



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

ROGIANE SUELLEN DE SOUZA SILVA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORVATIVA DE ESFERAS DE QUITOSANA
EM EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL**

CAMPINA GRANDE - PB

2017

ROGIANE SUELLEN DE SOUZA SILVA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORVATIVA DE ESFERAS DE QUITOSANA
EM EFLUENTES DE INDUSTRIA TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vandeci Dias dos Santos – DQ – CCT - UEPB

CAMPINA GRANDE – PB

2017

É expressamente proibido 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 do trabalho.

S586a Silva, Rogiane Suellen de Souza.
Avaliação da capacidade adsorvativa de esferas de quitosana em efluentes de indústria têxtil [manuscrito] : / Rogiane Suellen de Souza Silva. - 2017.
39 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação : Profa. Dra. Vandeci Dias dos Santos, Departamento de Química - CCT."

1. Tratamento de efluentes. 2. Adsorção. 3. Quitosana. 4. Corantes têxteis.

21. ed. CDD 660.284 235

ROGIANE SUELLEN DE SOUZA SILVA

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORVATIVA DE ESFERAS DE
QUITOSANA EM EFLUENTES DE INDÚSTRIA TÊXTEL

APROVADO

EM: 14 / 12 / 2017

Trabalho de Conclusão de curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Estadual
da Paraíba como requisito parcial e
a obtenção do título de Bacharel em
Química Industrial.

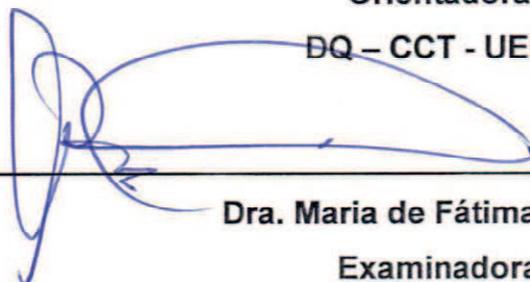
BANCA EXAMINADORA:



Prof.ª Dra. Vandeci Dias dos Santos

Orientadora

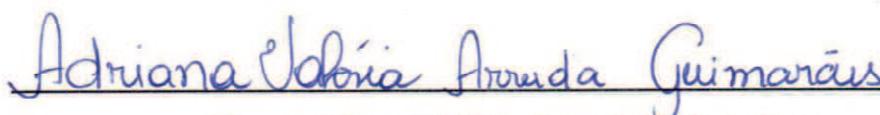
DQ – CCT - UEPB



Dra. Maria de Fátima Pereira

Examinadora

DQ – CCT - UEPB



Dra. Adriana Valéria Arruda Guimarães

Examinadora

DQ – CCT - UEPB

DEDICATÓRIA

A Deus,

A meu esposo Gilmar Virginio;
a minha mãe Maria do Socorro de Souza;
aos meus avós, Antonio Miguel e Damiana Fernandes, e vó Maria;
a meus irmãos José Felipe e Antonio Emanuel;
e a todos aqueles que colaboraram para
conclusão desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente louvo e engrandeço o nome do meu Deus por tudo o que Ele tem proporcionado em minha vida, grandes foram as dificuldades mas Ele me abençoou; e hoje, neste momento em especial agradeço por ter me sustentado na caminhada até chegar ao fim do curso de Bacharelado em Química Industrial.

Agradeço a meu esposo Gilmar Virginio de Silva por todas as vezes que me encorajou e me fortaleceu através de suas palavras e ações. Deus usou você para me ajudar muito na conclusão deste curso. A vitória é nossa!

A minha mãe Maria do Socorro de Souza por todo esforço que fez para mim, ao se mudar para a cidade comigo para que eu pudesse estudar e chegar aonde cheguei e por sempre estar ao meu lado. Essa conquista é nossa!

A meus avós Antonio Miguel de Souza e Damiana Fernandes de Souza por toda ajuda carinho e palavras de motivações que cada dia ouvidas por mim através de vocês e acreditaram sempre em mim que eu chegaria até aqui. E minha avó Maria que mesmo distante faz parte dessa minha caminhada.

A meus irmãos José Felipe de Souza Dantas e Antônio Emanuel de Souza Santos por fazerem parte dessa longa história comigo mesmo que indiretamente, mas estavam sempre lá.

Meus colegas de curso pelo apoio, incentivo e todos os momentos felizes que me proporcionaram. Pelas risadas e aflições que passamos, mas sempre juntos!

A minha orientadora Prof^{fa} Dr^a Vandeci Dias dos Santos, que me presenteou com essa oportunidade de ingressar na pesquisa, sendo a realização de um sonho dentro da minha vida acadêmica e divisor de águas para mim em particular chegando a esse trabalho de conclusão de curso. Obrigada pela oportunidade!

Aos meus colegas de pesquisa, em especial Rénally Marraly Alves de Oliveira que se dedicaram e me ajudaram exaustivamente e de uma forma sublime para chegar até a conclusão deste trabalho.

Aos meus irmãos em Cristo da Igreja Batista Betel da cidade de Remígio que estavam orando por mim. Que Deus os abençoe!

E a todos as outras pessoas que me ajudaram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A quitosana é um polissacarídeo natural e um dos mais abundantes, é derivado do processo de desacetilação da quitina, encontrado em exoesqueletos de crustáceos e insetos, a quitosana vem apresentando bons resultados, no entanto, a reticulação de sua estrutura com agentes químicos proporciona uma maior eficiência nos processos de adsorção para íons metálicos e corantes. O objetivo deste trabalho foi promover a reticulação química da estrutura da quitosana com o tripolifosfato de sódio (TPP) com a finalidade de obter um material de maior eficiência no processo de adsorção dos corantes têxteis. Inicialmente promoveu-se a modificação química da quitosana com o tripolifosfato de sódio, utilizando-se soluções da quitosana em ácido acético e do tripolifosfato em água, as esferas foram produzidas através de gotejamento. Verificou-se através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho a confirmação da modificação na estrutura química do biopolímero, como também sua cristalinidade através dos difratogramas do pó. Em uma segunda etapa, realizou-se o estudo de adsorção dos corantes utilizando as esferas de quitosana/TPP com posterior análises no espectrofotômetro UV/Vis. Com o objetivo de aplicar um tratamento estatístico aos resultados esses ensaios foram realizados baseando-se no planejamento experimental 2^2 , tendo como variáveis: tempo de contato entre adsorvente/adsorbato e massa do material adsorvente entre adsorvente/adsorbato. Pode-se observar que dentro da faixa operacional estudada do tempo e da massa de adsorvente utilizados não apresentou efeito significativo no percentual de remoção do corante do efluente. Por outro lado, pode-se observar que o resultado do percentual de remoção aumenta com o aumento destas variáveis independentes em análise nesta faixa limite.

