetros e os valores de R^2 ajustado estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem.

	Concentração (mg L ⁻¹)				
	30	45	60	75	90
$q_{e\ exp}$ (mg g ⁻¹)	6,39	9,38	12,66	15,54	18,58
$q_{e\ calc}$ (mg g ⁻¹)	6,39	9,42	12,72	15,67	18,77
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,120	0,049	0,026	0,022	0,011
R^2 ajustado	0,9996	0,9998	0,9995	0,9998	0,9997

A partir da Figura 28 e dos valores de R^2 ajustado (superiores a 0,99) que constam na Tabela 5, pode-se afirmar que o processo de adsorção em questão se ajusta bem a este modelo cinético. Os valores de q_e calculados por meio desse modelo foram próximos aos obtidos experimentalmente, o que indica que este modelo descreve adequadamente o processo de adsorção. Resultados semelhantes foram descritos na

adsorção do VM 2B em poliacrilamida [41] e na adsorção do corante amaranço em folhas de aguapé [100].

O parâmetro k_2 desempenha um fator de escala de tempo, semelhante a k_1 . Valores elevados de k_2 indicam que o sistema atinge o equilíbrio em tempos menores [99]. Pode-se observar, a partir da Tabela 5, que os valores de k_2 diminuem com o aumento de concentração. Esses baixos valores evidenciam que o processo de adsorção é lento e o equilíbrio não foi atingido rapidamente. Estudos revelaram que o valor de k_2 depende das condições operacionais, principalmente da concentração inicial de soluto [99].

O modelo cinético de pseudossegunda ordem, que melhor representa este processo, indica que a adsorção é controlada por um mecanismo químico, envolvendo compartilhamento ou transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

Na adsorção de VM 2B por carvão ativado granular, observou-se comportamento semelhante. Neste, o modelo de pseudossegunda ordem melhor descreveu o processo, com valores de k_1 e de k_2 na ordem de 10^{-2} , similares aos valores encontrados neste estudo [8].

5.6 Isotermas de adsorção

5.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir, representada na Figura 29, foi obtida através de um gráfico de C_e/q_e em função de C_e . Os valores de k_L e q_m foram determinados, respectivamente, a partir dos coeficientes linear e angular da equação obtida pela regressão linear da reta. Na Tabela 6 encontram-se descritos esses valores, juntamente com os valores de R^2 e R_L , sendo que este último permite avaliar se o processo de adsorção é favorável.

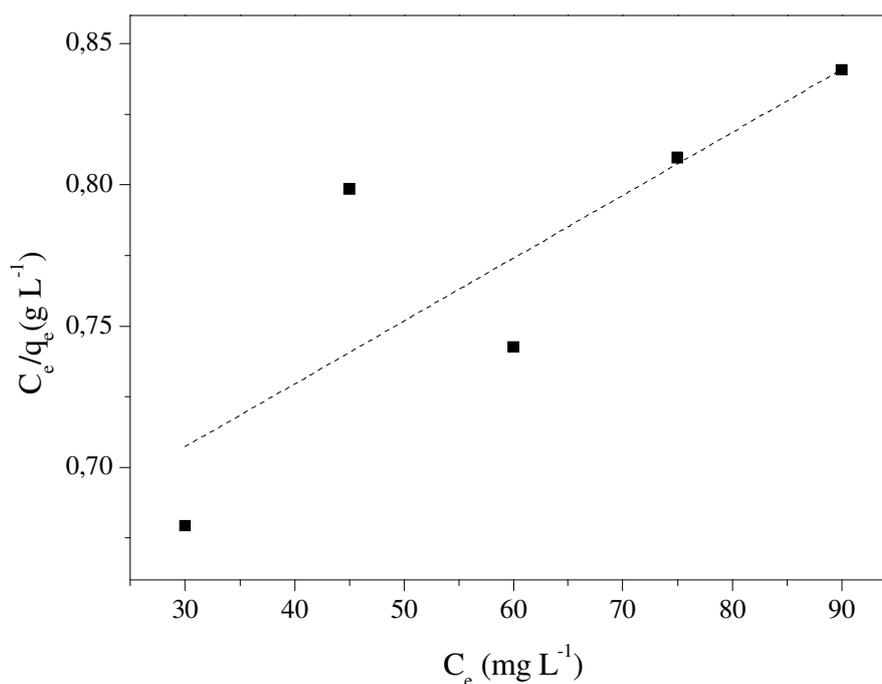


Figura 29 – Isoterma de Langmuir para a adsorção de VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Tabela 6 – Valores dos parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Parâmetro	Valor
q_{max} (mg g ⁻¹)	454,54
k_L (L mg ⁻¹)	0,0034
R_L	0,906-0,763
R^2 ajustado	0,579

Através da análise dos dados da isoterma de Langmuir, verifica-se que o processo de adsorção não se ajusta bem a este modelo, uma vez que o valor de R^2 ajustado é inferior a 0,58. Mesmo assim, os valores de R_L , cuja faixa encontra-se entre zero e um, sugerem que a adsorção é favorável [48].

