



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**MEMBRANAS DE QUITOSANA/PERLITA NO USO DA
ADSORÇÃO DE CORANTES**

RENNAN NORMANDO DE ANDRADE SILVA

CAMPINA GRANDE - PB

2016

RENNAN NORMANDO DE ANDRADE SILVA

**MEMBRANAS DE QUITOSANA/PERLITA NO USO DA
ADSORÇÃO DE CORANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento exigência para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra.

Orientador(a): Prof^ª. Dra. Vandeci Dias dos Santos – DQ – CCT - UEPB

CAMPINA GRANDE – PB

2016

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S586m Silva, Rennan Normando de Andrade.
Membranas de quitosana/perlita no uso da adsorção de corantes [manuscrito] / Rennan Normando de Andrade Silva. - 2016.
44 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Vandeci Dias dos Santos, Departamento de Química".

1. Quitosana. 2. Perlita. 3. Corantes têxteis. 4. Adsorção. I.
Título.

21. ed. CDD 660.284235

RENNAN NORMANDO DE ANDRADE SILVA

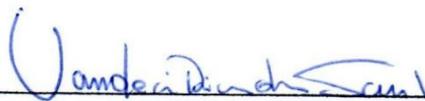
**MEMBRANAS DE QUITOSANA/PERLITA NO USO DA
ADSORÇÃO DE CORANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Bacharelado em Química Industrial da
Universidade Estadual da Paraíba, em
cumprimento à exigência para obtenção do
grau de Bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Ciências Exatas e
da Terra.

Aprovado em: 31 / 10 / 2016

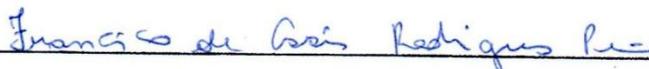
BANCA EXAMINADORA:



Prof^ª. Dra. Vandeci Dias dos Santos (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof^ª. Dra Vera Lucia Meira de Moraes Silva
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

DEDICATÓRIA

A Deus,

A minha mãe Maria José de Andrade Silva,
minha irmã Nathalya, sobrinha Ingrid ;
minha noiva Isabel Thais;
avós, José Francisco e Luiza Gonzaga
e a todos aqueles contribuíram para
conclusão desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente louvo a Deus por tudo o que Ele tem proporcionado em minha vida, neste momento em especial por ter me sustentado na caminhada até chegar ao fim deste trabalho.

À minha mãe Maria José de Andrade Silva, por ser exemplo de honestidade, força e fé nos momentos mais difíceis, e me fazer ter ambição por crescer como pessoa, sem esquecer dos valores que um homem de caráter precisa ter.

À minha irmã Nathaly Marillya e minha sobrinha Ingrid Susan por todo o carinho e apoio que me deram ao longo dessa caminhada.

À minha noiva Isabel Thais Freitas Alves, que foi e é um presente de Deus em minha vida, onde a encontrei durante a jornada desse curso e veio ser uma verdadeira bênção.

Aos meus avós José Francisco de Andrade e Luiza Gonzaga de Andrade que me apoiaram de uma maneira muito especial pra que eu pudesse chegar aqui hoje.

Aos meus colegas de curso pelo apoio, incentivo e todos os momentos felizes que me proporcionaram.

À minha orientadora, a Prof^a Dra Vandeci Dias dos Santos, que me deu a oportunidade de ingressar na pesquisa e poder descobrir um mundo totalmente novo, chegando a esse trabalho de conclusão de curso.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 QUITINA E QUITOSANA	15
3.2 QUITOSANA COMO ADSORVENTE.....	17
3.3 PERLITA	18
3.4 CORANTES E MEIO AMBIENTE	20
3.5 ADSORÇÃO.....	23
3.6 MÉTODOS INSTRUMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL QTS/PERLITA... 24	
3.6.1 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	24
3.6.2 Difratomia de Raio-X.....	24
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 LOCALIZAÇÃO DA PESQUISA	26
4.2 REAGENTES.....	26
4.3 EQUIPAMENTOS.....	26
4.4 MÉTODOS.....	27
4.4.1 Dissolução de quitosana em ácido acético	27
4.4.2 Preparação da emulsão de Perlita.....	27
4.4.3 Obtenção dos Filmes de quitosana/perlita.....	28
4.4.4 Planejamento experimental dos ensaios de adsorção.....	28
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	30
5.2 DIFRATOMIA DE RAIOS X	32
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	33
5.4 ESTUDO ESTATÍSTICO	35
6 CONCLUSÕES.....	40

REFERÊNCIAS..... 41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de preparação de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto (carapaças) de crustáceos e fungos e suas aplicações.	14
Figura 2	Processo de obtenção de quitina	15
Figura 3	Estrutura química da quitina e quitosana	15
Figura 4	Fluxograma do Processo de produção de quitosana	17
Figura 5	Perlita em suas diferentes formas: Rocha, bruta e expandida	18
Figura 6	Esquema do processo de adsorção	22
Figura 7	Fluxograma de Produção das membranas QTS/Perlita	27
Figura 8	Sistema desenvolvido para a adsorção	29
Figura 9	Espectros na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS/Perlita.	30
Figura 10	Estrutura química da quitina e quitosana	30
Figura 11	Difratogramas de raio-X da quitosana, perlita, membrana de quitosana e membrana de quitosana/perlita.	32
Figura 12	Imagens (A) e (B) dos MEV para amostras de Perlita Expandida e QTS/Perlita com ampliações de 2000x.	33
Figura 13	Imagem do MEV para amostras de QTS/Perlita com ampliações de 3000x.	33
Figura 14	Diagrama de Pareto dos dados experimentais	35
Figura 15	Comparativo entre solução inicial e depois da adsorção	35
Figura 16	Representação gráfica dos valores preditos e observados	36
Figura 17	Gráfico de superfície das variáveis dependentes e independentes	38

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 -	Propriedades Físico-Químicas da Perlita	18
Tabela 2 -	Reagentes utilizados no decorrer da pesquisa	25
Tabela 3 -	Codificação das variáveis	28
Tabela 4	Matriz do planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central	28
Tabela 5	Resultados dos ensaios após as adsorções.	34
Tabela 6	Resultados da análise de regressão da remoção do corante	37
Quadro 1 -	Principais grupos funcionais e atribuições vibracionais para amostra QTS.	31

RESUMO

A quitosana é um dos polissacarídeos mais abundantes, possui propriedades como adsorvente devido a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e alto poder de adsorção com íons metálicos e corantes. A perlita é uma rocha vulcânica vítrea, da família da sílica amorfa, formada principalmente por alumínio e silicatos. A perlita apresenta composição molar SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , H_2O , MgO , Fe_2O_3 e TiO_2 e pode ser utilizada nos processos de adsorção de corantes em conjunto com bioadsorvente tais como, quitosana. Este trabalho teve como principal objetivo, produzir membranas de quitosana/perlita por meio de uma metodologia adequada para fins de adsorção de corantes têxteis. As membranas híbridas QTS/perlita, foram caracterizadas por difração de raio-X e infravermelho. Foi utilizado um planejamento experimental 2^3 para direcionar os ensaios de adsorção de Quitosana e QTS/Perlita a serem realizados separadamente, tendo como variáveis: tempo de contato entre adsorvente e corante, massa do material adsorvente e concentração do corante utilizado. Depois da adsorção realizada foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis para aferir os resultados dos ensaios através da absorbância. De acordo com os resultados do estudo estatístico foi possível observar no diagrama de Pareto que a variável mais significativa é a massa do composto QTS/Perlita. A partir do gráfico de dispersão pode-se perceber que o modelo linear teve um bom ajuste em relação aos ensaios realizados. Com a equação do modelo foi feita uma interpretação semelhante ao diagrama de Pareto e podendo assim atribuir valores às variáveis para assim otimizar os resultados e até prever alguns resultados estatisticamente.

Palavras-chaves: Quitosana, Perlita, Membrana, Adsorção.

ABSTRACT

Chitosan is the most abundant polysaccharides, has properties as an adsorbent because of its biocompatibility, biodegradability and high adsorption power with metal ions and dyes. Perlite is a glassy volcanic rock, the amorphous silica family, mainly composed of aluminum silicates. Perlite has molar composition SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , H_2O , MgO , Fe_2O_3 and TiO_2 and colorants can be used in adsorption processes in conjunction with bioadsorbent such as chitosan. This work aimed to produce membranes of chitosan / perlite through an appropriate methodology for textile dyes adsorption purposes. The hybrid membranes chitosan / perlite were characterized by X-ray diffraction and infrared. We used an experimental design 23 to direct Chitosan adsorption tests and QTS / perlite to be performed separately, with the variables: contact between adsorbent time and dye, mass of adsorbent material and concentration of dye used. After adsorption was performed using a UV-Vis spectrophotometer to measure the results of tests by absorbance. According to the results of statistical analysis could be observed on the Pareto diagram the most significant variable is the mass of chitosan / perlite composite. From the can-ses scatterplot realize that the linear model had a good fit in relation to tests. With the model equation was made an interpretation similar to the Pareto diagram and thus being able to assign values to variables so as to optimize results and to provide some results statistically.