Palavras-chave: Quitosana, adsorção, reticulação, corantes têxteis, efluente.

ABSTRACT

Chitosan is a natural polysaccharide and one of the most abundant, is derived from the deacetylation process of chitin, found in exoskeletons of crustaceans and insects, chitosan has been showing good results, however, the reticulação of its structure with chemical agents provides a greater efficiency in adsorption processes for metallic ions and dyes. The objective of this work was to promote the chemical crosslinking of the chitosan structure with sodium tripolyphosphate (TPP) in order to obtain a more efficient material in the adsorption process of the textile dyes. Initially the chemical modification of chitosan with sodium tripolyphosphate was promoted using solutions of chitosan in acetic acid and of tropoliphosphate in water, the spheres were produced by dripping. The confirmation of the modification in the chemical structure of the biopolymer, as well as its crystallinity through the powder diffractograms, was verified through the infrared spectroscopy technique. In a second step, the adsorption study of the dyes was performed using the chitosan / TPP beads with subsequent analyzes in the UV / Vis spectrophotometer. In order to apply a statistical treatment to the results, these tests were carried out based on the 2² experimental planning, having as variables: contact time between adsorbent / adsorbate and mass of adsorbent material between adsorbent / adsorbate. It can be observed that within the operational range studied the time and mass of the adsorbent used did not present significant effect on the percentage of dye removal from the effluent. On the other hand, it can be observed that the result of the removal percentage increases with the increase of these independent variables under analysis in this limit range.

Keywords: Chitosan, adsorption, crosslinking, textile dyes, effluent

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Esquema de preparação de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto (carapaças) de crustáceos e fungos e suas aplicações.....	13
FIGURA 2: Processo de obtenção de quitina.....	14
FIGURA 3: Estrutura química da quitina e quitosana.....	15
FIGURA 4: Fluxograma do Processo de Produção de Quitosana.....	16
FIGURA 5: Esquema do processo de Adsorção.....	22
FIGURA 6: Fluxograma de Síntese das esferas de Quitosana.....	27
FIGURA 7: Processo de gel de Quitosana e produção das esferas.....	27
FIGURA 8: Espectros da região do Infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS/TPP.....	29
FIGURA 9: Difractogramas de Raio-x da QTS e QTS/TPP.....	30
FIGURA 10: Diagrama de Pareto dos dados experimentais.....	32

LISTA DE TABELAS E QUADROS

QUADRO 1: Evolução dos Corantes Sintéticos.....	21
TABELA 1: Reagentes Utilizados no decorrer da pesquisa.....	23
TABELA 2: Variáveis dos Ensaios de Adsorção.....	28
TABELA 3: Principais Grupos Funcionais e Atribuições Vibracionais para a amostra da QTS.....	29
TABELA 4: Índices de Cristalinidade da QTS e QTS/TPP.....	31
TABELA 5: Resultados Experimentais para o Sistema QTS/TPP.....	32
TABELA 6: Análise Estatística.....	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	QUITINA E QUITOSANA	13
3.2	QUITOSANA COMO ADSORVENTE	16
3.3	CORANTES E MEIO AMBIENTE	17
3.4	ADSORÇÃO	21
3.5	TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL QTS E QTS/TPP	ERRO!
	INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
3.5.1	<i>Espectroscopia na região do Infravermelho</i>	23
3.5.2	<i>Difratometria de Raio-x</i>	23
4	METODOLOGIA	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.1	LOCALIZAÇÃO DA PESQUISA	25
4.2	REAGENTES	25
4.3	EQUIPAMENTOS	26
4.4	MÉTODOS	26
4.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1	ESPECTROSCOPIAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	29
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	30
5.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
6	CONCLUSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
7	REFERÊNCIAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

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), tem sido favorecido. 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 possuir, em muitos casos, substâncias inorgânicas altamente poluentes, tendo a indústria têxtil, por exemplo, gerado 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 básicos. 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 modificado com agentes silicantes, sílica modificada com ácido 2,4-diclorofenoxiacético ou sílica funcionalizada com ditio-carbamato (PRADO & AIROLDI, 2005; KUMAR *et al*, 2000), que obviamente encarece o processo.

Neste trabalho buscou-se realizar i) a síntese de esferas de quitosana, ii) caracterização quanto aos grupos presentes nesse material e, iii) avaliar a propriedade como adsorvente em processos da adsorção de corantes em efluentes de indústria têxtil.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal promover a síntese e caracterização de esferas de quitosana e avaliar sua capacidade de adsorção de corantes em efluentes têxteis.

2.2. Objetivos Específicos

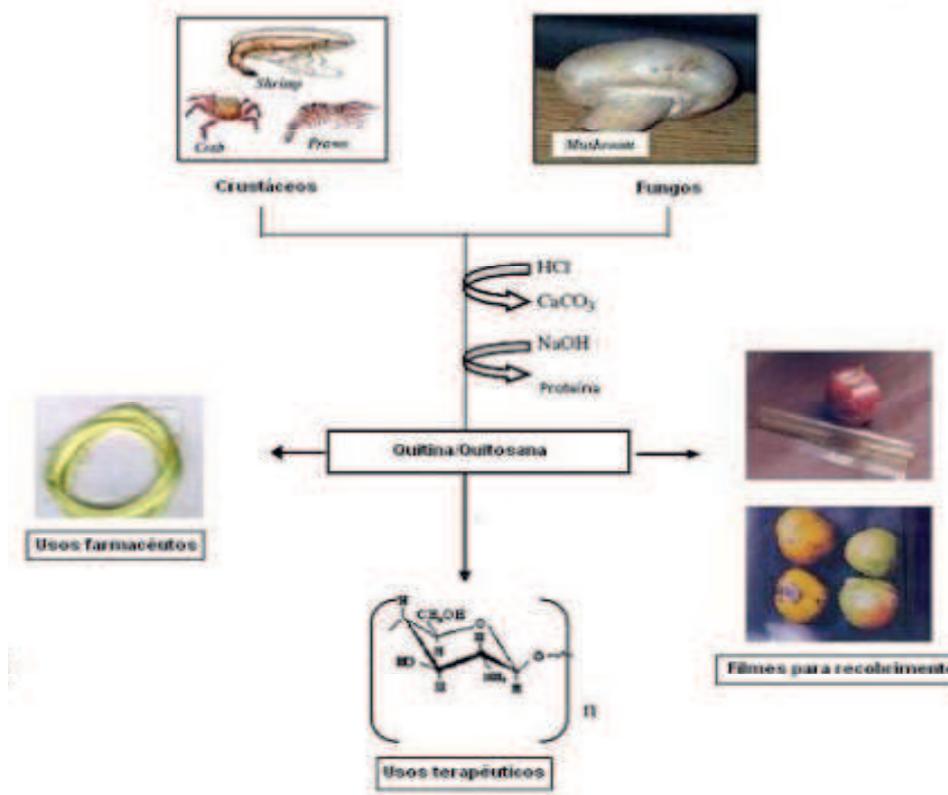
- Sintetizar esferas de quitosana reticulada com tripolifosfato de sódio
- Promover ensaios de adsorção de corante com as esferas sintetizadas
- Avaliar a capacidade de remoção do efluente têxtil.