O valor da capacidade máxima de adsorção, q_{max} (mg g⁻¹), é importante para identificar o adsorvente que apresenta maior capacidade de adsorção [99]. Estudos têm sido realizados utilizando vários tipos de adsorventes para adsorção do corante violeta de metila. A Tabela 7 apresenta uma comparação entre a capacidade de adsorção de microesferas magnéticas de quitosana e de outros adsorventes relatados na literatura.

Tabela 7 – Comparação do valor de capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de diferentes adsorventes para o VM 2B.

Adsorvente	q_{max} (mg g ⁻¹)	Referência
Fibra de semente de palma	68,67	[100]
Beads de hidrogel de quitosana	76,9	[101]
Poliacrilamida	1136,0	[41]
Microesferas magnéticas de quitosana	454,54	Este estudo

O valor de q_{max} depende de diversos fatores, como as características e a massa do adsorvente, o volume e a concentração do adsorvato. As microesferas magnéticas de quitosana utilizadas neste estudo apresentaram uma capacidade de adsorção comparável a outros adsorventes, o que indica que são adequadas para a remoção do VM 2B.

5.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Figura 30) foi obtida através do gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$. Os valores de k_F e $1/n$ foram determinados, respectivamente, pelos coeficientes linear e angular da equação obtida pela regressão linear da reta. Esses parâmetros e o valor de R^2 ajustado estão representados na Tabela 8.

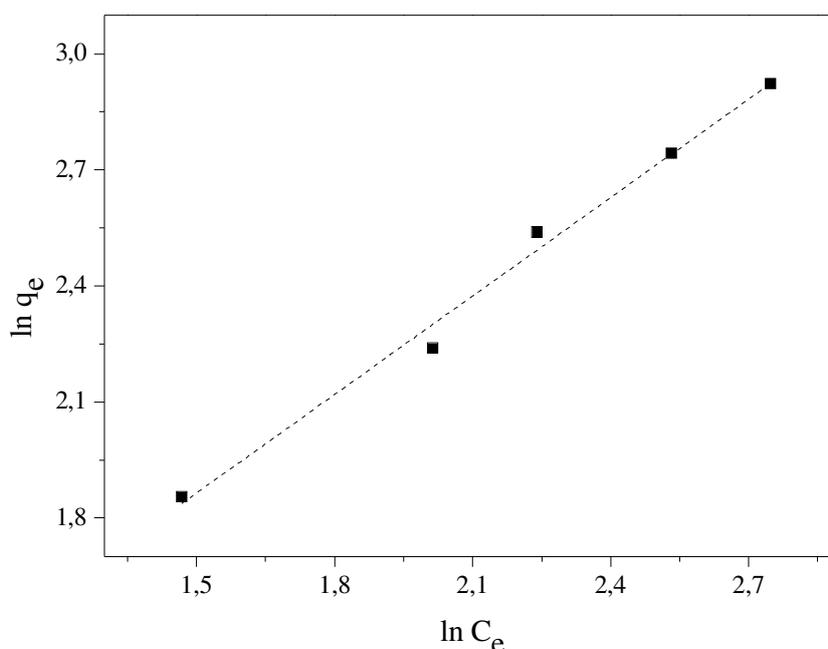


Figura 30 – Isoterma de Freundlich para a adsorção de VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Tabela 8 – Valores dos parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Parâmetro	Valor
k_F (L g ⁻¹)	1,80
$1/n$	0,85
n	1,18
R ² ajustado	0,989

Através dos dados referentes a este modelo, verifica-se que o mesmo possui um valor de R² ajustado alto, acima de 0,98. Assim, pode-se afirmar que os dados experimentais ajustam-se bem a este modelo, que considera o adsorvente constituído de múltiplas camadas e é aplicável para a adsorção reversível em superfícies heterogêneas, com sítios disponíveis com diferentes energias de adsorção [102].

