

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Rejiane da Rosa Schio

**SÍNTESE DE UMA ESPUMA COMPOSTA DE
POLIURETANO/QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE
VERMELHO N° 40 EM BATELADA E LEITO FIXO**

Santa Maria, RS

2019

Rejiane da Rosa Schio

**SÍNTESE DE UMA ESPUMA COMPOSTA DE POLIURETANO/QUITOSANA PARA
ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO N° 40 EM BATELADA E LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Stoffels Mallmann

Santa Maria, RS

2019

Schio, Rejiane da Rosa
Síntese de uma espuma composta de
poliuretano/quitosana para adsorção do corante vermelho nº
40 em batelada e leito fixo / Rejiane da Rosa Schio.-
2019.
129 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Evandro Stoffels Mallman
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2019

1. Adsorção 2. Quitosana 3. Espuma de poliuretano 4.
Óleo de mamona 5. Vermelho nº 40 I. Dotto, Guilherme Luiz
II. Mallman, Evandro Stoffels III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Rejiane da Rosa Schio

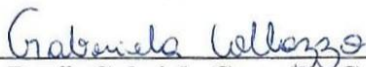
**SÍNTESE DE UMA ESPUMA COMPOSTA DE POLIURETANO/QUITOSANA PARA
ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO Nº 40 EM BATELADA E LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**

Aprovado em 18 de fevereiro de 2019:



Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Prof. Gabriela Carvalho Collazzo, Dr. (UFSM)



Janáina Oliveira Gonçalves, Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, meus pais José Clério da Rosa e Luziana da Rosa que me ensinaram a caminhar e assim, seguir meus próprios passos. Pela educação e por sempre estarem ao meu lado. Pelo amor e carinho de sempre.

Agradeço ao meu marido, Douglas Schio, que esteve sempre ao meu lado nas horas que chorei e nas horas que sorri, sempre me apoiando. Por toda atenção e paciência. E por fazer parte da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Guilherme Luiz Dotto, pela paciência e orientação, desde o tempo da graduação. Pelos ensinamentos e conselhos. Pelos incentivos e compreensão. E principalmente, por acreditar em minha capacidade.

Agradeço ao meu co-orientador, Prof. Evandro Stoffels Mallmann, pela orientação e ensinamentos. E por sempre se mostrar disposto a ajudar e colaborar.

Agradeço ao Bruno da Rosa, aluno de iniciação científica, que muito colaborou e contribuiu para essa pesquisa.

Agradeço a amiga e colega, Anelise Mossmann, pelo carinho e por sempre ter uma palavra amiga. Pelos momentos alegres e de descontração. E por sempre estar presente.

A Professora Gabriela Carvalho Collazzo e a Dr. Janaína Oliveira Gonçalves por serem banca e avaliarem esse trabalho.

Aos demais professores e funcionários do PPGEQ.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que mais essa etapa fosse vencida.

RESUMO

SÍNTESE DE UMA ESPUMA COMPOSTA DE POLIURETANO/QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO N° 40 EM BATELADA E LEITO FIXO

AUTORA: Rejiane da Rosa Schio
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto
CO-ORIENTADOR: Evandro Stoffels Mallmann