Keywords: Chitosan, perlite, Membrane, Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

Na sociedade, movida pela crescente necessidade de consumo, o crescimento da atividade industrial e, conseqüentemente, o desenvolvimento de inúmeros processos de produção que permitiram o aparecimento de vários produtos de primeira necessidade, razão pela qual a atividade industrial adquiriu um caráter essencial para a atividade moderna desses processos e produtos, segundo FERREIRA (2001). No que diz respeito à produção e ao número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo, e todas se caracterizam por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva, cerca de 100 m³ de água são consumidos em média para cada tonelada de tecido processado.

Várias são as maneiras que o homem polui o meio onde vive. Dentre as várias formas pode-se citar a geração de resíduos sólidos e o lançamento de efluentes em corpos d'água e/ou no próprio solo, o que vêm a proporcionar um desequilíbrio ambiental. Com relação ao despejo de efluentes, este é preocupante por geralmente possuir, substâncias inorgânicas altamente poluentes, como é o caso da indústria têxtil que gera uma quantidade significativa de efluentes, que são geralmente lançados em corpos d'água contaminando o mesmo. Diante disto, a crescente necessidade por melhorias nos tratamentos de efluentes industriais tem proporcionado o desenvolvimento de novas tecnologias, como a bioadsorção, que vem apresentando bons resultados econômicos e ecológicos.

A adsorção é uma das técnicas mais empregadas na remoção de metais pesados e outras substâncias tóxicas em meio aquoso. Em consequência, grandes variedades de materiais estão sendo investigados como, argilas naturais, serragem e bagaço de cana-de-açúcar (ALBERTINI et al., 2007), quitosana (BECKER et al., 2000), perlita (TALIP et al., 2009), Bentonita (ARAUJO, 2009) e zeólita (OREN, 2006). Além destes, têm surgido novas pesquisas com o objetivo de desenvolver novos tipos de adsorventes. Logo o tratamento através da adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que existem para remoção de corantes têxteis de águas, especialmente quando se usa adsorventes naturais de baixo custo (KUMAR, 2000). Embora o uso desses materiais não seja ainda comum, em geral, apresentam boa capacidade de adsorção.

Um material adsorvente deve reunir algumas propriedades importantes, tais como: uma grande área interfacial, ser inerte e possuir centros ativos. Porém estes atributos tornam-se irrelevantes, se o produto final proposto para tal finalidade tornar o custo do processo elevado. A quitosana sob este ponto de vista é muito atraente, porque constitui material de rejeito da indústria pesqueira, além de ser biodegradável e com capacidade de adsorção, apenas, dez vezes inferior, quando pó da quitosana é comparado à adsorção da sílica gel modificada com agentes sililantes, sílica modificada com ácido 2,4-diclorofenoxiacético ou sílica funcionalizada com ditiocarbamato (PRADO & AIROLDI, 2005; KUMAR *et al*, 2000), que, obviamente, encarecem o processo.

A perlita é uma rocha vulcânica de ocorrência natural que pode ter seu volume expandido até 20 vezes o seu tamanho original quando aquecida de 800-1200°C. A perlita expandida atua como um excelente isolante, tanto térmico como acústico, possuindo alta resistência ao calor, sendo classificada como material ultraleve. Apresenta coloração branca, tem uma densidade de 32 Kg/m³, é quimicamente inerte e tem um pH de aproximadamente 7. O custo da perlita expandida é menor do que R\$13,00 por quilo no Brasil, tornando-a um candidato viável como adsorvente econômico para a remoção de contaminantes (GHASSABZADEH *et al.*, 2010).

Nesse contexto, este trabalho buscou a obtenção de uma membrana de quitosana/perlita, caracterização por métodos instrumentais e avaliá-la como um adsorvente alternativo na remoção de corantes têxteis em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter uma membrana de quitosana/perlita e avaliar a sua capacidade de adsorção frente a um corante têxtil.

2.2 Objetivos Específicos

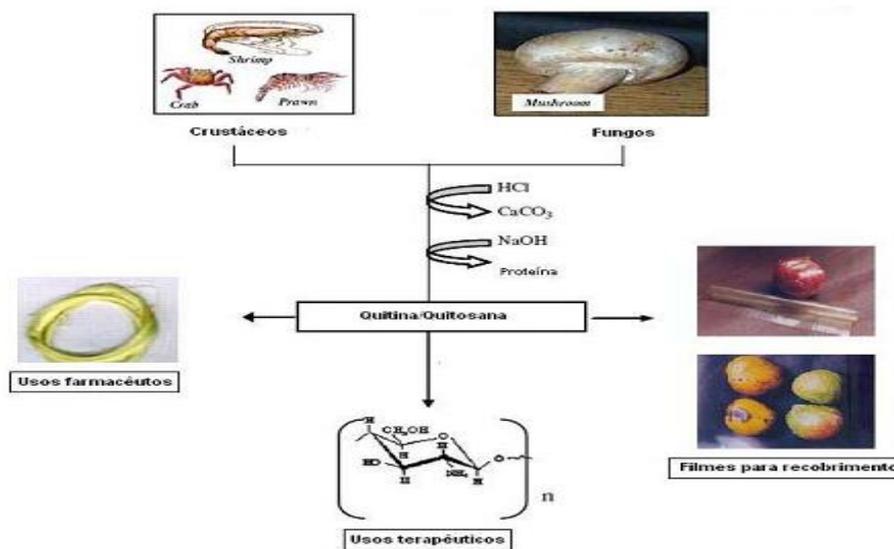
- Obtenção da membrana de quitosana/perlita;
 - Caracterização do material obtido pelas técnicas de difratometria de raios-x (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar a capacidade de remoção de um corante têxtil pelo material empregado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Quitina e Quitosana

Depois da celulose, o biopolímero β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina é o mais abundante encontrado na natureza. Sua denominação usual é quitina, termo derivado da palavra grega “Khiton”, que significa carapaça ou caixa protetora, tendo com função o revestimento protetor para os invertebrados (AIMOLI, 2007). A quitina é um polímero natural encontrada em muitas espécies de animais marinhos, na parede celular das leveduras e exoesqueleto de invertebrados como camarão, siri, e insetos. Sua obtenção comercial é principalmente advinda de cascas de camarão e siri, disponíveis em grandes quantidades no processamento da indústria pesqueira (ROSA, 2009).

Figura 1 - Esquema de preparação de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto (carapaças) de crustáceos e fungos e suas aplicações.



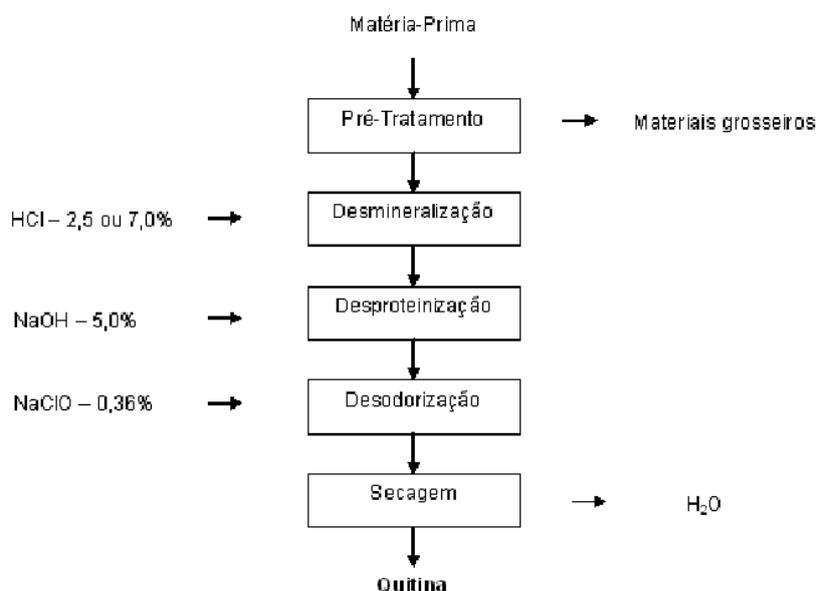
(Fonte: AZEVEDO et al,;2007)

Em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, a quitina é insolúvel e apresenta baixa reatividade química. Porém, é essa solubilidade que torna um fator limitante a sua utilização (LARANJEIRA et al, 2009).

Apresenta também três diferentes formas polimórficas, descritas como α -quitina, β -quitina e γ -quitina, que as classificam de acordo com suas estruturas cristalinas). O

processo de obtenção de quitina segue as etapas de: pré-tratamento, desmineralização, desproteinização, desodorização e secagem, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Processo de obtenção de quitina

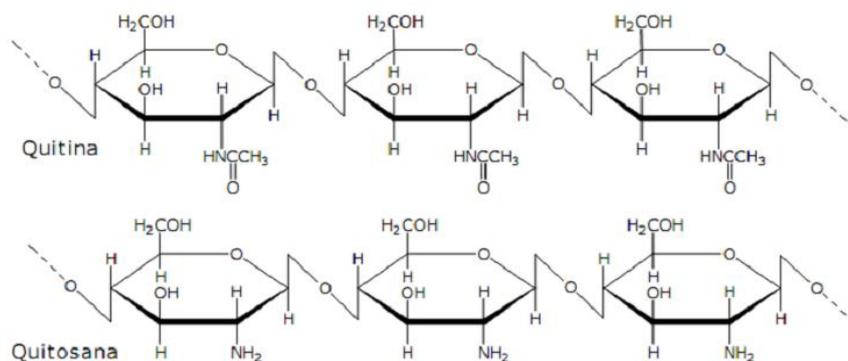


(Fonte: MOURA et al, 2006)

Por outro lado, a quitosana é solúvel em água, e apresenta grupamentos diferentes, com capacidade de solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que diferencia a quitosana em relação à quitina.