O valor de $1/n$ inferior a 1,0 indica que a adsorção é aplicável a toda a faixa de concentrações de VM 2B estudada [49], e também indica que a adsorção ocorre por meios heterogêneos, sendo que os locais de alta energia são ocupados primeiro e, em seguida, ocorre adsorção em locais de mais baixa energia [103]. O valor de n superior a 1,0 indica que o processo de adsorção de VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana é favorável. Valores de n superiores a 1,0 também foram descritos na adsorção de VM 2B por compósitos de nanoargila com hidrogéis de ácido acrílico e polietilenoglicol [104]. A adsorção de VM 2B por casca de semente de girassol apresentou comportamento semelhante, na qual a isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste ao processo [97].

5.7 Termodinâmica do processo de adsorção

A Tabela 9 apresenta os valores de variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) e k_c obtidos para a adsorção do corante VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana nas concentrações de 60, 75 e 90 mg L⁻¹. A partir dos dados termodinâmicos, verifica-se que ΔG° varia de -2,96 a -3,67 kJ mol⁻¹, ficando praticamente inalterado no processo de adsorção. O valor negativo deste parâmetro indica que é um processo físico espontâneo [41] e, portanto, não requer energia de uma fonte externa para ocorrer [100].

Tabela 9 – Valores da variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) e k_c para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana.

Concentração (mg L ⁻¹)	k_c	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	R ² ajustado
60	3,93	-3,67	0,766
75	3,14	-3,07	0,767
90	3,01	-2,96	0,796

A partir da Tabela 9, tem-se ainda que, com a concentração inicial de VM 2B igual a 90 mg L⁻¹, obteve-se o maior valor de R² ajustado para a adsorção do corante pelas microesferas magnéticas de quitosana. Portanto, esta condição foi selecionada para realizar o acompanhamento do processo de adsorção e para a determinação dos valores de ΔH° e ΔS° .

O diagrama de Van't Hoff para concentração inicial de VM 2B de 90 mg L⁻¹ está representado na Figura 31. Os valores de ΔS° e ΔH° foram determinados, respectivamente, a partir dos coeficientes linear e angular da equação obtida pela regressão linear da reta desse gráfico.

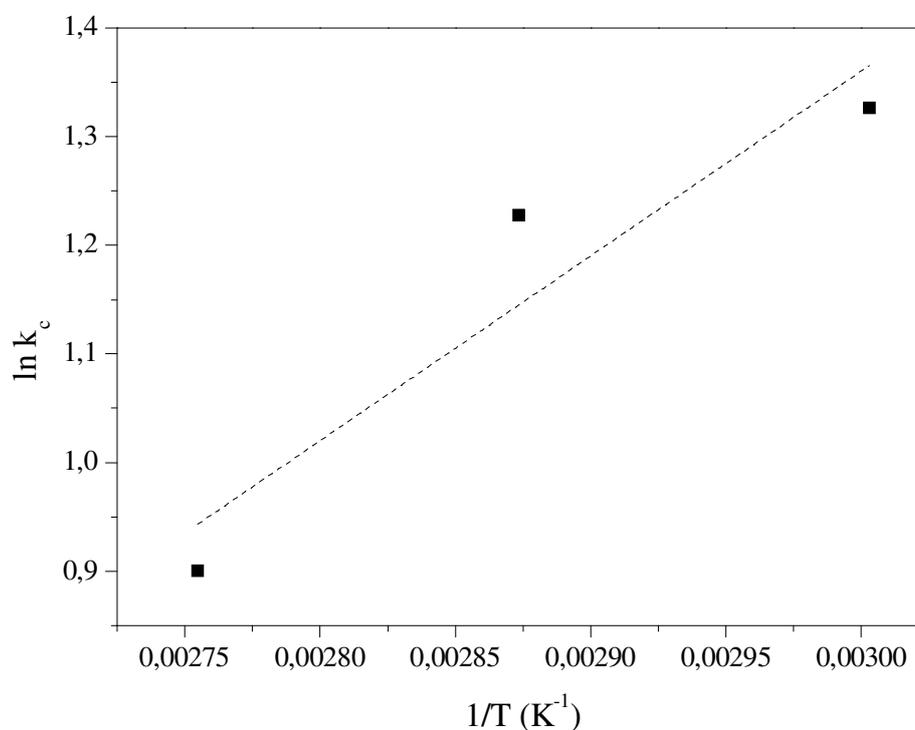


Figura 31 – Diagrama de Van't Hoff para adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana, para concentração inicial de 90 mg L⁻¹.

A Tabela 10 representa os parâmetros termodinâmicos (k_c , ΔG° , ΔH° e ΔS°) para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana, com concentração inicial equivalente a 90 mg L^{-1} .

