

CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÍONS NITRATO DE EFLUENTES DE LAGOAS DE POLIMENTO DE AGRO-INDÚSTRIAS POR QUITOSANA¹

Adriano Cancelier², Joel Gustavo Teleken³

Resumo

A produção agroindustrial no Brasil tem aumentado significativamente, principalmente nas últimas décadas. Em decorrência disso, também houve grande aumento da quantidade de efluentes gerados durante os processos produtivos. O efluente líquido destas indústrias é caracterizado por possuir elevada concentração de íons nitrato, que não são totalmente removidos em lagoas de tratamento convencionais. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de utilização de quitosana, previamente tratada com ácido acético, para a remoção de íons nitrato do efluente agroindustrial, coletado após a lagoa de polimento. Foi avaliado também o modelo da Isoterma de Langmuir para representar a curva de equilíbrio de adsorção. Os experimentos foram conduzidos em um banho termostático com agitação. A quitosana foi preparada por solubilização em ácido acético e posteriormente foi corrigido o pH com hidróxido de sódio. Os íons nitratos foram quantificados por técnicas espectrofotométricas. Os resultados experimentais demonstraram que a quitosana quimicamente modificada apresenta potencialidade na remoção dos íons, verificando-se que a Isoterma de Langmuir representa de forma regular o equilíbrio de adsorção.

Palavras Chaves: Íons nitrato, Adsorção, Quitosana, Isoterma de Langmuir.

Abstract

The agro-industrial production in Brazil has increased significantly, mainly in the last decades. As a result of this, there was also a great increase in the amount of effluents generated during the production process. The liquid effluent of these industries is characterized by having a high concentration of nitrate ions, which aren't completely removed in conventional treatment ponds. In this way, the objective of this work was to evaluate the possibility of using chemically modified chitosan for the removal of nitrate ions from the agro-industrial effluent, collected after the polishing pond. The adequacy of the Langmuir isotherm model to represent the adsorption equilibrium curve was also evaluated. The experiments were conducted in a thermostatic bath with agitation. The chitosan was prepared by solubilization in acetic acid and subsequent pH correction with sodium hydroxide. The nitrate ions were quantified by the spectrophotometric technique. The experimental results showed that the chemically modified chitosan shows potential in the removal of ions and it was also possible to verify that the Langmuir isotherm represented the adsorption equilibrium in a regular manner.

Key-words: Nitrate ions, Adsorption, Chitosan, Langmuir isotherm.

¹ Título abreviado: Cinética e equilíbrio de adsorção na remoção de íons nitrato por quitosana

² Depto de Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Av. Roraima, 1000 - Bairro Camobi, CEP: 97.105-900 - Santa Maria – RS. e-mail: adriancancelier@gmail.com

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. e-mail:joelgustavo@pop.com.br

1. Introdução

O Brasil, principalmente nos anos mais recentes, aumentou muito a produção de produtos agroindustriais, principalmente motivado pelo processo de globalização, que tem expandido o mercado consumidor. Sob o ponto de vista social e econômico, essa expansão do mercado e do parque industrial é muito positiva para o crescimento do país, pois promove o desenvolvimento tecnológico e a criação de muitos postos de trabalho especializado. Porém, este crescimento também implica em maior geração de efluentes, tornando seu processo de tratamento mais complexo e oneroso.

Apesar dos conhecidos problemas, quando o assunto é o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias, pouco se têm investido, pois este setor sempre foi visto como consumidor de recursos financeiros e não como gerador destes. Portanto, em virtude deste pensamento, as tecnologias empregadas no tratamento de efluentes industriais não cresceram tão rapidamente quanto às tecnologias de produção. Somente nos anos mais recentes, com o desenvolvimento de uma nova consciência ambiental e com a criação de leis mais severas de proteção ao ambiente, o setor industrial começou a investir para que seu efluente esteja dentro dos padrões mínimos estabelecidos.

A região oeste do Estado de Santa Catarina apresenta uma grande concentração de agroindústrias, principalmente no setor de produção de industrializados, derivados de carne suína e de aves. Nestas etapas da produção o efluente líquido gerado possui grande concentração de íons, sendo um dos mais problemáticos o íon nitrato, que normalmente não é removido em lagoas de tratamento convencionais. A toxicidade dos nitratos é devida, principalmente, ao seu efeito sobre a osmorregulação e possivelmente sobre o transporte de oxigênio (ARANA, 2004), além de ser precursor na formação de nitrosaminas e nitrosamidas.