A quitina é constituída de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4) e quando passa por processo de desacetilação, quer seja por tratamento com bases fortes quer seja por métodos microbiológicos, resulta na estrutura β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose, conhecida como quitosana (ROBERTS, 1992). Estrutura química sendo apresentada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura química da quitina e quitosana



(Fonte: CHAVES, 2009)

A quitosana é o nome dado ao produto obtido da desacetilação da quitina. É um biopolímero que possuem características únicas, usadas para uma vasta variedade de aplicações industriais e biomédicas (MOURA et al., 2006). Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupos amida (-NHCOCH₃) são transformados em grupos amino (-NH₂) ao longo da cadeia polimérica. Ocorre de várias formas o processo de hidrólise: por via ácida e via básica, porém, por via básica é mais usada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma maior formação de subproduto o que engrandece o processo, desde sua origem até sua disposição final (ROSA, 2009).

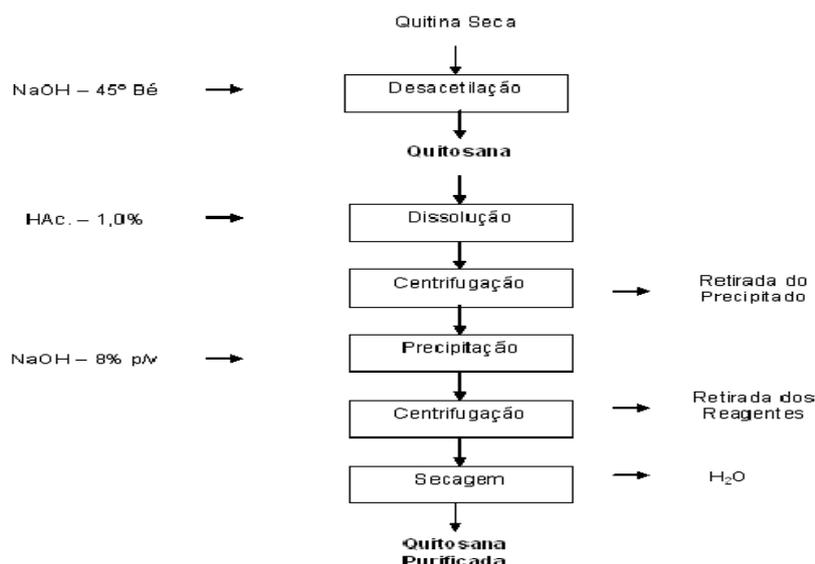
O grau de desacetilação (\overline{GD}) é uma das propriedades que determina se o biopolímero é quitina ou quitosana e seu conhecimento são essenciais quando se estuda a relação entre estrutura-propriedade com seu possível uso industrial. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero representa a proporção de unidades de N-acetil-D-glucosamina com respeito ao número total de unidades (CARVALHO, 2006). Um conteúdo maior que 50% de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica define o polímero como quitosana, enquanto o grau de desacetilação menor que 50% corresponde á quitina.

Tanto a quitina quanto a quitosana são materiais biologicamente inertes. O uso de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de grande importância para os avanços das ciências, e apresentam várias vantagens por ser de fácil obtenção, biocompatível e não tóxica (AZEVEDO et al., 2007).

3.2 Quitosana como Adsorvente

Para um material ser considerado adsorvente ele deve reunir algumas propriedades importantes, como: uma grande área interfacial, ser inerte e possuir centros básicos. Porém, estas propriedades tornam-se irrelevantes, se o produto resultante usado para determinadas finalidades, tornar o custo do processo elevado (SANTOS, 2010).

A quitosana sob este ponto de vista é muito atraente, porque constitui material de rejeito da indústria pesqueira, além de ser biodegradável e com capacidade de adsorção, e superior a outros tipos de adsorventes naturais o que encarece o processo (PRADO & AIROLDI, 2001; KUMAR et al., 2000 apud SANTOS, 2010). O processo de produção de quitosana e dado pelas seguintes etapas:

Figura 4 – Fluxograma do Processo de Produção de Quitosana

(Fonte: MOURA et al.,; 2006)

3.3 Perlita

A perlita é uma rocha vulcânica vítrea, da família da sílica amorfa, formada principalmente por alumínio e silicatos. Em geral, ela apresenta inúmeras rachaduras concêntricas que faz lembrar uma casca de cebola. É composta de 70 – 75% de SiO₂, 12 – 18% de Al₂O₃, 4 – 6% de K₂O, 1 – 4% de óxidos de cálcio e sódio, pequenas quantidades de óxidos de outros metais e contém 2 – 6% de água (DIEKMAN, 1985; USEPA, 1995).

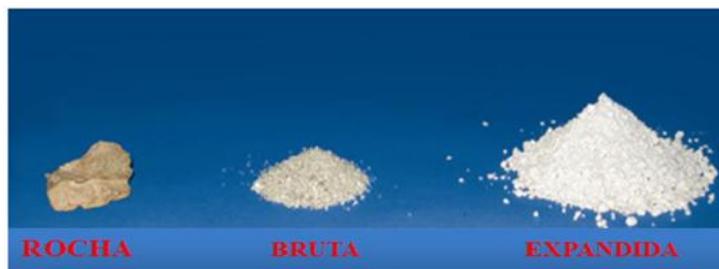
A característica que difere a perlita dos demais minerais vulcânicos é a capacidade de expandir-se de quatro a vinte vezes seu volume original quando aquecida a altas temperaturas. Quando a perlita moída é aquecida a uma faixa de temperatura de 760 a 1090°C se expande de maneira similar à pipoca. Este fenômeno se deve à presença de água retida dentro do mineral cru. A água contida na perlita se evapora durante o processo de aquecimento formando infinidade de pequenas bolhas de ar seladas e conectadas entre si. Estas bolhas fazem da perlita um mineral muito leve e de excelentes propriedades físicas. É essencialmente um silicato de alumínio amorfo metaestável, de baixa densidade, coloração branco acinzentado, com pH neutro e retenção iônica desprezível. Possui baixo teor de ferro e é insolúvel em ácidos minerais e inorgânicos, sendo considerada quimicamente inerte (ALKAN; DOGAN, 2001). Algumas propriedades físicas da perlita estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades Físico-Químicas da Perlita

Estado Físico	Sólido
Forma	Pó/Granulado
Cor	Branco
Odor	Inodoro
pH	Neutro (5,0 a 7,5)
Ponto de Fusão	1.200 – 1.300°C
Densidade	40 a 400 Kg/m ³
Solubilidade	Ácido hidrófluorídrico

Fonte: FISPQ (Ficha de Informação e Segurança de Produtos Químicos)

A perlita bruta é extraída através de métodos de poço aberto e em seguida, é transportada para o local da instalação onde é armazenada. O minério bruto é extraído, triturado, secado em um secador rotativo, térreo, blindado, e enviado para plantas de expansão. Fornos estacionários rotativos de expansão vertical ou horizontal são utilizados para expandir o minério após o processamento (USEPA, 1995). Na Figura 5, é mostrada três diferentes formas da perlita.

Figura 5 – Perlita em suas diferentes formas

Fonte: www.perlitemp.com

A primeira etapa de processamento é reduzir o diâmetro do minério bruto para aproximadamente 1,6 cm (0,6 polegadas) em um britador primário. O minério bruto é então passado através de um secador rotativo, que reduz a umidade do conteúdo de 4 a 10% para menos de 1% (USEPA, 1995).

Após a secagem, ocorre a moagem secundária em um sistema de circuito fechado utilizando telas, ar, classificadores, moinhos de martelos e moinhos de barras. O material de tamanhos irregulares produzidos a partir do circuito secundário é retornado para o britador primário. Grandes quantidades de material fino, produzidos durante as etapas do processamento são retirados pelo ar e classificados em etapas. O

tamanho desejado do minério processado de perlita é armazenado até que seja enviado para uma planta de expansão (USEPA, 1995).

Nas plantas de expansão, o minério processado é pré-aquecido ou alimentado direto no forno, o que aumenta a produção utilizável e controla a uniformidade na densidade do produto. No forno, o minério de perlita atinge uma temperatura de 760 a 980°C, é neste ponto que ela começa a amolecer a um estado de plástico onde a água combinada é liberada em forma de vapor. Isso faz com que partículas de perlita aquecidas expandam-se de 4 a 20 vezes seu tamanho original. A sucção de ar tira as partículas expandidas para fora do forno e as transportam pneumáticamente para um ciclone (sistema de classificação) onde serão coletadas. As partículas de perlita suspensas e ar são arrefecidos quando transportadas ao equipamento coletor. O ciclone coleta as partículas de perlita expandida, remove o excesso de poeira e as descargas de gases (um filtro de gases controla a poluição do ar). Quando se mistura vários tamanhos de minério bruto, os graus de perlita expandida produzidos também podem ser ajustados alterando o ciclo de aquecimento e os pontos de corte. Todos os processados produzidos são classificados em frações granulométricas para usos específicos. Geralmente são armazenadas antes de serem comercializadas (USEPA, 1995).