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 como 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). Na Figura 1, encontra – se o fluxograma de quitina e quitosana.

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

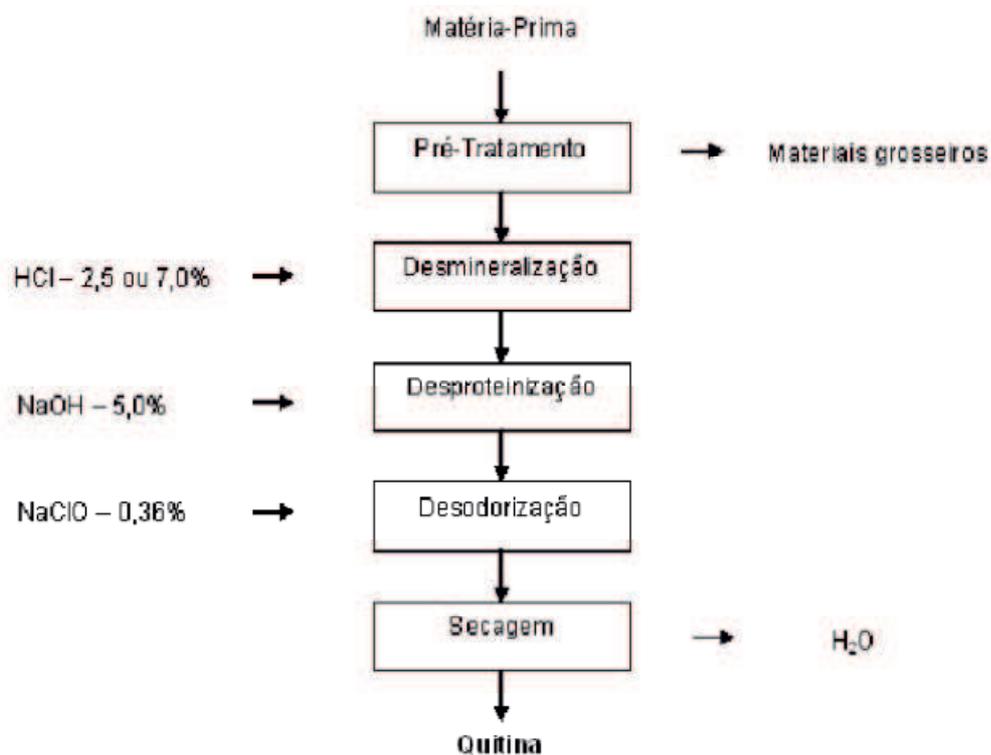


(Fonte: AZEVEDO et al,;2007)

Em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, é insolúvel e apresenta baixa reatividade química. Porém, é devida essa solubilidade que a torna um fator limitante à 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 (MOURA et al,2006). O processo de obtenção de quitina segue as etapas de: pré-tratamento, desmineralização, desproteíntização, desodorização e secagem, como apresentado na Figura 2.

Figura 2: Processo de obtenção de quitina



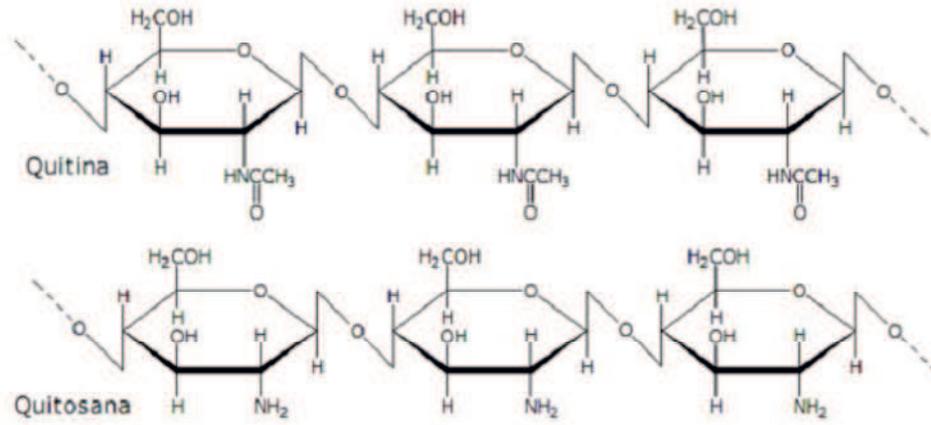
(Fonte: MOURA et al, 2006)

Por outro lado, a quitosana é insolúvel 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→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-glicopiranoose, conhecida como quitosana, conforme a figura 3 (ROBERTS, 1992).

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 ($-\text{NHCOCH}_3$) são transformados em grupos amino ($-\text{NH}_2$) 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 é essencial 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 (BARROS et al., 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 à quitina.