As nitrosaminas e nitrosamidas podem surgir como produtos de reação entre o nitrito ingerido ou formado pela redução bacteriana do nitrato, com as aminas secundárias ou terciárias, incluindo as amidas presentes nos alimentos. O pH ótimo para a reação de nitrosaminação é entre 2,5 a 3,5, faixa semelhante à encontrada no estômago humano após a ingestão de alimentos. Tanto as nitrosaminas como as nitrosamidas estão relacionadas com o aparecimento de tumores em animais, em experiências desenvolvidas em laboratório (ALABURDA, 1998).

Na água potável, o excesso de nitrato constitui um risco para a saúde, visto que pode resultar em metemoglobinemia, tanto em bebês recém nascidos, como em adultos com uma determinada deficiência enzimática (BAIRD, 2002). Foi comprovada a relação entre a concentração de nitrato e a ocorrência de cianose em crianças, esta provoca alterações na composição sanguínea,

deixando a pele com uma coloração azulada (doença do bebe azul).

A presença de nitrogênio, na forma de nitrato, no efluente é um indicador de poluição, relacionado ao final do processo de nitrificação, onde este é induzido e controlado com o objetivo de redução de nutrientes. O nitrato pode sofrer também um processo de desnitrificação, onde é reduzido a nitrogênio gasoso (NICOLAI *et al.*, 2003).

Normalmente, os íons nitratos não são totalmente removidos do efluente no tratamento convencional aplicado pela indústria, o qual está designado, principalmente, para a degradação de matéria orgânica. Em seu trabalho, Neder (2002) verificou que as Lagoas de polimento não garantem o padrão de potabilidade do efluente e, portanto, este necessita de um pós-tratamento para que o produto final tenha melhor qualidade.

Neste contexto, para a remoção de íons indesejáveis nos efluentes líquidos, muitos estudos estão sendo realizados com o emprego de resinas de troca iônica. As resinas de troca iônica são substâncias granulares, insolúveis e possuidoras de radicais ácidos ou básicos em sua estrutura molecular. Estes, por sua vez, podem propiciar a substituição dos cátions ou ânions fixados previamente, por outros presentes no efluente, ocorrendo assim a remoção desejada. Nesse processo a resina não se solubiliza permanentemente, possibilitando sua regeneração toda vez que a eficiência na troca iônica cair (PERRY *et al.*, 1998).

Considerando-se a grande diversidade de poluentes nos efluentes industriais, com características específicas, é necessário o preparo de adsorventes sólidos apropriados. Por este motivo, vários trabalhos têm sido apresentados, principalmente explorando o processo de Extração em Fase Sólida (EFS) para a purificação de águas residuárias, como a remoção de pesticidas, compostos fenólicos, nutrientes (BEVILAQUA *et al.*, 2002, MAHER & WOO, 1998), metais pesados (ROCHA *et al.*, 2006; CHUI, 2005; GUERRA *et al.*, 2007), água oleosa (QUEIROS *et al.*, 2006), corantes (RUTZ *et al.*, 2008) e organoclorados (TOLOSA *et al.*, 1996).

Atualmente, um dos suportes sólidos que está recebendo bastante atenção em aplicações ambientais é a quitosana. Segundo Bernardi (1999), a quitosana possui grande potencial de utilização na química analítica, na purificação de águas industriais e em sistemas de tratamento de efluentes. A quitosana pode ser obtida a partir de uma hidrólise básica de quitina em meio alcalino, a qual forma complexos com íons devido à presença de grupos aminas (NH₂) (MUZZARELLI & TUBERTINI, 1969).

A introdução deste material como agente adsorvente se dá, principalmente, pela sua facilidade na introdução de novos grupos quelantes, que permite sua aplicação em processos bastante específicos. Isso é possível devido à grande quantidade de amino-grupos, conforme pode ser observado na Figura

1 (JANEGITZ et al., 2007), que permite a pré-concentração de íons metálicos, podendo-se complexar os mesmos devido ao agrupamento NHCO na sua estrutura (HEBEDA, 1999; BERNARDI, 1999). Em função destas propriedades, a quitosana tem sido bastante estudada como agente adsorvente de cátions, principalmente íons metálicos, sendo os mais estudados: Cr^{6+} , Mo^{6+} e Se^{6+} (SPINELLI et al., 2005); Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (KLUG et al., 1998); As^{5+} (FAGUNDES et al., 2008); Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} e Hg^{2+} (JANEGITZ et al., 2007).