A perlita pode ser utilizada como sistema filtrante e possui característica de não transferir cor, odor e sabor aos líquidos filtrados. E bastante utilizada como substrato para cultivo, sendo uma das aplicações mais difundidas no mundo (ALKAN; DOGAN, 2001).

No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido a existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1988).

3.4 Corantes e Meio Ambiente

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Em virtude desse sucesso, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são

produzidos em escala industrial. Entretanto, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil (GUARATINI & ZANONI, 1999).

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são: **corantes Reativos**, corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos; **corantes Diretos**, grupo de corantes caracterizados como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos; **corantes Azóicos** - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades de controle ambientais.

É importante lembrar que o lançamento não controlado destes resíduos em maior ou menor nível de concentração fatalmente interferirá na absorção da luz pela fauna vegetal e animal do ambiente aquático, na potencial acumulação e/ou ainda transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água) contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população.

Deste modo, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido

enorme atenção nos últimos anos. De um modo geral, a efetividade da remoção da cor pode ser avaliada por um padrão espectrofotométrico, definido na literatura, o qual pode ser usado para controlar a diluição do corante nas águas dos rios. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Isso é alarmante, se considerarmos que isso representa um lançamento de cerca de 1,20 ton por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis.

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias.

Na classe de corantes, o grupo que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Entretanto, a literatura especializada mostra que devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não têm cessado completamente a produção de alguns corantes à base de benzidinas (e.g. Congo Red 14) de grande potencialidade econômica.

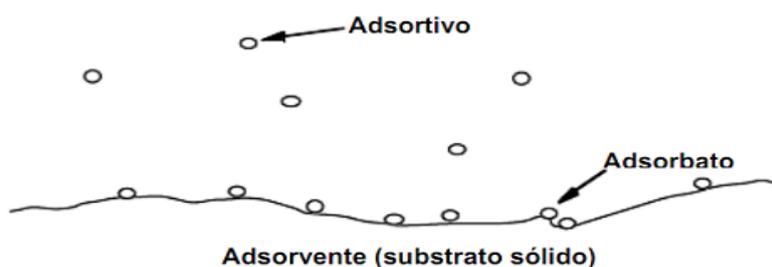
Sendo assim é possível concluir que os corantes sintéticos têxteis representam um grande grupo de substâncias orgânicas que podem apresentar efeitos indesejáveis ao meio ambiente; além disso, algumas delas podem apresentar riscos aos usuários. O principal ponto que precisa ser destacado é a conscientização dos fabricantes e utilitários deste tipo de compostos, no sentido de atacar o problema na fonte.

3.5 Adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento (SANTOS, 2010).

A adsorção é um processo físico-químico em que uma substância é acumulada na interface de um sólido e/ou líquido/gás. O material cuja superfície ocorre à adsorção é denominado de adsorvente, e a substância adsorvida é denominada adsorbato (MELLO, 2006). As interações entre as duas fases são responsáveis pela separação do componente de interesse. Dependendo de alterações no pH, temperatura, pressão, forças iônicas entre outros fatores, a adsorção pode ser considerada um processo reversível. No setor industrial, o fenômeno de adsorção é um dos processos mais usados para remoção de poluentes de efluentes. Sendo consideradas superiores as demais técnicas, pela flexibilidade, facilidade de operação entre outros fatores. Dependendo do material usado como adsorvente o método pode ser de baixo custo, o que torna o processo mais eficiente (CHAVES, 2009).

Figura 6: Esquema do processo de adsorção



(Fonte: PAGANINI, 2007)

Os mecanismos de adsorção podem ser classificados quanto às diferentes forças de interações do fenômeno de adsorção, podendo ser de natureza química ou física. A adsorção química (quimissorção), é o resultado da interação química entre o fluído adsorvido e o sólido adsorvente, geralmente ocorre de modo irreversível. A ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente é constituída por uma monocamada. Na adsorção física (fisissorção) as forças intermoleculares são relativamente fracas, envolvendo principalmente forças de van der Waals entre o

adsorvato e a superfície do adsorvente. É considerado um fenômeno reversível (IMMICH, 2006).

3.6 Métodos Instrumentais de Caracterização do Material QTS/Perlita

3.6.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia do infravermelho é uma técnica usada para identificar a composição de grupos funcionais. Vem sendo bastante utilizada no estudo de adsorção de moléculas para caracterizar superfícies sólidas. É a região onde está maior parte das vibrações moleculares. A adsorção de radiação eletromagnética infravermelha corresponde às energias envolvidas nas frequências vibracionais da maioria das ligações covalentes, da ordem de 2 a 10 kcal/mol. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento entre 2,5 a 15 μ (4000 a 667 cm^{-1}) (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A energia absorvida será utilizada para aumentar a amplitude das vibrações das ligações das moléculas.

A técnica do infravermelho próximo é um método altamente eficiente para análises quantitativas e qualitativas. Esta técnica oferece um método rápido de análise química que, em segundos, fornece resultados de múltiplas propriedades em amostras não preparadas.

3.6.2 Difractometria de Raio-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é um método preciso e eficiente largamente empregado em pesquisa científica e tecnológica, particularmente, para ensaios não-destrutivos em aplicações industriais. Na atualidade, é a única técnica para a determinação precisa de estruturas cristalinas e amorfas, mesmo para o caso de estruturas inorgânicas complexas, como é o caso de proteínas e vírus (p. ex., a estrutura do vírus da AIDS), e em outras áreas, tais como, na visualização direta de imperfeições de planos atômicos, na quantificação em tempo real da dinâmica de fenômenos de transformações de fases, crescimento de cristais, geração de defeitos, processos e mecanismos de precipitação e difusão, entre outros.

A técnica de DRX para amostras em forma de pó ou policristais, que também é conhecida como difratometria θ - 2θ , é regida pela lei de Bragg:

$$2 d_{hkl} \text{ sen } \theta = n \lambda, \quad (1)$$

onde, d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl), θ é o ângulo de difração de Bragg, $n = 1, 2, 3, \dots$, e λ , o comprimento de onda da radiação utilizada.

Por outro lado, existe uma relação ente o espaçamento interplanar d_{hkl} com o parâmetro de rede (a) e os índices de Miller (hkl). Para o caso de uma estrutura cúbica esta relação é representada pela expressão:

$$d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante pois permite:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de

composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido a confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

4 METODOLOGIA

4.1 Localização da Pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida nas instalações do Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), situado no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), no bairro de Bodocongó, localizado na Mesoregião do Agreste Central do Planalto da Borborema, em Campina Grande/PB.

4.2 Reagentes

A quitosana utilizada possui massa molar média de $122,7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (viscosimetria) adquirida da empresa Polymar, e a perlita, cedida pela empresa Bentonit União Nordeste S/A.

Utilizou-se Ácido Acético Glacial P.A (CINÉTICA); Ácido Cítrico (VETEC); Hidróxido de Sódio P.A. (VETEC); e Corante têxtil Amarelo,

Tabela 2- Reagentes utilizados no decorrer da pesquisa

REAGENTE	FABRICANTE
Ácido Cítrico P.A	<i>Vetec</i>
Ácido Acético Glacial P.A	<i>Cinética</i>
Hidróxido de sódio P.A	<i>Neon</i>
Corante Amarelo	<i>Cedido pela empresa</i>

4.3 Equipamentos

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Marck da TECNAL. A secagem do material foi realizada em uma estufa da FAMEM, modelo ORION 515.

Utilizou-se agitadores termostáticos da VERTEX, modelo 78HW-1.

Os resultados de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT-IR, modelo MB-102. As análises de FITR foram realizadas no Laboratório Institucional de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEJA 3SBH, com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 20kV. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Engenharia Mecânica (UAEM) da UFCG. Foram obtidos difratogramas de raios-x utilizando um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu na faixa de $2\theta = 5-80^\circ$, com um passo $2,0^\circ$, utilizando a radiação $k\alpha$ do cobre (40kV/30mA) como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. As amostras foram maceradas e beneficiadas em peneira ABNT (74 μm) e as análises foram realizadas pelo método do pó, prensados em porta amostra de alumínio.

4.4 Métodos

4.4.1 Dissolução de quitosana em ácido acético

Inicialmente foi realizado o preparo de uma solução de ácido acético 5% (v/v). Posteriormente, num béquer de 100 mL, foi pesado 2g de quitosana e adicionou-se 50 mL da solução de ácido acético, obtendo uma proporção de 1g/25mL. Deixou-se a solução sob agitação e temperatura constante de 60°C por aproximadamente 30 minutos até a obtenção de uma solução viscosa de quitosana e em seguida armazenada.