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana para concentração inicial de 90 mg L^{-1} .

T (K)	k_c	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
303	3,91	-3,96		
313	3,45	-3,22	-1,70	-3,73
323	2,46	-2,41		

O aumento da temperatura implica em uma redução de quantidade de VM 2B adsorvido no equilíbrio. Ocorre uma diminuição do k_c e um aumento do ΔG° , o que significa uma diminuição da espontaneidade. O aumento do valor de ΔG° com o aumento de temperatura indica que, quanto menor é a temperatura, mais fácil é a adsorção [32]. Esta diminuição da capacidade de adsorção pode ser explicada pelo fato de que o aumento da temperatura possivelmente provoque um aumento na solubilidade do VM 2B, o que dificulta a sua adsorção, já que o corante terá mais afinidade com o solvente do que com o adsorvente. Com relação à força de atração entre o VM 2B e as microesferas magnéticas de quitosana, a mesma diminui em função do aumento da temperatura, já que esse fator causa um aumento na agitação das espécies químicas dissolvidas, diminuindo sua interação com o adsorvente [105].

Valores negativos para ΔG° também foram encontrados na adsorção do corante safranina em solução aquosa por cascas de mexilhão calcinadas [106] e na adsorção do corante VM 2B por argila do Marrocos, nas quais valores negativos de ΔG° , para todas as temperaturas estudadas, confirmaram que o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável [96].

O valor negativo de ΔH° indica que o processo é exotérmico [41]. Este valor, inferior a 40 kJ mol^{-1} , confirma que o processo de adsorção de VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana é de natureza física [105].

Já o valor negativo de ΔS° sugere que as moléculas de corante são estáveis na superfície do adsorvente [100] e que há uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido-soluto durante a adsorção. Além disso, o valor confirma a afinidade do material

adsorvente pelo corante. O valor baixo de ΔS° sugere que não há uma mudança significativa de entropia [43].

6 Conclusão

Neste estudo, microesferas magnéticas de quitosana foram preparadas com sucesso, conforme demonstrado pelos ensaios de caracterização. Os resultados dos testes revelaram o potencial deste material para ser aplicado na remoção de corantes através do processo de adsorção. Além disso, a presença de Fe_3O_4 aumentou a eficiência de remoção e proporcionou um método simples e rápido de coleta do material adsorvente para posterior reuso, reduzindo, assim, a geração de resíduos sólidos.

Os parâmetros experimentais exerceram influência sobre o processo de adsorção, o qual apresentou maior eficiência com 0,1 g de adsorvente, velocidade de agitação do sistema de 200 rpm e pH neutro do meio. Este foi avaliado considerando-se o pH_{PCZ} , o qual foi equivalente a 3,1. Acima deste, a superfície do adsorvente encontra-se carregada negativamente, favorecendo a adsorção do corante catiônico VM 2B. Entretanto, em pH alcalino, ocorrem mudanças estruturais que favorecem a descoloração do VM 2B e não sua efetiva remoção do meio.

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente revelaram que a adsorção do VM 2B pelas microesferas magnéticas de quitosana ajustou-se melhor ao modelo de pseudosegunda ordem, o que indica que a adsorção é controlada por um mecanismo químico, envolvendo compartilhamento ou transferência de elétrons entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato.

Em relação ao equilíbrio de adsorção, os resultados experimentais apresentaram um melhor ajuste à isoterma de Freundlich. O processo de adsorção não se ajustou bem ao modelo de Langmuir. Entretanto, os valores de R_L , que variaram entre zero e um, sugeriram que a adsorção é favorável, com q_{max} equivalente a 454,54 mg g^{-1} , o que evidencia a elevada capacidade de adsorção das microesferas magnéticas de quitosana.

Os resultados referentes à termodinâmica do processo de adsorção revelaram que o mesmo é espontâneo ($\Delta G^\circ = -3,96 \text{ kJ mol}^{-1}$) e exotérmico ($\Delta H^\circ = -1,70 \text{ kJ mol}^{-1}$). O valor negativo de ΔS° ($-3,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sugere que as moléculas de corante são estáveis na superfície do adsorvente e que há uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido-soluto durante a adsorção. Além disso, o valor confirma a afinidade do material adsorvente pelo corante.

Por fim, pode-se concluir que as microesferas magnéticas de quitosana constituíram um material eficiente para a remoção do corante VM 2B em meio aquoso.