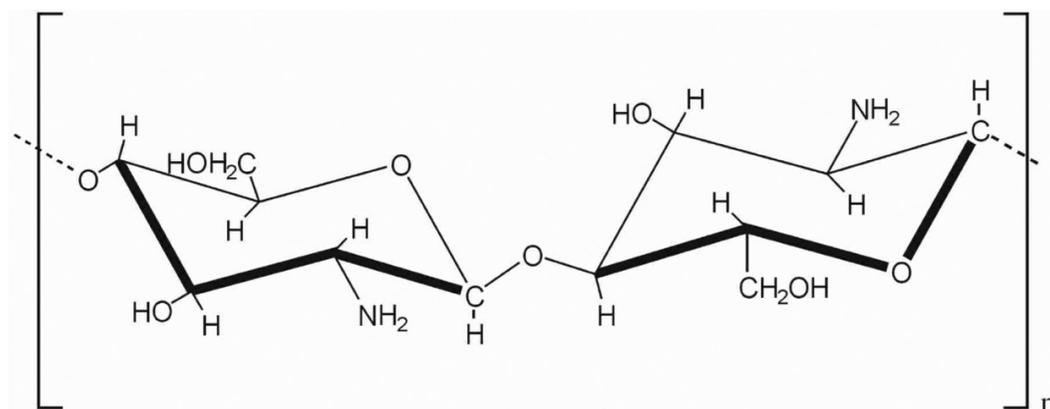


Figura 1 – Estrutura da quitosana.

Fonte: Janegitz et al., 2007.

A capacidade de adsorção da quitosana varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de amino-grupos (JANEGITZ et al., 2007). A propriedade quelante da quitosana pode ser melhorada com uma modificação através de reações com grupos aminos livres ou através de reações com compostos cíclicos, por exemplo, um grupo fenil substituído na função amina (TONG et al., 1991).

No estudo de processos de adsorção a obtenção da isoterma é fundamental para a determinação da capacidade e velocidade com que este ocorre. Este conhecimento é indispensável para o desenvolvimento e otimização de projetos industriais de sistemas de extração em fase sólida. A literatura tem apresentado muitas pesquisas no emprego de quitosana como adsorvente, onde o objeto de estudo tem sido a obtenção das isotermas de adsorção, principalmente na remoção de íons metálicos de efluentes industriais. Dentre as isotermas avaliadas, os modelos de Freundlich e Langmuir encontram maior aplicação.

Spinelli et al. (2005) testaram as isotermas de Freundlich e Langmuir para os íons metálicos Cr^{6+} , Mo^{6+} e Se^{6+} . A partir dos resultados, observaram que a isoterma de Langmuir descreveu melhor os dados de equilíbrio na faixa de concentração investigada. Observaram também que a velocidade de adsorção,

no processo, segue a equação cinética de pseudo segunda-ordem. Este tipo de modelo foi empregado no trabalho de Guinesi et al. (2007), na avaliação do processo de adsorção do íon Cu^{2+} , onde foram avaliados os mesmos modelos de isotermas. Também observaram melhor adequação aos dados experimentais pela isoterma de Langmuir. Neste caso, a quitosana pode ser considerada uma monocamada homogênea com todos os sítios equivalentes em termos de energia e entalpia de reação com o metal.

Outra comparação entre as isotermas de Freundlich e Langmuir foi feita no trabalho de Dantas et al. (2001), onde se investigou a remoção de Cr^{3+} por quitosana empregando microemulsão. Os resultados experimentais demonstraram que os dados foram melhor adaptados pela isoterma de Langmuir e que a quitosana modificada mostrou um aumento notável em sua capacidade de adsorção do cromo.

Um trabalho mais completo, de verificação das isotermas de adsorção foi feito por Klug et al. (1998), sendo avaliadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson e Tóth no processo de adsorção do íon Cu^{2+} . Os resultados demonstraram que, com exceção da isoterma de Tóth, as demais representaram satisfatoriamente os dados experimentais, tendo-se uma melhor aproximação para a isoterma de Langmuir.

Pelo exposto até o momento, ficou bastante evidenciado de que a grande maioria dos trabalhos envolvendo o emprego de quitosana como agente adsorvente se dá para a remoção de íons metálicos de soluções. Também foi demonstrado que a isoterma de Langmuir descreve melhor o equilíbrio de adsorção para íons metálicos e que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é mais adequado para a velocidade de adsorção. Assim, considerando-se a literatura pesquisada, verificou-se que até o momento existem poucos trabalhos que avaliam o emprego de quitosana como agente adsorvente de ânions. Neste caso, este foi um dos fatores que motivaram o desenvolvimento deste trabalho.

Neste trabalho, o objetivo principal foi a avaliação da capacidade de adsorção da quitosana no processo de remoção de íons nitrato do efluente de lagoas de polimento de agroindústrias. Para a obtenção de um melhor rendimento no processo de adsorção a estrutura da quitosana foi quimicamente modificada pela reação com ácido acético. No estudo, avaliou-se a influência da temperatura no processo de adsorção, além da determinação dos parâmetros da isoterma de Langmuir. Optou-se por este tipo de isoterma pela análise da literatura, onde todos os trabalhos demonstraram melhor adaptação deste modelo aos dados experimentais de adsorção de íons metálicos, principalmente.