4.4.2 Preparação da emulsão de Perlita

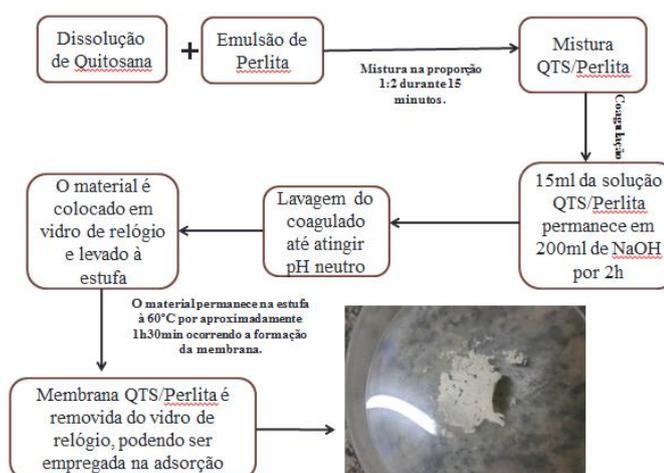
Primeiramente foi realizado o preparo de uma solução de ácido cítrico, 0,5 mol.L⁻¹. Posteriormente, num béquer de 100 mL, foi pesado 2g de perlita e adicionou-se 100 mL da solução do ácido citado, obtendo uma proporção de 1g/50mL. Deixou-se a

solução sob agitação constante por aproximadamente 30 minutos até a obtenção de uma solução com um aspecto homogêneo e em seguida armazenada.

4.4.3 Obtenção dos Filmes de quitosana/perlita

Realizou-se uma mistura das soluções de quitosana e perlita na proporção 1:2 respectivamente, implicando uma solução viscosa QTS/Perlita, a qual mediu-se 15 mL e adicionou-se à solução de hidróxido de sódio (NaOH), $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o sistema permaneceu em repouso durante cerca de 4 horas para coagulação do material; em seguida, lavou-se com água destilada até atingir pH neutro, logo após o material coagulado formado foi transferido para um vidro de relógio e levado para estufa à 60°C por aproximadamente 40 minutos, depois de retirado da estufa e já em temperatura ambiente o filme foi retirado do vidro de relógio estando assim pronto uso, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma de Produção das membranas QTS/Perlita



Fonte: Autor (2016)

4.4.4 Planejamento experimental dos ensaios de adsorção

Foi utilizado um Planejamento Experimental 2^3 , para orientação dos ensaios de adsorção com o objetivo de aplicar um tratamento estatístico sobre os resultados, tendo como variáveis: concentração do corante, tempo de contato entre adsorvente e adsorbato e massa do material adsorvente.

Tabela 3 - Codificação das variáveis

Variáveis	-1	0	+1
Concentração (ppm)	100	300	500
Tempo (horas)	1	2	3
Massa (g)	0,5	0,75	1,0

Tabela 4 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central

Ensaio	Tempo	Concentração	Massa
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

O Planejamento Experimental acima orientou a realização dos ensaios de adsorção, os quais desenvolveram-se inserindo quantidades variáveis da massa do material adsorvente (filme de QTS/perlita), conforme citado no planejamento. Obtendo um sistema de adsorção, adicionando em um béquer 50ml da solução de corante com a concentração indicada para o ensaio, a massa do adsorvente e o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato indicados no ensaio, promovendo agitação constante até atingir o tempo determinado de adsorção. Através da absorbância da solução do corante após a adsorção pode-se estimar a quantidade de corante removido em cada ensaio.

4.5 Ensaio de Adsorção

Para o estudo da capacidade de adsorção das membranas de quitosana/perlita, alguns procedimentos foram realizados, começando pelo preparo das soluções de corante reativo amarelo nas concentrações de 100ppm, 300ppm e 500ppm que são respectivamente os níveis mínimo, ponto central (média) e máximo do planejamento experimental.

Foi realizada a análise de absorvância dessas soluções com o objetivo de se determinar o comprimento de onda característico do corante utilizado, e relacionar a concentração com a absorvância correspondente, já que existe uma proporcionalidade entre concentração e absorvância.

Depois dos filmes de QTS/Perlita prontos, os mesmos foram submetidos aos ensaios de adsorção seguindo o planejamento experimental. A adsorção foi realizada em béquer de vidro com um volume fixo de 50ml da solução de corante, independentemente da concentração deste. Em seguida adicionado o material adsorvente na quantidade de massa e tempo de contato indicados no planejamento, mantendo agitação constante até atingir o tempo de contato determinado.

Logo após o termino dos ensaios, os mesmos foram submetidos a uma filtração simples para remoção das partículas do material adsorvente, a fim de não causar interferência na análise de absorvância da solução de corante que foi utilizada, realizando assim uma varredura em um espectrofotômetro na região do UV-vis de 190nm – 650nm, e a leitura de absorvância sendo realizada no comprimento de onda característico do corante amarelo sendo de 496nm

Figura 8 - Sistema desenvolvido para a adsorção



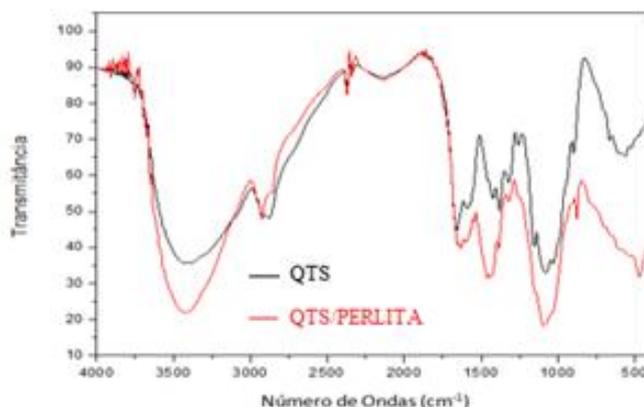
Fonte: Autor (2016)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho permitiu observar e classificar algumas bandas relativas a vibrações características dos grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana pura e quitosana/perlita. A figura apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para realização da pesquisa.

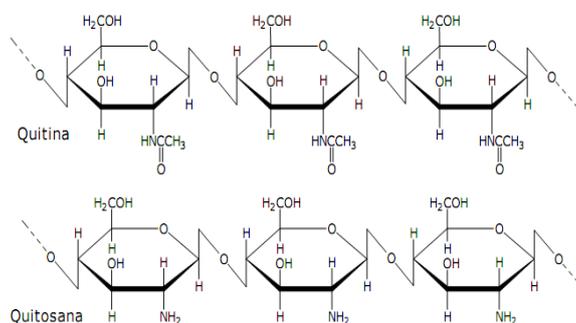
Figura 9 - Espectros na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS/Perlita.



Fonte: Autor (2016)

Os principais grupos característicos da quitosana são o C-NH₂ de amina primária, C-OH do álcool primário e um pouco de C=O originário do grupo acetamido da quitina, constituída de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranoses unidas por ligações β-(1→4) que passa por processo de desacetilação por tratamento com bases fortes e métodos microbiológicos, resulta na estrutura β-(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranoses, conhecida como quitosana (ROBERTS, 1992).

Figura 10 - Estrutura química da quitina e quitosana



(Fonte: CHAVES, 2009)

O grande número de grupos amino primário faz com que o biopolímero remova metais com eficiência, de modo, que neutralize a acidez dos efluentes, precipitando os metais na forma de hidróxidos. Além disso, a estrutura flexível da cadeia do polímero é

capaz de adotar configurações adequadas para complexação de íons de metais (FÁVERE et al., 2005 apud COELHO, 2006).

Na Figura 9, a presença de estiramento vibracional C-O de álcool primário a $1050-1070\text{ cm}^{-1}$; aminas alifáticas a $1400-1500\text{ cm}^{-1}$; banda entre 1750 e 1680 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=O da carbonila denominada estiramento C=O do grupo acetamida, a qual corresponde a parte acetilada da quitosana; amida a $1600-1670\text{ cm}^{-1}$, vibração de deformação angular no plano de intensidade média N-H de amida primária; bandas entre $3400-2900\text{ cm}^{-1}$ com grande intensidade, devido às vibrações do estiramento O-H e estiramento C-H. As principais bandas características do biopolímero quitosana estão dispostos na Quadro 1.

Quadro 1 - Principais grupos funcionais e atribuições vibracionais para amostra QTS.