7 Referências

1. Reddy, D.H.K. and Lee, S.-M., *Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions*. Advances in Colloid and Interface Science, 2013. **201–202**: p. 68-93.
2. Crini, G., *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*. Progress in Polymer Science, 2005. **30**(1): p. 38-70.
3. Shen, C., Wen, Y., Kang, X., and Liu, W., *H₂O₂-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(2): p. 474-482.
4. Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H., and Liu, J., *Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes*. Desalination, 2011. **268**(1–3): p. 111-116.
5. Shen, C., Shen, Y., Wen, Y., Wang, H., and Liu, W., *Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel*. Water Research, 2011. **45**(16): p. 5200-5210.
6. Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., and Gupta, V.K., *Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **343**(2): p. 463-473.
7. Ajji, Z. and Ali, A.M., *Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly(vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **265**(1): p. 362-365.
8. Azizian, S., Haerifar, M., and Bashiri, H., *Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling*. Chemical Engineering Journal, 2009. **146**(1): p. 36-41.

9. Xie, Y., Qian, D., Wu, D., and Ma, X., *Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(2): p. 959-963.
10. Yang, G., Tang, L., Lei, X., Zeng, G., Cai, Y., Wei, X., Zhou, Y., Li, S., Fang, Y., and Zhang, Y., *Cd(II) removal from aqueous solution by adsorption on α -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan*. Applied Surface Science, 2014. **292**: p. 710-716.
11. Chiou, M.-S., Ho, P.-Y., and Li, H.-Y., *Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads*. Dyes and Pigments, 2004. **60**(1): p. 69-84.
12. Zhu, M.-X., Lee, L., Wang, H.-H., and Wang, Z., *Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **149**(3): p. 735-741.
13. Zhou, H.Y., Jiang, L.J., Cao, P.P., Li, J.B., and Chen, X.G., *Glycerophosphate-based chitosan thermosensitive hydrogels and their biomedical applications*. Carbohydrate Polymers, 2015. **117**: p. 524-536.
14. Xu, R.-k., Xiao, S.-c., Yuan, J.-h., and Zhao, A.-z., *Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues*. Bioresource Technology, 2011. **102**(22): p. 10293-10298.
15. Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., and Ang, H.M., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. **209**: p. 172-184.
16. Zhang, J., Chen, S., Zhang, Y., Quan, X., Zhao, H., and Zhang, Y., *Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluent using Fenton-coagulation process*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **274**: p. 198-204.
17. Vakili, M., Rafatullah, M., Salamatinia, B., Abdullah, A.Z., Ibrahim, M.H., Tan, K.B., Gholami, Z., and Amouzgar, P., *Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review*. Carbohydrate Polymers, 2014. **113**: p. 115-130.

18. *O descarte dos corantes têxteis*. Ciência Hoje, 2001. **29**(174): p. 61-71.
19. Kong, L., Gan, X., Ahmad, A.L.b., Hamed, B.H., Evarts, E.R., Ooi, B., and Lim, J., *Design and synthesis of magnetic nanoparticles augmented microcapsule with catalytic and magnetic bifunctionalities for dye removal*. Chemical Engineering Journal, 2012. **197**: p. 350-358.
20. Liang, C.-Z., Sun, S.-P., Li, F.-Y., Ong, Y.-K., and Chung, T.-S., *Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration*. Journal of Membrane Science, 2014. **469**: p. 306-315.
21. Chaibakhsh, N., Ahmadi, N., and Zanjanchi, M.A., *Use of Plantago major L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater*. Industrial Crops and Products, 2014. **61**: p. 169-175.
22. Wangpradit, R. and Chitprasert, P., *Chitosan-coated Lentinus polychrous Lév.: Integrated biosorption and biodegradation systems for decolorization of anionic reactive dyes*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014. **93**: p. 168-176.
23. Enayatzamir, K., Tabandeh, F., Yakhchali, B., Alikhani, H.A., and Rodríguez Couto, S., *Assessment of the joint effect of laccase and cellobiose dehydrogenase on the decolouration of different synthetic dyes*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **169**(1-3): p. 176-181.
24. Almeida, E.J.R. and Corso, C.R., *Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi Aspergillus niger and Aspergillus terreus*. Chemosphere, 2014. **112**: p. 317-322.
25. BRASIL, *Resolução CONAMA n° 375/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional*. 2005: Brasília.
26. RIO GRANDE DO SUL, *Resolução CONSEMA n° 128. Dispões sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul*. 2006.

