



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE Cr^{6+} E Pb^{2+} UTILIZANDO FILMES E
BLENDAS DE QUITOSANA E *SPIRULINA* sp.**

Rafael Gerhardt

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto
ORIENTADOR

RIO GRANDE – RS

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ADSORÇÃO DE Cr^{6+} E Pb^{2+} UTILIZANDO FILMES E BLENDS DE QUITOSANA E
SPIRULINA sp.

Eng. Químico RAFAEL GERHARDT

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

PROF. Dr. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA
PINTO

Orientador

PROF. Dr. TITO ROBERTO SANT'ANNA
CADAVAL JUNIOR

Coorientador

RIO GRANDE – RS

2019

Ficha catalográfica

G368a Gerhardt, Rafael.

Adsorção de Cr⁶⁺ e Pb²⁺ utilizando filmes e blendas de
quitosana e *spirulina* sp / Rafael Gerhardt . – 2019. 88 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio
Grande/RS, 2019.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

Coorientador: Dr. Tito Roberto Sant'anna Cadaval Junior.

1. Biossorção 2. Blendas 3. Filmes 4. Quitosana 5. Remoção de
Metais 6. *Spirulina* sp I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Cadaval
Junior, Tito Roberto Sant'anna III. Título.

CDU 628.35

APROVAÇÃO

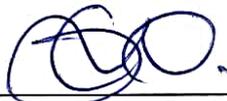
Dissertação defendida por Rafael Gerhardt e aprovada em 28 de fevereiro de 2019,
pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG



Profa. Dra. Vanessa Mendonça Esquerdo – FURG



Profa. Dra. Elizangela G. de Oliveira – UFPel

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma colaboraram com o meu crescimento pessoal, profissional e sentimental, em especial aos meus pais Astor e Sirlei que me incentivaram e sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus

O Grande Engenheiro do Universo, pela vida, pelo consolo nas horas mais difíceis, pelas oportunidades, pela saúde, força e coragem. Por todas as bênçãos recebidas.

Aos meus pais, Astor e Sirlei

Meu porto seguro. Deram-me a vida e me ensinaram que o conhecimento é a única coisa que ninguém pode nos tirar. Ensinaram-me o respeito, responsabilidade, humildade, honestidade e determinação. Pai, exemplo de homem, amigo e herói. Mãe, mulher lutadora, decidida e protetora. Do fundo do meu coração, muito obrigado pelo apoio, por todo o carinho e atenção recebidos e pelo auxílio financeiro. Amo muito cada um de vocês, do fundo do meu coração.

Aos meus amigos e familiares

Muito bom ter pessoas especiais como vocês na minha vida. Cada um de vocês faz parte desta caminhada, sejam amigos que a escola me deu e que conheci na universidade, sejam meus amigos que são meus irmãos e irmãs. Muito obrigado pelas belíssimas amizades com cada um de vocês e pelo carinho recebido. Sintam-se todos abraçados e homenageados.

Ao Adriano, meu grande companheiro

Pela grande amizade e confiança depositada em mim, pela paciência e por todo carinho e apoio recebido. Conseguiu transformar a agitada rotina do mestrado e as dificuldades enfrentadas em fonte de orgulho e determinação. Obrigado por todos os dias poder acordar ao teu lado e por me fazer tão feliz. Te amo muito.

Ao meu Professor Orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto

Um grande mestre. Agradeço de coração pela acolhida como orientador, por todo o conhecimento adquirido tanto no laboratório quanto em sala de aula nessa jornada até o momento. És um profissional no qual eu me inspiro, onde a ética profissional é valorizada. Obrigado por me receber de braços abertos quando eu mais precisava.

Ao meu coorientador Professor Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr.

Por todo o auxílio proporcionado ao longo dessa caminhada e pela amizade construída. Por me incentivar, se preocupar comigo e estar sempre disposto a me ajudar a crescer como profissional. Muito obrigado por tudo.

Aos meus colegas Bruna Farias e Jaqueline Moura

Pela colaboração e auxílio na realização deste trabalho, por todo o conhecimento repassado a mim e pela disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas. Agradeço de coração o apoio de vocês, e espero que ainda possamos trabalhar em parceria. Podem contar comigo.

Às colegas Sabrina, Tuanny e Jana

Pela colaboração e auxílio na realização das análises laboratoriais.

Ao Laboratório de Eletro Espectro Analítica – LEEA

Pelas análises de voltametria, em especial à Professora Dr. Daiane e ao Doutorando Leandro.

Ao CEME–SUL e CIA/ FURG

Pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios–X, TGA e DSC.

Aos colegas do mestrado

Pelas amizades conquistadas, pelo chimarrão em sala de aula, pelas jantãs realizadas. Sentirei muitas saudades de vocês, e desejo sucesso a cada um. Agradeço especialmente às colegas Márcia e Amanda pela brilhante amizade.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Industrial

Pela ajuda, amizade, companheirismo, aprendizado e convivência. Obrigado por me receberem de braços abertos. Todos vocês foram muito importantes para a realização deste trabalho. Um agradecimento especial para as colegas Silvia e Jenifer.

Aos técnicos Luiz e Dani

Pelo carinho, confiança, conselhos, pelo chimarrão de todo dia, pelas cucas e pelas boas risadas e conversas. Muito obrigado a vocês que sempre estavam disponíveis quando eu precisava.

Aos Professores do Programa de Pós–Graduação

Pelos conhecimentos e aprendizados compartilhados.

À Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Pela estrutura física e pela formação profissional.

À CAPES E CNPQ

Pelo auxílio financeiro.

“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.”

Dalai Lama

RESUMO

Indústrias de diversos segmentos descartam uma quantidade significativa de efluentes contendo íons metálicos no meio ambiente. Se estes resíduos não forem tratados corretamente, causam graves impactos ambientais e sérios problemas à saúde pública. Desta forma, faz-se necessário a remoção destes contaminantes a fim de minimizar estes problemas. A biossorção se destaca por ser uma operação simples e tecnicamente viável no tratamento deste tipo de efluente, principalmente quando são utilizados adsorventes de baixo custo, ou de materiais provenientes de fontes renováveis. Dois bioadsorventes promissores para a remoção de íons metálicos são a quitosana e a *Spirulina* sp. No entanto, a utilização destes materiais na forma de pó dificulta a separação de fases após o processo, bem como sua reutilização. Sendo assim, o preparo de filmes e blendas de quitosana/*Spirulina* sp. é uma forma de contornar esse problema, e ainda aproveitar todo o potencial desses materiais como bioadsorventes. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi preparar filmes e blendas bioadsorventes a partir de quitosana e *Spirulina* sp., e aplicar na remoção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} de soluções aquosas. A quitosana foi produzida a partir da reação de desacetilação da quitina, extraída de resíduos de camarão (*Penaeus Brasiliensis*), e apresentou grau de desacetilação de 85,8% e massa molar de 170,4 kDa. A *Spirulina* sp. foi obtida através do cultivo da microalga *Spirulina* LEB-18 sp. no município de Santa Vitória do Palmar – RS. Os filmes e as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. foram preparados pela técnica *casting* e caracterizados quanto à espessura, cor, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, cristalinidade, grupamentos funcionais, morfologia da superfície e ponto de carga zero. Foram realizados experimentos para avaliar o efeito do pH (2 a 10) e o estudo cinético na biossorção dos íons metálicos de sistemas aquosos. Os resultados mostraram que o filme de quitosana e as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. apresentaram características mecânicas adequadas, mantendo suas características físicas, facilitando a separação de fases após a biossorção. O filme de *Spirulina* sp. apresentou as maiores capacidades de biossorção para ambos os íons Cr^{6+} (43,9 mg g^{-1}) e Pb^{2+} (37,0 mg g^{-1}) nos pH 2 e 10, respectivamente, porém este filme perdeu sua integridade física em meio ácido. Já a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. apresentou resultados semelhantes aos obtidos pelo filme de *Spirulina* sp., com capacidades de biossorção de 35,0 mg g^{-1} para os íons Cr^{6+} e 32,5 mg g^{-1} para o Pb^{2+} nos pH 2 e 10, respectivamente. O filme de quitosana apresentou baixa capacidade de biossorção para ambos os íons, no entanto, a quitosana promoveu um aumento na resistência mecânica da blenda bioadsorvente. O estudo cinético, realizado para ambos os metais, demonstrou que a adsorção do Cr^{6+} foi gradual, atingindo a máxima capacidade de adsorção no tempo de 180 min. Já a adsorção do Pb^{2+} foi rápida, atingindo a máxima capacidade de biossorção no tempo de 40 min, porém no tempo de 20 min a capacidade é igual a 92% da máxima capacidade bioadsorvente. Além disso, os resultados cinéticos obtidos experimentalmente, demonstram que os modelos de Elovich e pseudossegunda ordem, foram os mais adequados para os íons metálicos Cr^{6+} e Pb^{2+} , respectivamente. Pode-se verificar que, dentre os bioadsorventes utilizados neste estudo, as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. são as mais indicadas para a remoção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} de soluções aquosas, devido à capacidade de biossorção ser semelhante ao filme de *Spirulina* sp. e por não perder sua integridade física em meio ácido e básico.

Palavras-chave: biossorção; blendas; filmes; quitosana; remoção de metais; *Spirulina* sp.

ABSTRACT

Industries of several segments have discarded a large amount of effluents containing metal ions in the environment. If this waste is not adequately treated, leads to serious environmental problems and serious public health problems. In this way, it is necessary the removal of these contaminants to minimize these problems. The biosorption stands out as being a simple and technically feasible operation in the treatment of this effluent type, especially when using low-cost biosorbents, or materials from renewable sources. Two promising biosorbents for the metal ions removal are chitosan and *Spirulina* sp. However, the use of these materials in the powder form hinders the phases separation after the process, as well as their reuse. Thus, the preparation of films and blends is a way of getting around this problem, and still enjoy the full potential of these materials as biosorbents. Thus, the aim of present work was the preparation of films and blends biosorbents from chitosan and *Spirulina* sp., and its application in the removal of ions Cr^{6+} and Pb^{2+} from aqueous solutions. Chitosan was produced from the deacetylation reaction of chitin, extracted from shrimp waste (*Penaeus Brasiliensis*), and had degree of deacetylation 85,8% and molar weight 170,4 kDa. *Spirulina* sp. was obtained from cultivation of microalga *Spirulina* LEB-18 sp. The films and blends of chitosan/*Spirulina* sp. were prepared through the casting technique and were characterized by thickness, color, mechanical properties, thermal properties, crystallinity, functional groups, surface morphology and zero charge point. Were performed experiments to evaluate the pH effect (2 to 10) and the kinetic study on metal ions biosorption from aqueous systems. The results showed that the chitosan film and the blends presented adequate mechanical characteristics, maintaining their physical characteristics, facilitating the separation of phases after the biosorption. *Spirulina* sp. film presented the highest biosorption capacities of ions Cr^{6+} (43.9 mg g^{-1}) and Pb^{2+} (37.0 mg g^{-1}) at pH 2 and 10, respectively, however, this film lost its physical integrity in acidic medium. In addition, the blend of chitin/*Spirulina* sp. showed similar results to those obtained by *Spirulina* sp. film, with biosorption capacity of Cr^{6+} (35.0 mg g^{-1}) and Pb^{2+} (32.5 mg g^{-1}) ions at pH 2 and 10, respectively. Chitosan film showed low biosorption capacity for both ions, however, this promoted an increase in the mechanical resistance of the biosorbent blend. The kinetic study, carried out for both ions, showed that the Cr^{6+} adsorption was gradual, reaching the maximum adsorption capacity at 180 min. The Pb^{2+} adsorption was fast, reaching the maximum biosorption capacity at 40 min, but in 20 min the capacity is equal to 92% of the maximum bioadsorption capacity. In addition, the kinetic results obtained experimentally demonstrate that the models of Elovich and pseudo-second order were the most suitable for the Cr^{6+} and Pb^{2+} metal ions, respectively. It can be verified that, among the bioadsorbents used in this study, the blends of chitosan/*Spirulina* sp. are the most indicated for the removal of Cr^{6+} and Pb^{2+} ions from aqueous solutions, due to the biosorption capacity being similar to the *Spirulina* sp. film and by not losing their physical integrity in an acidic and basic medium.

Keywords: biosorption; blends; films; chitosan; removal of metals; *Spirulina* sp.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características da quitosana obtida de resíduos de camarão.....	51
Tabela 2 – Espessura dos filmes e da blenda bioadsorventes.....	53
Tabela 3 – Parâmetros de cor dos filmes e da blenda bioadsorventes.....	53
Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos filmes e da blenda bioadsorventes.....	54
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para a adsorção dos íons Cr ⁶⁺ e Pb ²⁺ utilizando a blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais diferenças entre bio sorção física e bio sorção química.....	25
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Especificação do Cr.....	20
Figura 2 – Especificação do Pb.....	22
Figura 3 – Esquema representativo da bioissorção.....	24
Figura 4 – Estruturas químicas: (a) quitina e (b) quitosana.....	28
Figura 5 – Comportamento da quitosana em meio ácido.....	29
Figura 6 – Esquema representativo de organismos e conteúdo de quitina em relação ao exoesqueleto (base seca).....	30
Figura 7 – Fluxograma de extração da quitina.....	31
Figura 8 – Fluxograma de obtenção da quitosana.....	32
Figura 9 – Imagem microscópica da <i>Spirulina</i> sp.....	35
Figura 10 – Fluxograma de extração de quitina a partir de resíduos de camarão.....	39
Figura 11 – Fluxograma de produção da quitosana a partir da quitina.....	41
Figura 12 – Tanques de cultivo de microalgas em biorreatores abertos em Santa Vitória do Palmar/RS.....	42
Figura 13 – Diagrama tridimensional de cores.....	45
Figura 14 – Imagem fotográfica do pó de quitosana.....	52
Figura 15 – Imagem fotográfica do pó de <i>Spirulina</i> sp. moído.....	52
Figura 16 – Curvas de DSC dos bioadsorventes: (a) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp., (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) filme de quitosana.....	55
Figura 17 – Curvas de TGA dos bioadsorventes.....	57
Figura 18 – Difrátogramas de DRX dos bioadsorventes: (a) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp., (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) filme de quitosana.....	58
Figura 19 – FTIR dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana, (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	60
Figura 20 – MEV dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana (×500), (b) filme de quitosana (×1000), (c) filme de <i>Spirulina</i> sp. (×500), (d) filme de <i>Spirulina</i> sp. (×1000), (e) blenda (×500), (f) blenda (×1000).....	61
Figura 21 – (pH _{ZPC}) dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana, (b) filme de <i>Spirulina</i> sp., (c) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.....	63
Figura 22 – Percentual de remoção dos íons (a) Cr ⁶⁺ e (b) Pb ⁺²	65
Figura 23 – Capacidade de bioissorção dos bioadsorventes na remoção dos íons (a) Cr ⁶⁺ e (b) Pb ²⁺ em função do pH.....	66
Figura 24 – Curvas cinéticas da adsorção pela blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp.: (a) Cr ⁶⁺ e (b) Pb ²⁺	68
Figura 25 – Espectros de FTIR: (a) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp., (b) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp. com Cr ⁶⁺ adsorvido; (c) blenda de quitosana/ <i>Spirulina</i> sp. com Pb ²⁺ adsorvido.....	70

Figura 26 – Curvas de DSC.....	72
Figura 27 – Curvas de TGA.....	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 METAIS CONTAMINANTES	19
3.1.1 Cromo (Cr)	19
3.1.2 Chumbo (Pb)	21
3.2 TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS	22
3.3 BIOSSORÇÃO	23
3.3.1 Cinética de bioissorção	26
3.4 BIOADSORVENTES	27
3.4.1 Quitosana.....	28
3.4.1.1 Fontes e processos de obtenção	29
3.4.1.2 Propriedades e aplicações	32
3.4.1.3 Caracterização da quitosana.....	33
3.4.2 <i>Spirulina</i> sp.	34
3.4.3 Filmes e blendas bioadsorventes	36
4. MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	39
4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA <i>SPIRULINA</i> sp.	41
4.3 PREPARO DOS BIOADSORVENTES	43
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES	43
4.4.1 Espessura	44
4.4.2 Cor	44
4.4.3 Propriedades mecânicas.....	45
4.4.4 Análise térmica de calorimetria diferencial (DCS)	45
4.4.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	46
4.4.6 Análise de difração de raios-X (DRX).....	46
4.4.7 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
4.4.9 Ponto de carga zero (pH _{ZPC})	47
4.5 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO	48
4.5.1 Estudo do pH.....	48

4.5.2 Experimentos cinéticos.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	51
5.1.1 Caracterização da quitosana em pó.....	51
5.1.2 Caracterização do pó de <i>Spirulina</i> sp.	52
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BLENDS	52
5.2.1 Espessura	52
5.2.2 Parâmetros de Cor	53
5.2.3 Propriedades mecânicas.....	54
5.2.4 Análise térmica de calorimetria diferencial (DSC)	55
5.2.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	56
5.2.6 Difração de raios-X (DRX).....	57
5.2.7 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	58
5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
5.2.9 Ponto de carga zero (pH _{ZPC})	62
5.3 BIOSSORÇÃO	64
5.3.1 Estudo do pH.....	64
5.3.2 Estudo cinético.....	67
5.3.3 Interações	70
6. CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

Através dos séculos, muitos metais têm sido liberados de rochas, acumulando-se em rios, lagos e oceanos. Apesar disso, a concentração natural desses metais nos corpos de água não chega a ser tóxica (JAISHANKAR et al., 2014). No entanto, as atividades industriais têm introduzido metais pesados nas águas, em quantidades superiores ao natural, causando poluição. O cromo hexavalente (Cr^{6+}) e o chumbo bivalente (Pb^{2+}) são dois íons metálicos tóxicos mais comumente encontrados tanto no solo como em águas subterrâneas (CHI et al., 2017; FU et al., 2015; LIU et al., 2017).

Segundo Xu et al. (2012), o Cr^{6+} é classificado como um dos 16 principais metais pesados tóxicos, com efeitos nocivos à saúde humana. O Cr^{6+} é um contaminante industrial encontrado tanto no solo como nas águas subterrâneas de indústrias, como curtimento de couro, galvanoplastia, processamento de metal, processamento de filme e mineração de minérios de cromo (SARIN; SINGH; PANTI, 2006). O Cr^{6+} provoca danos ao meio ambiente e problemas de saúde por causa de sua potente toxicidade, mutagenicidade (danos ao DNA) e carcinogenicidade (PANDA et al., 2017). Além disso, é altamente solúvel em água e tóxico para muitos organismos aquáticos, mesmo em baixas concentrações (MOHAN; PITTMAN JR., 2006). Portanto, o Cr^{6+} é considerado um poluente com uso controlado em muitos países (HIZAL; APAK, 2006).

O Pb^{2+} é amplamente utilizado em muitas aplicações, tais como a fabricação de bateria de armazenamento, pigmentos de tintas, combustíveis, materiais fotográficos, revestimentos e indústrias aeronáuticas (LALHRUAILUANGA et al., 2010). Este metal pesado é altamente tóxico e cumulativo, e o envenenamento por chumbo em humanos provoca graves danos aos rins, sistema nervoso, sistema reprodutivo, fígado e cérebro (AHMAD et al., 2012). Portanto, é muito importante remover esses tipos de metais pesados antes do descarte (LIU et al., 2017).

Devido a todos os malefícios causados por estes contaminantes, técnicas vêm sendo realizadas a fim de remover íons metálicos, como Pb^{2+} e Cr^{6+} de águas residuais, incluindo a adsorção (NG et al., 2013), precipitação química (ZHANG et al., 2012), troca iônica (ABO-FARHA et al., 2009) e filtração com membrana (TAHA et al., 2012). No entanto, dentre todas estas técnicas, a maioria dos pesquisadores têm se concentrado na biossorção, que tem se mostrado como uma tecnologia econômica, rápida, reversível e ecologicamente correta (GUPTA et al., 2015). Um grande número de materiais vem sendo utilizado como bioadsorvente, incluindo bactérias (SARANYA et al., 2018), fungos (BANO et al., 2018),

micro e macroalgas (ABDIA; KAZEMI, 2015; AZAB, 2016; IBRAHIM; HASSAN), resíduos agrícolas e resíduos industriais (ŠOŠTARIĆ et al., 2018).

Alguns estudos apontam que o polissacarídeo quitosana e a microalga *Spirulina Platensis* sp., apresentam-se promissores como bioadsorventes de íons metálicos e corantes, pelo fato da quitosana apresentar em sua estrutura os grupamentos amina e hidroxila (VAKILI et al., 2017), e a *Spirulina* sp. uma extensa variedade de grupos funcionais (ÇELEKLI et al., 2010). Em função destas vantagens, a quitosana e a *Spirulina* vem sendo empregadas com sucesso como bioadsorventes para a captura de íons metálicos, conforme Dotto et al. (2012) que prepararam bionanopartículas derivadas de *Spirulina* sp. e aplicaram na remoção de Cr^{6+} de soluções aquosas, além de Dotto et al. (2013b), Moura et al. (2016) e Cadaval et al. (2016) que utilizaram a quitosana em diversas formas na remoção de corantes e íons metálicos de soluções aquosas através da adsorção.

No entanto, quando estes bioadsorventes são utilizados em pó, torna-se difícil a separação de fases após a operação de biossorção, o que torna interessante a modificação física destes materiais. Esta modificação é possível com a elaboração de filmes e blendas, pois desta forma, é possível aliar o potencial da quitosana e da *Spirulina* sp. como bioadsorvente de íons metálicos, além de facilitar o processo de separação de fases após a biossorção e possibilitar a sua reutilização (CRINI; BADOT, 2008; MOURA et al., 2016; CADAVAL et al., 2016).

Além disso, é muito viável a utilização de bioadsorventes que tenham capacidade de remover mais de um tipo de contaminante, e que ainda possuam seletividade para remover cada adsorbato em determinada condição, sem que o outro contaminante interfira na biossorção. Nesse sentido, o estudo da biossorção de íons metálicos utilizando os biofilmes e as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. como bioadsorventes se torna muito importante devido à escassez de estudos a respeito dos mesmos na literatura, e para verificar se a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. possui a capacidade de remover mais de um contaminante e apresentar características seletivas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo foi elaborar filmes à base de quitosana, de *Spirulina* sp. e da blenda de quitosana/*Spirulina* sp., e aplicá-los como bioadsorventes na remoção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} de soluções aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter e caracterizar a quitosana e a biomassa seca de *Spirulina* sp.;
- Produzir e caracterizar filmes bioadsorventes à base de quitosana, da biomassa seca de *Spirulina* sp. e da blenda de quitosana/*Spirulina*;
- Aplicar os filmes bioadsorventes para remoção dos íons metálicos Cr^{6+} e Pb^{2+} em diferentes pH;
- Verificar o comportamento cinético da bioadsorção dos íons metálicos pelos filmes e blenda bioadsorventes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 METAIS CONTAMINANTES

Efluentes industriais podem conter consideráveis quantidades de contaminantes metálicos, que podem pôr em perigo a saúde pública e o meio ambiente se descarregados sem tratamento adequado. Sendo assim, o tratamento destes efluentes é necessário antes da disposição final, para evitar a poluição das águas (INGLEZAKIS et al., 2002). Os metais contaminantes mais comuns são: Pb, Hg, Cr, Ni, Cd, Cu e Zn, os quais tem alta densidade molecular e são geralmente associados com envenenamentos (ALLOWAY, 1990).

As maiores fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente incluem extração de metais, processos de fabricação de peças metálicas, acabamento superficial metálico, tintas e pigmentos, manufatura de baterias, curtume, mineração de carvão e refino de petróleo, através dos efluentes, águas de processo e utilidades, que apresentam problemas associados com a contaminação por metais (INGLEZAKIS et al., 2002).