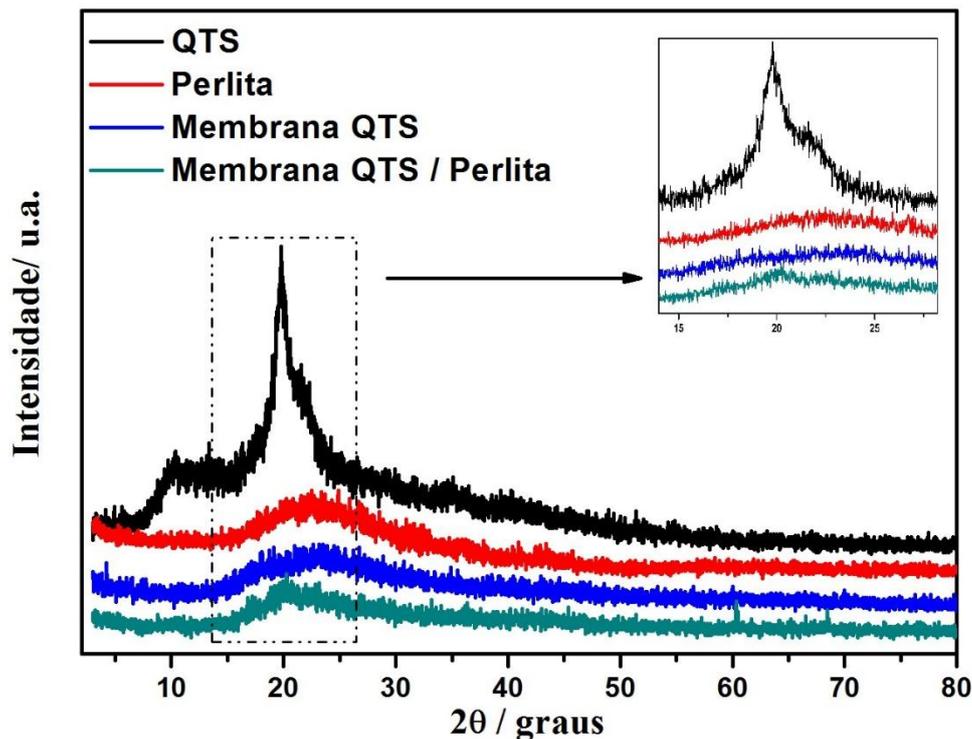
QUITOSANA	
λ (cm^{-1})	Atribuições
3400	$\nu(\text{O-H})$
2955	$\nu(\text{C-H})$
1750-1680	$\nu(\text{O=C})$
1400-1500	$\nu(\text{H-N})$
1200 – 1020	$\nu(\text{C-N})$

A análise por espectroscopia no infravermelho obtido para a amostra de QTS observa-se as bandas características da quitosana. Na figura de QTS, percebe-se que as bandas características do adsorvente quitosana apresentam, apenas há um deslocamento das bandas presentes de cada substância.

5.2 Difractometria de Raio X

Os resultados para a verificação da cristalinidade, pode ser observado pelos difratogramas de raio-X, na Figura 11.

Figura 11 - Difratomogramas de raio-X da quitosana, perlita, membrana de quitosana e membrana de quitosana/perlita.



Fonte: Autor (2016)

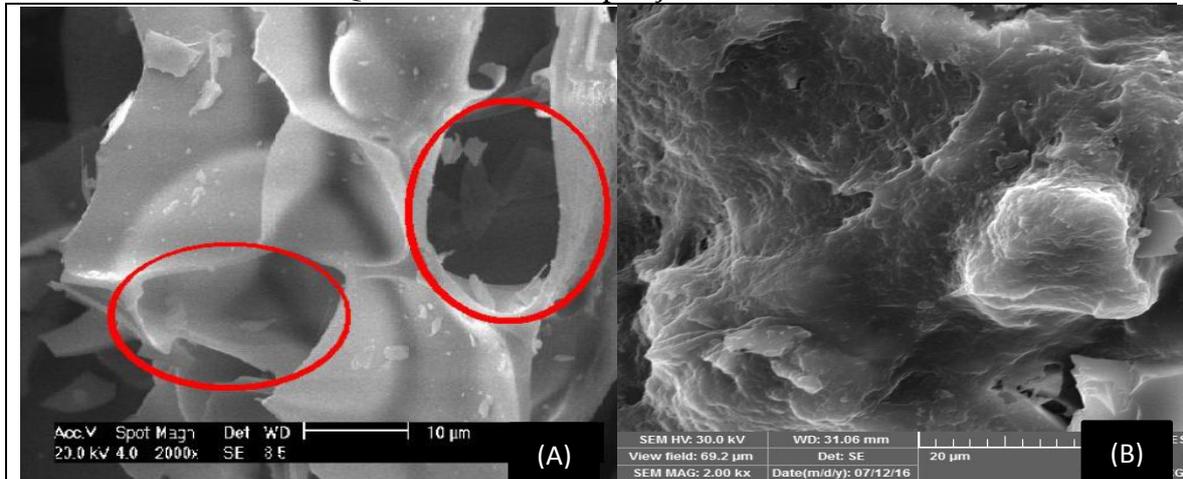
No gráfico da Figura 11, observa-se no difratograma da quitosana um halo de difração na região de 20°, indicando que a base polimérica da QTS seguida pelas ligações N-glicosídicas que ligam os monômeros faz com que essa estrutura não tenha um ordenamento cristalino. De acordo com BOSCHI (2006), as ligações amino terminais da estrutura da QTS também contribuem para o caráter amorfo da estrutura, pois as ligações de hidrogênio que atuam como ligações secundárias também contribuem para a mudança do ângulo de ligação entre as moléculas de QTS. No difratograma da perlita, assim como das membranas de quitosana pura e da quitosana/perlita, é observado seu caráter amorfo.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados das micrografias eletrônicas das amostras de QTS/Perlita, estão apresentados na Figura 12. Pode-se observar o caráter poroso do material e partículas com placas lamelares característicos dos aluminossilicatos. As regiões porosas são

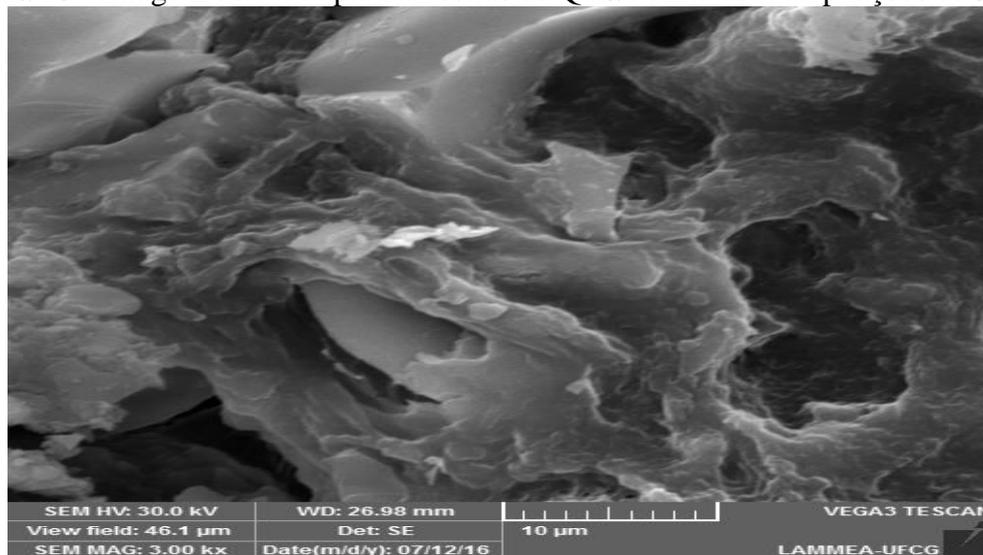
favoráveis ao fenômeno de adsorção, favorecida ainda mais pela incorporação da quitosana. Sendo também, um indicativo de área superficial considerável. Segundo ROULIA;VASSILIADIS (2006) após o processo de expansão a estrutura da perlita é composta de pedaços irregulares e aleatórios e de pequenas bolhas de ar seladas e conectadas entre si, que tornam o material altamente poroso.

Figura 12 - Imagens (A) e (B) dos MEV para amostras de Perlita Expandida e QTS/Perlita com ampliações de 2000x.



Fonte: Figura (A) Belarmino, N. D, (2011); Figura (B) Autor (2016).

Figura 13 - Imagem do MEV para amostras de QTS/Perlita com ampliações de 3000x.



Fonte: Autor (2016)

Pode-se observar o caráter poroso do material e partículas com placas lamelares característicos dos aluminossilicatos. As regiões porosas são favoráveis ao fenômeno de adsorção, favorecida ainda mais pela incorporação da quitosana, Figura 13. Sendo

também, um indicativo de área superficial considerável. Segundo ROULIA; VASSILIADIS (2005) após o processo de expansão a estrutura da perlita é composta de pedaços irregulares colocados aleatoriamente e de pequenas bolhas de ar seladas e conectadas entre si, que tornam o material altamente poroso.

5.4 Estudo Estatístico

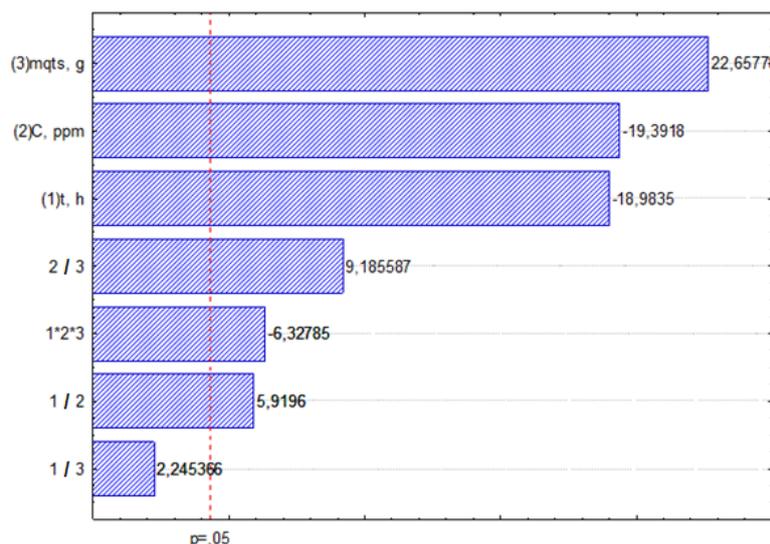
A tabela 5 mostra os resultados das leituras de absorvância para cada ensaio após o processo de adsorção.