27. Moody, V. and Needles, H.L., *15 - Color, Dyes, Dyeing, and Printing*, in *Tufted Carpet*, V.M.L. Needles, Editor. 2004, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 155-175.
28. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. *Bioresource Technology*, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
29. Keyhanian, F., Shariati, S., Faraji, M., and Hesabi, M., *Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.
30. Mittal, A., Gajbe, V., and Mittal, J., *Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **150**(2): p. 364-375.
31. Shamsipur, M. and Rajabi, H.R., *Study of photocatalytic activity of ZnS quantum dots as efficient nanoparticles for removal of methyl violet: Effect of ferric ion doping*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **122**: p. 260-267.
32. Li, P., Su, Y.-J., Wang, Y., Liu, B., and Sun, L.-M., *Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. **179**(1-3): p. 43-48.
33. Šuláková, R., Hrdina, R., and Soares, G.M.B., *Oxidation of azo textile soluble dyes with hydrogen peroxide in the presence of Cu(II)-chitosan heterogeneous catalysts*. *Dyes and Pigments*, 2007. **73**(1): p. 19-24.
34. Huang, R., Liu, Q., Huo, J., and Yang, B., *Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.
35. Gonzalez-Torres, A., Putnam, J., Jefferson, B., Stuetz, R.M., and Henderson, R.K., *Examination of the physical properties of Microcystis aeruginosa flocs produced on coagulation with metal salts*. *Water Research*, 2014. **60**: p. 197-209.

36. Solís, M., Solís, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N., and Flores, M., *Microbial decolouration of azo dyes: A review*. *Process Biochemistry*, 2012. **47**(12): p. 1723-1748.
37. Yu, L. and Luo, Y.-m., *The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014. **2**(1): p. 220-229.
38. Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., and Kostoglou, M., *Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **248**: p. 327-336.
39. Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K.G., *Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011. **162**(1–2): p. 39-58.
40. Gao, Q., Zhu, H., Luo, W.-J., Wang, S., and Zhou, C.-G., *Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014. **193**: p. 15-26.
41. Rahchamani, J., Mousavi, H.Z., and Behzad, M., *Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies*. *Desalination*, 2011. **267**(2–3): p. 256-260.
42. Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., and Pinto, I.S., *Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption*. *Desalination*, 2011. **269**(1–3): p. 92-103.
43. Zhang, R., Zhang, J., Zhang, X., Dou, C., and Han, R., *Adsorption of Congo red from aqueous solutions using cationic surfactant modified wheat straw in batch mode: Kinetic and equilibrium study*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. **45**(5): p. 2578-2583.

44. Doğan, M., Özdemir, Y., and Alkan, M., *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite*. *Dyes and Pigments*, 2007. **75**(3): p. 701-713.
45. Dąbrowski, A., *Adsorption — from theory to practice*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001. **93**(1–3): p. 135-224.
46. Guimarães Gusmão, K.A., Alves Gurgel, L.V., Sacramento Melo, T.M., and Gil, L.F., *Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium studies*. *Dyes and Pigments*, 2012. **92**(3): p. 967-974.
47. Foo, K.Y. and Hameed, B.H., *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **156**(1): p. 2-10.
48. Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., and Sillanpää, M., *Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **259**: p. 1-10.
49. Musyoka, S.M., Mittal, H., Mishra, S.B., and Ngila, J.C., *Effect of functionalization on the adsorption capacity of cellulose for the removal of methyl violet*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014. **65**: p. 389-397.
50. Cao, C., Xiao, L., Chen, C., Shi, X., Cao, Q., and Gao, L., *In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction–precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye*. *Powder Technology*, 2014. **260**: p. 90-97.
51. Siswoyo, E., Mihara, Y., and Tanaka, S., *Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water*. *Applied Clay Science*, 2014. **97–98**: p. 146-152.

52. Zhou, L., Liu, Z., Liu, J., and Huang, Q., *Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres*. *Desalination*, 2010. **258**(1–3): p. 41-47.
53. Podzus, P.E., Daraio, M.E., and Jacobo, S.E., *Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization*. *Physica B: Condensed Matter*, 2009. **404**(18): p. 2710-2712.
54. Li, G.-y., Zhou, Z.-d., Li, Y.-j., Huang, K.-l., and Zhong, M., *Surface functionalization of chitosan-coated magnetic nanoparticles for covalent immobilization of yeast alcohol dehydrogenase from *Saccharomyces cerevisiae**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010. **322**(24): p. 3862-3868.
55. Corazzari, I., Nisticò, R., Turci, F., Faga, M.G., Franzoso, F., Tabasso, S., and Magnacca, G., *Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity*. *Polymer Degradation and Stability*, 2015. **112**: p. 1-9.
56. Crini, G. and Badot, P.-M., *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. *Progress in Polymer Science*, 2008. **33**(4): p. 399-447.
57. Ravi Kumar, M.N.V., *A review of chitin and chitosan applications*. *Reactive and Functional Polymers*, 2000. **46**(1): p. 1-27.
58. Mourya, V.K. and Inamdar, N.N., *Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore*. *Reactive and Functional Polymers*, 2008. **68**(6): p. 1013-1051.
59. Pillai, C.K.S., Paul, W., and Sharma, C.P., *Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation*. *Progress in Polymer Science*, 2009. **34**(7): p. 641-678.
60. Rinaudo, M., *Chitin and chitosan: Properties and applications*. *Progress in Polymer Science*, 2006. **31**(7): p. 603-632.