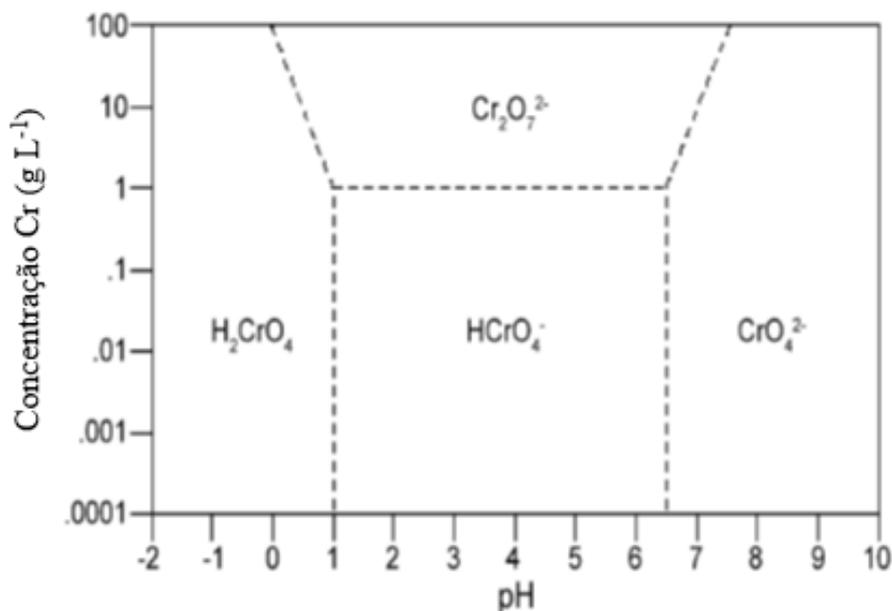
Os metais contaminantes cromo e chumbo são poluentes que frequentemente interferem com o uso benéfico de efluentes para irrigação e aplicações industriais (MIER et al., 2001), não sendo biodegradáveis e tendendo a se acumular em organismos vivos causando várias doenças (BAILEY et al., 1999).

3.1.1 Cromo (Cr)

O cromo é um metal de transição na tabela periódica, e está localizado no sexto grupo e quarto período. Apresenta cor brilhante, prateado metálico. É um material duro e muito resistente a corrosão. Em temperatura ambiente, o cromo não se oxida facilmente. Sua massa atômica é 52 ua e seu número atômico é 24. Apresenta pontos de fusão e ebulição muito elevados, na faixa entre 1890 e 2482°C (OHLWEILER, 1973).

A hidrólise do cromo produz predominantemente as espécies cromato (CrO_4^{2-}), cromato ácido (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), dependendo do pH e da concentração de Cr^{6+} em solução (MOHAN; PITTMAN, 2006). A Figura 1 apresenta o diagrama de especiação de Cr em meio aquoso.

Figura 1 – Especiação do Cr



Fonte: Moham e Pittman (2006)

A toxicidade do cromo depende da espécie química e seus efeitos estão associados à forma química e exposição. Todas as formas de cromo podem ser tóxicas em grandes concentrações, sendo a forma hexavalente a mais tóxica devido à grande capacidade deste em penetrar nas células, pelo fato de existir como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, semelhante a outros ânions naturais como sulfato e fosfato. Conforme OMS (1998) algumas das fontes de exposição de cromo são: a mineração, produção de ligas resistentes à corrosão, cromagem eletrolítica, adição de cromo a tijolos refratários, produção de óleos lubrificantes, curtimento de couro e produção de pigmentos de cromo.

A toxicidade aguda por cromo pode ocorrer com apenas uma única dose, após contato oral, nasal ou dermal. Os principais sintomas causados por envenenamento e que normalmente aparecem nas primeiras 24 h são vômito, diarreia, choque cardiovascular e perda de sangue no trato gastrointestinal. A toxicidade crônica ocorre lentamente por exposição contínua a um composto em baixas concentrações. Alguns sintomas causados por envenenamento de Cr⁶⁺ são: rinite e sinusite crônica, atrofia da mucosa nasal e alterações na pele, além de afetar o sistema circulatório e o trato gastrointestinal (PANDA et al., 2017).

O aumento da concentração de cromo no meio ambiente também afeta diretamente os animais aquáticos, pelo fato dos íons se acumularem muito mais nas guelras, brônquios e vísceras do que no coração, pele, escamas e músculos. A toxicidade do cromo para os animais

aquáticos varia com a temperatura, pH, estado de oxidação e concentração de oxigênio (OMS, 1998). Os feitos da bioacumulação em longo prazo nem sempre são previsíveis, principalmente no caso de compostos como o cromo, que não se decompõe ou que apresentam baixa degradabilidade, acumulando-se no meio ambiente e na cadeia alimentar, sendo adsorvidos no organismo em concentrações muito maiores do que as do lançamento inicial (JORDÃO et al., 1999).

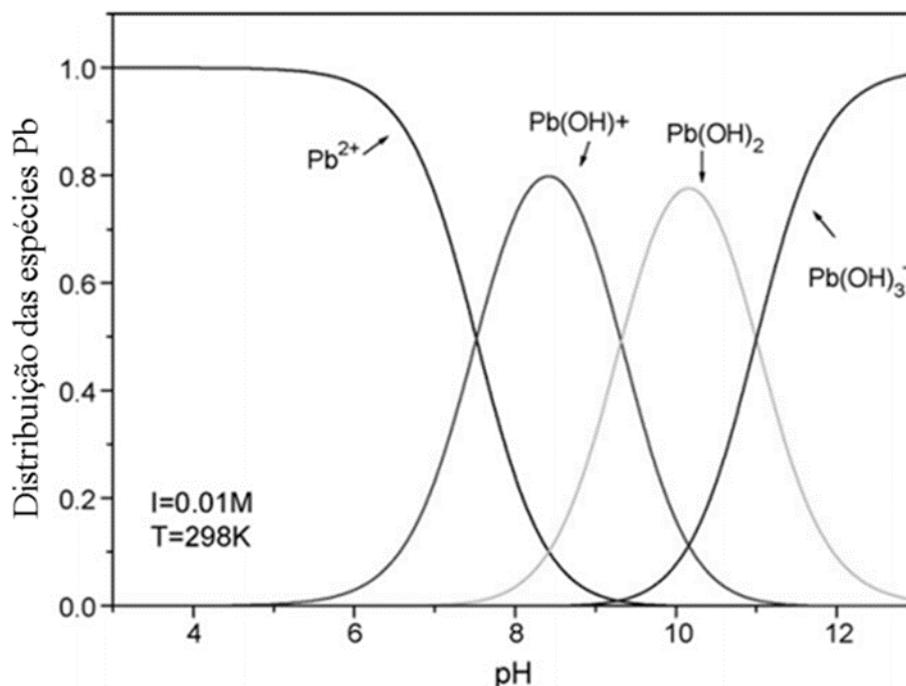
3.1.2 Chumbo (Pb)

O chumbo é um elemento químico pertencente ao grupo quatorze da tabela periódica. Encontra-se no sexto período, possui massa atômica 207,2 ua e número atômico 82, e é maleável, resistente e mal condutor de eletricidade, sendo um dos metais mais utilizados no mundo. Dois estados de oxidação são estáveis, Pb^{2+} e Pb^{4+} , mas a química ambiental do elemento é dominada pelo íon plumboso, Pb^{2+} . No seu estado elementar, o chumbo é um metal denso, com densidade de $11,29 \text{ g cm}^{-3}$, de coloração azul acinzentado e pontos de fusão e de ebulição de 327 e 1744°C , respectivamente. O metal tende a fluir sob pressão e é, portanto, facilmente cortado e moldado, sendo há anos usado em revestimentos ou em tubos. Em meio aquoso, o chumbo produz diferentes espécies químicas como Pb^{2+} , $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$ e $Pb(OH)_3^-$, dependendo do pH do meio. A Figura 2 apresenta a distribuição das espécies de Pb em diferentes pH.

O chumbo forma ligas com outros metais: a liga de Pb/Sb (antimônio) é usada principalmente para fazer placas de baterias, e a liga de Pb/Sn (estanho) é frequentemente usada como solda. O chumbo metálico em combinação com PbO_2 é usado para fabricar baterias chumbo-ácidas. Muitas tintas contêm óxidos de chumbo, e misturas de Pb são usadas para promover a polimerização. Existem muitos compostos orgânicos de Pb^{2+} , como por exemplo compostos tetra-álquil e tetra-áril chumbo (ALLOWAY, 1990).

No Brasil, o chumbo é utilizado principalmente na fabricação de baterias de carros, na produção de óxidos, além de produtos eletrônicos, ligas, soldas, munições, vidros e cerâmicas (LALHRUAITLUANGA et al., 2010). De acordo com os limites estabelecidos na legislação brasileira, a concentração máxima permitida de chumbo total é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA 357/05).

Figura 2 – Especiação do Pb



Fonte: WENG (2004)

O chumbo é altamente tóxico e considerado carcinogênico, e sua contaminação pode ocorrer por meio da inalação de partículas, adsorção cutânea e, principalmente, por ingestão de alimentos e bebidas contaminados. O Pb^{2+} é, em geral, um veneno metabólico e inibidor enzimático, e sua ingestão pode causar retardamento mental, danos no cérebro e nos rins (AHMAD et al., 2012).

Quando o chumbo é liberado no meio ambiente, devido ao seu tempo de residência ser maior do que a maioria dos outros poluentes, há a tendência da acumulação nos solos e sedimentos. Em função da baixa solubilidade e da baixa degradação microbiológica, o metal e seus derivados se manterão acessíveis à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo (AHMAD et al., 2012).

3.2 TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS

Para que não haja contaminação da água, do solo ou até mesmo do ar, decorrentes do lançamento de efluentes industriais contendo contaminantes metálicos, é necessário que o mesmo receba um tratamento específico antes da sua disposição final. Estes tratamentos têm

por objetivo reduzir os prejuízos que estes efluentes causam ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos. Os processos de tratamento dos contaminantes metálicos permitem uma remoção percentual significativa dos metais presentes na água (NBR 10004, 2004).

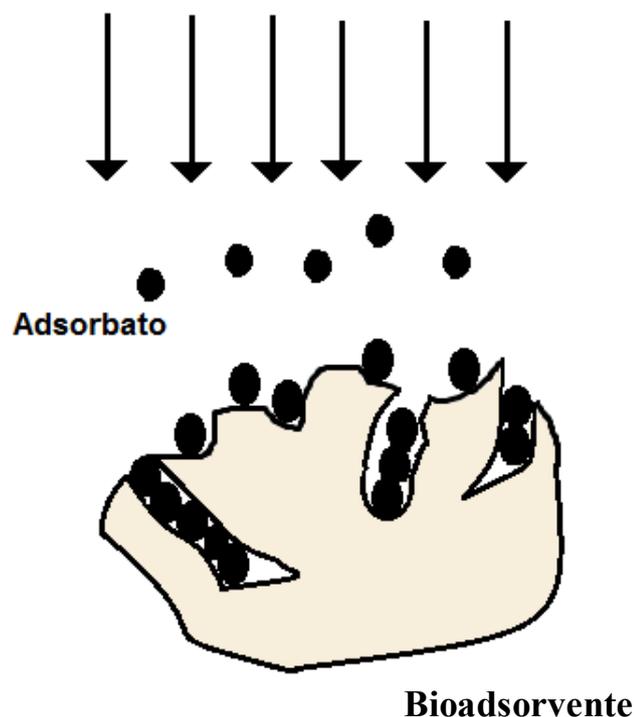
Diversos métodos são utilizados no tratamento destes efluentes, como precipitação química, eletrodeposição, trocas iônicas, separações por membranas e adsorção. Destes métodos, a precipitação química é a mais econômica, porém com baixa eficiência para soluções diluídas. Já as trocas iônicas e a osmose reversa costumam ser efetivas, porém com alto custo operacional e de manutenção, além de estarem sujeitas a incrustação (ABO-FARHA et al., 2009; TAHA et al., 2012; ZHANG et al., 2012).

Nesse contexto, a adsorção é um método promissor alternativo para a remoção dos íons metálicos, especialmente pela sua simplicidade e flexibilidade, baixo custo, facilidade de operação e insensibilidade aos poluentes tóxicos (YAGUB et al., 2014). O principal adsorvente usado é o carvão ativado, no entanto, este adsorvente possui custo relativamente alto devido aos procedimentos de regeneração e reativação (DEMIRBAS, 2009). No entanto, vários estudos vêm sendo realizados a fim de desenvolver adsorventes com melhores custo-benefícios e eficazes como, por exemplo, argila, zeólitas, sílicas, resíduos agrícolas, resíduos industriais e bioadsorventes como quitosana e biomassas (CRINI, 2006).

3.3 BIOSORÇÃO

A operação de biossorção é, em síntese, uma adsorção que utiliza como adsorventes produtos de origem biológica, como por exemplo a quitosana e biomassas como a *Spirulina* sp. É o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido, líquido ou gasoso, a uma superfície sólida. A transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um fluido, onde a concentração deste é maior na sua superfície do que no fluido (RUTHVEN, 1984). As moléculas presentes no fluido são denominadas de adsorbato, já a superfície sólida na qual ocorre a disposição é chamada de bioadsorvente.

O mecanismo do processo de biossorção pode ser representado, fundamentalmente, por três etapas sucessivas. Na primeira etapa ocorre a transferência de massa externa do adsorbato em solução para a superfície do bioadsorvente, e acontece em alguns minutos; na segunda etapa ocorre a difusão do adsorbato para os sítios de biossorção no interior do bioadsorvente, podendo levar algumas horas e se refere ao fator principal. Na terceira etapa acontece a biossorção propriamente dita (MCKAY, 1996). A Figura 3 ilustra uma representação do processo de biossorção, onde pode ser constatada a concentração espontânea do adsorbato no bioadsorvente.

Figura 3 – Esquema representativo da biossorção

Fonte: Mckay (1996)

Alguns dos fatores que afetam a biossorção são área superficial total disponível do bioadsorvente, concentração do adsorbato, condições externas, características físicas e químicas dos compostos e forças envolvidas na operação. A energia de atração que está envolvida no fenômeno varia com o tipo de forças presentes entre o adsorbato e o bioadsorvente, podendo ser física (fisissorção) ou química (quimissorção) (CRINI; BADOT, 2008).

Normalmente, a avaliação de um sistema sólido/líquido de biossorção é realizado a partir de testes de biossorção em batelada e com fluxo contínuo (CRINI; BADOT, 2008). A biossorção em batelada é um método descontínuo, amplamente utilizado para descrever a capacidade de biossorção no equilíbrio por meio das isotermas e em função do tempo por meio da cinética de biossorção. A concentração da solução na interface sólido/líquido é alterada, tanto no equilíbrio quanto no tempo t , podendo ser calculada a partir do balanço de massa, geralmente expressa em miligramas de adsorbato adsorvido por grama do bioadsorvente (GUIBAL, 2004).

Na biossorção física ocorre a adesão das moléculas do fluido na superfície do bioadsorvente sólido, e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido bioadsorvido e a fase fluida restante, envolvendo fenômeno de atração por forças de Van der Waals (FOUST et al.,

1982). O processo de bioadsorção costuma ser rápido e facilmente reversível, podendo formar várias camadas sobrepostas, na qual a força de bioadsorção vai diminuindo de maneira que o número de camadas aumenta.

Já na bioadsorção química ocorre a troca de elétrons na formação de ligações químicas entre o bioadsorvente e o adsorbato, onde o adsorbato geralmente é dissociado em fragmentos independentes, formando um radical e átomos ligados ao bioadsorvente (RUTHVEN, 1984). Em muitos casos a bioadsorção química é irreversível, e é difícil de separar o adsorbato do bioadsorvente apesar de formar uma única camada na superfície sólida (FOUST et al., 1982). No Quadro 1 estão apresentadas as principais diferenças entre a bioadsorção física e a química.

Quadro 1 – Principais diferenças entre bioadsorção física e bioadsorção química.

BIOSSORÇÃO FÍSICA	BIOSSORÇÃO QUÍMICA
– causada por forças de Van der Waals;	– causada normalmente por ligações covalentes ou iônicas;
– não há transferência de elétrons;	– há transferência de elétrons;
– fenômeno geral para qualquer espécie;	– fenômeno específico e seletivo;
– formação de multicamadas;	– formação de somente monocamadas;
– lenta ou rápida;	– instantânea;
– o adsorvente quase não é afetado;	– o adsorvente é modificado na superfície;
– calor de bioadsorção geralmente na faixa de 2–6 kcal mol ⁻¹	– calor de bioadsorção na faixa de 10–200 kcal mol ⁻¹

Fonte: Ruthven (1984)

A adsorção tornou-se um dos métodos mais populares para a remoção de contaminantes encontrados em resíduos líquidos e gasosos, ganhando importância como uma operação de separação e purificação nas últimas décadas. O processo se torna executável devido ao baixo consumo de energia e por ser uma operação simples. Normalmente, o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, porém sua regeneração leva à grandes perdas. Nesse sentido, existe uma crescente busca por adsorventes promissores que sejam economicamente viáveis, de fácil recuperação e oriundos de rejeitos e/ou resíduos (DEGHANI et al., 2018; JAURIS et al., 2016; RAMACHANDRA et al., 2007; XU et al., 2018).

3.3.1 Cinética de biossorção

O estudo cinético é muito importante na operação de adsorção. A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações ocorrem e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção. Além disso, a cinética fornece informações sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (CRINI; BADOT, 2008). Os modelos mais utilizados são os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

O modelo de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren em 1898, foi baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, podendo ser expresso de acordo com a Equação 1 (QIU et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

sendo q_t e q_e as capacidades de adsorção no instante “t” e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 a constante de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Resolvendo a Equação 1 por variáveis separáveis e considerando que, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, e rearranjando, a cinética de pseudoprimeira ordem pode ser representada pela Equação 2 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

sendo q_1 o valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudoprimeira ordem.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma equação os efeitos internos e externos de transferência de massa, e geralmente é adequado em processos de quimissorção (SKODRAS et al., 2008). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 3 (QIU et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

sendo k_2 a constante cinética de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Resolvendo a Equação 3 por variáveis separáveis considerando $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$ e, rearranjando, a cinética de pseudossegunda ordem pode ser representada pela Equação 4 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (4)$$

sendo q_2 o valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudossegunda ordem.

Quando os processos de adsorção envolvem quimissorção em superfície sólida, e a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 5 (WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

sendo “a” a velocidade inicial devido $(dq/dt) = a$, quando $q_t = 0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), e b a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) que indica a extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

3.4 BIOADSORVENTES

Levando em consideração o grave problema dos efluentes contendo metais em sua composição, vários estudos estão voltados para a busca de um adsorvente eficiente, renovável e de baixo custo para a remoção destes contaminantes (CRINI; BADOT, 2008).

O adsorvente mais comum utilizado é o carvão ativado, porém seu uso é limitado devido ao seu elevado custo de produção e regeneração (ASGHER; BAHATTI, 2012). Com o intuito de substituir o carvão ativado vários adsorventes alternativos, entre eles os bioadsorventes, têm sido testados para a remoção de contaminantes de soluções aquosas, tais como levedura, biomassa de resíduos cítricos, *Spirulina Platensis*, cascas de pinhão e quitosana (ASGHER; BAHATTI, 2002; DOTTO et al., 2012; PICCIN et al., 2009).

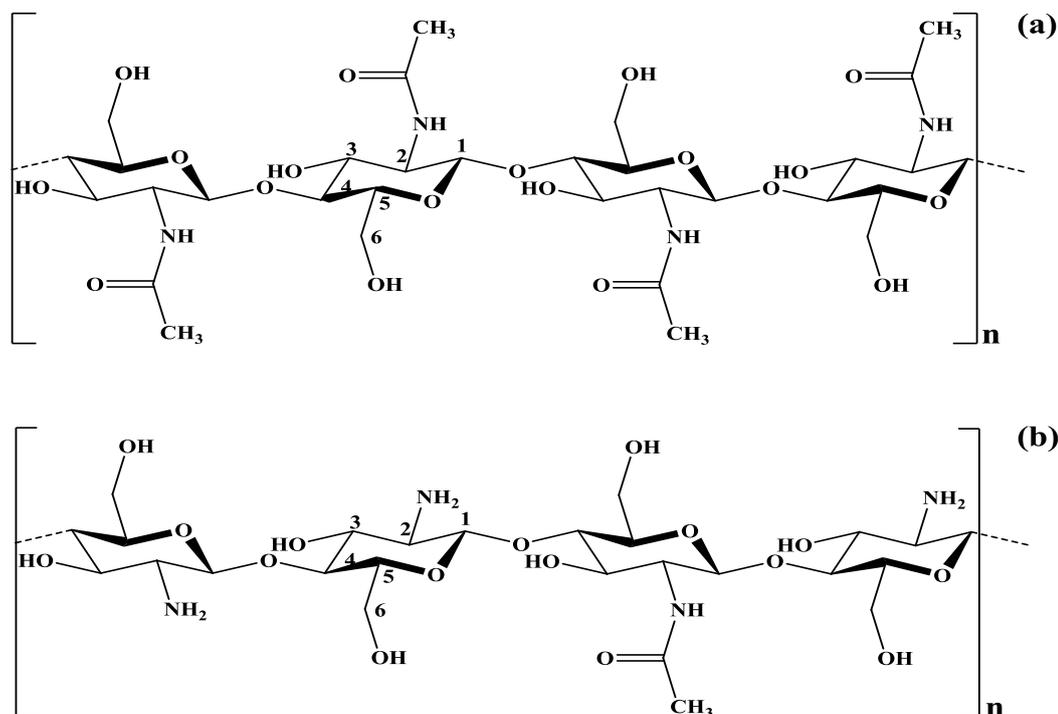
Na etapa do processamento do camarão, cerca de 70 % do camarão é perdido na etapa do descasque, gerando uma grande quantidade de resíduos que requerem condições especiais de tratamento e disposição. Nesse sentido, alternativas econômicas adequadas e ambientalmente aceitáveis estão sendo estudadas a fim de eliminar esses resíduos e/ou utilizá-los como matéria-prima para produtos com maior valor agregado (HU et al., 2009). Já a *Spirulina* sp. é uma microalga e, devido a seu grande número de grupos funcionais, pode ser considerada um bom bioadsorvente.

3.4.1 Quitosana

A quitosana β -(1-4)-D-glucosamina é um polímero de alta massa molar, obtido a partir da desacetilação da quitina β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, a qual é encontrada em exoesqueletos de insetos, carapaças de crustáceos e parede celular de fungos. A quitosana apresenta em sua estrutura dois tipos de monômeros, um contendo um grupamento aceto amido (2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose), e outro contendo um grupamento amino (2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose). Este polissacarídeo não se encontra diretamente no meio ambiente, devendo ser obtido por meio da quitina, normalmente através de uma reação de desacetilação, onde as ligações N-acetil do polímero são parcialmente rompidas (GUPTA; SUHAS, 2009; POON et al., 2014; WESKA et al., 2007).