Tabela 5 – Resultados dos ensaios após as adsorções

Experimentos	Tempo (t)	Concentração (C)	Massa (m)	Absorvância (Y)
1	-1	-1	-1	0,041
2	+1	-1	-1	0,001
3	-1	+1	-1	0,003
4	+1	+1	-1	0,002
5	-1	-1	+1	0,214
6	+1	-1	+1	0,002
7	-1	+1	+1	0,250
8	+1	+1	+1	0,011
9	0	0	0	0,061
10	0	0	0	0,062
11	0	0	0	0,069

Os valores de absorvância foram obtidos mediante à leitura no comprimento de onda 496 nm, característico do corante utilizado nos ensaios de adsorção, evidenciando a influência das variáveis descritas nos quadros, as quais foram atribuídos valores limites (-1 e +1) e valor no ponto central, correspondendo a média dos extremos, com o objetivo de análise de cada variável no processo de adsorção.

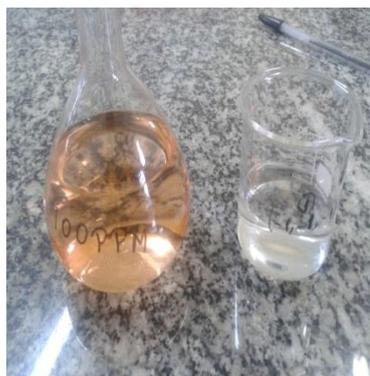
Os substratos utilizados no procedimento experimental quando submetidos à agitação magnética corroborou para o contato com a solução do corante durante um determinado intervalo de tempo, resultando no fenômeno de adsorção, obtendo grau de eficácia mediante os valores determinados pelo planejamento para cada ensaio, que demonstrou a relevância da variável empregando a ferramenta da Estatística com o software Statistica version 10, por meio do Diagrama de Pareto, conforme Figura 14.

Figura 14 - Diagrama de Pareto dos dados experimentais

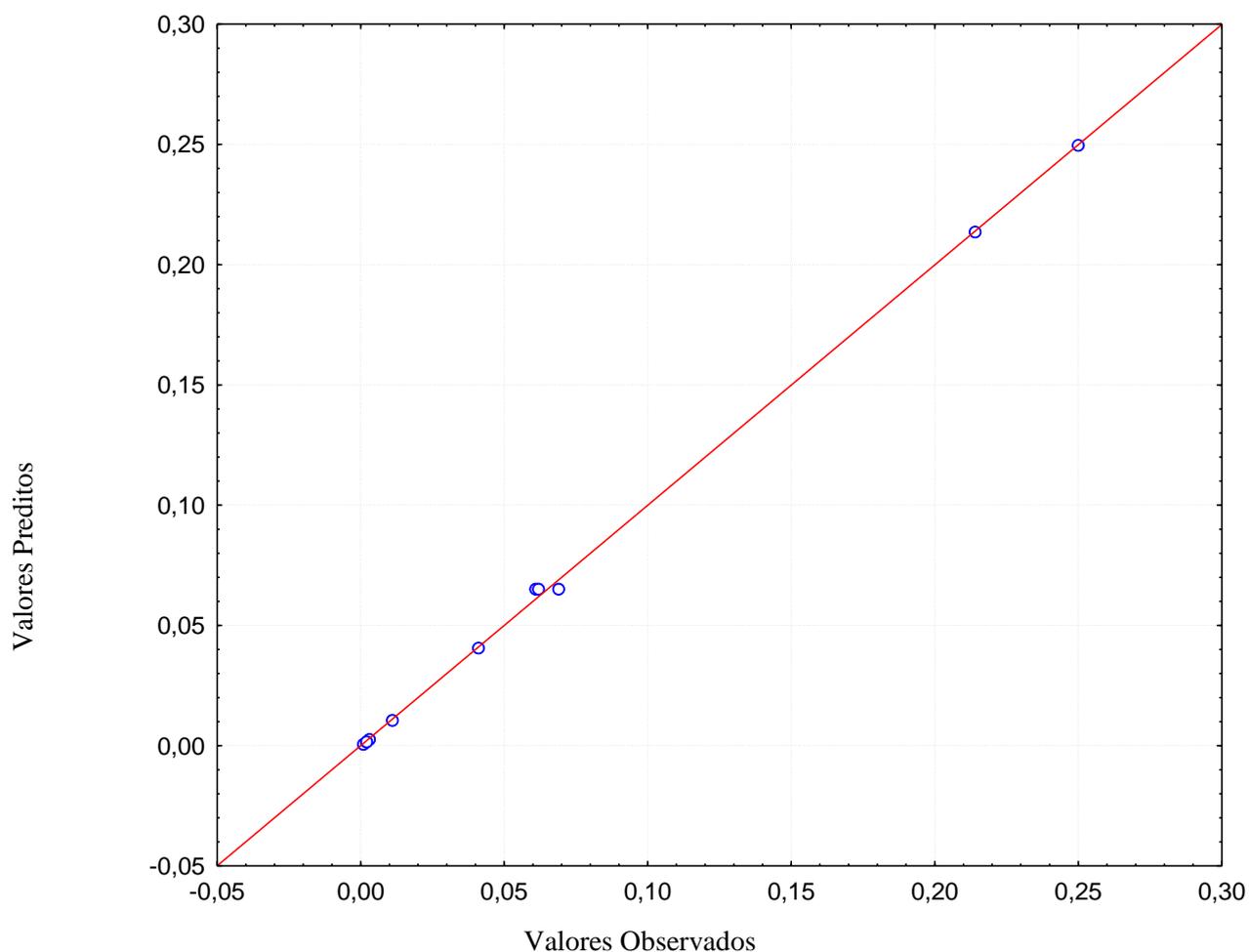
Fonte: Autor (2016)

Pelo diagrama de Pareto observa-se que a influência do fator principal massa e das interações concentração do corante*massa do substrato e concentração do corante*tempo é positiva, portanto, à medida que esses fatores aumentam ocorre um aumento na variável resposta (remoção do corante). No entanto, o efeito da concentração e tempo, e das interações massa do substrato*tempo*concentração do corante, é negativo, indicando que quando esses fatores aumentam, observa-se uma diminuição na remoção do corante.

E com a imagem do resultado da adsorção comparando a solução inicial com cor amarelada e a solução final translúcida, podemos perceber a olho nu o êxito do método utilizado, como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Comparativo entre solução inicial e solução após adsorção.

Fonte: Autor (2016)

Figura 16 - Representação gráfica dos valores preditos e observados

Fonte: Autor (2016)

Na Figura 16 observa-se a dispersão entre os valores observados e valores preditos para a variável remoção do corante. Verifica-se que os resultados se encontram praticamente sobre a diagonal o que indica que o coeficiente de determinação é alto. A Tabela 6 apresenta a análise de variância do modelo corroborando com o resultado apresentado no gráfico de dispersão na Figura 16. A partir do teste de hipótese F observa-se que o modelo linear proposto estatisticamente é altamente significativo, podendo ser considerado robusto, pois o valor obtido é 85,35 quase dez vezes maior que o tabelado.

Tabela 6 - Resultados da análise de regressão da remoção do corante

Variável Resposta	Qualidade do Ajuste (%)	Coeficiente de Correlação	Teste F (Regressão)		
			F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}
%RC	99.81	0,9994	752,02	8,81	85,35

Considerando os efeitos das variáveis independentes (massa, concentração e tempo) foi obtido um modelo matemático que representa a remoção do corante em função destas variáveis. Este modelo é representado pela Equação 1, onde os fatores massa, concentração e tempo são valores codificados de acordo com o planejamento experimental.