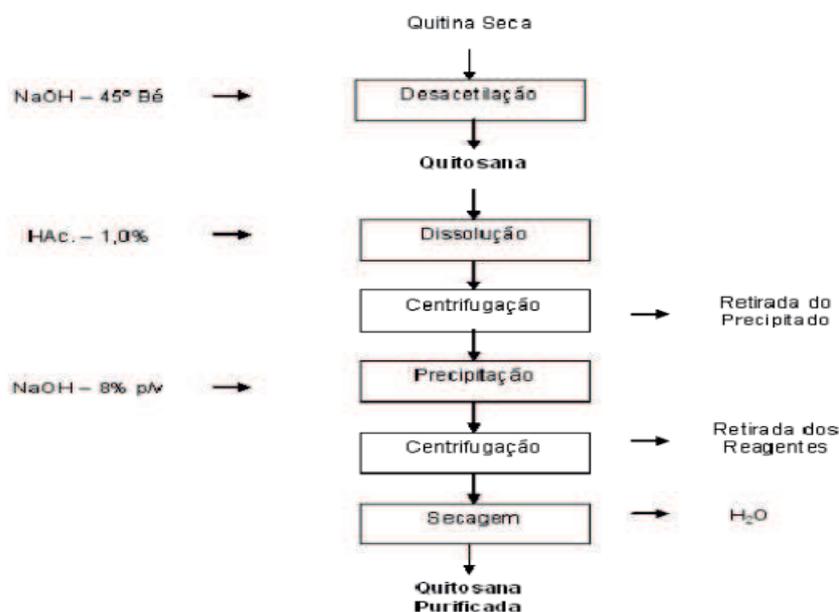
Tanto a quitina quanto a quitosana são materiais biologicamente inertes. O uso de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de grande importância para os avanços das ciências, e apresentam várias vantagens como fácil obtenção, biocompatível e não tóxica (AZEVEDO et al, 2007).

3.2. Quitosana como Adsorvente

Para um material ser considerado adsorvente ele deve reunir algumas propriedades importantes, tais 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 que, por sua vez, encarece o processo (PRADO & AIROLDI, 2001; KUMAR *et al.*;2000 apud SANTOS, 2010). Pela figura 4 nota-se que o processo de obtenção de quitosana e dado pelas seguintes etapas:

Figura 4: Fluxograma do Processo de Produção de Quitosana



(Fonte: MOURA et al.; 2006)

3.3. Corantes e Meio Ambiente

O aumento do parque industrial instalado em nosso país e no mundo tem proporcionado benefícios à população, melhorando significativamente a economia e qualidade de vida. No entanto, isso também tem trazido vários efeitos negativos como o esgotamento dos recursos naturais não renováveis e a destruição de ecossistemas, principalmente em países em desenvolvimento onde as legislações ambientais ainda não são suficientemente rígidas e eficientes (KUNZ, 1999).

A industrialização é amplamente reconhecida como fator preponderante na degradação ambiental. A destruição dos recursos naturais (dos recursos hídricos e do solo) e a poluição atmosférica passaram a aumentar a partir da Revolução Industrial (TORRES, 1996). Este fato, também foi observado por MORAIS (1999), que relata em seu trabalho que apesar de existir uma preocupação universal para evitar a contaminação ambiental, esta pode acontecer devido aos processos produtivos serem poluentes, pois nestes processos de transformação industrial há a geração e resíduos que direta ou indiretamente são lançados no meio ambiente. FELLEBERG (1980) notou que a poluição das águas se processa num ritmo mais assustador que a poluição atmosférica, pois o número de compostos nocivos lançados nas águas é muito maior que o encontrado no ar. Para este autor as principais fontes de poluentes são:

- Águas residuais urbanas (esgoto):

As águas residuais urbanas contêm, além de detritos orgânicos, restos de alimentos, sabões e detergentes, portanto, essencialmente contêm carboidratos, gordura, material proteico, detergentes, fosfatos e bactérias. A contaminação das águas por estas acarreta grandes problemas como, por exemplo, a contaminação com bactérias, em grande parte patogênica para o homem, a contaminação com substâncias orgânicas degradáveis por bactérias, que geram eutrofização dos mananciais e das águas subterrâneas por águas residuais urbanas.

- Águas residuais de origem agropecuária:

Ao lado da contaminação dos mananciais e das águas subterrâneas por águas residuais urbanas, há de se considerar a grande variedade de poluentes produzidos pela agropecuária. Os fatores mais importantes de poluição das águas decorrem da pecuária, solos, fertilizantes e praguicidas.

- Águas residuais industriais:

A indústria de forma geral é responsável pela maioria das diferentes substâncias encontradas na água. Observa-se um imenso número de substâncias tóxicas em seus efluentes. A industrialização tem acarretado um aumento considerável na produção de contaminantes, em geral altamente tóxicos e persistentes no meio ambiente. O tratamento inadequado dos resíduos, bem como a sua destinação final incorreta, contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais e de saúde da população humana.

Nas indústrias têxteis o principal poluente são os corantes, os quais são compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos: cromóforos tais como, nitro, nitroso, azo e carbonila e um grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos na literatura, que são classificados por sua natureza química ou em termo de sua aplicação ao tipo de fibra. (CORREIA, 1994)

Deve-se caracterizar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nas quais eles são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (ZOLLINGER, 1998).

Atualmente existem pesquisas para promover a remoção de corantes em efluentes têxteis, dentre eles pode ser citado: argilas (bentonita e caulinita), resíduos agrícolas (bagaço de cana de açúcar, espiga de milho, casca de arroz, casca de coco), resíduos industriais (desperdícios de carvão, cinzas volantes, lamas, escórias), bioadsorventes (quitina, quitosana, turfa), entre outros. Essa remoção é feita através da adsorção que é um fenômeno de superfície em que uma quantidade

finita de moléculas de um fluido (adsorbato), adere à superfície de um sólido (adsorvente). As interações entre as duas fases são responsáveis pela separação do componente de interesse. Pode ser classificada como adsorção química ou física dependendo da intensidade das forças envolvidas. A adsorção física envolve forças do tipo não covalente, resultado da sobreposição de várias interações. Na adsorção química, as forças envolvidas no fenômeno são do tipo covalente, ocorrem entre adsorbato e adsorvente, e os efeitos interativos provocados por essas ligações, envolvendo os sítios ativos e os íons do adsorbato, ocorrem quase sempre na superfície do adsorvente (ADAMSON, 1990; apud, BARROS, 2006).

Existem atualmente vários tipos de corantes classificados segundo sua fixação, como, por exemplo, ácido, diretos, básico, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado em nível mundial (KUNZ et al, 2002). FERREIRA (2001) relatou que os principais grupos de corantes, classificados pelo modo de fixação à fibra têxtil são:

- Corantes reativos:

Realizam uma ou mais ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tiol das fibras protéicas e também com grupos amino das poliaminas, pois contém grupos eletrofílicos (reativos), geralmente clorotriazina e/ou vinilsulfona. Tais reações de impregnação à fibra ocorrem em meio alcalino. São muito solúveis em água e os cromóforos geralmente são antraquinona e azo.