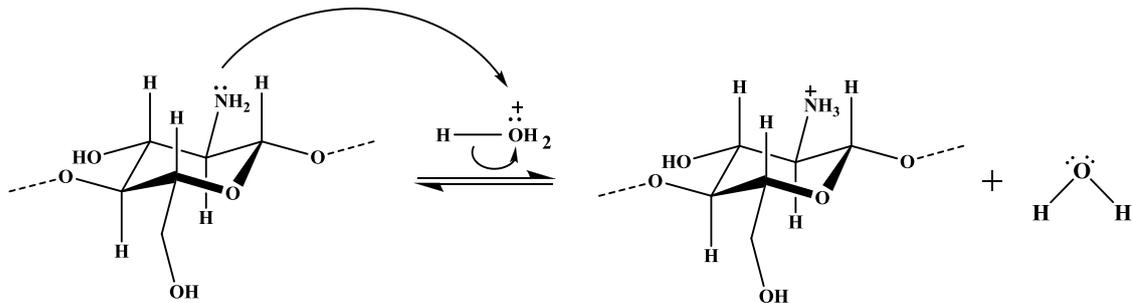
A diferenciação entre as estruturas da quitina e da quitosana está na substituição do grupo acetamina na posição 2 (CRINI; BADOT, 2008; RINAUDO, 2006). Essa particularidade influencia diretamente as propriedades de solubilidade desses compostos, sendo a quitina insolúvel e inerte, e a quitosana solúvel em ácidos fracos e reativos (polieletrólito catiônico) (ASSIS e SILVA, 2003). A Figura 4 apresenta as estruturas químicas da quitina e da quitosana.

Figura 4 – Estruturas químicas: (a) quitina e (b) quitosana



Quando a quitosana está disposta em meio ácido, ocorre a protonação dos grupos ($-NH_3^+$) e, dependendo da concentração, pode formar soluções viscosas para obter gelificação com poliânions. A Figura 5 apresenta o esquema da protonação da quitosana.

Figura 5 – Comportamento da quitosana em meio ácido

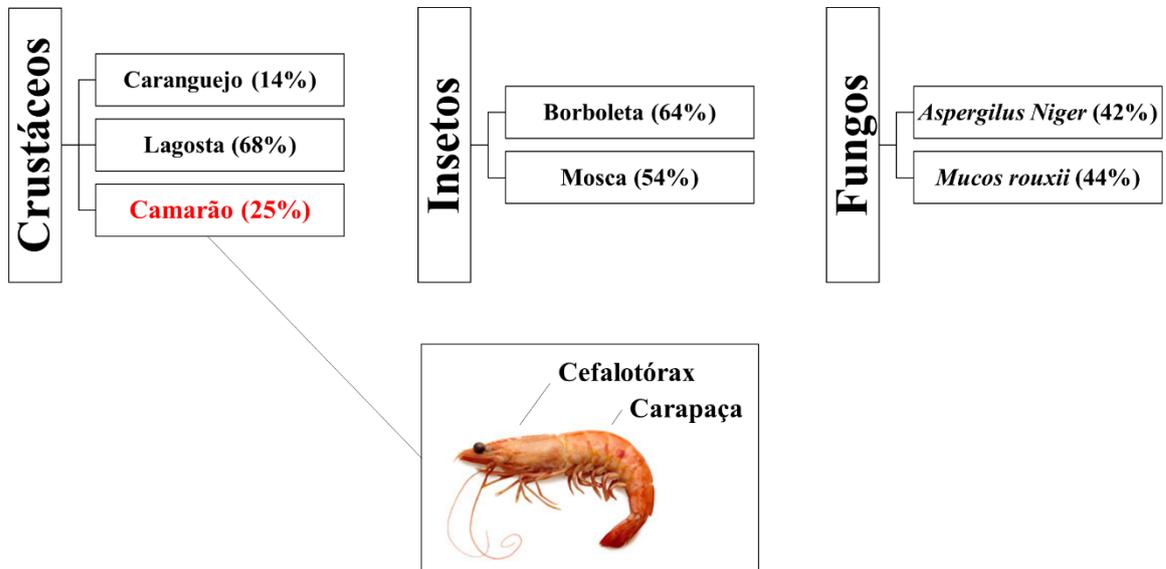


A presença dos grupamentos amino na estrutura da quitosana proporciona ao material a disponibilidade para reações químicas e formação de sais com ácidos (RINAUDO et al., 2006). A protonação destes grupamentos em solução ácida é responsável pela atração eletrostática de metais aniônicos; sendo assim, o número de grupamentos amina livres é um parâmetro chave na utilização da quitosana para adsorver íons metálicos (GUIBAL, 2004).

3.4.1.1 Fontes e processos de obtenção

A quitosana é um produto obtido através da quitina, normalmente obtida de fontes naturais, tais como resíduos de camarão, caranguejo, lagosta e micélios fúngicos. Este biopolímero também pode ser encontrado em exoesqueletos de insetos (aranha, formiga, barata) e paredes celulares fúngicas (*Chytridiaceae*, *Blastocladiaceae*, *Ascomydes*) (CAMPANA-FILHO et al., 2007; CRINI; BADOT, 2008). A Figura 6 apresenta alguns organismos e seus respectivos conteúdos de quitina em relação ao exoesqueleto.

Figura 6 – Esquema representativo de organismos e conteúdo de quitina em relação ao exoesqueleto (base seca)



Fonte: Adaptado Antonino (2007); Campanna-Filho e Signini (2001)

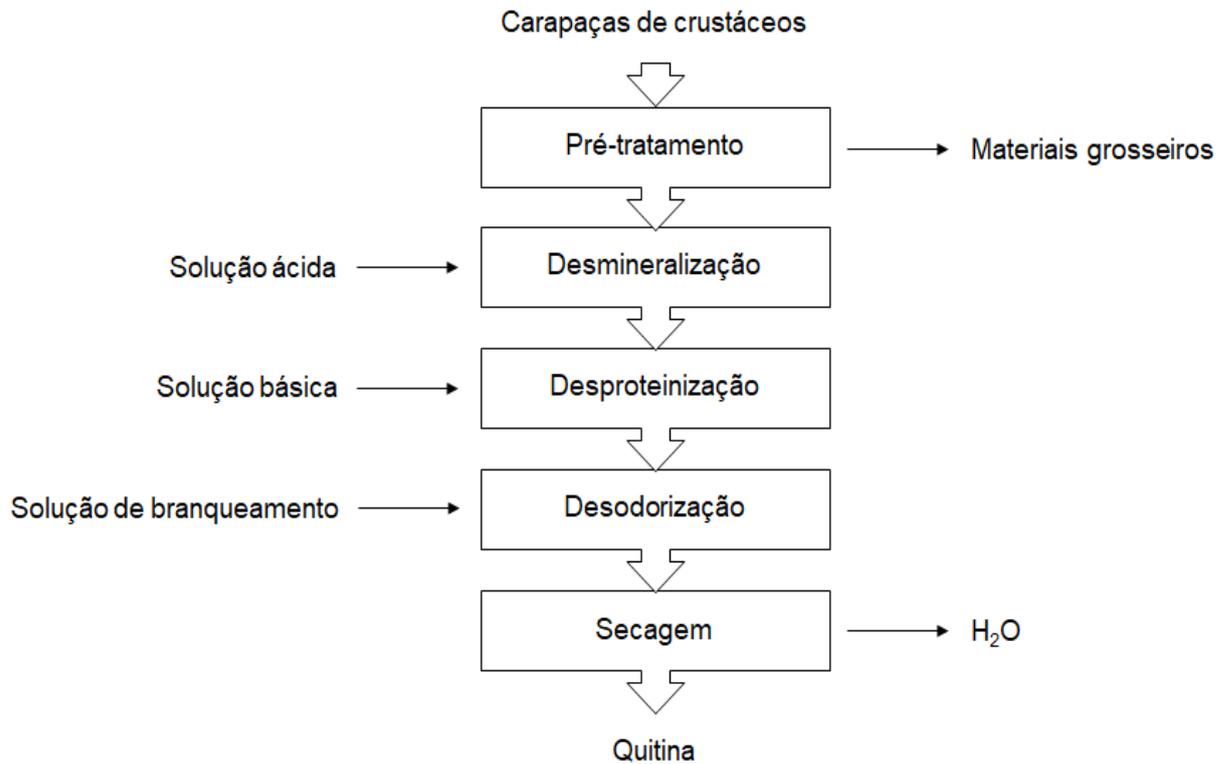
De acordo com Campanna-Filho e Signini (2001) e Rinaudo (2006), a quitina comumente extraída de cascas de crustáceos, cutículas de insetos ou nas paredes celulares de fungos tem seu conteúdo variando em função do estado de nutrição, idade, espécie, dentre outros fatores. A quitina é muito utilizada em áreas da medicina, engenharia, bioprocessos e na indústria farmacêutica pelo fato de apresentar baixa toxicidade.

O descarte incorreto da quitina pode acarretar no surgimento de um agente contaminante, pois apresenta um processo de biodegradação lento. É considerado uma fonte poluidora potente nas zonas costeiras devido ao acúmulo de resíduos de crustáceos (KUMAR, 2000). Conforme Poon et al. (2014) estima-se que cerca de 20 milhões de toneladas destes resíduos são descartados pelas indústrias pesqueiras, o que justifica a necessidade do reaproveitamento deste polímero.

A quitina é geralmente extraída a partir das seguintes sequências químicas: desmineralização, desproteínização e desodorização. Na etapa da desmineralização são utilizadas soluções ácidas em diferentes condições de temperatura e tempo, para a remoção de minerais presentes nas cascas. Na desproteínização há a remoção de proteínas por meio do tratamento com soluções aquosas básicas sob condições suaves, para evitar a hidrólise dos grupos acetamida da quitina e a despolimerização deste polímero. Já na etapa de desodorização são utilizados solventes como hipoclorito, acetona e etanol para a remoção dos pigmentos

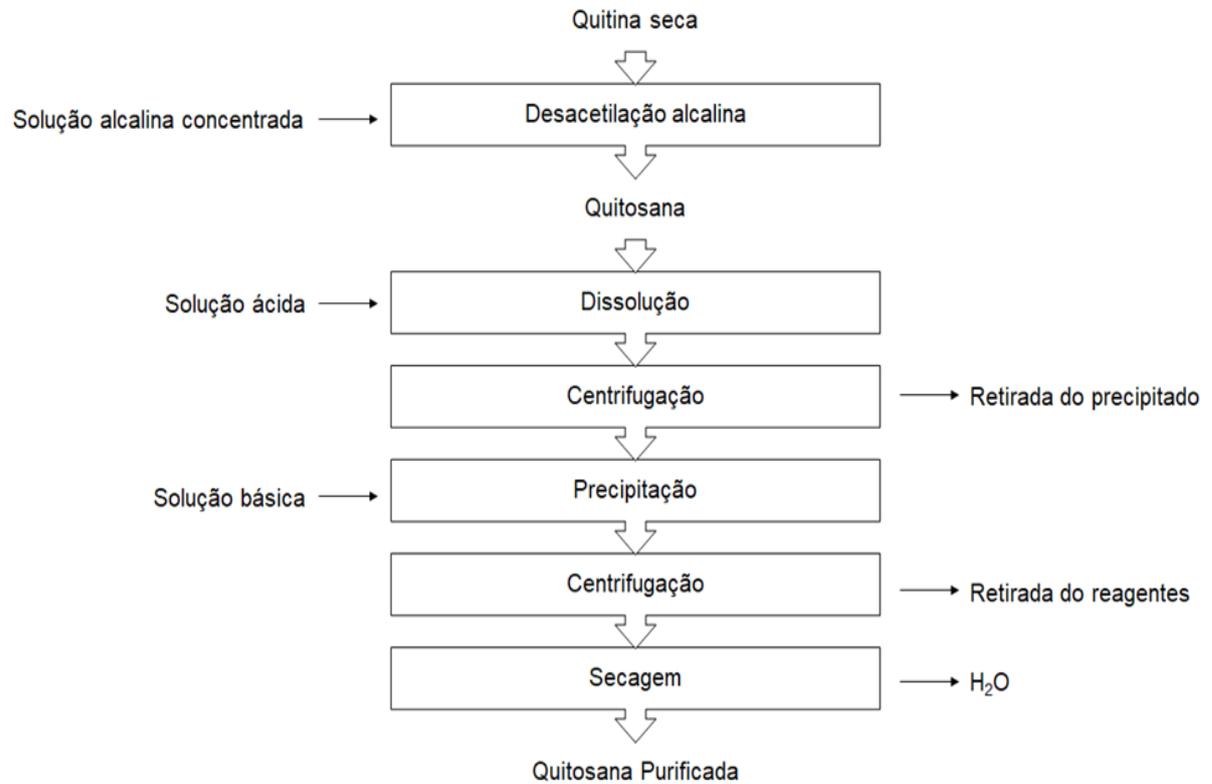
(CAMPANNA-FILHO et al., 2007; WESKA et al., 2007). A Figura 7 apresenta o fluxograma de extração da quitina.

Figura 7 – Fluxograma de extração da quitina



Fonte: Moura (2008)

A quitosana é obtida através da desacetilação da quitina. A reação de conversão de quitina em quitosana normalmente é realizada com solução básica concentrada à elevadas temperaturas. Após a conversão, normalmente o material passa por um processo de purificação com o intuito de reduzir o conteúdo de cinzas e, conseqüentemente, concentrar a quitosana (WESKA et al., 2007). Após a purificação, a quitosana normalmente é seca para fins de armazenamento e garantia da manutenção de suas propriedades. A Figura 8 apresenta o fluxograma de produção e purificação da quitosana.

Figura 8 – Fluxograma de obtenção da quitosana

Fonte: Moura (2008)

3.4.1.2 Propriedades e aplicações

Em função das propriedades grau de desacetilação, massa molar, viscosidade, biodegradabilidade e bioatividade, a quitosana e seus derivados são aplicados em diversas áreas, como agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, farmacêutica, bebidas e alimentos. Este produto tende a ser usado em produtos de alto valor tecnológico agregado, como cosméticos, membranas semipermeáveis e filmes poliméricos (AL-WAKEEL et al., 2015; CRINI; BADOT, 2008; PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

Outras propriedades intrínsecas tornam a quitosana um eficiente material bioadsorvente como por exemplo a aderência e, especialmente, seu caráter policatiônico em meio ácido e capacidade de formar pontes de hidrogênio, interação de Van der Waals e interações eletrostáticas (GUIBAL, 2004; VAKILI et al., 2014). Além disso, a quitosana permite uma série de modificações químicas, onde diferentes grupos funcionais podem ser introduzidos em sua estrutura, para intensificar sua potencialidade como material e ampliar suas aplicações (SOUZA et al., 2009).

Normalmente, as formas mais usuais da quitosana são em pós, esferas, *scaffolds*, esponjas, membranas, hidrogéis, filmes e blendas (NETTLES et al., 2002), justificado pela adaptação da quitosana em diferentes formas e tamanhos, por ser um biomaterial versátil (CHEUNG et al., 2015).

3.4.1.3 Caracterização da quitosana

As propriedades mais importantes da quitosana, são a massa molar e grau de desacetilação, pois são estas que determinam suas aplicações. Essas propriedades dependem basicamente da forma de obtenção do polímero, origem, modo de preparação, temperatura entre outros (DOTTO et al., 2013a).

A massa molar média da quitosana é uma característica importante para o desenvolvimento de materiais e, geralmente, é determinada pelo método da viscosimetria. Este método é o mais utilizado devido a simplicidade e rapidez da técnica, principalmente quando comparado com outros métodos como, por exemplo, a dessorção, ionização a laser e a cromatografia de permeação em gel (MUZZARELLI et al., 2004; RINALDO, 2006).

A massa molar viscosimétrica média é determinada a partir da viscosidade reduzida utilizando a equação de Huggins (Equação 6), podendo ser convertida em massa molar por meio da equação de Mark–Houwink–Sakurada (Equação 7).

$$\frac{\eta_{SP}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (6)$$

sendo η_{SP}/c a viscosidade reduzida (mL g^{-1}), η_{SP} a relação entre a viscosidade do polímero em solução e do solvente, c a concentração da solução (g mL^{-1}) e k uma constante válida para cada polímero.

$$[\eta] = K(MM)^\alpha \quad (7)$$

sendo MM é a massa molar, $K = 1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $\alpha = 0,93$ são constantes que dependem do sistema solvente–polímero (ZHANG; NEAU, 2001).

O grau de desacetilação define a quantidade de unidades de D–glucosamina formados a partir da ruptura parcial das ligações de N–acetil, indicando a percentagem de monômeros desacetilados presentes nas suas cadeias. Quando o grau de desacetilação está acima de 70 %, considera-se o polímero como quitosana, tornando-se solúvel em meio ácido (GUPTA; SUHAS, 2009; RINAUDO, 2006). Muitas ferramentas analíticas podem ser utilizadas para determinar este parâmetro, entre elas a espectroscopia de infravermelho, reação enzimática,

espectrofotometria UV, métodos de titulação entre outros. A escolha da técnica depende de vários fatores, como processo de purificação, solubilidade da amostra e disponibilidade de equipamentos (RINAUDO, 2006).

Na titulação potenciométrica, a curva de titulação linear é obtida plotando um gráfico de $f(x)$ em função do volume correspondente de solução de NaOH. Este volume de solução alcalina ao fim da titulação, V_e , é calculado extrapolando a curva de titulação linear em função do volume da solução de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra é calculado utilizando as Equações 8 e 9 (JIANG et al., 2003).

$$GD (\%) = \frac{\phi}{[(W-161\phi)/204+\phi]} \times 100 \quad (8)$$

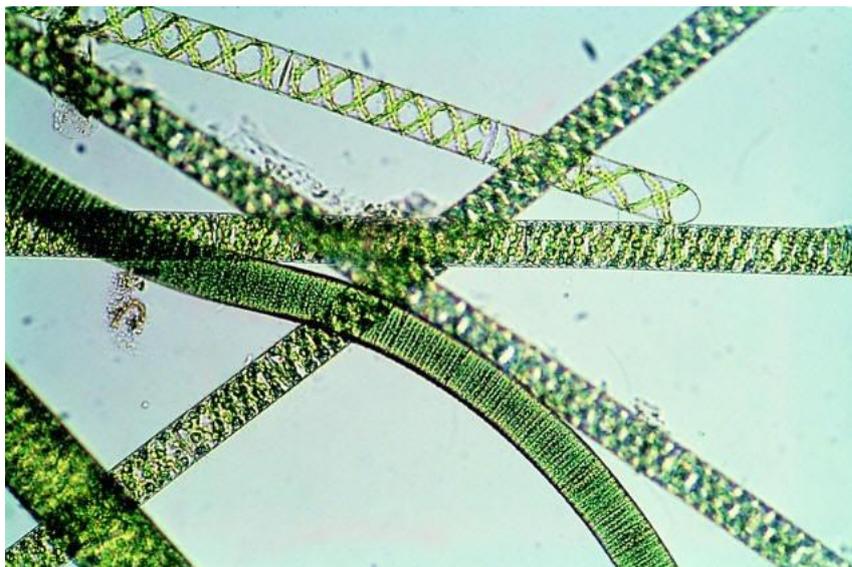
$$\phi = \frac{N_A V_A - N_B V_e}{1000} \quad (9)$$

sendo N_A a concentração de solução de HCl (meq L^{-1}), V_A o volume de solução de HCl (mL), N_B a concentração de solução de NaOH (meq L^{-1}), V_e o volume de solução de NaOH ao final da titulação (mL) e W a massa de quitosana (g).

3.4.2 *Spirulina* sp.

A *Spirulina* sp. é uma cianobactéria chamada de *Arthrospira* sp., ou mais comumente conhecida como alga azul-esverdeada (DESMORIEUX; NADEGE, 2005). A *Spirulina* é uma microalga filamentosa, que forma tricomas cilíndricos multicelulares, com 1 a 12 μm , e se dispõem na forma espiralada, com até 1 mm de comprimento. A forma dos tricomas pode mudar em função de fatores ambientais e físico-químicos de cultivo como, por exemplo, o meio de cultura e a temperatura, além de também variar entre as diferentes cepas de microalga (VONSHAK, 1997). A Figura 9 apresenta a imagem microscópica da *Spirulina* sp.

Figura 9 – Imagem microscópica da *Spirulina* sp.



Fonte: Fedor (2011)

Ocorrências naturais de *Spirulina* são registrados nos lagos Chad, na África Central, Texcoco no México, Nakaru e Elementeita no Quênia e Aranguadi na Etiópia (HENRIKSON, 1994; VONSHAK, 1997). No Brasil uma cepa da microalga *Spirulina* foi isolada da Lagoa da Mangueira, no Rio Grande do Sul (MORAIS et al., 2008).

A microalga *Spirulina* se destaca das demais devido ao seu elevado conteúdo proteico (60–70 % massa, base seca), ácidos graxos poli-insaturados como o ácido γ -linolênico, vitaminas, principalmente do complexo B, minerais e pigmentos, destacando a ficocianina. Devido a extensa variedade de biomoléculas na sua composição, a biomassa seca dispõe de diversos grupos funcionais em sua estrutura (aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos) (ÇELEKLI et al., 2010), os quais podem ter alto potencial de interação com íons nas operações de bioadsorção.

Diferentes benefícios podem ser citados para a utilização da biomassa seca de *Spirulina* como bioadsorvente, por exemplo, seu potencial de renovação no meio, sua grande disponibilidade, e principalmente seu custo relativamente baixo (DOTTO et al., 2011a).

A literatura comprova que algumas algas possuem um grande potencial de aplicação na remoção de contaminantes de soluções aquosas (RAMACHANDRA et al., 2007). Algumas pesquisas observaram que a *Spirulina* é um eficaz bioadsorvente na remoção de metais, como cádmio, chumbo, cromo e níquel (DOTTO et al., 2012; SEKER et al., 2008).

3.4.3 Filmes e blendas bioadsorventes

Os filmes e blendas bioadsorventes são formados a partir de polímeros naturais, de origem animal ou vegetal, e que, se lançados no meio ambiente, convertem-se em compostos simples que, se redistribuídos através dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre, não agridem o biosistema (CHANDRA; RUSTGI, 1998; HU et al., 2009). De acordo com Rhim et al. (2007) os biopolímeros naturais, como polissacarídeos e proteínas, se apresentam como promissores para formação de filmes e blendas, por serem capazes de formar uma matriz contínua.

Estes bioadsorventes são obtidos a partir de uma solução ou dispersão do agente formador de filme, seguido da formação de uma camada fina através de técnicas como, por exemplo, *casting*, extrusão, termoformagem, injeção, sopro, entre outras (GALDEANO et al., 2009; SHELLHAMMER e RHIM, 2005).

A técnica *casting* é a mais utilizada na produção de filmes biodegradáveis, e consiste em uma solução vertida sobre um suporte de área conhecida e deixada em repouso até que o solvente evapore completamente, ocorrendo a formação do filme. Primeiramente, ocorre a solubilização da macromolécula em um solvente (água, etanol, solução de ácido acético, entre outros), podendo ser acrescentado diversos aditivos (plastificantes, agentes reticulantes, entre outros). Na sequência, a solução filmogênica formada é vertida em um suporte e levada à estufa até a completa evaporação do solvente. A massa de sólidos secos da macromolécula utilizada, assim como seu aditivo, deve ser constante, e para isso padroniza-se o volume de solução filmogênica vertido nos suportes, com a finalidade de se obter uma espessura constante dos filmes bioadsorventes após a secagem (DENAVI et al., 2009).

A composição dos filmes e revestimentos deve conter substâncias que formem uma matriz resistente, e que tenham capacidade de adesão às superfícies. Estas substâncias são capazes de formar uma estrutura contínua por ajuste das interações entre as moléculas submetidas a um tratamento químico ou físico (DEBEAUFORT et al., 1998).

Em termos estruturais ocorre a formação de uma rede tridimensional semirrígida que retém o solvente (KARBOWIAK et al., 2007). Os filmes biopoliméricos são produzidos com a utilização de apenas uma macromolécula, e a blenda, considerada um filme biopolimérico, caracteriza-se por ser uma mistura física de dois ou mais biomateriais, sem que haja reação química entre eles (SIONKOWSKA, 2011).

A elaboração de filmes envolve a utilização de diversos componentes, cada qual com sua finalidade específica. Estas formulações são constituídas de pelo menos um agente

formador de filme (macromolécula), para que seja obtida uma matriz com força de coesão e tensão adequada (SHELLHAMMER; RHIM, 2005), além de solvente (água, etanol, ácido acético, entre outros), plastificante (glicerol, sorbitol, entre outros) e agente ajustador de pH (soluções alcalinas e ácidas) (DEVANO et al., 2009).