As espumas de poliuretano (PU) podem ser utilizadas como matriz de imobilização para a quitosana, com o objetivo de superar/minimizar as desvantagens em relação a quitosana como adsorvente. No entanto, as espumas de poliuretano e quitosana sintetizadas até o momento utilizam reagentes convencionais, a maioria de alto custo e não renovável. Neste contexto, o presente estudo tem por objetivo a síntese de uma espuma composta de poliuretano/quitosana a base de um poliol derivado do óleo de mamona e sua aplicação na remoção do corante vermelho n° 40 em sistema batelada e leito fixo. O adsorvente foi caracterizado a partir das análises difração de raio-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos (força de cisalhamento e grau de intumescimento) e análise de cor. Primeiramente, foram realizados testes de adsorção para avaliar o efeito da quantidade de quitosana na síntese da PU, o efeito da quantidade de adsorvente (0,1 – 1 g) e o efeito do pH (2 -10). O estudo de adsorção em sistema batelada foi realizado através de isotermas de equilíbrio, curvas cinéticas e parâmetros termodinâmicos. No estudo da adsorção em leito fixo, as curvas de ruptura foram construídas em diferentes vazões e alturas de leito e esses parâmetros foram otimizados usando a metodologia de superfície de resposta (RSM). As caracterizações indicaram que a espuma composta de poliuretano/quitosana apresentou características mais adequadas e potencial de adsorção do que a PU. Além disso, o material apresentou estrutura semi-cristalina, com grupos funcionais adequados, alta porosidade e boas propriedades mecânicas. O modelo de Pseudo-segunda ordem foi adequado para representar a cinética de adsorção e o modelo de Sips foi apropriado para representar as isotermas de equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção foi de 267,24 mg g⁻¹, obtida a 328 K. O processo de adsorção foi espontâneo, favorável e endotérmico. Utilizando condições de adsorção idênticas, a espuma composta de PU/quitosana foi capaz de remover mais de 98% do corante da solução, enquanto o PU removeu apenas 40%. A adsorção foi favorecida em pH 2, utilizando 1 g de adsorvente. Os modelos para as curvas de avanço, incluindo Thomas, Yoon-Nelson e Bed Depth Service Time (BDST) foram ajustados aos dados experimentais. A condição experimental ótima para a adsorção do vermelho n° 40 em leito fixo usando espuma compostas de PU/quitosana foi vazão de 15 mL min⁻¹ e altura do leito de 6 cm. Nessa condição, o volume de efluente tratado foi de 2175 mL e a capacidade de adsorção da coluna foi de 108,1 mg g⁻¹. Os resultados também mostraram que os modelos de Yoon-Nelson e BDST ajustaram com precisão os dados experimentais sob a condição ótima. Os resultados mostraram que as espumas de poliuretano são capazes de suportar a quitosana, resultando em um adsorvente com melhores características mecânicas e com alto potencial para remoção de corantes aniônicos em meios aquosos.

Palavras-chave: Adsorção, Batelada, Leito fixo, Quitosana, Espuma de poliuretano, Óleo de mamona, Vermelho n° 40.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF A POLYURETHANE/CHITOSAN COMPOSITE FOAM FOR ADSORPTION OF FOOD RED 17 IN BATCH AND FIXED BED

AUTHOR: Rejiane da Rosa Schio
ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto
CO-ADVISOR: Evandro Stoffels Mallmann

Polyurethane foams (PU) may be used as the immobilization matrix for chitosan, in order to overcome/minimize the disadvantages with respect to chitosan as an adsorbent. However, the polyurethane and chitosan foams synthesized to date use conventional reagents, most of which are highly costly and non-renewable. In this context, the present study aims at the synthesis of a foam composed of polyurethane/chitosan based on a polyol derived from castor oil and its application in the removal of Food red 17 dye in batch system and fixed bed. The adsorbent was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), mechanical tests (shear force and degree of swelling) and color analysis. Firstly, adsorption tests were performed to evaluate the effect of the amount of chitosan on PU synthesis, the effect of the amount of adsorbent (0.1 - 1 g) and the effect of pH (2 - 10). The batch adsorption study was performed through equilibrium isotherms, kinetic curves and thermodynamic parameters. In the fixed bed adsorption study, the rupture curves were constructed at different flow rates and bed heights and these parameters were optimized using the response surface methodology (RSM). The characterization indicated that the polyurethane/chitosan composite foam presented more adequate characteristics and adsorption potential than PU. In addition, the material presented a semi-crystalline structure, with adequate functional groups, high porosity and good mechanical properties. The Pseudo-second order model was suitable to represent the adsorption kinetics and the Sips model was appropriate to represent the equilibrium isotherms. The maximum adsorption capacity was 267.24 mg g⁻¹, obtained at 328 K. The adsorption process was spontaneous, favorable and endothermic. Using identical adsorption conditions, the PU/chitosan composite foam was able to remove more than 98% of the dye from the solution, while the PU removed only 40%. The adsorption was favored at pH 2, using 1 g of adsorbent. Models for the forward curves, including Thomas, Yoon-Nelson and Bed Depth Service Time (BDST) were fitted to the experimental data. The optimum experimental condition for the adsorption of Food red 17 dye in fixed bed using PU/chitosan composite foam was 15 mL min⁻¹ and bed height 6 cm. In this condition, the treated effluent volume was 2175 mL and the adsorption capacity of the column was 108.1 mg g⁻¹. The results also showed that the Yoon-Nelson and BDST models accurately adjusted the experimental data under the optimal condition. The results showed that polyurethane foams are able to withstand chitosan, resulting in an adsorbent with better mechanical characteristics and high potential for removal of anionic dyes in aqueous media.