2. Material e Métodos

2.1 - Equipamentos, Acessórios e Reagentes

Os ensaios de adsorção foram realizados no laboratório de Operações Unitárias, Centro de Ciências Agro-Ambientais e de Alimentos da UNOCHAPECÓ. Os experimentos foram feitos em um banho termostático tipo DUBNOFF, marca Nova Ética, modelo DI-921, equipado com controle microprocessado de temperatura e agitação.

O monitoramento do pH foi feito por meio de um pHmetro de bancada (marca QUIMIS - modelo Q400AS). A concentração de nitrato foi determinada por espectrofotometria, utilizando-se um Espectrofotômetro Digital UV-VIS (marca QUIMIS – modelo Q798U).

A quitosana utilizada nos ensaios de adsorção foi obtida comercialmente da empresa Phytomare, com um grau de desacetilação de 96,7%. O efluente foi coletado na corrente de saída da lagoa de estabilização de uma agroindústria da Cidade de Chapecó-SC, contendo 466 mg/L de íons nitrato. Todo o efluente utilizado nos experimentos foi coletado em uma única etapa e acondicionado em freezer em temperatura aproximada de -15°C, suficiente para seu congelamento. Os demais reagentes utilizados foram obtidos comercialmente, todos da marca Merck, em qualidade PA, utilizados como recebidos.

2.2 - Preparo da Quitosana para Realização dos Experimentos

Como a quitosana, na forma em que é fornecida pelo fabricante, não possui afinidade por ânions, foi necessária uma modificação em sua estrutura, de modo a introduzir grupos quelantes com esta característica.

O procedimento foi iniciado pela adição da massa requerida de quitosana em um erlenmeyer, seguindo-se pela adição de ácido acético glacial até sua solubilização. Neste ponto, o pH do meio deve ficar em torno de 4 e a quitosana adquire um aspecto gelatinoso (formação do acetato de quitosana). Em seqüência, foi adicionada a quantidade requerida da solução de efluente, seja nos experimentos para a determinação da capacidade de adsorção, quanto nos experimentos para a obtenção da isoterma de adsorção. O processo foi finalizado pela correção do pH, feita pela adição de uma solução de hidróxido de sódio 6 M, através do auxílio de uma bureta e monitoramento do pH. A adição de NaOH deve ser feita até pH igual a 7,0, pois minimiza-se a influência do pH quando o efluente for adicionado, além de garantir a precipitação da quitosana (neutralização do acetato de quitosana com NaOH).

2.3 - Determinação da Cinética de Remoção de NO₃-

Este procedimento consiste na avaliação da capacidade de retenção de íons nitrato pela quitosana, através do acompanhamento da variação do número de mols adsorvidos em função do tempo. Como a eficiência de adsorção é influenciada pela temperatura, avaliou-se a cinética nas temperaturas de 20, 25, e 30°C.

Nos experimentos utilizou-se a relação de 0,125 g de quitosana para 50 mL de efluente. Estes foram conduzidos em banho termostático, com agitação de 60 rpm. Em diferentes intervalos de tempo, foram retiradas alíquotas de 10 mL do efluente, sendo este filtrado em filtro de nitrato de celulose, com poros de 0,45 µm de diâmetro. Este procedimento tem a finalidade de garantir a completa remoção de partículas de quitosana da solução, de modo a evitar interferências na análise. A análise da concentração de nitrato foi feita com 3 mL do filtrado, de acordo com o procedimento descrito na seção 2.5.

2.4 - Determinação da Isoterma de Adsorção

A isoterma de Langmuir supõe que a adsorção ocorre em pontos chamados sítios ativos, que a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético, que a quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada e que a adsorção ocorre por colisões de moléculas com sítios vazios (COONEY, 1999; MASEL *et al.*, 1996). A Equação (1) apresenta a forma padrão de uma Isoterma de Langmuir.

$$\frac{X}{W} = \frac{X_S K_L C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

onde:

X - número de mols do soluto adsorvido;

W - massa do adsorvente, g;

X_S - valor da saturação da monocamada, ou seja, concentração máxima assintótica na fase sólida, $\frac{\text{mol Soluto}}{\text{g}_{\text{adsorvente}}}$;

K_L - constante de equilíbrio, ou seja, relaciona a adsorção específica (X/W) com a concentração da fase fluida, na faixa de concentração muito diluída;

C - concentração do soluto em equilíbrio na fase fluida, $\frac{\text{mol Soluto}}{\text{L}_{\text{solução}}}$.