A formação desses biomateriais geralmente envolve associações inter e intramoleculares, ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros, formando uma rede tridimensional semirrígida. São dois tipos de forças importantes para a formação de filmes: a força de adesão, indicada pela interação entre as moléculas constituintes do biopolímero e o suporte, que está relacionado à resistência do filme ou cobertura no ponto de contato; e as forças de coesão, indicada pela interação entre as moléculas do biopolímero e está relacionada com a capacidade de formação de superfícies contínuas fortemente ligadas (THARANATHAN, 2003). No entanto, independente da técnica utilizada para a elaboração dos filmes e blendas, para aplicação em operações de bioadsorção, é necessário que estes apresentem boas propriedades mecânicas para evitar que se deteriorem durante a sua aplicação (CRINI; BADOT, 2008).

O estudo de remoção de corantes e íons metálicos através de filmes e blendas bioadsorventes ainda se encontra escasso na literatura, sendo que alguns são relatados a seguir.

Tao et al. (2009) avaliaram o efeito adsorvente de filmes de quitosana com TiO_2 na remoção de Pb^{2+} a partir de soluções aquosas. Foram analisados ensaios em função do pH da solução, tempo de bioadsorção, concentração de Pb^{2+} e temperatura. A capacidade máxima de remoção no estado de equilíbrio foi de $36,8 \text{ mg}_{\text{Pb}} \text{ g}^{-1}$. Os parâmetros de influência foram otimizados pelo método de superfície de resposta, e as melhores condições encontradas foram, a concentração inicial de chumbo 50–55 mg, pH de 3–4 e temperatura de 60°C . A eficiência de bioadsorção no estudo foi de 90,6 %, indicando que o método é indicado para adsorver Pb^{2+} de soluções aquosas.

Fajardo et al. (2012), elaboraram filmes de quitosana e álcool polivinílico (PVA) em diferentes proporções para o estudo de remoção de Pb^{2+} por bioadsorção. Os autores observaram que a adição de PVA diminui a capacidade de reticulação entre os grupos amino da quitosana, contribuindo para a formação de uma rede com aspecto amorfo, alterando a capacidade de bioadsorção de líquido nos filmes. Também ressaltaram que os melhores resultados foram obtidos para filmes com baixa ou nenhuma quantidade de PVA em condições alcalinas. Após a realização dos testes de bioadsorção, os aspectos mecânicos e físicos dos filmes de quitosana/PVA foram preservados, indicando que os mesmos apresentam a possibilidade de reutilização nesta mesma operação.

Silva et al. (2016) desenvolveram filmes e blendas de quitosana/*Spirulina* sp., para aplicação na remoção de corantes em soluções aquosas. O potencial das blendas foi investigado frente à adsorção dos corantes azul de metileno (catiônico), tartrazina e reativo preto 5 (aniônicos). Os autores constataram que as blendas preservaram suas estruturas mecânicas em pH 4,0 e 8,0. As capacidades de adsorção das blendas variaram de 100 a 120 mg g⁻¹, sendo que o aumento na proporção de quitosana nas blendas, favoreceu a adsorção de corantes ácidos, e o aumento na proporção de *Spirulina* sp. favoreceu a adsorção do corante básico. Assim, as blendas de quitosana/*Spirulina* sp. foram nomeadas como adsorvente renovável adequado para remover corantes aniônicos e catiônicos de soluções aquosas.

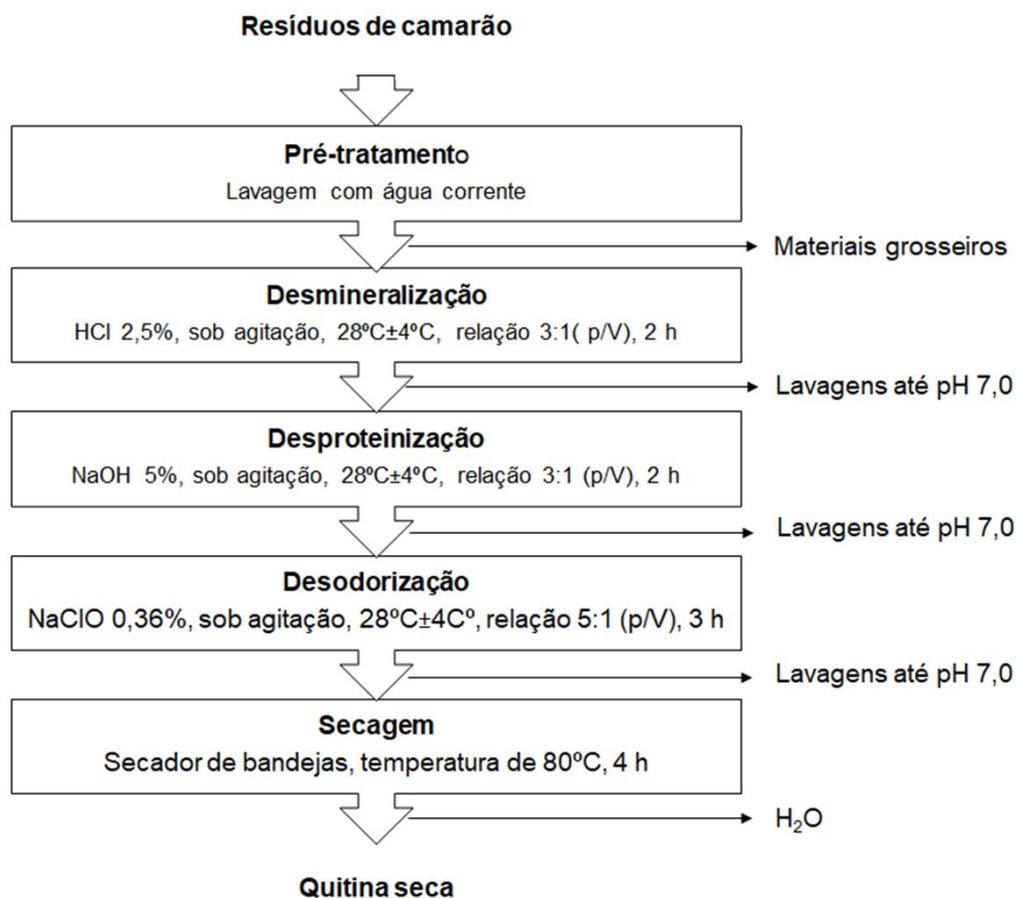
Diante destas características, os adsorventes apresentados pelos autores citados, parecem ser promissores quando utilizados em processos de bioadsorção, principalmente devido a fatores como; a facilidade na formação dos filmes; a capacidade de interação dos bioadsorventes com os adsorbatos, acarretando em bons índices de remoção; custo reduzido para obtenção dos filmes bioadsorventes comparados aos adsorventes tradicionais e, principalmente, pela possibilidade de reutilização dos filmes, que são facilmente separados da fase aquosa, proporcionando benefícios em aplicações industriais. Sabe-se que a *Spirulina* sp. e a quitosana são bons bioadsorventes naturais, mas que necessitam de uma operação de separação posterior à operação de bioadsorção. A aplicação de filmes compósitos destes dois componentes surge como uma opção inovadora para a remoção de íons metálicos. Os grupamentos presentes na quitosana e na *Spirulina* sp. podem conferir um caráter anfótero ao filme, permitindo a remoção de íons aniônicos e catiônicos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

A quitosana foi produzida a partir de quitina, extraída de resíduos de camarão (*Penaeus Brasiliensis*), obtidos de indústrias pesqueiras da cidade do Rio Grande – RS. Foram utilizados cerca de 7 kg de resíduos industriais, que passaram inicialmente por uma pré-limpeza para a retirada dos materiais grosseiros. Após a lavagem, os resíduos foram submetidos às etapas de desmineralização, desproteíntização, desodorização e secagem de acordo com metodologia descrita por Weska et al. (2007). A Figura 10 apresenta o fluxograma de obtenção da quitina seca, contendo as etapas de extração e as condições utilizadas:

Figura 10 – Fluxograma de extração de quitina a partir de resíduos de camarão



Fonte: Moura (2008)

- a) Desmineralização: na etapa de desmineralização foram utilizados cerca de 14 L de ácido clorídrico 2,5% (v/v) sob agitação em temperatura ambiente, por um período de 2 h. Em seguida foram realizadas cerca de 8 lavagens com água até pH neutro. Esta etapa teve por objetivo a redução do teor de cinzas da matéria-prima;

- b) Desproteínezão: na desproteínezão ocorreu a redução do teor de proteínas através da adição de 21 L de solução de hidróxido de sódio 5% (m/v) ao produto intermediário proveniente da desmineralização, sob agitação de 2 h. Na sequência foram realizadas 8 lavagens com água até pH neutro;
- c) Desodorização: no processo da desodorização houve a adição de 35 L de solução de hipoclorito de sódio/água 0,36 % (v/v) ao material proveniente da desproteínezão durante um período de 3 h, sob agitação. Na sequência foram realizadas 6 lavagens com água até pH neutro;
- d) Secagem: ao término da etapa de desodorização o produto obtido é a quitina, que foi desidratada em secador de bandejas a uma temperatura de 80°C por 4 h.

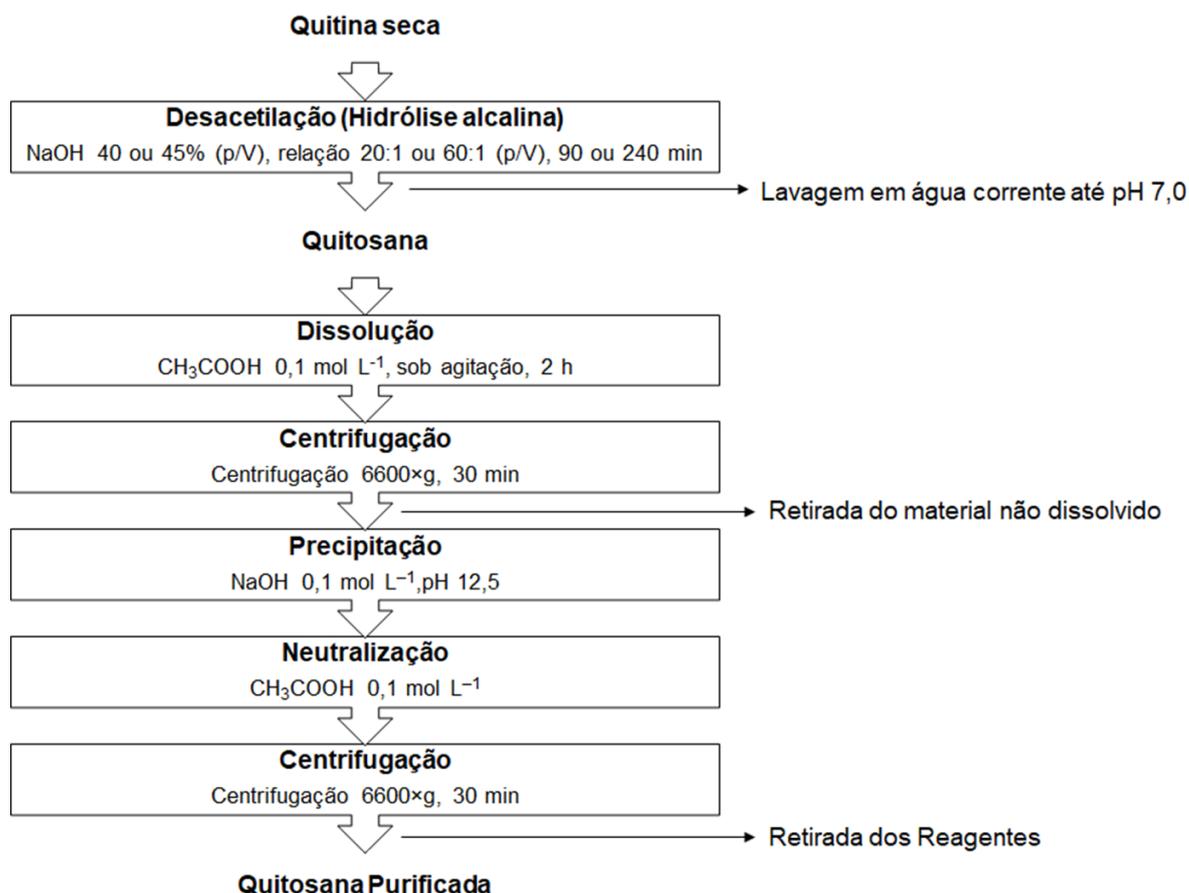
Depois da secagem, ocorreu a produção da quitosana através da hidrólise parcial alcalina da quitina, utilizando solução de NaOH 45% (m/v), a uma temperatura de $135 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 4 h, com uma relação em massa de solução NaOH:quitina 20:1 (v/m), seguindo o procedimento descrito por Moura et al. (2015).

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi purificada na forma neutra através da dissolução em ácido acético 1% (v/v) por 2 h sob agitação constante. As soluções foram então centrifugadas (SIGMA 6–15, D–37520, Alemanha) a $6600 \times g$ por 30 min para haver a separação do material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 12,5 e, em seguida foi realizada a neutralização com solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante da pasta de quitosana (WESKA, 2007).

A Figura 11 apresenta as etapas de produção e purificação para obtenção da quitosana. Para fins de conservação, a pasta de quitosana purificada foi seca em secador do tipo leito de jorro, em temperatura de 95°C e vazão de alimentação $0,18 \text{ kg}_{\text{pasta}}\text{kg}^{-1}_{\text{inerte}}\text{h}^{-1}$, conforme metodologia descrita por Dotto et al. (2011b), obtendo-se a quitosana em pó.

O pó de quitosana foi caracterizado através de análises de umidade, grau de desacetilação e massa molar. O método analítico de umidade foi realizado de acordo com as normas A.O.A.C. (1995), através do método gravimétrico (nº 950.46). Já o grau de desacetilação foi realizado pelo método de titulação potenciométrica linear conforme descrito por Jiang et al. (2003), e a massa molar média pelo método viscosimétrico segundo a metodologia descrita por Zhang e Neau (2001).

Figura 11 – Fluxograma de produção da quitosana a partir da quitina



Fonte: Moura (2008)

4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA *SPIRULINA* sp.

A *Spirulina* sp. foi cedida pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Escola de Química e Alimentos (EQA), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). A microalga foi cultivada em planta piloto, utilizando água da Lagoa da Mangueira, localizado no município de Santa Vitória do Palmar – RS (MORAIS et al., 2008). A Figura 12, mostra a imagem do tanque de cultivo de onde foram coletadas as microalgas *Spirulina* sp.

Ao final do cultivo, a microalga foi coletada, filtrada (200 mesh) e prensada, apresentando uma concentração de sólidos de aproximadamente 20% (m/m). A microalga *Spirulina* sp. apresentou a seguinte composição centesimal, em base úmida, segundo Larrosa et al. (2018a): umidade de 78,0±0,1%, proteínas de 14,9±2,3%, lipídios de 2,2±0,2%, cinzas de 1,3±0,4% e carboidratos de 3,6±1,2%.

Figura 12 – Tanques de cultivo de microalgas em biorreatores abertos em Santa Vitória do Palmar/RS



A secagem em bandeja com escoamento paralelo do ar foi realizada segundo Oliveira et al. (2009). A biomassa de *Spirulina* sp. foi colocada em bandejas perfuradas, sendo utilizada uma seringa plástica para formar os pellets cilíndricos com diâmetros de 4 mm. A biomassa foi seca a 55°C, por 210 min e velocidade do ar de 2,5 m s⁻¹. A biomassa seca foi recolhida das bandejas, o seu tamanho de partícula foi padronizado utilizando um moinho de facas (Wiley Mill Standard, 03, EUA), e após foram classificadas por ensaios de peneiras, sendo selecionadas partículas com granulometria na faixa de 60 a 75 µm (passante na malha 200 *mesh* e retida na malha 250 *mesh*) (CREMASCO, 2012).

De acordo com Larrosa et al. (2018b), para que os filmes à base de *Spirulina* sp. apresentem melhores propriedades mecânicas é necessário que seja realizado o rompimento celular da microalga. Para tal, foi realizada uma segunda moagem por 4 h em moinho de bolas, com volume de 0,0043 m³, sendo o volume total ocupado pela amostra e as bolas de porcelana de 21%. O pó obtido após a etapa de ruptura celular da *Spirulina* sp. foi caracterizado quanto ao percentual de umidade (base úmida, b.u.), de acordo com as normas da A.O.A.C. (1995), através do método gravimétrico (nº 950.46).

4.3 PREPARO DOS BIOADSORVENTES

Os filmes adsorventes foram preparados conforme a técnica *casting* descrita por Sobral e Ocuno (2000). A técnica consistiu na desidratação de uma solução coloidal, chamada de solução filmogênica. Tal técnica compreende a aplicação de solução filmogênica em suporte adequado e seguida por secagem em condições controladas.

Para este estudo, foram produzidos três bioadsorventes, a partir dos pós de quitosana e *Spirulina* sp., conforme descrito a seguir:

- a) Filme de quitosana: 2 g (b.s) de pó de quitosana foram dissolvidas em 50 mL de solução de ácido acético 1% (v/v), com agitação de 400 rpm, utilizando agitador magnético (Fisatom, 752a, Brasil), à temperatura ambiente (25°C) durante 4 h (MOURA et al., 2016);
- b) Filme de *Spirulina* sp.: 2 g (b.s.) de pó de *Spirulina* sp. foram adicionadas à 50 mL de solução de ácido acético 1% (v/v). Após, a solução foi agitada a 25.000 rpm em agitador mecânico (Bosch GS 927 Professional, Brasil) à temperatura ambiente (25°C) por 10 min (SILVA et al., 2016).
- c) Blenda de quitosana/*Spirulina* sp.: foi obtida através da dissolução de 1 g (b. s.) de pó de quitosana em 50 mL de solução de ácido acético 1% (v/v) com agitação de 400 rpm, utilizando agitador magnético (Fisatom, 752a, Brasil), à temperatura ambiente (25°C) por 4 h. Após foi adicionada à solução de quitosana 1 g (b. s.) de *Spirulina* sp., e a solução foi agitada à 25.000 rpm por 10 min em agitador mecânico (Bosch GS 927 Professional, Brasil) (SILVA et al., 2016).

O pH de todas as soluções filmogênicas foi ajustado para 4,0 utilizando solução de ácido acético 1% (v/v). Posteriormente, estas soluções foram vertidas em placas circulares de vidro de $14,7 \pm 0,2$ cm de diâmetro, em estufa com circulação forçada do ar à 40°C, durante 24 h, para evaporação do solvente. Após o período de evaporação do solvente, os filmes foram removidos das placas e cortados em forma quadrada, com dimensões de 1 cm². Os bioadsorventes foram acondicionados em dessecadores com umidade relativa do ar de 55 % a 25 ± 1 °C, até suas utilizações (MOURA et al., 2016; SILVA et al., 2016).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOADSORVENTES

Os filmes bioadsorventes elaborados foram caracterizados de acordo com a espessura, cor, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, análise termogravimétrica, cristalinidade, grupamentos funcionais, morfologia da superfície e ponto de carga zero.

4.4.1 Espessura

A espessura foi determinada com a utilização de um micrômetro digital (Mitutoya Corp, MDC-25S, Japão), com 0,0010 mm de resolução. Esta foi caracterizada de acordo com o valor médio de pelo menos dez medidas realizadas em diferentes locais nas amostras dos filmes, conforme Ferreira et al. (2009). O valor preciso da espessura do filme elaborado é muito importante para as análises de resistência mecânica.

4.4.2 Cor

A cor é uma determinação bastante relevante dentre as propriedades ópticas de filmes e blendas, pois sua variação ao longo do processo indica a ocorrência de interações entre o adsorvente e o adsorbato. A determinação de cor foi realizada utilizando o sistema Minolta (CR-400, Minolta Corporation, EUA) através do diagrama tridimensional de cor ($L^*a^*b^*$), sendo os parâmetros L^* (luminosidade), a^* (cromaticidade que varia de verde – vermelho) e b^* (cromaticidade que varia do azul – amarelo). Para avaliar o ângulo Hue (H_{ab}), foi utilizada a Equação 10 para o 1º quadrante e a Equação 11 para o 2º e 3º quadrantes (0° = vermelho; 90° = amarelo; 180° = verde; 270° = azul), e a variação de cor (ΔE_{ab}) foi calculada de acordo com a Equação 12 (RHIM et al., 2013).

$$H_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (10)$$

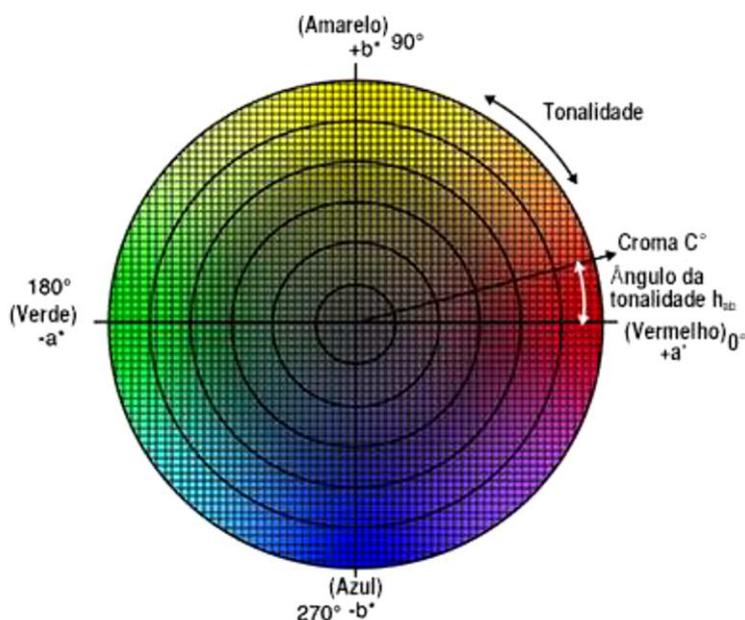
$$H_{ab} = 180 + \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (11)$$

$$\Delta E_{ab}^2 = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (12)$$

sendo $\Delta L^* = (L^* - L_0^*)$, $\Delta a^* = (a^* - a_0^*)$, $\Delta b^* = (b^* - b_0^*)$. L_0^* , a_0^* e b_0^* são os valores de cor padrão, e L^* , a^* e b^* são os parâmetros de cor das amostras.

Aplicou-se o teste de Tukey com uma análise de variância de comparações múltiplas para determinar diferenças significativas entre as médias ($p < 0,05$), utilizando o Software Estatística 7.0 (Statsoft, EUA). A Figura 13 apresenta o diagrama tridimensional de cores do sistema CIELAB.

Figura 13 – Diagrama tridimensional de cores



Fonte: <http://sensing.konicaminolta.com.br/2015/08/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>

4.4.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tensão de ruptura e alongamento foram determinadas por ensaios de tração com analisador de textura (TA.XP2i, SMD, Grã-Bretanha), de acordo com o método padrão da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), D-882-02. As amostras de filmes foram cortadas em tamanhos de 25 mm de largura e 100 mm de comprimento e fixados no equipamento com uma célula de carga de 50 N, com distância de separação inicial entre as garras de 50 mm e velocidade de tração de 2 mm s⁻¹. A resistência à tração e o alongamento na ruptura foram utilizados para descrever como as propriedades mecânicas estavam relacionadas à estrutura química dos filmes. A resistência à tração é a tensão máxima de tração que o filme pode sustentar, e o alongamento na ruptura é o máximo na variação de comprimento de uma amostra de teste antes de quebrar (ASTM, 2000).