- Corantes diretos:

Caracterizam-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade das moléculas ou pela presença de duplas ligações conjugadas que aumentam a adsorção do corante à fibra.

- Corantes ácidos:

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes substituintes tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto e principalmente acetato) liga-se através de interações envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras na forma não protonada.

- Corantes dispersos:

Constituem uma classe de corantes insolúveis em água, aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre o acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

- Corante Sulfuroso:

É uma classe de corantes que após a aplicação caracterizam como compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn) os quais são altamente insolúveis em água. São utilizados, principalmente, na tintura de fibras celulósicas conferindo-lhes as cores pretas, verde oliva e azul marinho.

- Corantes básicos:

São corantes catiônicos que interagem com as fibras, principalmente sintéticas, por interações eletrostáticas. Os corantes sintéticos são usados em larga escala nas indústrias de processamento têxtil. Grandes amostras destes corantes são encontradas em efluentes destas indústrias durante a coloração e subsequente lavagem do tecido, uma vez que são partes integrantes de muitos processos industriais.

Os efluentes produzidos nas unidades de tingimento têxtil criam principalmente problemas ambientais, pois são persistentes e tóxicos para o

ambiente, uma vez que muitos dos compostos utilizados no processamento têxtil são altamente resistentes ao ataque microbiano, e também, são dificilmente removidos por tratamentos biológicos convencionais de efluente.

Para KUNZ et al.; (2002) devido a estas implicações a busca por novas tecnologias têm sido para degradar ou imobilizar estes compostos em efluentes têxteis.

No quadro 1, encontra-se apresentada a principal descoberta de corantes sintéticos, ocorridas desde a síntese de sua origem até aos dias atuais.

Quadro 1 - Evolução dos Corantes Sintéticos.

Ano	Ocorrência
1856	Síntese da malveína (Perkin)
1858	Reação de diazotação (Griess)
1859	Síntese da magenta (Verguin)
1862	Reação de sulfonação (Nicholson)
1873	1º Corante Sulforoso (Croissant e Brentoniere)
1876	Síntese da crisoidina: 1º Corante Azo
1880	1º Corante azóico (Thomas e Robert Holliday)
1884	1º Corante direto: vermelho congo
1894	Síntese do Índigo
1901	1º Corante à Tina
1922	Corantes indigosois (Tina pré-reduzida)
1924	Corantes Dispersos
1935	Corantes de ftalocianina
1956	Corantes reativos: DCT
1960	Corantes catiônicos modificados

(Fonte: Salem, 2000)

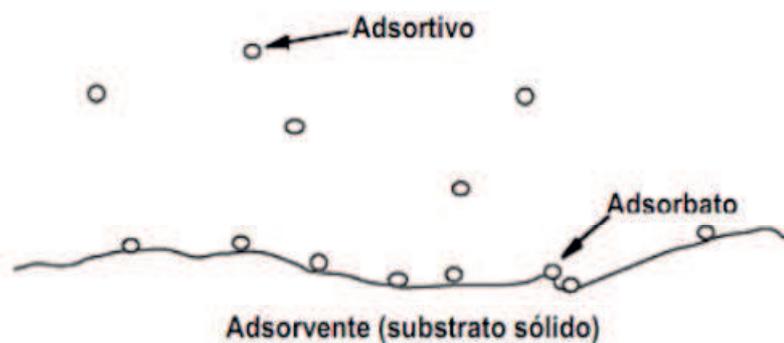
3.4. Adsorção

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 a adsorção é denominado de adsorvente, e a substância adsorvida é

denominada adsorvato (MELLO, 2006). As interações entre as duas fases são responsáveis pela separação do componente de interesse e 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). Na figura 5, a seguir, encontra-se a representação do processo de adsorção.

Figura 5: 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 adsorvato 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).

3.5. Técnicas Instrumentais de Caracterização do Material QTS e QTS/TPP

3.5.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia do infravermelho é uma técnica usada para identificar a composição de grupos funcionais. Esse tópico vem sendo bastante utilizado no estudo de adsorção de moléculas para caracterizar superfícies sólidas. 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.

3.5.2. Difratometria 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 entre 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:

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

4. METODOLOGIA

4.1. Localização da Pesquisa

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

4.2. Reagentes

A quitosana utilizada possui um grau de desacetilação de 78%, foi gentilmente doada pela empresa Primex (Oskarsgata, Siglufjordur- Islândia), o tripolifosfato de sódio (TPP), utilizado no presente trabalho, adquirido da empresa Aldrich, o ácido acético utilizado da empresa Cinética e o efluente cedido de uma empresa têxtil. Na Tabela 1, encontra-se os reagentes utilizados no decorrer da pesquisa.

Tabela 1: Reagentes utilizados no decorrer da pesquisa.

REAGENTES	FABRICANTE
Quitosana (C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _n	Primex
Ácido Acético Glacial P.A (CH ₃ OOH)	Cinética
Tripolifosfato de Sódio P.A (NaP ₃ O ₁₀)	Aldrich
Efluente têxtil industrial	Cedido por indústria

Fonte: Própria.

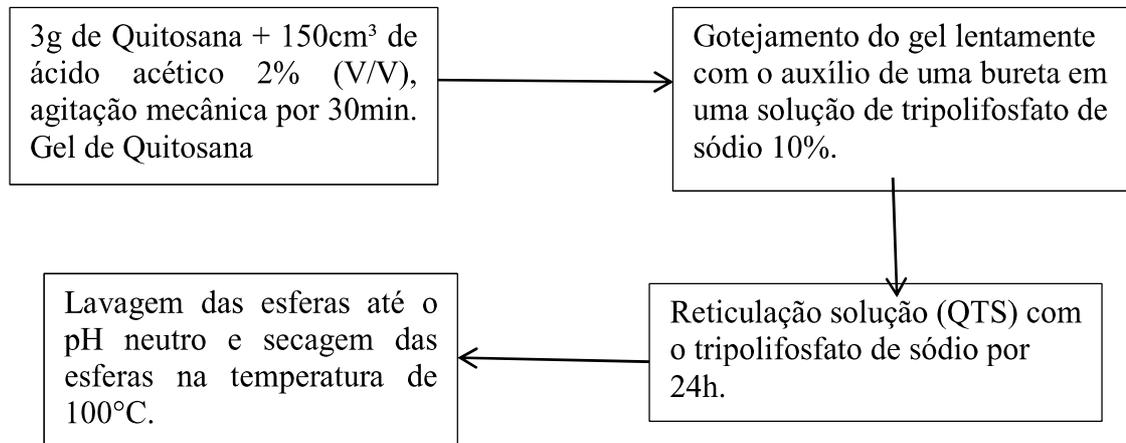
4.3 Equipamentos

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). Os difratogramas necessários nesse trabalho foram obtidos 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. Foram utilizados béqueres de plástico e vidro de diversos volumes, pipetas, Erlenmeyer, vidros de relógio e placas de Petri.