A partir dos dados obtidos pelo procedimento do item 2.2, definiu-se o tempo necessário para a completa saturação da quitosana, para cada temperatura de operação. O procedimento para a determinação da isoterma de

adsorção consiste em avaliar a quantidade de mols adsorvidos (de íons nitrato) para diferentes quantidades do agente adsorvente (quitosana) até o ponto de saturação, mantendo-se constante a temperatura. Nos experimentos trabalhou-se com 50 mL de solução efluente e com 5 diferentes massas de quitosana, sendo: 0,05 g; 0,10 g; 0,15 g; 0,20 g; 0,25 g. Avaliou-se a representação da isoterma para três temperaturas, sendo: 20 °C; 25 °C e 30 °C.

Após o tempo necessário para a saturação, uma alíquota de 10 mL foi filtrada a vácuo, com um filtro de nitrato de celulose e posteriormente analisadas para a determinação da concentração de íons nitrato. A análise da concentração foi feita com 3 mL do filtrado, de acordo com o procedimento descrito na seção 2.5.

2.5 - Análise de íons nitrato

Uma das etapas mais importantes do trabalho consiste na determinação, com precisão, da concentração de íons nitrato nas soluções de efluente estudadas. As análises foram feitas em espectrofotômetro, utilizando-se 3 mL da amostra de efluente, seguindo-se as normas de APHA (1998).

Para a análise da concentração de NO₃⁻ utilizou-se um comprimento de onda de 220 nm. De acordo com APHA (1998), esta região é apropriada para águas que contenham baixa quantidade de matéria orgânica. Por este motivo, procedeu-se com a filtração da amostra para a remoção de partículas suspensas. Além disso, também foi realizada a acidificação com HCl 1 N, de modo a impedir a interferência de hidróxidos ou carbonatos. O cloreto não possui nenhum efeito na determinação.

3. Resultados e Discussões

O primeiro grupo de experimentos consistiu na análise da cinética de remoção de NO₃⁻ pela quitosana. Os experimentos foram realizados de acordo com o procedimento descrito na seção 2.3, sendo os resultados apresentados na Figura 2.

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram testados neste estudo. A equação de pseudo primeira ordem, já integrada, é apresentada pela Equação 2 e a equação de pseudo segunda ordem, também integrada, é apresentada pela Equação 3 (SPINELLI *et al.*, 2005).

$$X = X_E \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \quad (2)$$

$$X = \frac{k_2 X_E^2 t}{1 + k_2 X_E t} \quad (3)$$

Em que k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem, k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem e X_E é a quantidade (mols) adsorvida no equilíbrio. As constantes de velocidade e respectivos coeficientes de regressão são apresentadas na Tabela 1. Para a obtenção das constantes de velocidade utilizou-se o método de regressão não-linear SIMPLEX.

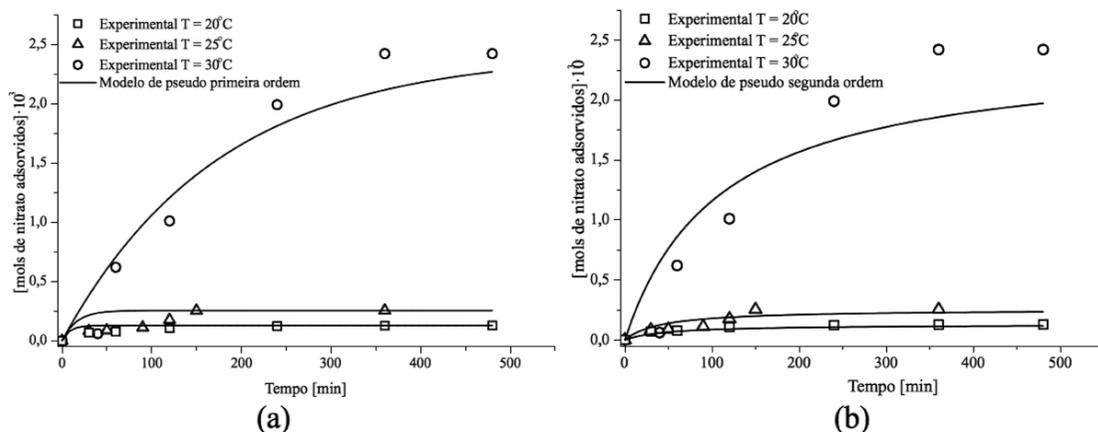


Figura 2 – Cinética do processo de remoção de NO_3^- por quitosana. a) Representação do modelo de pseudo primeira ordem. b) Representação do modelo de pseudo segunda ordem

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos avaliados e coeficientes de regressão.