4.4.4 Análise térmica de calorimetria diferencial (DCS)

A análise térmica de calorimetria diferencial (DSC) foi empregada para determinar as propriedades térmicas dos filmes em um calorímetro exploratório diferencial, obtendo as curvas

características da estabilidade térmica dos filmes (Shimadzu, DSC-60, Japão). As amostras dos filmes (3,0 mg) foram hermeticamente seladas em painéis de alumínio e aquecidas de 30 a 200°C, a 10 °C min⁻¹, e fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ (RIVERO et al., 2010). A calorimetria exploratória diferencial acompanha os efeitos do calor associado com as transições das fases e de reações químicas, em função da temperatura, que sofrem à taxa de aquecimento constante. As propriedades térmicas estão diretamente relacionadas com a estabilidade do filme, averiguando assim, a temperatura de decomposição e os picos de variação de entalpia dos adsorventes.

4.4.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA-60, Japão) com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio e aquecidas na faixa de temperatura de 35 a 550°C. As análises termogravimétricas avaliam a estabilidade e as propriedades térmica dos filmes bioadsorventes, permitindo medir a variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. Quando esses materiais são submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas pela ruptura de ligações químicas nas cadeias (LUCAS et al., 2001).

4.4.6 Análise de difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro para determinação da cristalinidade das amostras dos filmes. Os difratogramas foram obtidos por difração de raios-X (Brunker, D-8, Alemanha), com radiações Cu K α . O tubo de raios-X foi operado a 40 kV e 40 mA. Os resultados de difração foram obtidos ao longo de um intervalo (2θ) de 5 a 120°, a 2° min⁻¹ de 0,02° (GUERRA et al., 2008). Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a difratometria de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais poliméricos, pelo fato de que os átomos nos cristais se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao se incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, possibilitando a análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

4.4.7 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupamentos funcionais presentes nas amostras dos filmes (CHOWDHURY et al., 2011). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho ($700\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) (Shimadzu, Prestige 21, 210.045, Japão) conforme a técnica de refletância total atenuada descrita por Daneshvar et al. (2012). A espectroscopia de infravermelho está fundamentada em uma radiação infravermelha que incide através de uma amostra, sendo uma parte absorvida pela amostra e outra parte transmitida. O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma simulação das digitais dos filmes.

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), por ser capaz de produzir imagens de alta resolução, foi empregada para verificar a morfologia superficial das amostras dos filmes, possibilitando a visualização de possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes dos filmes em camadas, estrutura da superfície e visão da estrutura da seção transversal. Foi utilizado um microscópio eletrônico (Jeol, JSM 6060, Japão), onde as amostras foram colocadas em suportes de aço inoxidável (*stubs*) e metalizadas com ouro (DOTTO et al., 2013a).

4.4.9 Ponto de carga zero (pH_{ZPC})

O estudo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes foi realizado a fim de obter mais informações sobre a superfície dos filmes. O procedimento consiste no preparo de 11 soluções de 50 mL, com pH variando (de 1 a 12), utilizando soluções de HNO_3 e NaOH para o ajuste do pH, e posterior leitura do pH das soluções. Após a correção do pH inicial foi acrescentado 50 mg de bioadsorvente. Depois de 24 h de agitação à 100 rpm, sob temperatura ambiente (25°C), em um *Shaker* SL (SOLAB, 222/E, Brasil), o adsorvente foi separado da solução e o pH foi novamente medido, plotando-se, ao final, um gráfico pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, determinando-se o ponto de carga zero do adsorvente. O pH_{PCZ} do adsorvente permite prever a carga superficial predominante na superfície do material em diferentes condições, sendo

positiva se o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, ou negativa se $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, podendo prejudicar ou favorecer a bioissorção, dependendo do pH (JORGETTO et al., 2014).

4.5 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO

Durante os experimentos de bioissorção, a determinação da concentração antes e após a bioissorção foi realizada por voltametria. A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas das espécies são obtidas a partir do registro de curvas corrente potencial, feitas durante a eletrólise, essas curvas são chamadas de voltamogramas (BARD; FAULKNER, 2001).

Para as medidas voltamétricas foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato M204 acoplado a um gabinete Múlti–Autolab PGSTAT 204, Interface IME 663 (Autolab, Holanda), Stand 663 VA (Metrohm, Suíça), controlado por Software Nova 2.1.3. O sistema conta com célula voltamétrica de três eletrodos, sendo eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, eletrodo auxiliar de platina com forma de bastão e o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl, 3 mol L⁻¹.

Os procedimentos voltamétricos para a determinação quantitativa de Cr⁶⁺ e Pb²⁺ foram de acordo com a literatura, sendo que para Cr⁶⁺ foi usado procedimento proposto por Grabarczyk (2008) e para o Pb²⁺ o procedimento proposto por Almeida et al. (2017).

4.5.1 Estudo do pH

O potencial de bioissorção dos filmes e da blenda quitosana/*Spirulina* foram avaliados como bioadsorventes de íons metálicos. Primeiramente, foram preparadas soluções estoque contendo íons Cr⁶⁺ a partir da dissolução de K₂Cr₂O₇, e Pb²⁺ a partir da dissolução de Pb(NO₃)₂, com concentrações dos íons de 1 mol L⁻¹. Ambas as soluções foram preparadas com água destilada, bem como as diluições subsequentes.

Os estudos da capacidade de bioissorção foram realizados em diferentes faixas de pH. Os experimentos foram realizados em batelada em uma incubadora tipo *Shaker* SL (SOLAB, 222/E, Brasil) à temperatura ambiente (25°C) e rotação de 100 rpm durante 24 h, utilizando *erlenmeyers* tampados com volumes de 250 mL. Foram preparados 100 mL das soluções padrão contendo íons Cr⁶⁺ e Pb²⁺, com concentração de 50 mg L⁻¹. O pH avaliado foi de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 para ambos os íons metálicos. Para não haver interação, a correção do pH foi feita através da adição de solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ para as soluções contendo Cr⁶⁺, e

adição de solução de ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹ para as soluções contendo Pb²⁺, além de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ para ambos. Após a correção do pH, os bioadsorventes foram adicionados na concentração de 1 g L⁻¹.

Ao término do processo de bioissorção as soluções foram filtradas em papel filtro (*Whatmann* n° 40), e a concentração determinada pelo método de voltametria. A capacidade de bioissorção no equilíbrio (q_e), foi calculada de acordo com a Equação 13 (GUIBAL, 2004):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (13)$$

sendo C_0 a concentração inicial da solução (mg L⁻¹); C_e concentração final no equilíbrio (mg L⁻¹), m a massa de bioadsorvente (g) e V o volume de solução (L).

Os resultados obtidos do estudo do pH foram comparados através do Teste de Tukey a 95 % de significância.

4.5.2 Experimentos cinéticos

Após o estudo do pH, foi realizado o estudo cinético, através da construção de curvas experimentais da capacidade de bioissorção em função do tempo, utilizando a melhor faixa de pH estudada e o melhor bioadsorvente, após análise do estudo do pH. Foram preparadas soluções com volume de 1 L e concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de íon metálico, e concentração do bioadsorvente blenda de quitosana/*Spirulina* sp. de 1000 mg L⁻¹. O pH de ambos os íons foi ajustado para 6. O ensaio cinético foi realizado utilizando um *jar-test* (Nova Ética, 218 MBD, Brasil) à temperatura ambiente (25 ± 1°C) e agitação de 100 rpm. Alíquotas das soluções foram retiradas em intervalos de tempo predeterminados (1, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min). As alíquotas foram filtradas em papel filtro (papel filtro *Whatmann* n° 40), o qual não possui interação com os íons. As amostras foram analisadas por voltametria para a determinação das concentrações dos metais, e a capacidade de adsorção em função do tempo foi calculada pela Equação 14 (SREELATHA et al., 2011):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (14)$$

sendo C_0 e C_t respectivamente as concentrações inicial e final dos metais na fase aquosa (mg L⁻¹), m a massa de bioadsorvente (g) e V o volume de solução (L).

Após a obtenção dos dados cinéticos em função do tempo, foi realizado a análise destes pontos com base nos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 2), pseudossegunda ordem (Equação 4) e Elovich (Equação 5). A análise foi realizada por regressão não linear utilizando o *Software Statistic 7.0* (Statsoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi verificada de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (Equação 15).

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{q_{exp} - q_{obs}}{q_{obs}} \quad (15)$$

sendo q_{exp} e q_{obs} respectivamente os valores experimentais e estimados de cada modelo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

5.1.1 Caracterização da quitosana em pó

O grau de desacetilação, a massa molar e a umidade (b.u.) da quitosana seca (em pó) utilizada na elaboração dos filmes e da blenda bioadsorventes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características da quitosana obtida de resíduos de camarão.

Características	Valores*
Grau de desacetilação (%)	85,8 ± 1,5
Massa molar (kDa)	170,4 ± 3,2
Umidade (%)	6,9 ± 0,1

*média ± desvio padrão (n=3).

O grau de desacetilação é uma das características mais importantes da quitosana, e pode variar entre 60 e 97%, dependendo da metodologia empregada. O grau de desacetilação e a massa molar influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas da quitosana (TOLAIMATE et al., 2003), como na formação de géis, na capacidade filmogênica e nas propriedades mecânicas (ASSIS; SILVA, 2003). Para utilização em processos de bioadsorção, o parâmetro mais considerável é o grau de desacetilação, pois aos grupamentos amina protonados são atribuídos a função de bioadsorção (DOTTO et al., 2016). No entanto, de acordo com Moura et al. (2016), para formação de filmes resistentes, a massa molar é o parâmetro que mais influencia nas propriedades mecânicas. Sendo assim, os valores do grau de desacetilação e da massa molar apresentados na Tabela 1, foram considerados satisfatórios, pois apresentaram valores dentro da faixa citada na literatura para ambos os processos, seja para bioadsorção, seja para produção de filmes com propriedades mecânicas interessantes (DOTTO et al., 2011b; GONÇALVES et al., 2013; MOURA et al., 2016).

Também pode-se verificar pela Tabela 1 que o teor de umidade da quitosana em pó encontrou-se na faixa de umidade da quitosana comercial (até 10% b.u.), sendo que a obtenção do pó de quitosana com baixos valores de umidade é de grande importância para o preparo dos filmes e da blenda (BATISTA et al., 2007). A Figura 14 apresenta a imagem fotográfica do pó de quitosana produzido.

Figura 14 – Imagem fotográfica do pó de quitosana



5.1.2 Caracterização do pó de *Spirulina* sp.

O pó de *Spirulina* sp. foi caracterizado quanto ao teor de umidade, cujo valor foi de 16,5 \pm 0,4% (b.u.). A Figura 15 apresenta a imagem fotográfica do pó moído e seco de *Spirulina* sp.

Figura 15 – Imagem fotográfica do pó de *Spirulina* sp. moído



5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E BLENDS

5.2.1 Espessura

Os valores obtidos para a espessura dos filmes e da blenda bioadsorventes estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Espessura dos filmes e da blenda bioadsorventes.

Bioadsorventes	*Espessura (mm)
Quitosana	0,143 ± 0,018 ^a
<i>Spirulina</i> sp.	0,142 ± 0,015 ^a
Blenda	0,136 ± 0,014 ^a

*média ± desvio padrão (n=3). Valores seguidos pela mesma letra na mesma coluna não são significativamente diferentes (p> 0,05) de acordo com o teste de Tukey

Os valores médios obtidos para a espessura dos filmes não apresentaram diferenças significativas entre si (p > 0,05). Isto se deve ao fato de que foram utilizados 2 g (b. s.) de massa sólida para cada filme, variando apenas as porcentagens dos componentes em cada filme.

5.2.2 Parâmetros de Cor

Os parâmetros de cor e o ângulo Hue dos filmes e da blenda são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de cor dos filmes e da blenda bioadsorventes.

Bioadsorvente	*Parâmetros de cor			
	L*	a*	b*	H _{ab} * (°)
Quitosana	72,59 ± 0,08 ^a	3,53 ± 0,17 ^b	25,29 ± 0,12 ^a	82,06 ± 0,06 ^c
<i>Spirulina</i> sp.	22,47 ± 0,14 ^c	2,54 ± 0,01 ^c	-0,27 ± 0,02 ^c	174,35 ± 0,16 ^a
Blenda	38,27 ± 0,09 ^b	7,67 ± 0,04 ^a	-2,37 ± 0,14 ^b	162,80 ± 0,18 ^b

média ± desvio padrão (n = 3). L: luminosidade; a* e b*: cromaticidades; Hab*: ângulo Hue. Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p < 0,05).

Com os valores obtidos para os parâmetros de cor dos bioadsorventes e analisando o diagrama tridimensional de cores, observa-se que o filme de quitosana apresentou uma coloração amarelo claro, o filme de *Spirulina* uma coloração verde escura e a blenda uma coloração esverdeada, porém com uma tonalidade inferior ao filme de *Spirulina*.

A blenda apresentou uma variação de cor de 44,27 ± 0,3 em relação ao filme de quitosana e 16,74 ± 0,2 em relação ao filme de *Spirulina*. Estes valores de variação de cor justificam os valores encontrados para o ângulo de Hue, sendo que a blenda apresentou coloração mais próxima do filme de *Spirulina* do que do filme de quitosana, mesmo tendo composição centesimal igual de ambos componentes. Esta semelhança é justificada pelo fato

de que a *Spirulina* sp. possui uma coloração mais acentuada, o que se percebe pela baixa luminosidade do seu filme, enquanto que o filme de quitosana possui uma luminosidade mais alta (Tabela 3), caracterizando um filme mais transparente.

Valores semelhantes foram obtidos por Larrosa et al. (2018b) para o filme de *Spirulina*, obtendo um valor de $173,0 \pm 1,5^\circ$ para o ângulo de Hue, e para o filme de quitosana, Moura et al. (2015) obtiveram um valor de $87,6 \pm 1,5^\circ$ para o ângulo Hue, obtendo também uma coloração amarelo claro.

5.2.3 Propriedades mecânicas

Na Tabela 4 estão apresentados os valores obtidos para as propriedades mecânicas (alongamento e tensão de ruptura) dos filmes e da blenda bioadsorventes.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos filmes e da blenda bioadsorventes

Bioadsorvente	*Tensão de ruptura (MPa)	*Alongamento (%)
Quitosana	$29,0 \pm 1,2^a$	$13,7 \pm 0,9^a$
<i>Spirulina</i> sp.	$3,6 \pm 0,7^c$	$1,2 \pm 0,4^c$
Blenda	$14,2 \pm 0,9^b$	$4,5 \pm 0,3^b$

*média \pm desvio padrão (n = 3). Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p < 0,05).

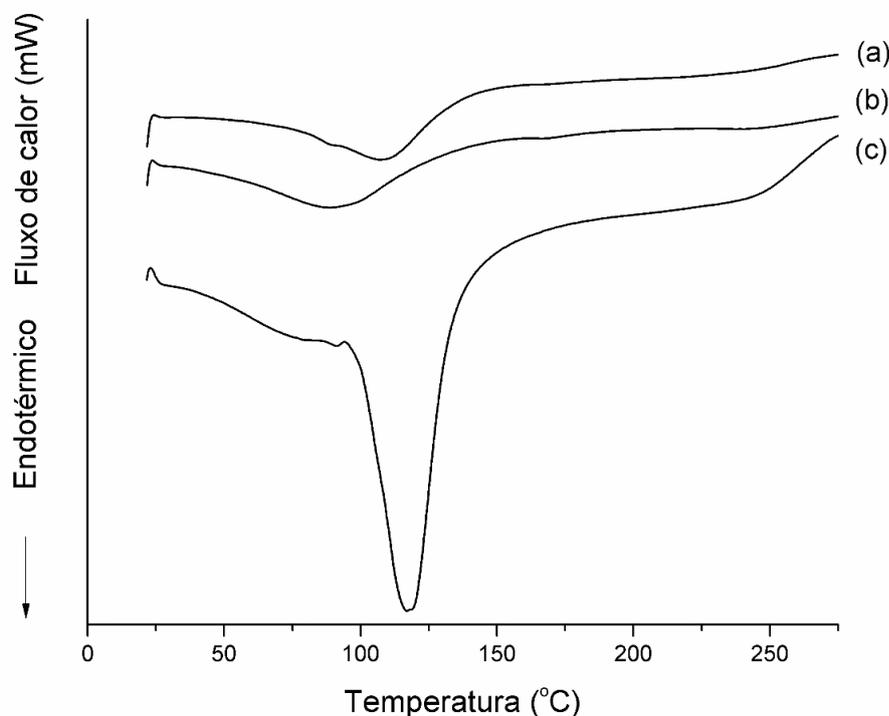
Pode-se observar na Tabela 4 que o filme de quitosana apresentou valores de tensão de ruptura bastante superiores aos demais adsorventes, chegando a ser aproximadamente 8 vezes maior do que o valor do filme de *Spirulina*. Esse comportamento era esperado, pois a quitosana é um biopolímero conhecido por suas boas propriedades de formação de filmes (CADAVAL et al., 2016; MOURA et al., 2011; MOURA et al., 2016). Já a *Spirulina*, por ser uma microalga, para que ocorra a formação do filme são necessários processos mecânicos diferenciados no preparo da solução filmogênica, ou seja, é necessário romper as células da microalga expondo as moléculas para que ocorram interações entre os diferentes grupos funcionais e por fim a formação do filme (LARROSA et al., 2018b). Já em relação a blenda quitosana/*Spirulina*, observa-se que este apresentou uma redução no valor de tensão de ruptura de 49% em relação ao filme de quitosana. Este fato se justifica pela interposição da *Spirulina* (frações solúveis e insolúveis) entre as cadeias poliméricas da quitosana (SILVA et al., 2016). No entanto, o valor

obtido foi bastante interessante visto que de acordo com Coutinho et al. (2003) filmes sintéticos produzidos com polietileno de baixa densidade se encontram na faixa de 5,2 – 11,5 MPa.

5.2.4 Análise térmica de calorimetria diferencial (DSC)

As análises térmicas de calorimetria diferencial (DSC) dos filmes e da blenda bioadsorventes estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Curvas de DSC dos bioadsorventes: (a) blenda de quitosana/*Spirulina* sp., (b) filme de *Spirulina* sp., (c) filme de quitosana



Observa-se na Figura 16 a presença de picos endotérmicos nas amostras dos filmes e da blenda, próximas a 100°C. Estes picos podem ser atribuídos à evaporação da água residual, que não foi completamente removida durante a secagem dos filmes (DOTTO et al., 2013b). Este comportamento é frequentemente observado em muitos polissacarídeos, como a celulose e derivados de quitina. A entalpia para este pico endotérmico representa a energia requerida para vaporizar a água presente nos filmes (SUYATMA et al., 2005).

Observa-se também que o filme de quitosana apresenta dois picos endotérmicos, sendo um com entalpia de 82,72 J g⁻¹ na temperatura de 90°C referente a perda de água residual, e outro pico endotérmico na temperatura de 120°C com entalpia de 277,35 J g⁻¹ referente a uma mudança estrutural. Já o filme de *Spirulina* sp. apresenta um pico endotérmico na temperatura

de 100°C com entalpia de 128,60 J g⁻¹. A blenda, com composição centesimal igual de ambos componentes, apresenta um valor de entalpia (120,73 J g⁻¹) mais próximo ao filme de *Spirulina* sp. na temperatura de 112°C, concluindo que a blenda apresenta propriedades térmicas muito semelhantes ao filme puro de *Spirulina* sp. Essa menor variação de entalpia indica uma menor energia necessária para vaporizar a água presente nos filmes.

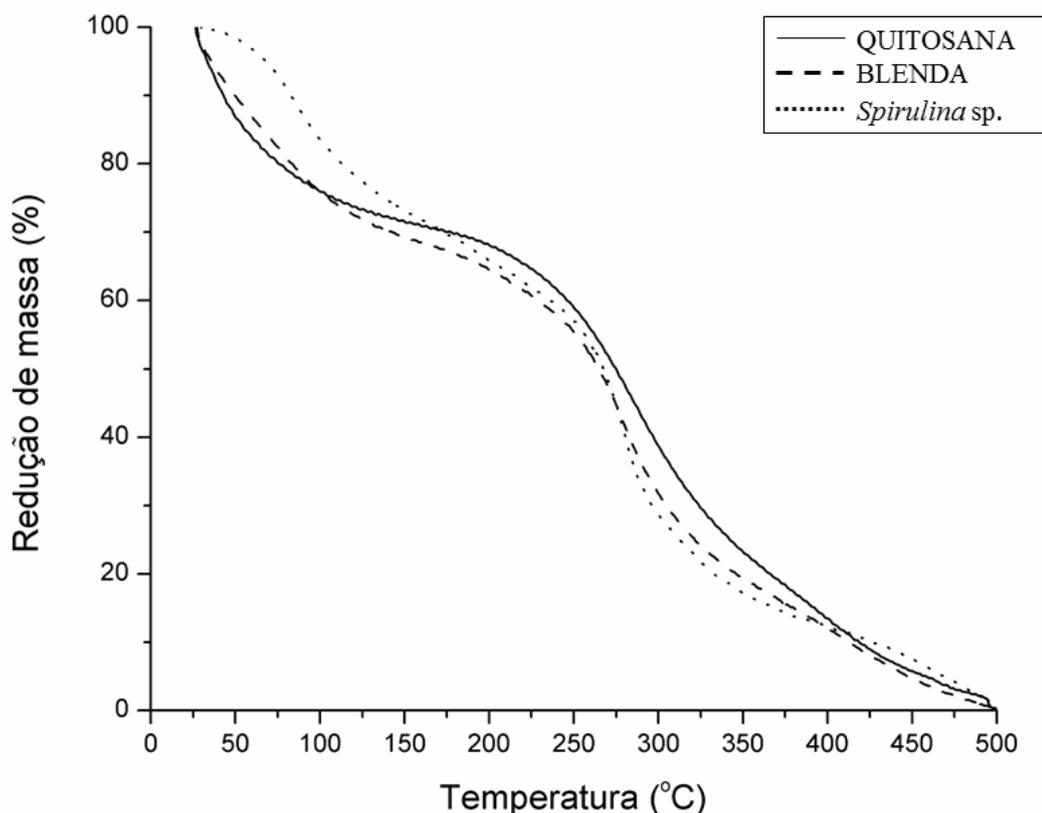
5.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 17 apresenta as curvas das análises termogravimétricas (TGA) dos filmes e da blenda bioadsorventes, com o objetivo de determinar a estabilidade térmica dos bioadsorventes.

Analisando a curva do filme de quitosana, percebe-se a presença de três etapas distintas de perda de massa. A primeira etapa, abaixo de 110°C, pode ser atribuída à evaporação das moléculas de água adsorvidas ao polímero. Posteriormente, ocorreu uma etapa de 110 a 250°C que pode ser atribuída à oxidação térmica dos grupamentos amina e hidroxila. A última etapa de degradação, que ocorreu na faixa de 250 a 500°C, se deve à decomposição da estrutura de hidrocarboneto restante.

A curva termogravimétrica do filme de *Spirulina* sp. também demonstra a perda de massa em três etapas distintas. A primeira etapa de perda de massa ocorreu entre as temperaturas de 50 e 175°C, que se refere à perda de água do material. Entre 175 e 400°C ocorreu a segunda etapa de perda de massa, em decorrência da decomposição do material orgânico. A terceira perda de massa foi na temperatura acima de 400°C, onde ocorreu a carbonização do material que compõem o filme.

A blenda apresentou um comportamento muito semelhante aos filmes de quitosana e *Spirulina* sp., com a presença de três fases distintas de perda de massa. A primeira, referente à perda de água do material ocorreu entre as temperaturas de 50 e 125°C. A segunda etapa ocorreu entre as temperaturas de 125 e 200°C, que se refere à oxidação térmica dos grupamentos amina e hidroxila presentes. A terceira etapa, entre as temperaturas de 200 e 500°C se refere à decomposição do esqueleto de hidrocarboneto restante e do material orgânico que compõem o bioadsorvente, além da carbonização de parte do material orgânico.