O modelo estatístico proposto de acordo com os resultados apresentados segue um comportamento linear dentro da faixa operacional estudada e pode ser apresentado pela equação:

Equação 1:

$$\%RC = 0,065091 - 0,0615 t + 0,001C + 0,05375 mQP + 0,0015tC - 0,05125TmQP + 0,01025CmQP - 0,00825tCmQP$$

Em que:

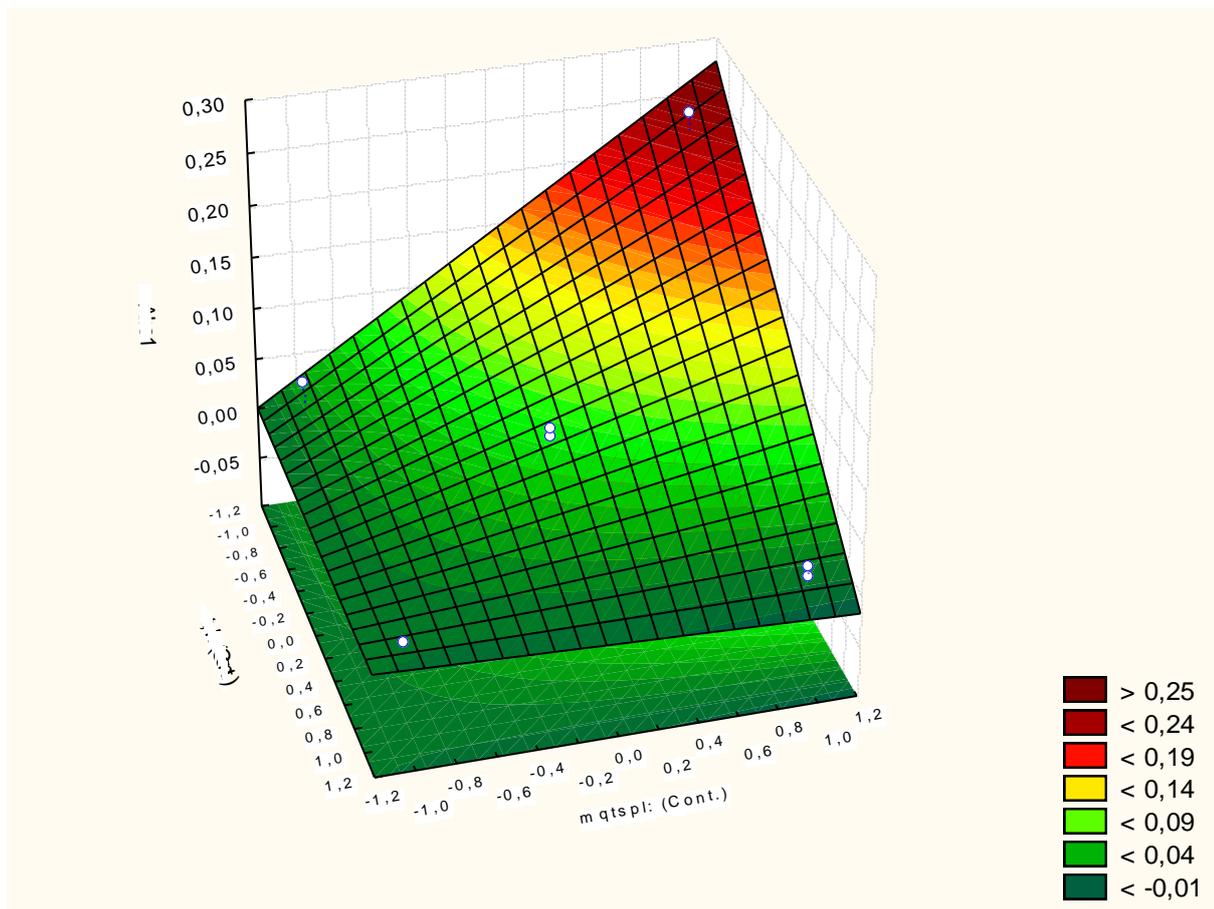
RC = Remoção do corante

t = tempo (h)

C = concentração (ppm)

mQP = massa de quitosana/perlita (g)

Figura 17 - Gráfico de superfície das variáveis, dependentes e independentes.



Fonte: Autor (2016)

Na Figura 17 observa-se os gráficos de contorno para os diversos fatores analisados durante o planejamento experimental. Nessa Figura pode-se observar que a massa do substrato teve um maior grau de eficácia no experimento. Observar-se que os maiores valores de remoção são obtidos com os maiores valores de massa, o que concorda com o fenômeno observado durante os ensaios de adsorção.

6. CONCLUSÕES

Diante dos dados obtidos no decorrer da pesquisa, pode-se atribuir às seguintes conclusões finais:

Com as análises de IVTF, verificou-se que o compósito QTS/Perlita, não alteraram as bandas características do biopolímero QTS. Ocorreu apenas uma modificação no posicionamento das bandas principais, sendo o deslocamento da banda da amina um indício de interação entre os materiais QTS e Perlita, e o surgimento de bandas que caracterizam a presença dos grupos adicionados da perlita.

Os resultados das análises dos difratogramas de raio X, mostraram que a membrana quitosana/perlita possui caráter amorfo predominantemente.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura, mostraram e corroboraram com resultados já observados na literatura, ou seja, após o processo de expansão a estrutura da perlita é composta de pedaços irregulares com alta área superficial e de pequenas bolhas que tornam o material altamente poroso.

A realização dos ensaios baseou-se num planejamento experimental 2^3 , o qual proporcionou uma análise simultânea entre as variáveis. Observou-se que a massa do substrato (mQ/P) foi a variável mais significativa, conforme visto no diagrama de Pareto, onde existe uma relação direta entre massa do substrato e remoção do corante.

Os resultados estatísticos obtidos a partir do modelo proposto demonstraram um bom ajuste, que pode ser observado pelo diagrama de dispersão, como também pela equação das diferentes variáveis, onde se pode atribuir valores para otimizar os resultados de remoção do corante.

REFERÊNCIAS

AIMOLI, C.G. **Investigação da adequação de membranas de quitosana quimicamente modificadas para uso como biomaterial: estudo da calcificação in vitro.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.

ALBERTINI,S.; CARMO, L.F.; FILHO, L.G.P. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência Tecnológicas Alimentos Campinas.** n.1, v.27, p. 113-118, 2007.

ALKAN, M.; DOGAN, M. Adsorption of Copper (II) onto Perlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 243, p. 280 – 291, 2001.

ARAUJO,A.L.P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de Zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia plena**,n. 12, v. 5, p.1-6, 2009.

AZEVEDO,V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V. L.; COSTA, A. C. F. M. **Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3 (2007). Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

BECKER, T., SCHLAAK, M., STRASDEIT, H. Adsorption of nickel(II), zinc (II) and cadmium(II) by new chitosan derivates. **Reactive & Functional Polymer**, v. 44, p.289-298, 2000.

F Matteucci, C Lepri Neto, M Dondi, G Cruciani, G Baldi, AO Boschi. **Advances in applied ceramics** 105 (2), 99-106, 2006.

CARVALHO, T. V. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

CHAVES, J.A.P.; **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização.** Tese de doutorado, João Pessoa-2009.

COELHO, T.C.; **“Estudos de adsorção de cobre (ii) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina”.** Dissertação submetida à universidade federal de Santa Catarina, 2006.

DIEKMAN, D. **Overview and uses of perlite.** New York: Preprint, 1985.

FERREIRA, M. F. P. **Contribuição ao estudo da fotodegradação de corantes de urucum (Bixa orellana L.) no processo de tingimento de fibras vegetais.** 2001. 61 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

GHASSABZADEH, H. et al. Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, p.950-955, 2010.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** 1. ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, 1988.

GONÇALVES, V. L.; LARANJEIRA, M C. M.; FÁVERE, V, DRAGO, V. **Liberção de ferro (iii) de microesferas reticuladas de quitosana.** *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.6, n.1, Jan. - Jul./2005 - ISSN: 1518-5192.

GUARATINI, C.I., ZANONI, M.V., (1999) “Corantes Têxteis” Universidade Estadual Paulista.

IMMICH, A.P.S.; **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente.** Dissertação de mestrado, Florianópolis-2006.

KUMAR, M.; RATHORE, D. P. S.; SINGH, A. K. **Analyst.** 125, 1221. 2000

MELLO, R.S.; **Imobilização de quitosana em sílica gel para o estudo da adsorção de Cr (VI) na interface sólido-líquido. Efeito das condições de reação e modelos de adsorção.** Requisito de Dissertação: Florianópolis, 2006.

LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico.** Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 672-678, 2009.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J; PINO, L.; **Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto.** Vetor, Rio Grande, 16(1/2): 37-45, 2006.

OREN, A.H. KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites. **Jounal Hazard. Materials**, v.131,p. 59-65, 2006.

PAGANINI,P.P.; **Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes.**Dissertação, São paulo, 2007.

PERLITEMP. Disponível em www.perlitemp.com, Acesso em 19 de maio de 2016.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. **Anal. Chim. Acta.** 432, 201. 2001.

PRADO & AIROLDI, **APLICAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SÍLICA GEL OBTIDA DE AREIA**; *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 3, 544-547, 2005; Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970 Brasília – DF

ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. London: MacMillan, 349, 1992.

ROSA, S.; **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente**. Tese (doutorado) – UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

ROULIA, M. et al. Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. *Journal of Materials Science*, v. 41 n. 18, p.5770-5881, 2006. Disponível em www.springerlink.com/content/f60u0825251g1031/fulltext.pdf, Acesso em 22 de agosto de 2016.

ROULIA, M.; VASSILIADIS, A. 2005. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 291, 37- p.44, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

SANTOS, G. L. L.; **Modificação química da quitosana com um sal de amônio quaternário para aplicação na adsorção de íons metálico**. Trabalho Acadêmico orientado (Graduação em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

TALIP,Z.; ERAL, M.; HIÇSONMEZ,U. Adsorption of thorium from aqueous solutions by perlite. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 100, p. 139-143, 2009.

[USEPA] United States Environmental Protection Agency. **Perlite Processing**. AP 42, 1 .ed. v.1, cap. 11 .30: Mineral Products Industry, 1995.