4.4. Métodos

As esferas de quitosana foram produzidas conforme o procedimento descrito na literatura (PEREIRA, F. et al, 2014). 3,0 g de QTS foram adicionadas em 150 cm^3 de ácido acético 2% (V/V), sob agitação mecânica vigorosa, por 24 h. O gel resultante foi gotejado lentamente com o auxílio de uma bureta em uma solução de tripolifosfato de sódio 10 %. As esferas de quitosana (QTS) foram maturadas na solução reticulante por 24h e, em seguida, lavadas abundantemente com água destilada, sendo expostas à secagem em estufa a 100° C , monitoradas no intervalo de 10 minutos. Na figura 6, é mostrado um fluxograma da síntese empregada.

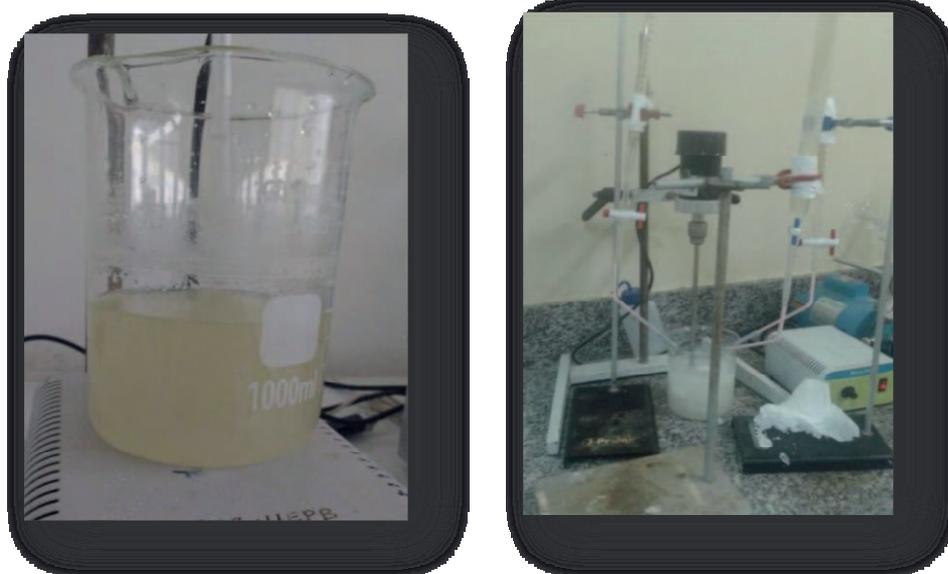
Figura 6: Fluxograma da síntese das esferas de quitosana.



Fonte: Própria

A figura 7 mostra o gel de quitosana sintetizado e também o processo de gotejamento do gel no Tripolifosfato de sódio, e a formação das esferas de quitosana.

Figura 7: Processo de gel de quitosana e produção das esferas de quitosana



Fonte: Própria

4.5. Planejamento Experimental dos Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados baseando-se no Planejamento Experimental 2^2 , com o objetivo de aplicar um tratamento estatístico nos resultados, tendo como variáveis: tempo de contato entre adsorvente/adsorbato e massa do material adsorvente entre adsorvente/adsorbato e massa do material adsorvente, e utilizado o efluente obtido de uma indústria têxtil. Na Tabela 2 abaixo mostra as variáveis dos ensaios de adsorção.

Tabela 2: Variáveis dos ensaios de adsorção

Variáveis	-1	0	1
Massa (g)	0,5	1,75	3,0
Tempo (horas)	1	2	3

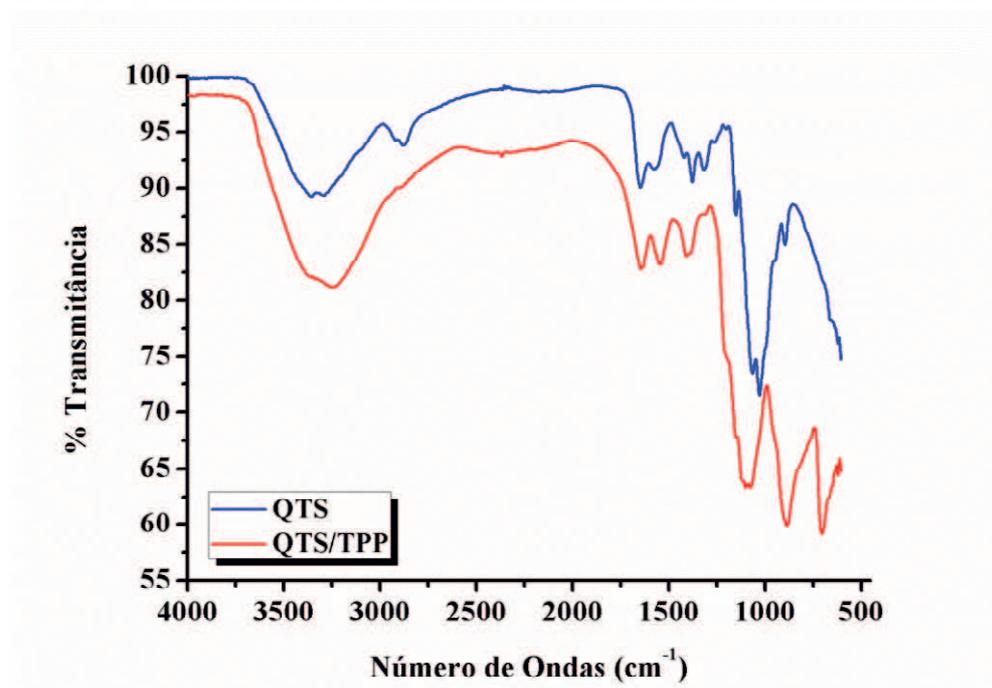
Fonte: Própria

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

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 reticulada com tripolifosfato. A Figura 8, apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para realização da pesquisa.