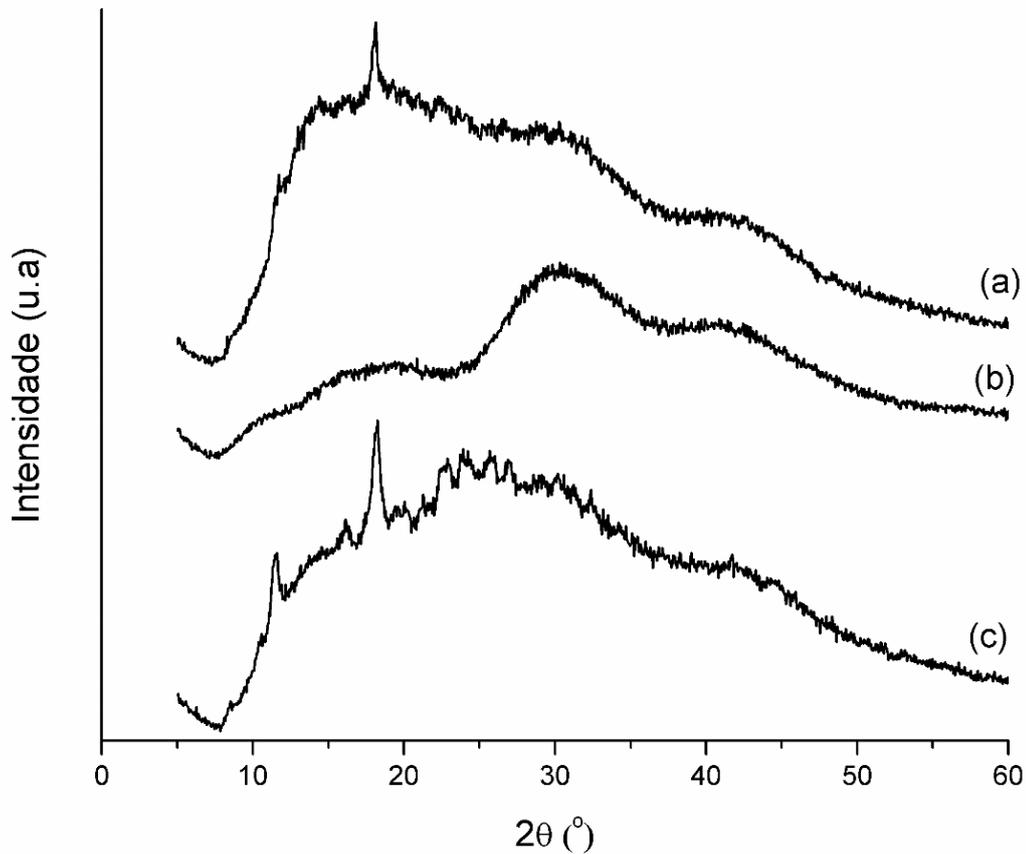
Figura 17 – Curvas de TGA dos bioadsorventes

5.2.6 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios-X (DRX) dos filmes e da blenda bioadsorventes.

Pode-se verificar na Figura 18 (c) o caráter semicristalino dos filmes de quitosana puro, devido ao aparecimento de alguns picos estreitos e intensos. Na Figura 18 (b) observa-se o caráter completamente amorfo do filme de *Spirulina sp.*, sem o aparecimento de nenhum pico estreito. Também se percebe pela análise do difratograma da blenda, Figura 18 (a), que a substituição parcial do pó de quitosana pelo pó de *Spirulina sp.* amortizou ou diminuiu os picos cristalinos, deixando a blenda mais amorfa que o filme de quitosana, sendo que a blenda apresentou caráter semicristalino, com regiões amorfas e cristalinas. Essas diferentes regiões podem ser explicadas pelo fato de ter ocorrido um rearranjo das cadeias poliméricas da quitosana para formar ligações com os grupos funcionais da microalga, levando a uma desorganização da estrutura cristalina. A diminuição das zonas cristalinas em biomateriais geralmente melhora seu potencial de bioadsorção, pois facilita o acesso dos poluentes aos sítios de interação (CRINI e BADOT, 2008).

Figura 18 – Difratoogramas de DRX dos bioadsorventes: (a) blenda de quitosana/*Spirulina* sp., (b) filme de *Spirulina* sp., (c) filme de quitosana



5.2.7 Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através da análise de espectros de infravermelho é possível identificar alguns grupos funcionais de um dado composto, o que torna a técnica de fundamental importância na caracterização de diversos materiais. A Figura 19 apresenta as curvas das análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos filmes bioadsorventes.

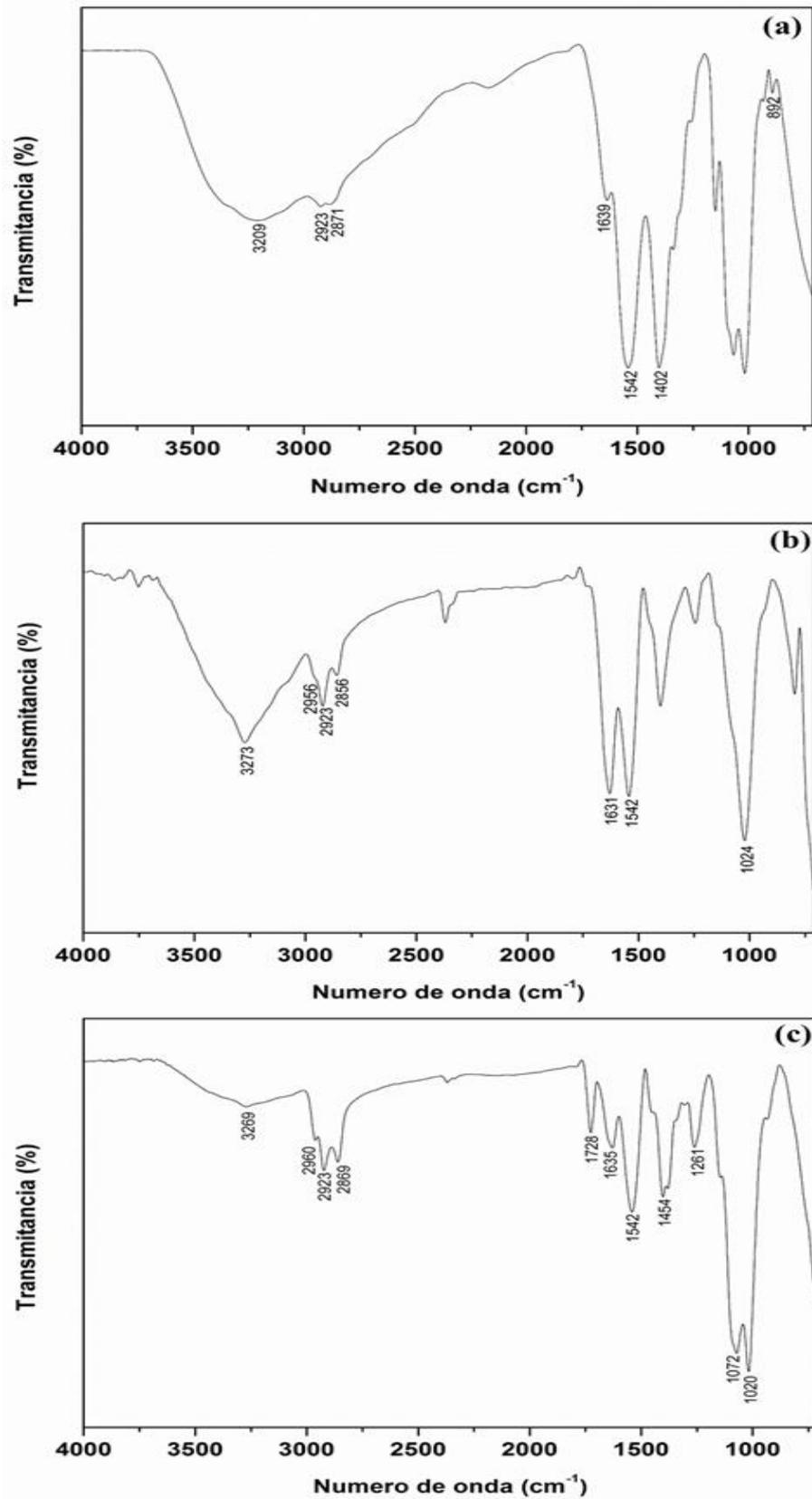
A Figura 19 (a) apresenta a análise de FTIR para o filme de quitosana. Percebe-se que os principais grupos característicos do filme de quitosana são C-NH₂ da amina primária, C-OH de álcool primário e C=O originário do grupo acetamida da quitosana. No espectro, a banda 3209 cm⁻¹ corresponde às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (-OH) dos grupamentos alcoóis e da água, enquanto que as bandas próximas de 2900 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-H. As bandas 1639 e 1542 cm⁻¹ foram identificadas pela deformação axial relativa às ligações C=O (típica dos grupos amida). Observa-se o alongamento das aminas por

volta de 1402 cm^{-1} . As ligações C–O podem ser identificadas na banda de 892 cm^{-1} originada do estiramento vibracional do álcool primário.

Na Figura 19 (b) está apresentada a análise de FTIR para o filme de *Spirulina* sp. O pico em 3273 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento das ligações O–H e N–H. Os estiramentos do grupo CH_2 podem ser observados próximos a 2950 e 2850 cm^{-1} . Em 1631 cm^{-1} , o estiramento da ligação C=C pode ser observado. Já na banda de 1542 cm^{-1} pode ser verificada a interação entre a torção da ligação N–H e o estiramento da ligação C–N. As ligações P–O podem ser identificadas na banda próxima de 1024 cm^{-1} .

Na Figura 19 (c), a blenda apresentou comportamento semelhantes aos filmes de quitosana e *Spirulina* sp., indicando a existência de interações entre os grupamentos da quitosana e da *Spirulina* sp. Também se percebe um aumento no número de bandas na blenda, justificado pela exposição de mais grupamentos funcionais do que nos filmes puros.

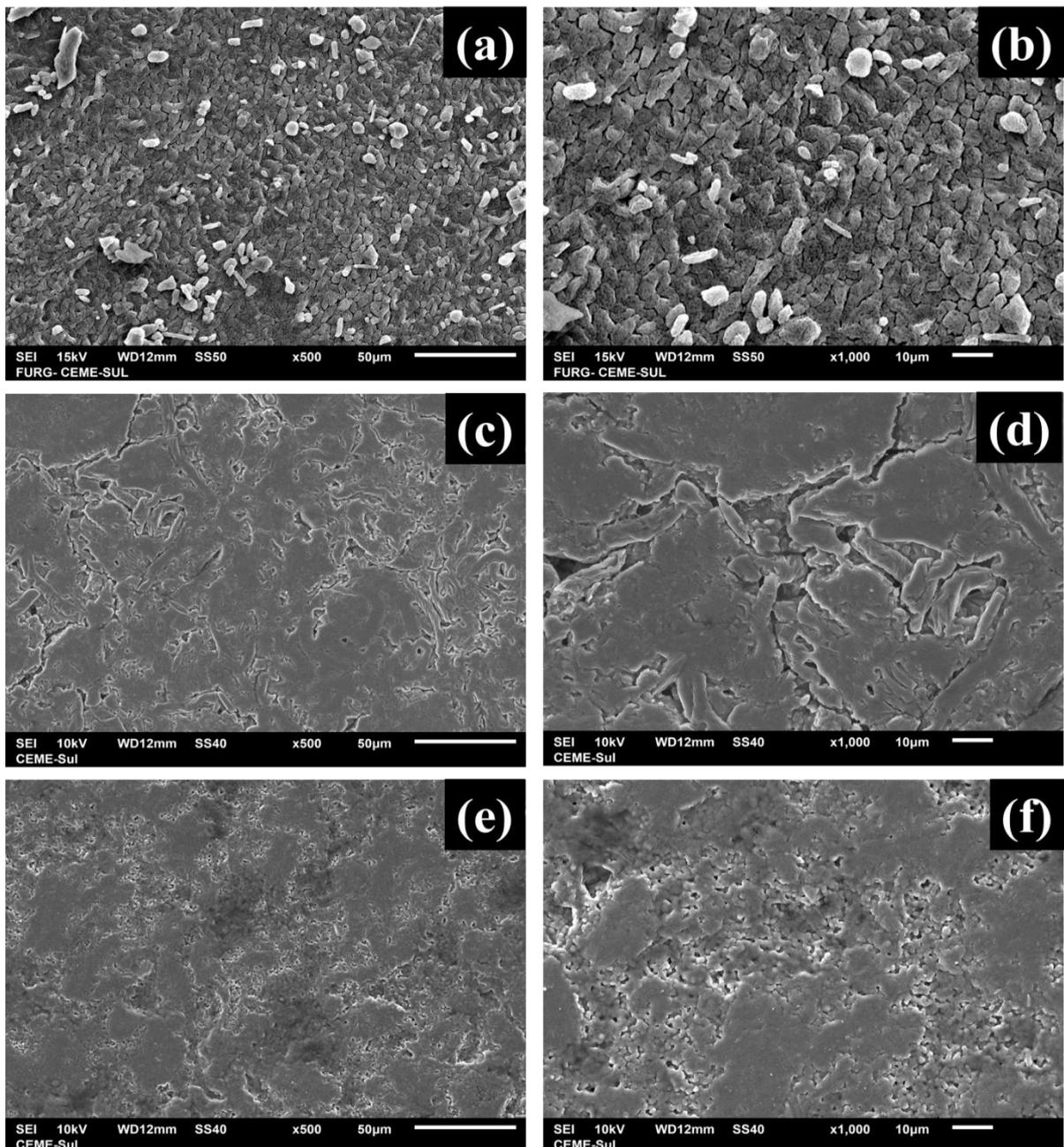
Figura 19 – FTIR dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana, (b) filme de *Spirulina* sp., (c) blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 20 estão apresentadas as imagens de MEV obtidas para os filmes bioadsorventes.

Figura 20 – MEV dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana (x500), (b) filme de quitosana (x1000), (c) filme de *Spirulina* sp. (x500), (d) filme de *Spirulina* sp. (x1000), (e) blenda (x500), (f) blenda (x1000)



Observa-se na Figura 20 (a, b) que o filme de quitosana apresenta uma superfície mais rugosa, enquanto que o filme de *Spirulina* sp. (Figura 20 (c, d)) apresenta uma superfície mais lisa. Também percebe-se através da Figura 20 (e, f) que a blenda apresenta uma superfície mais próxima do filme de quitosana, demonstrando que a quitosana tende a permanecer na superfície da blenda.

5.2.9 Ponto de carga zero (pH_{ZPC})

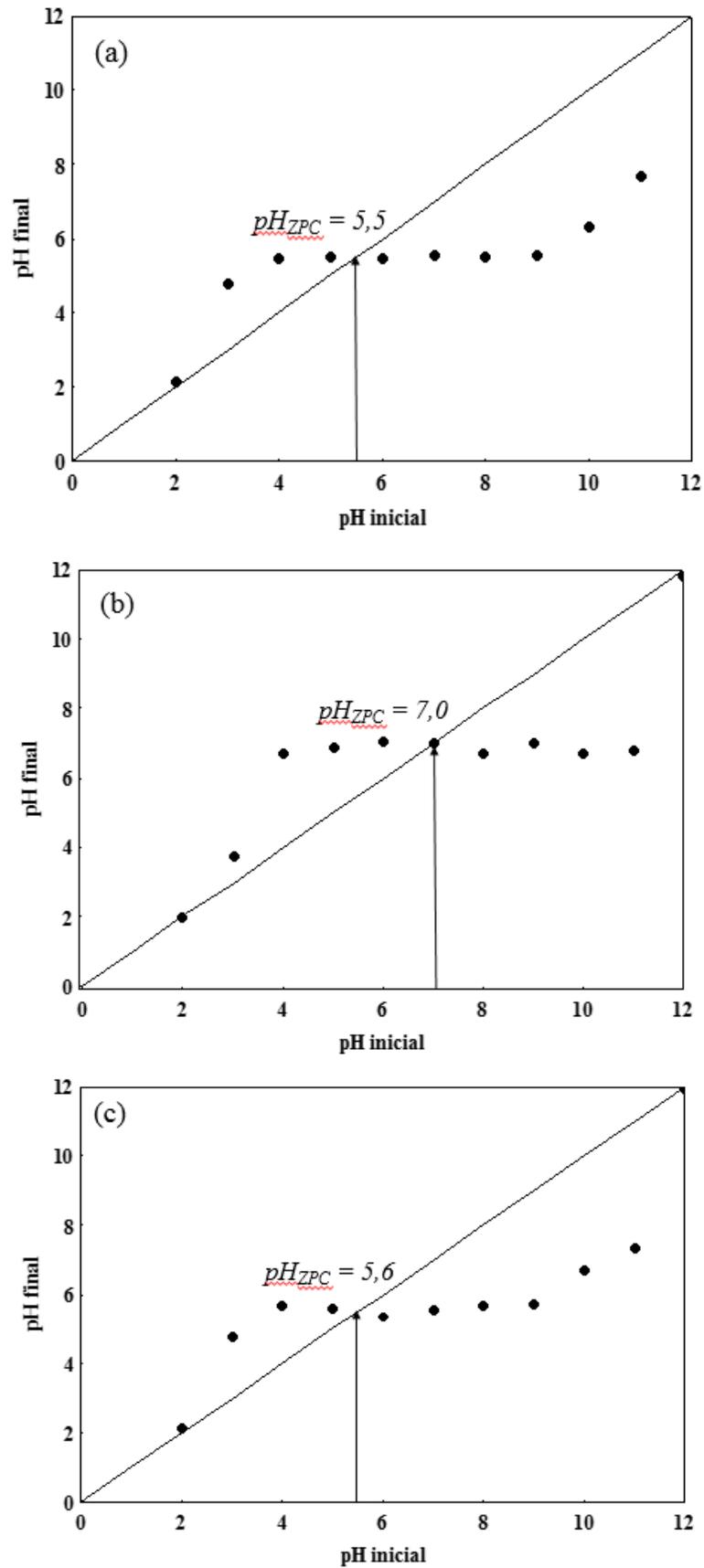
De acordo com Çelekle et al. (2010), o ponto de carga zero de um bioadsorvente é uma importante informação para entender o mecanismo de biossorção. A Figura 21 apresenta o gráfico do pH final em relação ao pH inicial, utilizado para a determinação do ponto de carga zero (pH_{ZPC}) dos filmes bioadsorventes.

Como pode ser observado na Figura 21 (a), o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) do filme de quitosana foi igual a 5,5. Isso significa que em soluções com valores de pH inferiores a 5,5 a superfície do filme de quitosana está carregado positivamente, enquanto que em valores de pH superiores a 5,5 a superfície do filme está carregada negativamente.

Já os filmes de *Spirulina* sp. apresentaram o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) no pH igual a 7,0 (Figura 21 (b)). De acordo com Çelekli et al. (2010), pode-se afirmar que em valores de pH menores que 7,0 a superfície do filme de *Spirulina* sp. encontra-se carregada positivamente, e em valores de pH maiores a *Spirulina* sp. encontra-se carregada negativamente.

Em relação a blenda quitosana/*Spirulina* sp., de acordo com a Figura 21 (c), o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) foi no pH igual a 5,6, bastante semelhante ao filme de quitosana. Essa semelhança pode indicar que há uma tendência de o polímero quitosana migrar para a superfície da blenda, durante a evaporação do solvente. Esses resultados corroboram com as imagens de MEV da superfície da blenda (Figura 20 (f)), onde pode-se observar uma morfologia bastante característica e semelhante ao filme de quitosana (Figura 20 (b)).

Figura 21 – (pH_{ZPC}) dos bioadsorventes: (a) filme de quitosana, (b) filme de *Spirulina* sp., (c) blenda de quitosana/*Spirulina* sp.



5.3 BIOSSORÇÃO

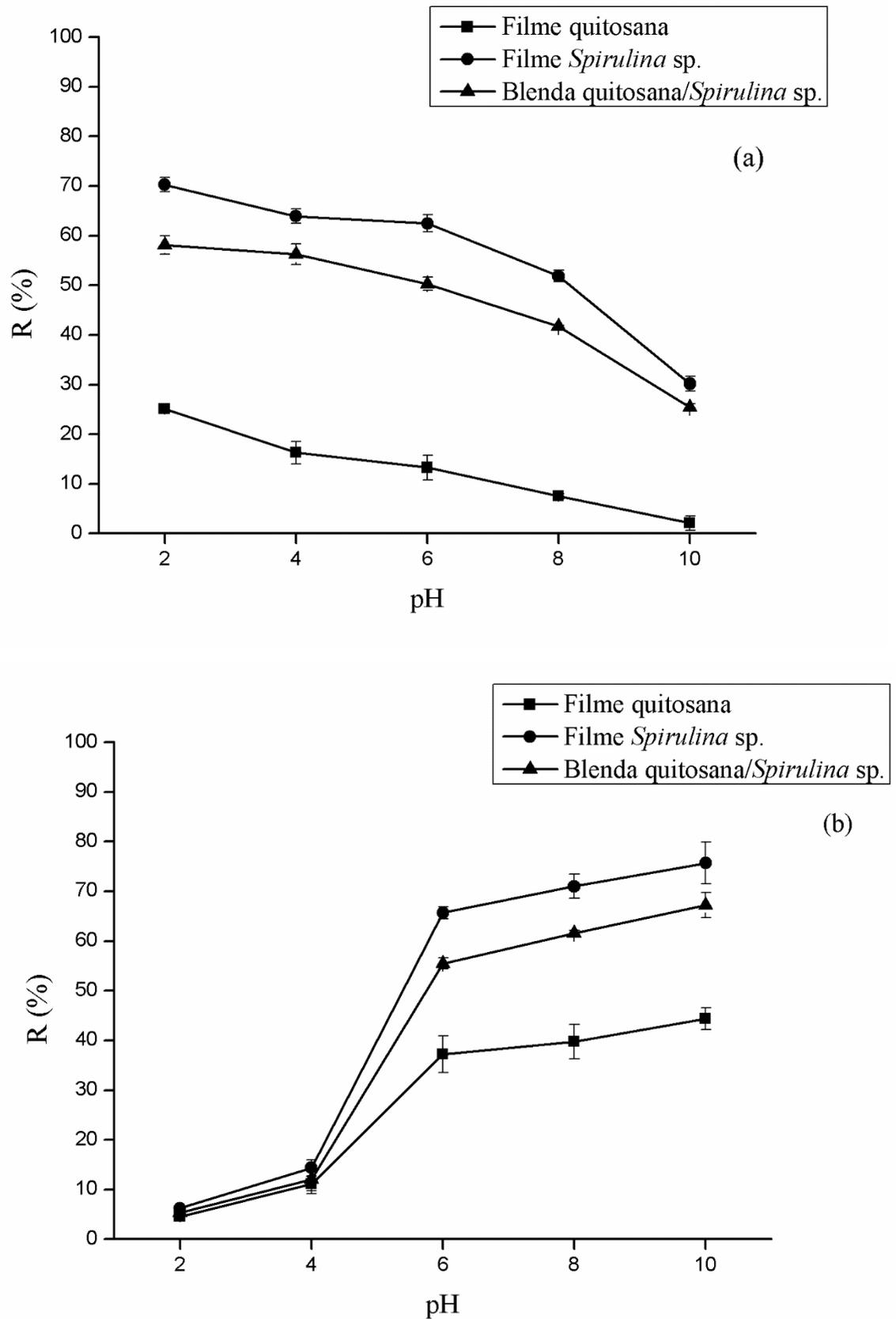
5.3.1 Estudo do pH

O estudo do pH é um dos parâmetros mais importantes a serem investigados em processos de bioissorção. No caso de contaminantes como íons metálicos, este fator ganha ainda mais importância, devido as suas diferentes especiações em solução aquosa. Além disso, em processos de bioissorção, os bioadsorventes normalmente apresentam diferentes grupos funcionais, devido a sua natureza orgânica, e isso gera uma variabilidade bastante grande em relação a natureza das cargas presentes no bioadsorvente. Sendo assim, os três bioadsorventes, filme de quitosana, filme de *Spirulina* sp. e blenda quitosana/*Spirulina* sp., foram testados quanto à capacidade de bioissorção dos íons metálicos Cr^{6+} e Pb^{2+} , em soluções com valores de pH que variaram de 2,0 a 10,0.