Temperatura [°C]	Modelo de pseudo primeira ordem		Modelo de pseudo segunda ordem	
	k_1	R_2	k_2	R^2
20	-0,00575	0,9425	3,80	0,83686
25	-0,06257	0,9549	93,08	0,95978
30	-0,12005	0,9681	161,63	0,97450

Os estudos cinéticos revelaram que os dois modelos avaliados representaram bem os resultados para as temperaturas de 20 °C e 25 °C, conforme mostram os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 1. Entretanto, a equação de pseudo primeira ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais para a temperatura de 30 °C. Desta forma, é possível confirmar que a equação de pseudo primeira ordem é a que melhor representa os resultados experimentais na faixa de temperatura avaliada. O mecanismo indicou que a velocidade de remoção de NO_3^- pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

Portanto, verifica-se que a temperatura possui forte influência no processo de remoção dos íons, principalmente na faixa entre as temperaturas de 25 e 30°C, onde se teve a maior diferença na cinética. Entretanto, o comportamento

não é o esperado para um processo de adsorção, onde a quantidade de mols adsorvidos é inversamente proporcional ao aumento de temperatura, conforme pode ser observado em Masel (1996).

O comportamento apresentado na Figura 2 pode ser explicado pelo tratamento que a quitosana foi submetida, ver seção 2.2, para tornar-se receptora de íons negativos, no caso NO_3^- . Este tratamento fez com que a quitosana mudasse de um estado físico sólido para uma consistência de gel. Logicamente, isto faz com que a temperatura influencie as propriedades de transferência de massa para a mistura quitosana-efluente. O aumento de temperatura diminui a viscosidade da quitosana, permitindo que um maior número de moléculas de efluente entre em contato com as cadeias do polieletrólito (quitosana), aumentando assim o número de mols adsorvidos. Neste caso, pode-se dizer que a difusão dos íons nitrato para o interior da massa geleificada de quitosana é a etapa controladora do processo, para as temperaturas testadas.

A etapa final dos experimentos foi destinada à análise do comportamento do equilíbrio de adsorção, bem como a possibilidade deste ser modelado pela Isotherma de Langmuir. Os experimentos para esta etapa foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito na seção 2.4. O tempo mínimo de contato entre o efluente e a quitosana foi o determinado para a saturação, de acordo com a Figura 2. Assim, utilizou-se um tempo de 600 min, de modo a garantir a saturação nas temperaturas avaliadas.

A equação de Langmuir (Equação 1) foi colocada na sua forma linear (Equação 4), a qual é mais adequada para a determinação dos parâmetros de adsorção: capacidade máxima de adsorção (X_S) e a constante de Langmuir (K_L). Assim, os parâmetros de Langmuir podem ser encontrados pelos coeficientes angular ($1/X_S$) e linear ($-1/(X_S K_L)$) dos gráficos de $(\frac{C}{X-W})$ vs C, apresentados na Figuras 3, para as temperaturas de 20, 25 e 30°C.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de adsorção obtidos por regressão linear para cada temperatura e os respectivos coeficientes de regressão.

$$\frac{C}{X/W} = \frac{1}{X_S K_L} + \frac{C}{X_S} \quad (4)$$

Tabela 2 – Parâmetros de Langmuir para a adsorção de íons nitrato.

Temperatura [°C]	X_s [mol _(soluto) /g _(quitosana)]	K_L [L _(solução) /mol _(soluto)]	R^2
20	$9,25 \times 10^{-4}$	1430,88	0,97704
25	$9,63 \times 10^{-4}$	1434,65	0,90220
30	$6,63 \times 10^{-4}$	748,25	0,95650

Por análise dos dados da Tabela 2 é possível verificar que o parâmetro X_s apresenta valores dentro da mesma ordem de grandeza para todas as temperaturas. Este parâmetro avalia o valor de saturação da quantidade adsorvida, considerando monocamada de sítios. Sobre o valor de K_L (constante de equilíbrio), verifica-se pouca diferença entre as temperaturas de 20 e 25 °C, pois o comportamento das curvas é semelhante, sendo um valor menor para a Temperatura de 30 °C. Isso mostra que a capacidade de adsorção é maior para esta temperatura, já que este valor é inversamente proporcional.

Segundo Klug *et al.* (1998), podem ocorrer erros na determinação dos parâmetros de adsorção, o que poderia prejudicar a análise dos mesmos. De acordo com os autores, a constante de Langmuir (K_L) deve ser determinada a partir do coeficiente linear da isoterma de adsorção em concentrações relativamente baixas. No entanto, o coeficiente linear ($\frac{1}{X_s K_L}$) fornece um produto entre k_L e X_s e não apenas K_L . Para separar estes dois parâmetros é necessário conhecer a capacidade máxima de adsorção (X_s), e este pode ser determinado com precisão em altas concentrações, onde o coeficiente angular se aproxima de zero. Se os dados experimentais estão numa faixa intermediária de concentração (caso em estudo), é difícil separar K_L e X_s e, portanto se tem um erro maior na determinação dos dois parâmetros. Além disso, pode ocorrer um efeito compensatório entre os parâmetros, em virtude de se obter um melhor ajuste para a correlação.