Figura 8: Espectros na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS com TPP



Fonte: Própria

De acordo com a Figura 8, 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-glicopiranosose unidas por ligações β-(1→4) que passa por processo de desacetilação por tratamento com bases fortes, resulta na estrutura β-(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, conhecida como quitosana (ROBERTS, 1992).

Na Tabela 3 encontra-se as vibrações para as amostras QTS e para os principais grupos funcionais.

Tabela 3: Principais grupos funcionais e atribuições vibracionais para amostra QTS.

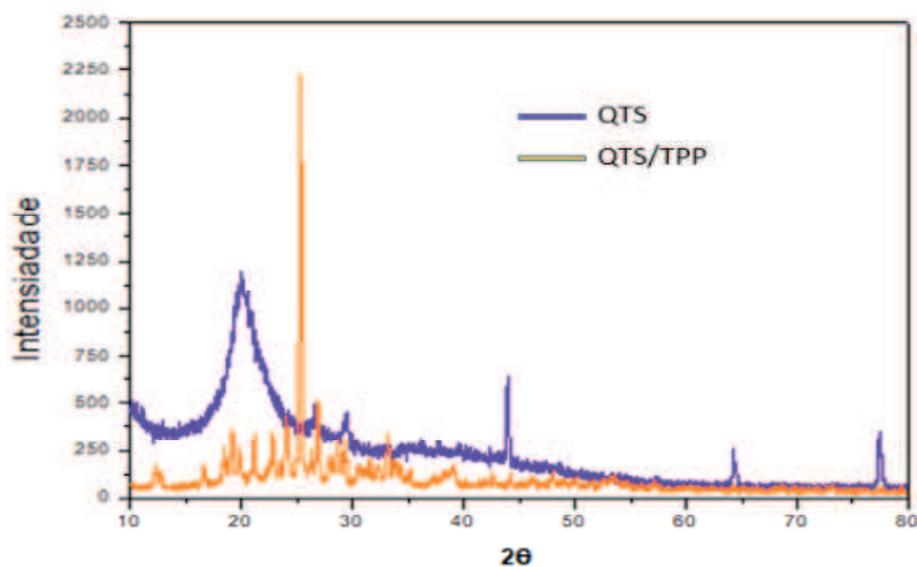
QUITOSANA	
λ (cm ⁻¹)	Atribuições
3350	v(O-H)
2755	v(C-H)
1300-1580	v(O=C)
1400-1500	v(H-N)
1200 – 1020	v(C-N)

Fonte: Própria

5.2 Difratometria de Raio-x

A finalidade do uso de difração de raios-X é apropriada para determinação dos índices de cristalinidade da quitosana. Na Figura 9 são mostrados os difratogramas da QTS e do QTS/TPP.

Figura 9: Difratomogramas de Raio-X da QTS e QTS/TPP.



Fonte: Própria

De acordo com o parâmetro, observou-se 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 pontes de hidrogênio que atuam como ligações secundárias também contribuem para a mudança do ângulo de ligação entre as moléculas de QTS. O índice de cristalinidade (I_{CR}) pode ser determinado com o emprego da Equação 3. Os valores de cristalinidade são apresentados na Tabela 4.

$$I_{CR} = \frac{I_c - I_A}{I_c} \times 100 \quad (3)$$

Sendo: I_c e I_A as intensidades dos sinais das regiões cristalinas e amorfas, respectivamente.

Tabela 4: Índices de cristalinidade da QTS e QTS/TPP

AMOSTRA	% I_{CR}
QTS	31,15
QTS/TPP	58,13

Fonte: Própria

Os valores descritos a partir de equação e descritos na tabela acima só comprovam o que os difratogramas de raio-x mostram na figura 8.

5.3 Análise Estatística dos Resultados Experimentais

A realização dos ensaios de adsorção ocorreu inserindo quantidades variáveis da massa do substrato (esferas de QTS), conforme referencial teórico citado, em béqueres que continha 50 mL de efluente, resultando em um sistema que submetido à agitação magnética a fim de avaliar a absorvância do material adsorvente utilizado, ressaltando a variável tempo com valor definido de acordo com o teste desenvolvido. A Tabela 5 mostra as absorvâncias obtidas no experimento.

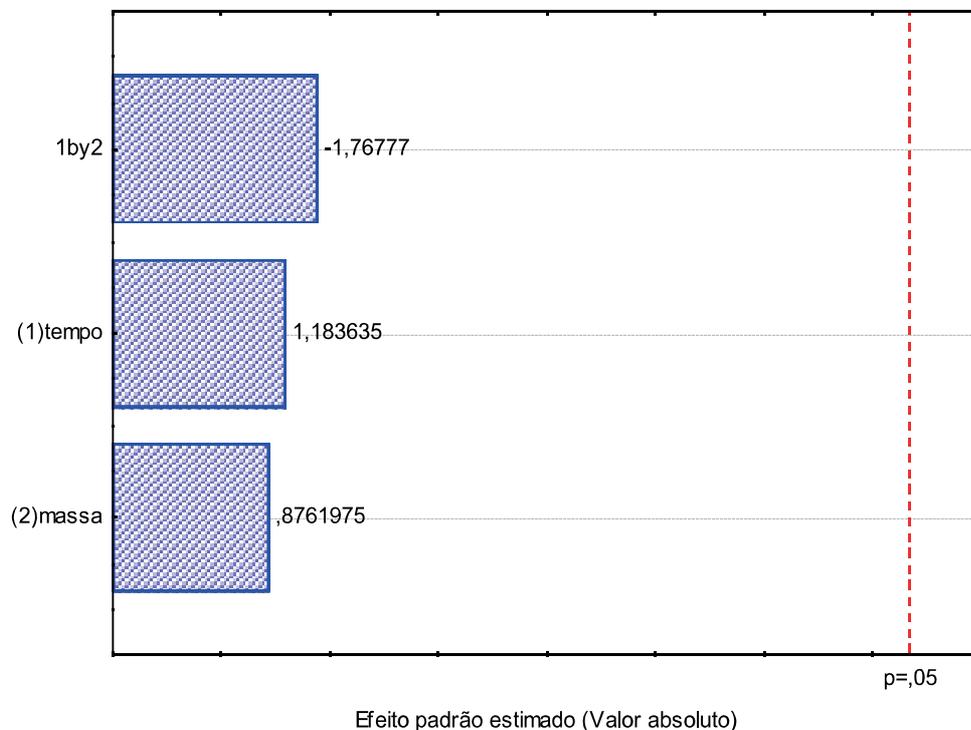
Tabela 5: Resultados experimentais para o sistema QTS/TPP

Experimento	Tempo	Massa	Absorbância	%Remoção
1	-1	-1	0,641	0,479707792
2	1	1	0,507	0,588474026
3	-1	1	0,469	0,619318182
4	1	-1	0,449	0,635551948
5	0	0	0,254	0,793831169
6	0	0	0,346	0,719155844

Fonte: Própria

Os resultados obtidos do % remoção são cada um de acordo com seu valor de absorbância onde que nos pontos centrais, 5 e 6, mostram-se valores bons para remoção de corantes do efluente utilizado.