A Figura 22, apresenta os resultados obtidos dos percentuais de remoção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} , pelos três bioadsorventes estudados.

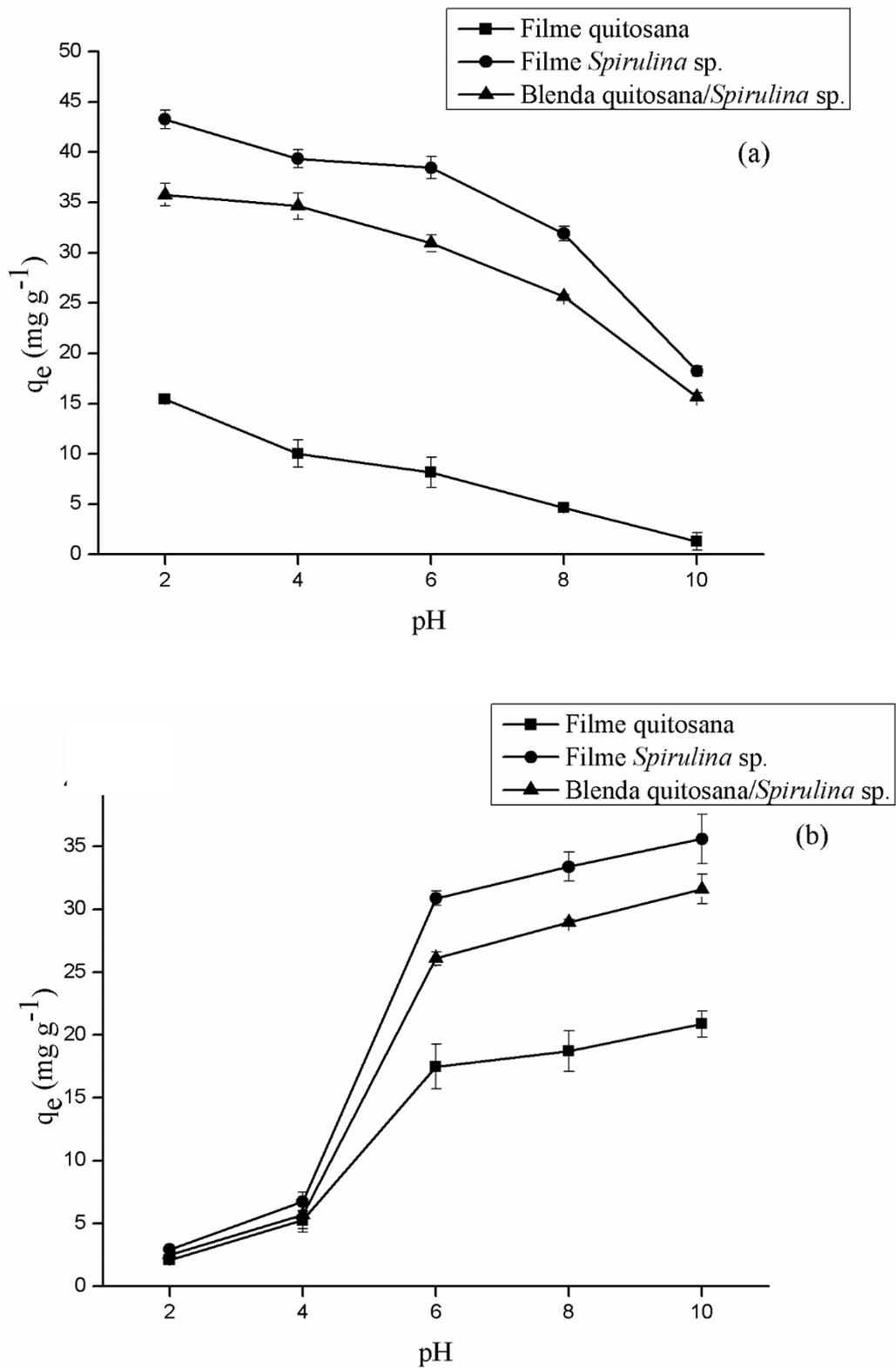
Pode-se observar na Figura 22 (a), que o pH 2 foi o mais adequado para remoção de Cr^{6+} de soluções aquosas, pois foi o que apresentou os maiores percentuais de remoção para todos os bioadsorventes estudados. Observa-se também, que a medida que o pH aumenta o percentual de remoção diminui de forma gradativa. Esse comportamento pode ser explicado considerando o potencial de carga zero da superfície dos adsorventes e a especiação do metal. De acordo com o pH_{ZPC} dos bioadsorventes, em pH 2 os filmes e a blenda, apresentam superfície predominantemente carregada com cargas positivas e de acordo com a especiação do cromo, na faixa de pH de 1 a 6,5 este está presente na solução na forma de HCrO_4^- .

Um comportamento inverso pode ser observado na bioissorção do Pb^{2+} (Figura 22 (b)), onde o pH 10 foi o que apresentou melhores percentuais de remoção para todos os bioadsorventes. Esse comportamento ocorreu, pois de acordo com a especiação do chumbo a forma predominante deste em solução até pH 4,5 é Pb^{2+} , já na faixa de pH de 4,5 a 10 o chumbo encontra-se em diversas espécies, sendo elas Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})^+$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ e $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, por isso ocorreu um aumento no percentual de remoção, pois algumas destas espécies apresentam cargas opostas às superfícies dos bioadsorventes. Sendo assim, de acordo com essas observações, acredita-se que o principal mecanismo de interação bioadsorvente/adsorbato, são interações eletrostáticas, fato este bastante importante por indicar a possibilidade de ser um processo de fácil reversão e futura reutilização do bioadsorvente.

Figura 22 – Percentual de remoção dos íons (a) Cr^{6+} e (b) Pb^{2+} 

A Figura 23 apresenta as capacidades de bioadsorção dos três bioadsorventes utilizados na bioadsorção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} , nos diferentes valores de pH.

Figura 23 – Capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes na remoção dos íons (a) Cr^{6+} e (b) Pb^{2+} em função do pH



Em relação à capacidade de bioadsorção dos bioadsorventes utilizados, observa-se na Figura 23, que para ambos os íons o filme de *Spirulina* sp. foi o que apresentou maiores capacidades de bioadsorção, de $43,9 \pm 0,9 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cr^{+6} em pH 2 (Figura 23 (a)), e $37,0 \pm 1,2 \text{ mg g}^{-1}$ para o íon Pb^{2+} em pH 10 (Figura 23 (b)).

Quanto ao filme de quitosana, observa-se que este apresentou capacidades de bioadsorção bastante inferiores em relação ao filme de *Spirulina* sp., sendo estes valores 65% e 46% inferiores para os íons Cr^{+6} e Pb^{2+} , respectivamente. Isso pode ter ocorrido, devido a quitosana apresentar em sua estrutura apenas dois grupos com possibilidade de adquirirem carga (NH_3^+ e OH^-). Já a *Spirulina* sp. apresenta em sua estrutura aminas, carboxilas, hidroxilas, aldeídos, cetonas, fosfatos e sulfatos, ou seja, uma gama de grupos funcionais capazes de interagir com os íons presentes na solução (ÇELEKLI et al., 2010; LARROSA et al., 2018a).

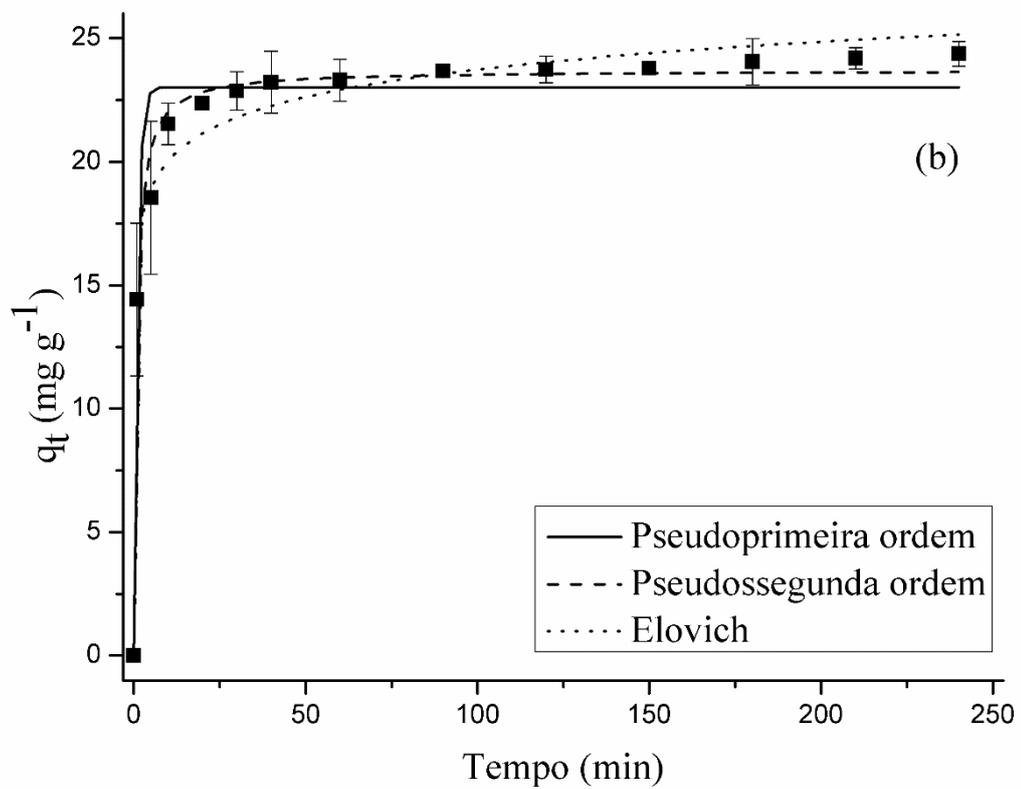
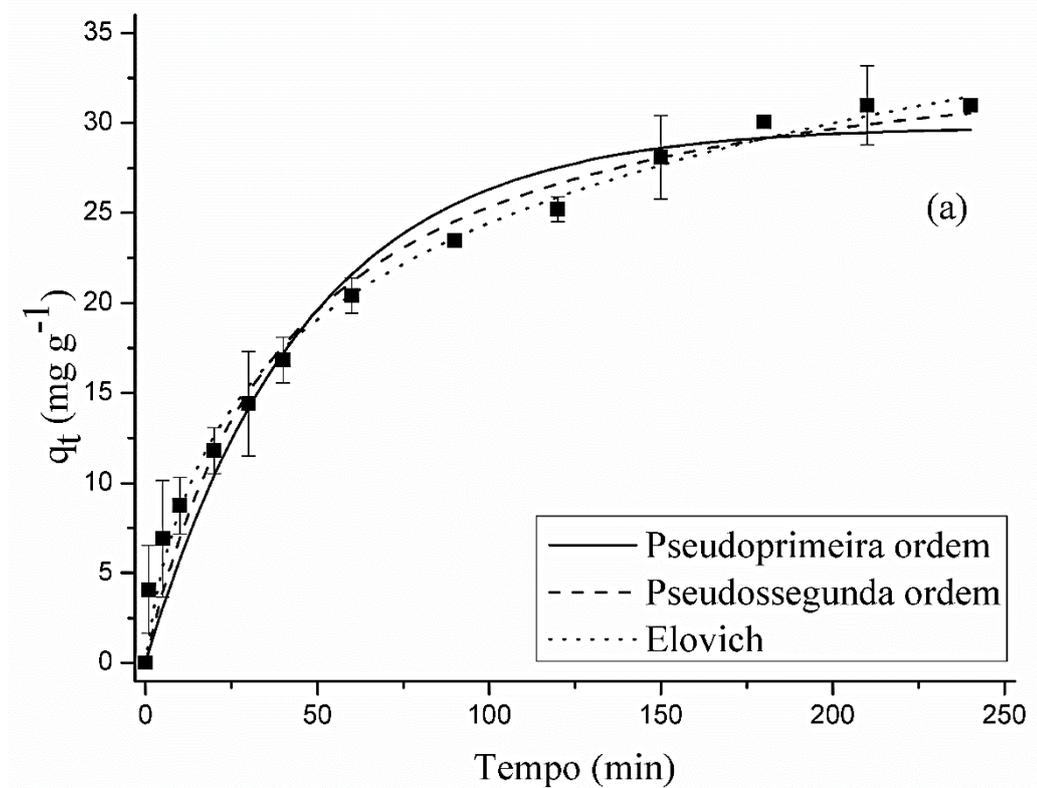
Em relação a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. pode-se observar que esta apresentou comportamento bastante semelhante ao filme de *Spirulina* sp., com perdas na capacidade de bioadsorção de aproximadamente 20%, na bioadsorção de ambos os íons. Esse resultado pode indicar que a mistura dos materiais na formação da blenda não comprometeu os grupos funcionais responsáveis pela bioadsorção dos íons presentes na *Spirulina* sp.

Um fato importante que deve ser considerado, é que os filmes de *Spirulina* sp., não mantiveram sua total integridade física após o processo de bioadsorção, havendo a necessidade de uma etapa adicional de filtração quando foi utilizado em soluções com pH 2. Isso pode ter ocorrido devido à baixa tensão de ruptura apresentada pelo filme (de $3,6 \pm 0,7 \text{ Mpa}$). Neste contexto a utilização da quitosana na formação da blenda ganha relevância, pois esta aumentou a resistência à tração da blenda em aproximadamente 400%, o que contribuiu para manter sua integridade física em todos os valores de pH utilizados. Além disso, percebe-se através dos resultados que a blenda apresenta potencial seletivo no processo de bioadsorção, removendo majoritariamente Cr^{6+} em pH ácido e Pb^{2+} em pH básico.

5.3.2 Estudo cinético

As curvas cinéticas da bioadsorção dos íons metálicos Cr^{6+} e Pb^{2+} por blenda de quitosana/*Spirulina* sp. foram obtidas em temperatura ambiente e taxa de agitação de 100 rpm, a fim de obter informações mais detalhadas em relação ao comportamento do processo ao longo do tempo. Utilizou-se o pH 6,0 para ambos os íons, pois devido as baixas concentrações de contaminantes, supõem-se que os efluentes reais apresentem pH próximas a neutralidade. As curvas cinéticas de bioadsorção estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Curvas cinéticas da adsorção pela blenda de quitosana/*Spirulina* sp.: (a) Cr^{6+} e (b) Pb^{2+}



Observa-se na Figura 24 (a) e (b) que a operação de biossorção do Cr^{6+} foi gradual, atingindo a máxima capacidade no tempo aproximado de 180 min. Já o íon Pb^{2+} apresentou uma adsorção mais rápida quando comparada à do Cr^{6+} , alcançando a máxima capacidade de biossorção em cerca de 40 min, porém no tempo de 20 min o percentual de remoção do íon já pôde ser considerado satisfatório. No tempo de 20 min, a capacidade de adsorção do íon Pb^{2+} foi cerca de 92 % do valor máximo da capacidade de adsorção. Assim, com o tempo de adsorção do íon Pb^{2+} reduzido pela metade, a operação será otimizada e os gastos operacionais serão reduzidos.

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Elovich foram ajustados aos dados experimentais, sendo esses resultados apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para a adsorção dos íons Cr^{6+} e Pb^{2+} utilizando a blenda de quitosana/*Spirulina* sp.

Modelo cinético	Íon metálico	
	Cr^{6+}	Pb^{2+}
Pseudoprimeira ordem		
q_1 (mg g ⁻¹)	29,79	23,02
k_1 (min ⁻¹)	0,02	0,93
R^2	0,9627	0,9519
EMR (%)	16,288	4,482
Pseudossegunda ordem		
q_2 (mg g ⁻¹)	35,81	23,71
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00067	0,05000
R^2	0,9793	0,9880
EMR (%)	12,583	2,402
Elovich		
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,12	0,62
b (g mg ⁻¹)	1,47	39939,01
R^2	0,9902	0,9790
EMR (%)	8,706	3,658

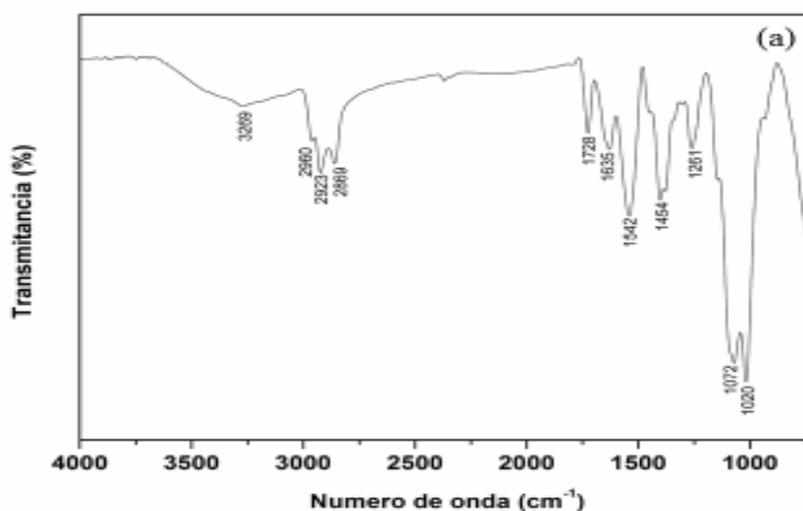
Observa-se na Tabela 5 que os modelos de Elovich e pseudossegunda ordem, foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais para o os íons Cr^{6+} e Pb^{2+} , respectivamente. Pois foram os que apresentaram menores valores de erro médio relativo (EMR) e o mais elevados coeficientes de determinação (R^2).

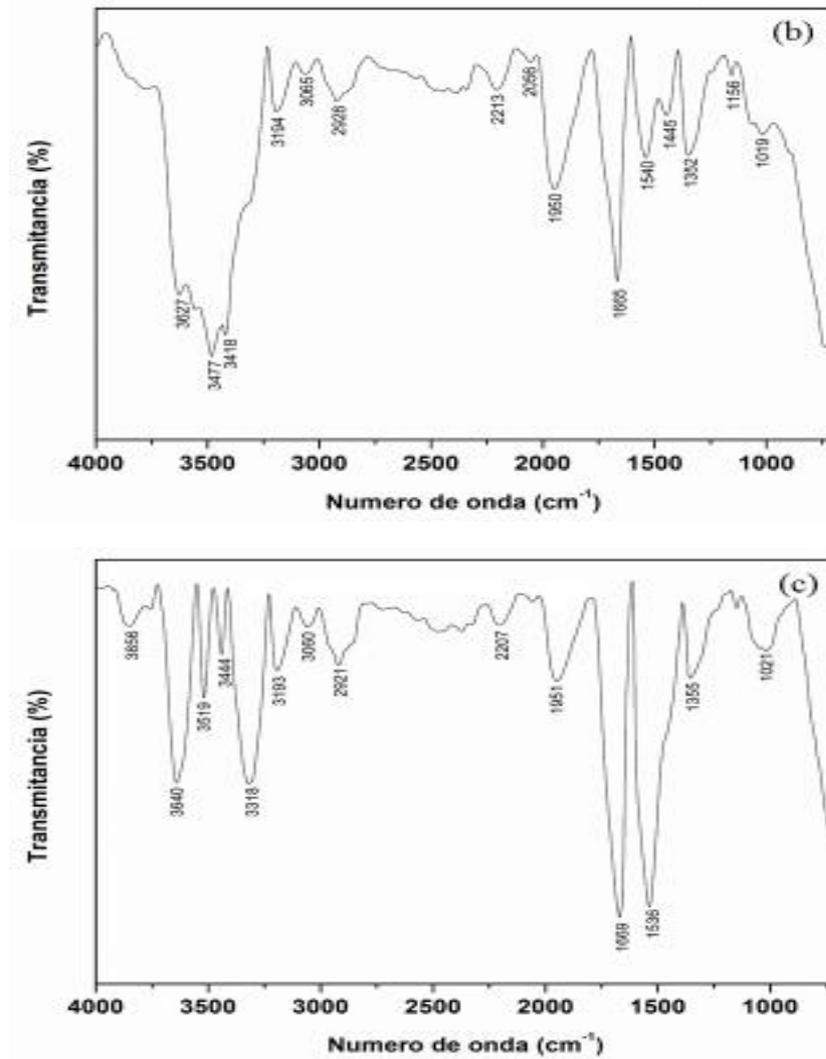
5.3.3 Interações

Com o objetivo de avaliar a interação da blenda de quitosana/*Spirulina* sp. com os íons metálicos Cr^{6+} e Pb^{2+} , foram realizadas análises de FTIR, DSC e TGA antes e após o processo de bioadsorção. Os espectros de FTIR do bioadsorvente antes e depois da bioadsorção dos íons metálicos estão apresentados na Figura 25.

Antes da bioadsorção (Figura 25a) observa-se os traços característicos da blenda de quitosana/*Spirulina* sp., onde o comprimento de onda de 3209 cm^{-1} refere-se ao estiramento das ligações O–H e N–H, e o comprimento de onda próximo de 2900 cm^{-1} refere-se às ligações C–H e C–H₂. O alongamento das aminas (C–N) e as ligações C=O podem ser observados, respectivamente, nos comprimentos de onda de 1402 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} . O estiramento das ligações C=C e P–O é representado no comprimento de onda de 1500 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} , respectivamente. Após a operação de bioadsorção (Figuras 25b e 25c) observa-se que houve mudanças em todas as regiões do espectro, indicando a ocorrência de interações entre a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. e os íons metálicos Cr^{6+} e Pb^{2+} .