Por comparação da adequação da forma linearizada da equação aos dados experimentais e respectivos coeficientes de regressão, apresentados na Figura 3, pode-se dizer que o modelo de Langmuir consegue representar de forma regular o comportamento das curvas de adsorção. Um melhor desempenho do modelo de Langmuir não foi atingido pela morfologia da quitosana quimicamente modificada, a qual impõe restrições à transferência de massa devido à sua estrutura. Neste caso, o modelo a ser utilizado deve considerar que a etapa controladora é a difusão de massa para o interior da quitosana e futuros trabalhos deverão abordar este comportamento. Também há que se considerar que os baixos valores de R^2 (coeficiente de regressão), para o modelo testado, podem evidenciar que o processo de remoção do nitrato não ocorre através do mecanismo de adsorção.

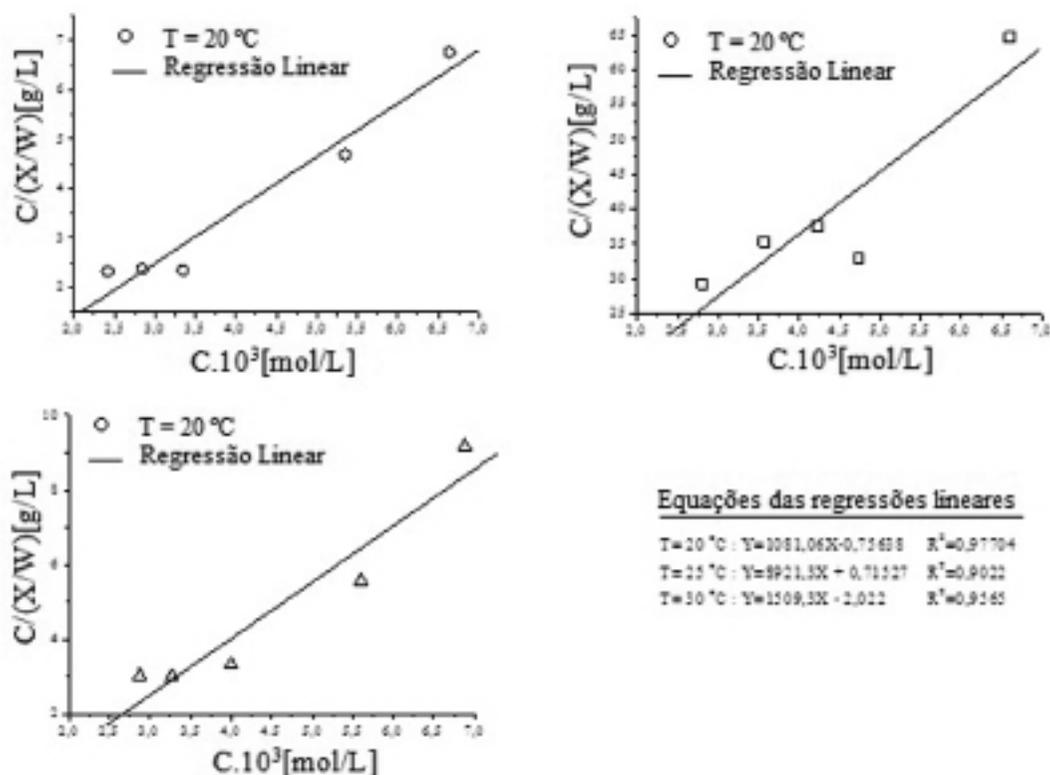


Figura 5 – Correlação dos resultados experimentais de acordo com a equação de Langmuir linearizada.

4. Conclusões

A quitosana quimicamente modificada com ácido acético pode ser utilizada para a adsorção de ânions de soluções. Para a sua utilização como adsorvente, após a solubilização com ácido acético, é necessária a correção do pH para um valor próximo a 7,0. Os resultados experimentais demonstraram que a quitosana modificada obteve um bom desempenho na redução da concentração de íons nitrato do efluente agroindustrial e que a temperatura possui forte influência.

A quitosana quimicamente modificada possui uma morfologia bastante diferenciada daquela *in natura*, ficando com aspecto geleificado. No estudo realizado verificou-se que a temperatura diminui a viscosidade da massa da quitosana, o que proporcionou maior mobilidade das cadeias do polímero e conseqüente aumento da quantidade de íons nitrato adsorvidos. Esta característica torna necessária a análise de parâmetros de transferência de massa, já que a difusão provavelmente seja a etapa limitante do processo.

Dentre os modelos cinéticos avaliados, pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, o modelo de pseudo primeira ordem é o que melhor representa

a cinética de remoção de íons nitrato do efluente.