Na Figura10, está representado o Diagrama de Pareto dos dados experimentais.

Figura10: Diagrama de Pareto dos dados experimentais

Fonte Própria

O diagrama de Pareto apresentado na Figura 9 mostra que dentro da faixa operacional estudada do tempo e da massa de adsorvente utilizados não apresentou efeito significativo no percentual de remoção do corante do efluente. Por outro lado, pode-se observar que o resultado do percentual de remoção aumenta com o aumento destas variáveis independentes em análise nesta faixa limite.

A Tabela 6, encontram-se os parâmetros estatísticos. E descreve os valores do coeficiente de determinação da análise do modelo linear inicialmente proposto pelo planejamento fatorial 2^2 mais duas repetições no ponto central, como também um teste de curvatura supondo um modelo não linear.

Tabela 6: Análise estatística

Modelo	R ²	Qualidade do ajuste
Linear	0,2513	0
Quadrático	0,9525	0,7626

Fonte: Própria

Observa-se que a partir destes valores a proposta de utilizar pontos axiais no planejamento melhora a qualidade de ajuste do modelo tendo este um valor maior que o encontrado no modelo linear.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A remoção de corantes de indústrias têxteis por métodos alternativos pode contribuir significativamente como uma mais alternativa de diminuir o impacto ambiental, uma vez que moléculas de corantes são não biodegradáveis e podem acarretar danos irreversíveis. Nesse trabalho, o método alternativo foi a síntese de esferas QTS/TPP. Essas esferas, além de adsorver os corantes dos efluentes, ainda podem ser reutilizadas para posterior remoção de corantes de outros efluentes. Os espectros de infravermelho, indicaram as bandas característica do biopolímero, como também o deslocamento das mesmas quando reticulada com o tripolifosfato de sódio, indicando que houve a reticulação. Verificou-se também nos difratogramas de raios-X uma maior cristalinidade do composto formado. Com relação ao tratamento estatístico empregado, de planejamento experimental de 2^2 , pode-se verificar que as variáveis massa e tempo não foram significativas, indicando que pode haver uma melhor resposta para o planejamento de 2^4 . No entanto, percebeu-se que o percentual de remoção aumenta com o aumento destas variáveis independentes da análise nesta faixa limite. Portanto, a partir das observações dos resultados experimentais e tendo em vista resultados obtidos em pesquisas anteriores, esse trabalho, mostrou que a reticulação da quitosana pode favorecer consideravelmente na remoção de corantes utilizados em indústrias têxteis, onde os efluentes, são lançados sem tratamento no meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS

ADAMSON, A .W, **Physical Chemistry of Surfaces**, 5 ed. JonhWiley& Sons, p. 422-425, 1990.

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.

BARROS, F. C. F.; CAVALCANTE, R. N.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. F.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. **Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente**. Revista Ibero-americana de Polímero. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, 2006.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. **Characterization of textile wastewaters – A review**. Environmental Technology, v. 15, p. 917-929, 1994.

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

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo: Pedagógica e Universitária 1980.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos biodimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 132 p. Dissertação (Mestrado) – Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

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.

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

KUNZ, A.; **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (Ozônio) e Biológico (*P. chrysosporium*)**. 130 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de Efluentes têxteis**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan. /fev. 2002.

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

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

LOBO, V. S. (UTFPR); CARNEIRO, A. (UTFPR); CAMPAGANRO, A. C. (UTFPR); GIUSTINA, A. D. (UTFPR); MAYER, I. (UTFPR); ROSA, M. F. (UNIOESTE). **Tratamento de Resíduos Químicos Laboratoriais – Implantação, Levantamento e Gerenciamento no Campus Medianeira / UTFPR. CD-ROM – 48º Congresso Brasileiro de Química. Química na proteção ao meio Ambiente e à Saúde. Rio de Janeiro, 2008.**

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

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.

MORAIS, S. G.; **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. 141 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

NASCIMENTO, A. G.; COSTA, K.B.S.; CARVALHO, T.V.; DIAS, F.S.; CALDAS, D.; NASCIMENTO, R.N.; **Adsorção e pré-concentração de Cu(ii) e Ni(ii) de soluções aquosas com esferas de quitosana moldadas com cobre**. Revista Iberoamericana de Polímeros, volumen 8(2), Marzo de 2007.

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.

PEREIRA, FRANCISCO DE ASSIS RODRIGUES, **Montmorillonita, Quitosana e seus Compósitos como Adsorventes e Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos**. Tese de doutorado, João Pessoa – 2014.

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, 2009.

ROGÉRIO LAUS, MAURO C. M., LARANJEIRA, AMARILDO O. MARTINS E VALFREDO T. FÁVERE. **Microesferas de Quitosana Reticuladas com Tripolifosfato Utilizadas para Remoção da Acidez, Ferro(III) e Manganês(II) de Águas Contaminadas pela Mineração do Carvão**. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Farmácia, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2004.

SALEM, V., **Tingimento Têxtil, Apostila do Curso de Tingimento Têxtil, Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, novembro de 2000 apude Reúso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**, Dissertação de mestrado, 2000.

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.

TORRES, H. G.; **Indústrias sujas e intensivas em recursos naturais: importância crescente no cenário industrial brasileiro in População, meio ambiente e desenvolvimento: verdades e contradições**. 2 ed.. Campinas: Unicamp, Cap. 2, p. 43-63, 1996.

VIEIRA, R. S.; **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas- São Paulo, 2008.

ZOLLINGER, H.; **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**, 2. Ed., *VCH Publishers, Inc.*, New York, (1991). Apud. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de**

cinzas, Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 1998.