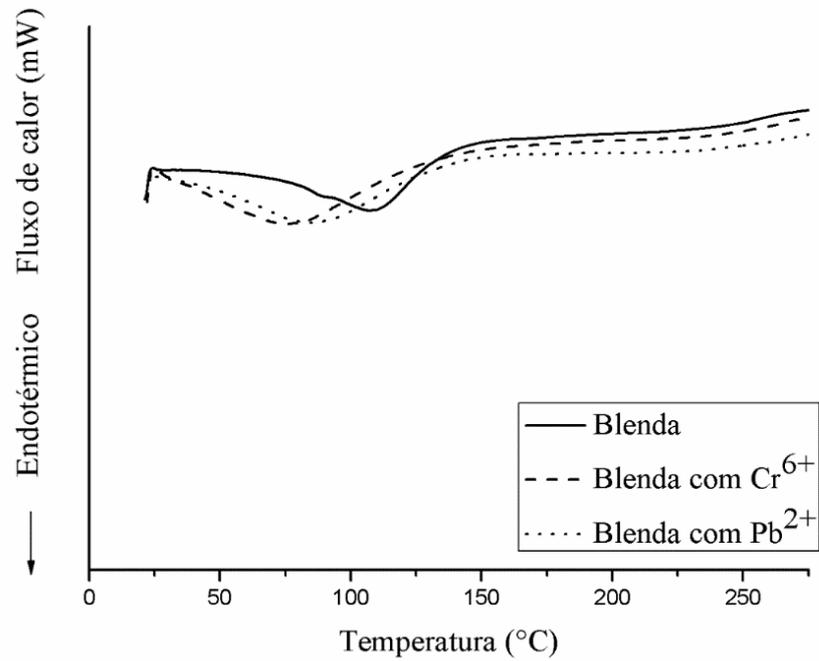
Figura 25 – Espectros de FTIR: (a) blenda de quitosana/*Spirulina* sp., (b) blenda de quitosana/*Spirulina* sp. com Cr^{6+} adsorvido; (c) blenda de quitosana/*Spirulina* sp. com Pb^{2+} adsorvido



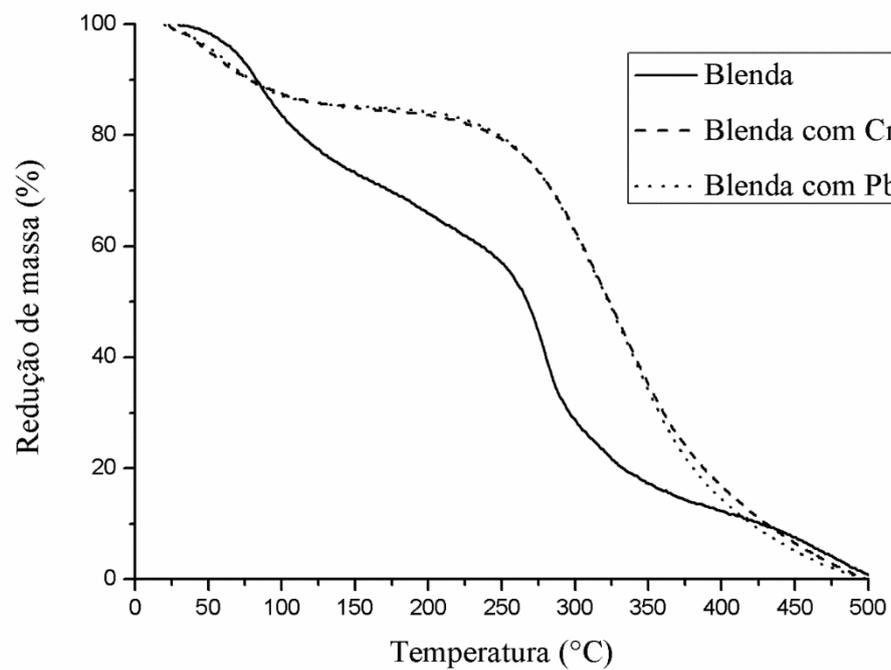


As curvas da análise térmica de calorimetria diferencial (DSC) da blenda de quitosana/*Spirulina* sp. antes e após a biossorção dos íons Cr⁶⁺ e Pb²⁺ são mostradas na Figura 26.

Observa-se na Figura 26 que a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. antes da adsorção apresenta um pico endotérmico com entalpia de 120,73 J g⁻¹ na temperatura de 112°C referente a perda de água residual. Após a biossorção, percebe-se que o bioadsorvente apresenta um comportamento térmico muito semelhante à blenda de quitosana/*Spirulina* sp., porém verifica-se que os picos endotérmicos ocorreram 35°C antes dos picos endotérmicos da blenda de quitosana/*Spirulina* sp. antes da biossorção. Esta antecipação dos picos endotérmicos após a biossorção é justificada pelo aumento da massa remanescente presente no bioadsorvente referente ao acúmulo/adsorção dos íons metálicos nos sítios ativos do adsorvente, aumentando sua massa.

Figura 26 – Curvas de DSC

A Figura 27 apresenta as curvas das análises termogravimétricas (TGA) da blenda de quitosana/*Spirulina* sp. antes e após a adsorção dos íons metálicos.

Figura 27 – Curvas de TGA

Observa-se na Figura 27 a presença de três fases distintas de perda de massa na blenda de quitosana/*Spirulina* sp. antes da adsorção. A primeira perda de massa se refere à perda de água do material entre as temperaturas de 50 e 125°C. A segunda etapa ocorreu entre as temperaturas de 125 e 200°C, referente à oxidação térmica dos grupamentos amina e hidroxila presentes. A terceira etapa, entre as temperaturas de 200 e 500°C se refere à decomposição do esqueleto de hidrocarboneto restante do material orgânico que compõem a blenda, além da carbonização de parte do material orgânico.

Após a biossorção, percebe-se que a blenda de quitosana/*Spirulina* sp. apresenta um aumento na massa remanescente presente no bioadsorvente para ambos os adsorbatos, referente à massa dos íons adsorvidos ao bioadsorvente. Verifica-se que a perda de massa referente à perda de água residual do bioadsorvente ocorreu ligeiramente mais rápida comparado com a curva antes da adsorção, porém a segunda e a terceira fase de perda de massa se alteraram, sendo que a presença/adsorção dos íons ao bioadsorvente alterou seu comportamento térmico, fato este justificado pelas temperaturas mais elevadas dos pontos de fusão dos metais comparadas com a temperatura da blenda de quitosana/*Spirulina* sp.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos filmes e blenda bioadsorventes a partir de quitosana e *Spirulina* sp. Os filmes foram aplicados na remoção dos metais Cr^{6+} e Pb^{2+} de soluções aquosas, através da operação de bioadsorção. O potencial bioadsorvente dos filmes foi analisado através do estudo do pH e estudo cinético.

A análise dos filmes permitiu identificar grupamentos funcionais (potenciais sítios de bioadsorção) da quitosana e da *Spirulina* sp. Também se observou que as propriedades térmicas, a morfologia da superfície e a cristalinidade de cada filme foram alteradas na elaboração da blenda, porém ficou evidenciada a boa agregação da quitosana com a *Spirulina* sp.

Os resultados obtidos demonstram que o filme de quitosana e a blenda apresentaram características mecânicas adequadas, os quais mantiveram suas características físicas, facilitando a separação de fases após a bioadsorção, enquanto que o filme de *Spirulina* sp. perdeu sua integridade física em meio ácido. O filme de *Spirulina* sp. apresentou as maiores capacidades de bioadsorção para ambos os íons, cujos valores foram $43,9 \text{ mg g}^{-1}$ e $37,0 \text{ mg g}^{-1}$ para os íons Cr^{6+} e Pb^{2+} nos pH 2 e 10, respectivamente.

A blenda apresentou capacidades de bioadsorção semelhantes às obtidas pelo filme de *Spirulina* sp., com valores de $35,0 \text{ mg g}^{-1}$ e $32,5 \text{ mg g}^{-1}$ para os íons Cr^{6+} e Pb^{2+} nos pH 2 e 10, respectivamente. O filme de quitosana apresentou baixas capacidades de bioadsorção para ambos os íons, porém promoveu um aumento na resistência mecânica da blenda, possibilitando a reutilização da mesma.

A cinética de adsorção do Cr^{6+} foi gradual, atingindo a máxima capacidade de bioadsorção no tempo de 180 min, e o modelo que melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais foi o modelo de Elovich. Para o Pb^{2+} a máxima capacidade de adsorção foi atingida em 40 min, porém no tempo de 20 min a capacidade atingida foi de cerca de 92% da máxima capacidade, sendo o modelo de pseudossegunda ordem o mais adequado aos dados cinéticos experimentais.

REFERÊNCIAS

- A.O.AC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. **Official Analytical Chemists**, 16th ed. Washington, DC, 1995.
- ABDIA, O.; KAZEMI, M. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 6, p. 1386–1399, 2015.
- ABO-FARHA, S. A.; ABDEL-AAL, A. Y.; ASHOUR, I. A.; GARAMON, S. E. Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 190–194, 2009.
- AHMAD, M.; USMAN, A. R.; LEE, S. S.; KIM, S. C.; JOO, J. H.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 198–204, 2012.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. 339 p. 1982.
- ALMEIDA, L. S.; STREIT, N.; COSTA, D.; SEUS, E. R.; ANDRADE, C. F. F.; PEREIRA, C. M. P.; COLEPICOLO, P.; DIAS, D. Systematic evaluation of sample preparation method for simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, and Cu in macroalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, p. 595 – 605, 2017.
- AL-WAKEEL, K. Z.; EL MONEM, H. A.; KHALIL, M. M. H. Removal of divalent manganese from aqueous solution using glycine modified chitosan resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 179–186, 2015.
- ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química – Universidade Federal da Paraibana, João Pessoa, 2007.
- ASGHER, M.; BAHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecological Engineering**, v. 38, p. 79–85, 2012.
- ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 223–228, 2003.

- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for tensile properties on thin plastic sheeting. **Método ASTM D00882–00**. In: ASTM annual book of ASTM standards, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v.33, p.2469–2479, 1999.
- BANO, A.; BANO, A.; HUSSAIN, J.; AKBAR, A.; MEHMOOD, K.; ANWAR, M.; HASNI, M. S.; ULLAH, S.; SAJID, S.; ALI, I. Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi. **Chemosphere**, v. 199, p. 218–222, 2018.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Nova York: John Wiley & SONS, INC, 2001.
- BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal Food Engineering**, v. 81, p. 127–132, 2007.
- BRION-ROBY, R.; GAGNON, J.; NOSRATI, S.; DESCHÊNES, J.-S.; CHABOT, B. Adsorption and desorption of molybdenum (VI) in contaminated water using a chitosan sorbent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 13–19, 2018.
- CADAVAL, JR. T. R. S.; DOTTO, G. L.; SEUS, E. R.; MIRLEAN, N.; PINTO, L. A. A. Vanadium removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan films. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 16583–16591, 2016.
- CAMPANA FILHO, S. P.; SIGNINI, R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 4, 2001.
- CAMPANA FILHO, S. P.; SIGNINI, R. Efeito de aditivos na desacetilação de quitina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 4, 2001.
- ÇELEKLI, A.; YAVUZATMACA, M.; BOZKURT, H. An eco-friendly process: Predictive modeling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina Platensis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p.123–129, 2010.
- CERVERA, M. F.; HEINAMAKI, J.; RASANEM, M.; MAUNU, S. L.; KARJALAINEN, M.; ACOSTA, O. M. N.; COLARTE, A. I.; YLIRUUSI, J. Solid state characterization of chitosan derived from lobster chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 401–408, 2004.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273–1335, 1998.
- CHEUNG, R. C. F.; NG, T. B.; WONG, J. H.; CHAN, W. Y. Chitosan: an update on potential biomedical and pharmaceutical applications. **Marine Drugs**, v. 13, p.5 156–5186, 2015.
- NETTLES, D. L.; ELDER, S. H.; GILBERT, J. A. Potential use of chitosan as a cell scaffold

- material for cartilage tissue engineering. **Tissue Engineering**, v. 8, p. 1009–1016, 2002.
- MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spraydrying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterization of the microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 73–82, 2004.
- CHI, T.; ZUO, J.; LIU, F. Performance and mechanism for cadmium and lead adsorption from water and soil by corn straw biochar. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 11, p. 15, 2017.
- CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. Biosorption of basic green 4 from aqueous solution by Ananas comosus (pineapple) leaf powder. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 520–527, 2011.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno. principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, p. 01–13, 2003.
- CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. 4 ed. São Paulo: BLUCHER, p. 423, 2012.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061–1085, 2006.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399–447, 2008.
- DANESHVAR, E.; KOUSHA, M.; JOKAR, M.; KOUTAHZADEH, N.; GUIBAL, E. Acidic dye biosorption onto marine brown macroalgae: Isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–206, p. 225–234, 2012.
- DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A. VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow packaging: A review. **Critical Reviews in Food Science**, v. 38, p. 299–313, 1998.
- DEHGHANI, M. H.; FARHANG, M.; ALIMOHAMMADI, M.; AFSHARNIA, M.; MCKAY, G. Adsorptive removal of fluoride from water by activated carbon derived from CaCl₂-modified crocus sativus leaves: equilibrium adsorption isotherms, optimization, and influence of anions. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, p. 955–965, 2018.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1–9, 2009.
- DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; ANON, M. C.; SOBRAL, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 341–349, 2009.

- DESMORIEUX, H.; NADÈGE, D. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. **Journal Food Engineering**, v. 66, p. 497–503, 2005.
- DOTTO, G. L.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Preparation of bionanoparticles derived from *Spirulina* Platensis and its application for Cr (VI) removal from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1925–1930, 2012.
- DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8–16, 2013b.
- DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E.C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 133–140, 2015.
- DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, v. 29, p. 1784–1791, 2011b.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; ESQUERDO, V. M.; PINTO, L. A. A. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina* Platensis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 13–21, 2013a.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. V.; ESQUERDO, V. M.; PINTO, L. A. A. Biossorção de azo corantes utilizando *Spirulina* Platensis: equilíbrio e termodinâmica. **In:VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada**, 2011a.
- FERREIRA, C. O.; NUNES, C. A. DELGADILLO, I.; SILVA, J. A. L. Characterization of chitosan–whey protein films at acid pH. **Food Research International**, v. 42, p. 887–893, 2009.
- FOUST, S. A.; WENZEL, A.; LUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 Ed., Rio de Janeiro: LTC–Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, 1982.
- FU, R.; YANG, Y.; XU, Z.; ZHANG, X.; GUO, X.; BI, D. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite–supported nanoscale zero–valent iron (S–NZVI). **Chemosphere**, v. 138, p. 726–734, 2015.
- GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E.; BELLO–PEREZ, L. A.; GARCIA, M. A. ZAMUDIO–FLORES, P. B. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 492–498, 2009.

- GONÇALVES, J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Use of chitosan with different deacetylation degrees for the adsorption of food dyes in a binary system. **Clean–Soil, Air, Water**, v. 42, p. 1–8, 2013.
- GRABARCZYK, M. Simultaneous extraction and catalytic adsorptive stripping voltammetric measurement of Cr(VI) in solid samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p.491–498, 2008.
- GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. Aplicação de Zr/Ti–PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni (II) utilizando modelos físico–químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, v. 31, p. 353–359, 2008.
- GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan–based sorbents: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43–74, 2004.
- GUNASUNDARI, E.; KUMAR, P. S. Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (*Spirulina Platensis*). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 129–144, 2017.
- GUPTA, V. K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. **Environmental Engineering Research**, v. 20, n. 1, p. 1–18, 2015.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low–cost adsorbents for dye removal– A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.
- HENRIKSON, R. **Microalga *Spirulina* superalimento del futuro**. Ediciones Urano, 1994.
- HIZAL, J., APAK, R. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinitebased clay minerals individually and in the presence of humic acid. **Journal Colloid Interface Science**, v. 295, p. 1–13, 2006.
- HU, G.; CHEM, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymer**, v. 76, p. 291–298, 2009.
- IBRAHIM, W. M.; HASSAN, A. F.; AZAB, Y. A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 3, p. 241–249, 2016.
- INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. **Water Research**, v. 36, p.2784–2792, 2002.
- JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, p. 60–72, 2014.

- Jauris, I. M.; Fagan, S. B.; Adebayo, M. A.; Fernando M. M. Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: A first principle approach. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1076, p. 42–50, 2016.
- Jiang, X.; Chen, L.; Zhong, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457–463, 2003.
- Jordão, C. P.; Silva, A. C.; Pereira, J. L.; Brune, W. Contaminação por cromo de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v.22, p. 47–52, 1999.
- Jorgetto, A. O.; Silva, R. I. V.; Saeiki, M. J.; Barbosa, R. C.; Martines, M. A. U.; Jorge, S. M. A., Silva, A. C. P.; Schneider, J. F.; Castro, G. R. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 356–362, 2014.
- Karbowiak, T.; Debeaufort, F.; Voilley, A. Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion–base edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 879–888, 2007.
- Kong, A.; Ji, Y.; Ma, H.; Song, Y.; He, B.; Li, J. A novel route for the removal of Cu(II) and Ni(II) ions via homogeneous adsorption by chitosan solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 801–808, 2018.
- Lalhrualtluanga, H.; Jayaram, K.; Prasad, M.; Kumar, K. Lead (II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburgh (bamboo) – a comparative study. **Journal Hazardous Materials**, v. 175, p. 311–318, 2010.
- Larrosa, A. P. Q., Schons, A. C., Pohndorf, R. S., Rocha, S. F., Pinto, L. A. A. Physicochemical, biochemical, and thermal properties of *Arthrospira (Spirulina)* biomass dried in spouted bed at different conditions. **Journal of Applied Phycology**, v. 30, p. 1019–1029, 2018a.
- Larrosa, A. P. Q.; Camara, Á. S.; Moura, J. M.; Pinto, L. A. A. *Spirulina* sp. biomass dried/disrupted by different methods and their application in biofilms production. **Food Science and Biotechnology**, v. 27, p. 1659–1665, 2018b.
- Liu, J.; Mwamulima, T.; Wanga, Y.; Fang, Y.; Song, S.; Peng, C. Removal of Pb (II) and Cr (VI) from aqueous solutions using the fly ash–based adsorbent material–supported zero–valent iron. **Journal of Molecular Liquids**, v. 243, p. 205–211, 2017.
- Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; Caracterização de polímeros–determinação de peso molecular e análise térmica; Ed. Rio de Janeiro, **E–papers serviços editoriais**; 2001.

- MCKAY, G, Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters, **CRC Press**, p. 137–139, 1996.
- MIER, M. V.; CALLEJAS, R. L.; GEHR, R.; CISNEROS, B. E. J.; AL V AREZ, P. J. J. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi–component ionic exchange. **Water Research**, v.35, p.373–378, 2001.
- MOHAN, D.; PITTMAN Jr. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri– and hexavalent chromium from water. **Journal Hazardous Materials**, v. 137, p. 762–811, 2006.
- MORAIS, M. G.; REICHERT, C. C.; DALCATON, F.; DURANE, A. J.; MARINS, L. F.; COSTA, J. A. V. Isolation and characterization of a new *Arthrospira* strain. **Zeitschrift fur Naturforschung**, v. 63, p. 144–150, 2008.
- MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 351–355, 2011.
- MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S., MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal Polymer Environment**, v. 23, p. 470–477, 2015.
- MOURA, J. M.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2259–2267, 2016.
- MOURA, C. M. **Avaliação da reação de desacetilação da quitina e estudo da secagem de pellets de quitosana para a aplicação em filmes poliméricos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, 2008.
- NBR 10004, **Classificação Resíduos Sólidos**, 2004.
- NG, I. S.; WU, X.; YANG, X.; XIE, Y.; LU, Y.; CHEN, C. Synergistic effect of *Trichoderma reesei* cellulases on agricultural tea waste for adsorption of heavy metal Cr (VI). **Bioresource Technology**, v. 145, p. 297–301, 2013.
- OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. vol. II, São Paulo/SP: Edgard Blücher LTDA, 1973.
- OLIVEIRA, E.G.; ROSA, G.S.; MORAES, M.A.; PINTO, L.A.A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina Platensis* utilizing perpendicular air flow. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1297–1303, 2009.

OMS: **Organização Mundial da Saúde**, 1998.

PANDA, H.; TIADI, N.; MOHANTY, M.; MOHANTY, C. R. Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution. **South African Journal of Chemical Engineering**, v.23, p.132–138, 2017.

PICCIN J. S.; GOMES C. S.; FERIS L. A.; GUTTERRES M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30–38, 2012.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red n° 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16–20, 2009.

POON, L. L.; WILSON, D.; HEADLEY, J. V. Chitosan–glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 92–101, 2014.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: Modifications and their unlimited application potential: An overview. **Food Science & Technology**, v. 18, p. 117–131, 2007.

QIU, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p. 716–724, 2009.

RAMACHANDRA, T. V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R. D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. CES, **Technical Report**, v. 110, p. 1–91, 2007. Disponível em <http://www.ces.iisc.ernet.in>

RÊGO, T. V.; CADAVAL JR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 27–33, 2013.

Resolução (CONAMA 357/05) – **Classificação de Corpos de Água e Padrões de Lançamento**, 2005.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer–based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 411–433, 2007.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HÁ, C. S. Bio–nanocomposites for Food Packaging Applications. **Progress in Polymer Science**, v. 1, p. 1–70, 2013.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603–632, 2006.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 369–375, 2010.

- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley e Sons, 1984.
- SARANYA, K.; SUNDARAMANICKAM, A.; SHEKHAR, S.; MEENA, M.; SATHISHKUMAR, R. S.; BALASUBRAMANIAN, T. Biosorption of multi-heavy metals by coral associated phosphate solubilising bacteria *Cronobacter muytjensii* KSCAS2. **Journal of Environmental Management**, v. 222, p. 396–401, 2018.
- SARIN, V.; SINGH, T.S.; PANT, K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1986–1993, 2006.
- SEKER, A.; SHAHWAN, T.; EROGLU, A.; YILMAZ, S.; DEMIREL, Z.; DALAY, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on *Spirulina* Platensis. **Journal Hazard Materials**, v. 154, p. 973–980, 2008.
- SHELLHAMMER, T. H.; RHIM, J. W. Lipid-based films and coatings. **Innovations in Food Packaging**, p. 362–383, 2005.
- SILVA, J. M.; FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL, T. R. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan/*Spirulina* bio-blend films and its biosorption potential for dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, p. 1–8, 2016.
- SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials. Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1254–1276, 2011.
- SKODRAS G.; DIAMANTOPOULOU I.; PANTOLEONTOS G.; SAKELLAROPOULOS G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor: **Review Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1–13, 2008.
- SOBRAL, P. J. DO A; OCUNO, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 3, p. 11–16, 2000.
- ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 340–349, 2018.
- SOUSA, K. S.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Ethylenesulfide as a useful agente for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvente-free reaction for use in cation removal. **Carbohydrate Research**, v. 344, p. 1716, 2009.

- SREELATHA, G.; AGEETHA, V.; PARMAR, J.; PADMAJA, P. Equilibrium and Kinetic Studies on Reactive Dye Adsorption Using Palm Shell Powder (An Agrowaste) and Chitosan. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 56, p. 35–42, 2011.
- SUYATMA, N. E.; TIGHZERT, L.; COPINET, A.; COMA, V. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 53, p. 3950–3957, 2005.
- TAHA, A.A.; WU, Y.N.; WANG, H.; LI, F. Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr (VI) ion removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 10–16, 2012.
- TAO, Y.; YE, L.; PAN, J.; WANG, Y.; TANG, B. Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film. **Journal Hazardous Materials**, v. 161, p. 718–722 (2009).
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, p. 71–78, 2003.
- TOLAIMATE, A.; DESBRIERES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico–chemical properties. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 7939–7952, 2003.
- VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z.; GHOLAMI, Z.; SALAMATINIA, B. Enhancing reactive blue 4 adsorption through chemical modification of chitosan with hexadecylamine and 3–aminopropyl triethoxysilane. **Journal of Water Process Engineering**, v. 15, p. 49–54, 2017.
- VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p.115–30, 2014.
- VONSHAK, A. *Spirulina* Platensis (*Arthrospira*) Physiology, cell–biology and biotechnology. **London: Taylor e Francis**, 1997.
- WANG, J. Analytical Electrochemistry. USA: **VHC Publishers**, 1994.
- WENG, C. H., Modeling Pb(II) adsorption onto sandy loam soil, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 272, p. 262–270, 2004.
- WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749–753, 2007.

- WU, F. C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. **Chemical Engineering Journal**. v. 150, p. 366–373, 2009.
- XU, C.; CHENG, D.; GAO, B.; YIN, Z.; YUE, Q.; ZHAO, X. Preparation and characterization of β -FeOOH-coated sand and its adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v.6, p. 455–462, 2012.
- XU, R.; MAO, J.; PENG, N.; LUO, X.; CHANG, C. Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes. **Carbohydrate polymers**, v. 188, p. 143–150, 2018.
- YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–18, 2014.
- ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. **Biomaterials**, v. 22, p. 1653–1658, 2001.
- ZHANG, Y.; LI, Y.; LI, J.; SHENG, G.; ZHANG, Y.; ZHENG, X. Enhanced Cr (VI) removal by using the mixture of pillared bentonite and zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 15, p. 243–249, 2012.
- ZHANG, Z.; ZHANG Z.; MENENDEZ, Y.J.A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG L.; GUO S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 2569–2576, 2010.