61. Maity, J. and Ray, S.K., *Enhanced adsorption of methyl violet and congo red by using semi and full IPN of polymethacrylic acid and chitosan*. Carbohydrate Polymers, 2014. **104**: p. 8-16.
62. Poon, L., Wilson, L.D., and Headley, J.V., *Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties*. Carbohydrate Polymers, 2014. **109**: p. 92-101.
63. Sashiwa, H. and Aiba, S.-i., *Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(9): p. 887-908.
64. Morales, M.A., de Souza Rodrigues, E.C., de Amorim, A.S.C.M., Soares, J.M., and Galembeck, F., *Size selected synthesis of magnetite nanoparticles in chitosan matrix*. Applied Surface Science, 2013. **275**: p. 71-74.
65. Rinaudo, M., *New way to crosslink chitosan in aqueous solution*. European Polymer Journal, 2010. **46**(7): p. 1537-1544.
66. Yu, Q., Song, Y., Shi, X., Xu, C., and Bin, Y., *Preparation and properties of chitosan derivative/poly(vinyl alcohol) blend film crosslinked with glutaraldehyde*. Carbohydrate Polymers, 2011. **84**(1): p. 465-470.
67. Peng, Q., Liu, M., Zheng, J., and Zhou, C., *Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan-halloysite nanotubes composite hydrogel beads*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **201**: p. 190-201.
68. Momenzadeh, H., Tehrani-Bagha, A.R., Khosravi, A., Gharanjig, K., and Holmberg, K., *Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion*. Desalination, 2011. **271**(1-3): p. 225-230.
69. Copello, G.J., Mebert, A.M., Raineri, M., Pesenti, M.P., and Diaz, L.E., *Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol-gel method*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 932-939.
70. Cho, D.-W., Jeon, B.-H., Chon, C.-M., Kim, Y., Schwartz, F.W., Lee, E.-S., and Song, H., *A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V)*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200-202**: p. 654-662.

71. Donia, A.M., Atia, A.A., and Elwakeel, K.Z., *Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2–3): p. 372-379.
72. Ramadan, W., Zaki, M.I., Fouad, N.E., and Mekhemer, G.A.H., *Particle characteristics and reduction behavior of synthetic magnetite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014. **355**: p. 246-253.
73. Liang, X., He, Z., Wei, G., Liu, P., Zhong, Y., Tan, W., Du, P., Zhu, J., He, H., and Zhang, J., *The distinct effects of Mn substitution on the reactivity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction and Pb(II) adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. **426**: p. 181-189.
74. Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J.L., French, D., and Walshe, J., *The chemistry of hydrothermal magnetite: A review*. Ore Geology Reviews, 2014. **61**: p. 1-32.
75. Shen, L., Qiao, Y., Guo, Y., Meng, S., Yang, G., Wu, M., and Zhao, J., *Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles*. Ceramics International, 2014. **40**(1, Part B): p. 1519-1524.
76. Fan, L., Zhang, Y., Li, X., Luo, C., Lu, F., and Qiu, H., *Removal of alizarin red from water environment using magnetic chitosan with Alizarin Red as imprinted molecules*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012. **91**: p. 250-257.
77. Fan, L., Zhang, Y., Luo, C., Lu, F., Qiu, H., and Sun, M., *Synthesis and characterization of magnetic β -cyclodextrin-chitosan nanoparticles as nano-adsorbents for removal of methyl blue*. International Journal of Biological Macromolecules, 2012. **50**(2): p. 444-450.
78. Duan, J., Liu, R., Chen, T., Zhang, B., and Liu, J., *Halloysite nanotube- Fe_3O_4 composite for removal of methyl violet from aqueous solutions*. Desalination, 2012. **293**: p. 46-52.
79. Denkbaşı, E.B., Kiliçay, E., Birlikseven, C., and Öztürk, E., *Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization*. Reactive and Functional Polymers, 2002. **50**(3): p. 225-232.

80. Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., and Mishra, I.M., *Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **278**(1-3): p. 175-187.
81. Andrade, S. M. B., Rocha, B. G., Belermino, D. D., e Galvão, A. O., *Preparação e caracterização de membranas de quitosana de camarões (*Litopenaeus Vannamei*) e caranguejos (*Ucides Cordatus*)*. BioFar. 2012. p. 102-111.
82. Habibi, N., *Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. **131**: p. 55-58.
83. Sundar, S., Mariappan, R., and Piraman, S., *Synthesis and characterization of amine modified magnetite nanoparticles as carriers of curcumin-anticancer drug*. Powder Technology, 2014. **266**: p. 321-328.
84. Shen, Y.-B., Du, Z., Wang, Q., Guan, Y.-X., and Yao, S.-J., *Preparation of chitosan microparticles with diverse molecular weights using supercritical fluid assisted atomization introduced by hydrodynamic cavitation mixer*. Powder Technology, 2014. **254**: p. 416-424.
85. Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., and Deliyanni, E.A., *Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal*. Chemical Engineering Journal, 2013. **217**: p. 256-265.
86. Yen, M.-T., Yang, J.-H., and Mau, J.-L., *Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells*. Carbohydrate Polymers, 2009. **75**(1): p. 15-21.
87. Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., and Zhang, X., *Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction*. Carbohydrate Research, 2005. **340**(11): p. 1914-1917.

88. Chen, J.-P., Yang, P.-C., Ma, Y.-H., and Wu, T., *Characterization of chitosan magnetic nanoparticles for in situ delivery of tissue plasminogen activator*. Carbohydrate Polymers, 2011. **84**(1): p. 364-372.
89. Shete, P.B., Patil, R.M., Thorat, N.D., Prasad, A., Ningthoujam, R.S., Ghosh, S.J., and Pawar, S.H., *Magnetic chitosan nanocomposite for hyperthermia therapy application: Preparation, characterization and in vitro experiments*. Applied Surface Science, 2014. **288**: p. 149-157.
90. Pratt, D.Y., Wilson, L.D., and Kozinski, J.A., *Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymers*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **395**: p. 205-211.
91. Li, G.-y., Jiang, Y.-r., Huang, K.-l., Ding, P., and Chen, J., *Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **466**(1-2): p. 451-456.
92. Mi, F.-L., Wu, S.-J., and Lin, F.-M., *Adsorption of copper(II) ions by a chitosan-oxalate complex biosorbent*. International Journal of Biological Macromolecules, 2015. **72**: p. 136-144.
93. Gezici, O., Küçükosmanoğlu, M., and Ayar, A., *The adsorption behavior of crystal violet in functionalized sporopollenin-mediated column arrangements*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **304**(2): p. 307-316.
94. Khan, T.A., Chaudhry, S.A., and Ali, I., *Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **202**: p. 165-175.
95. Dotto, G.L. and Pinto, L.A.A., *Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic*. Carbohydrate Polymers, 2011. **84**(1): p. 231-238.
96. Ellass, K., Laachach, A., Alaoui, A., and Azzi, M., *Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco*. Applied Clay Science, 2011. **54**(1): p. 90-96.

97. Hameed, B.H., *Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **154**(1–3): p. 204-212.
98. M.A.El Hajj Hassan, L.M.A.F., *Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of pH, salr effect*, in *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2011. p. 395-400.
99. Plazinski, W., Rudzinski, W., and Plazinska, A., *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **152**(1–2): p. 2-13.
100. Guerrero-Coronilla, I., Morales-Barrera, L., and Cristiani-Urbina, E., *Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves*. Journal of Environmental Management, 2015. **152**: p. 99-108.
101. Pal, A., Pan, S., and Saha, S., *Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads*. Chemical Engineering Journal, 2013. **217**: p. 426-434.
102. Dahri, M.K., Kooh, M.R.R., and Lim, L.B.L., *Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(3): p. 1434-1444.
103. Peruchi, L.M., Fostier, A.H., and Rath, S., *Sorption of norfloxacin in soils: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms*. Chemosphere, 2015. **119**: p. 310-317.
104. Bhattacharyya, R. and Ray, S.K., *Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol*. Chemical Engineering Journal, 2015. **260**: p. 269-283.
105. Antunes, M., *Utilização do bagaço de uva isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso*. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/jspui/handle/11338/707>

106. El Haddad, M., Regti, A., Slimani, R., and Lazar, S., *Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. **20**(2): p. 717-724.