As isotermas do modelo de Langmuir, obtidas para a adsorção dos íons nitrato nas temperaturas avaliadas, obtiveram uma aproximação apenas razoável aos resultados experimentais. Este comportamento provavelmente seja explicado pela influência das etapas de transferência de massa no processo estudado, além da pouca homogeneização para temperaturas mais baixas.

5. Agradecimentos

Ao PIBIC/FAPE (UNOCHAPECÓ), pelo apoio financeiro.

6. Referencias Bibliográficas

ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Rev. de Saúde Pública**. v. 32., n. 2, p. 160-165, 1998.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th edition, ed. Washington, 1998.

ARANA, L. V. **Princípios Químicos da Qualidade da Água em Aqüicultura: uma revisão para peixes e camarões**. 2^a ed., Florianópolis: Ed. da UFSC, 2004.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BERNARDI, L. E. - **Utilização de complexo quitosana – ferro (III) na adsorção de fosfato em soluções diluídas**, Monografia apresentada para obtenção do título de Farmacêutico, Itajaí: UNIVALI, 1999.

BEVILAQUA, J. V.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G., SANT'ANNA JR., G. L.. Phenol removal through combined biological and enzymatic treatments. **Braz. J. Chem. Eng.** [online]. v. 19, n. 2, p. 151-158, 2002.

CHUI, Q. S. H.. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. **Eng. Sanit. Ambient.** [online]. v. 10, n. 1, p. 58-63, 2005.

COONEY, D. O. **Adsorption desing for wastewater treatment**. Boston: Lewis Publishers, 1999.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO, E. L.; TELÊMACO, E. P. Chromium. Adsorption by Chitosan Impregnated with Microemulsion. **Langmuir**, v. 17, n. 14, p. 4256–4260, 2001.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A. W. L.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, C. A.. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro-III reticulada. **Química Nova** [online]. vol. 31, no. 6, p. 1305-1309, 2008.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R.. Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} utilizando modelos físico-químicos de adsorção. **Eclet. Quím.** [online]. v. 32, n. 3, p. 51-60, 2007.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova** [online]. vol. 30, nº. 4, p. 809-814, 2007.

HEBEDA, B. C. - **Pré-concentração do complexo metálico Cu: PAN em quitosana quitina e celulose**, Monografia apresentada para obtenção do título de Farmacêutico, Itajaí: UNIVALI, 1999.

JANEGITZ, B. C.; LOURENCAO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O.. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova** [online]. vol. 30, no. 4, p. 879-884, 2007.

KLUG, M.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; RODRIGUES, C. A.. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova** [online]. vol. 21, no. 4, p. 410-413, 1998.

MAHER, W; WOO, E. L. - Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus, **Anal. Chin. Acta.**, p. 5-47, 1998.

MASEL, Richard I.. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

MUZZARELLI, R. A. A., TUBERTINI, O. Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea-water, **Talanta**, v. 16, p. 1571-1577, 1969.

NEDER, K, D. Seleção de processos naturais de tratamento, quando empregados para remoção de sólidos suspensos de efluentes de lagoas de estabilização, utilizando métodos multicritério. In: **Anais do 21º Congresso Brasileiro**

de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa, p. 1-9, 2002.

NICOLAI, G.; CORSEUIL, H. X.; Dal MAGRO, J. Avaliação das concentrações de nitrito e nitrato na água subterrânea no município de Chapecó - SC. **ACTA Ambiental Catarinense**, v. 2, n. 2, p. 37-47, 2003.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O. - **Perry's chemical engineers' handbook**, 7nd ed., New York: McGraw-Hill, 1998.

QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T.. Materiais poliméricos para tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração. **Polímeros** [online]. v. 16, n. 3, p. 224-229, 2006.

ROCHA, W. D.; LUZ, J. A. M.; LENA, J. C.; BRUÑA-ROMERO, O.. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Rem: Rev. Esc. Minas** [online]. v. 59, n. 4, p. 409-414, 2006.

RUTZ, E. G.; CARVALHO, C. F.; PIRES, C. S.; CURIEL, G. L.. Adsorção do corante têxtil amarelo remazol usando um dos rejeitos da fabricação da alumina como adsorvente. **Rem: Rev. Esc. Minas** [online]. v. 61, n. 4, p. 443-448, 2008.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros** [online]. vol. 15, no. 3, p. 218-223, 2005.

TOLOSA, I, READMAN, J.W., MEE, L. D.. Comparasion of the performace of solid-phase extraction techniques in recovering organophosphorus and organochlorine compounds from water, **J. Chromatog. A.**, p. 93-106, 1996.

TONG, P., BABA, Y., ADASHI, Y., KAWAZU, K.. Adsorption of metals ions on a new chelating ion exchange resin chemically detived from chitosan, **Chemistry Letters**, p. 1529-1532, 1991.