Keywords: Adsorption, Batch, Fixed-bed, Chitosan, Polyurethane foam, Castor oil, Food red 17.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 – Estrutura química do corante alimentício vermelho n° 40.....	23
Figura 2 – Curva de ruptura típica para adsorção de leito fixo.....	29
Figura 3 – Estrutura química da quitosana.....	32
Figura 4 – Grupo uretânico.....	34
Figura 5 – Esquema da síntese convencional de um poliuretano.....	34
Figura 6 – Estrutura molecular do HDB.....	35
Figura 7 – Estrutura molecular do ácido ricinólico.....	36

ARTIGO 1

Fig. 1. FT–IR vibrational spectra of (a) pure PU and pure chitosan, (b) PU/chitosan composite foam and (c) PU/chitosan composite foam (zoom in 2000–600 cm^{-1}).....	69
Fig. 2. SEM images ($\times 50$): (a) PU/chitosan composite foam and (b) polyurethane foam.....	70
Fig. 3. XRD patterns: (a) pure chitosan, (b) pure PU and (c) PU/chitosan composite foam.....	71
Fig. 4. (a) Comparison between PU and PU/chitosan for FR17 removal; (b) Adsorbent mass effect on FR17 adsorption and (c) pH effect on FR17 adsorption ($T=298\text{ K}$, $C_0=25\text{ mg L}^{-1}$, 100 rpm, $t=2\text{ h}$, $V=25\text{ mL}$).....	72
Fig. 5. Kinetic curves of FR17 adsorption on the PU/chitosan composite foam ($T=298\text{ K}$, 100 rpm, $V=25\text{ mL}$, $\text{pH}=2.0$ and $m=1.0\text{ g}$) ($\blacklozenge C_0=100\text{ mg L}^{-1}$, $\circ C_0=50\text{ mg L}^{-1}$, $\blacktriangle C_0=25\text{ mg L}^{-1}$).....	73
Fig. 6. Isotherm curves of FR17 adsorption on the PU/chitosan composite foam ($V=25\text{ mL}$, $C_0=0\text{--}500\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2.0$, 100 rpm and $m=1.0\text{ g}$) ($\square 328\text{ K}$, $\blacklozenge 318\text{ K}$, $\circ 308\text{ K}$, $\blacktriangle 298\text{ K}$).....	74

ARTIGO 2

Fig. 1. Experimental setup for the fixed bed adsorption tests.....	103
Fig. 2. SEM images of (a) pure PU and (b) PU/chitosan composite foam.....	104
Fig. 3. Breakthrough curves for the adsorption of FR17 by PU/chitosan composite foam: (a) $Z = 5\text{ cm}$, (b) $Z = 6 - 6.41\text{ cm}$ and (c) $Z = 4 - 3.59\text{ cm}$ ($\blacklozenge Q = 2.95\text{ mL min}^{-1}$; $\blacktriangledown Q = 5\text{ mL min}^{-1}$; $\bullet Q = 10\text{ mL min}^{-1}$; $\circ Q = 15\text{ mL min}^{-1}$; $\blacksquare Q = 17.05\text{ mL min}^{-1}$).....	105
Fig. 4. Pareto charts for the responses: (a) mass transfer zone, (b) effluent volume and (c) maximum capacity of the column.....	106
Fig. 5. Observed versus predicted values for (a) mass transfer zone, (b) effluent volume and (c) maximum capacity of the column.....	107
Fig. 6. Response surfaces for (a) mass transfer zone and (b) maximum capacity of the column as a function of the independent variables.....	108
Fig. 7. Experimental and predicted breakthrough curve (in the optimal condition).....	109

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Alguns processos de tratamentos de efluentes.....	23
Tabela 2 – Principais diferenças entre adsorção física e química.....	25
Tabela 3 – Materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção de corantes.....	31
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens da quitosana utilizada como adsorvente de corantes....	33
Tabela 5 – Estudos sobre a aplicação de PU como material de imobilização de adsorventes na remoção de corantes.....	37

ARTIGO 1

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of FR17 on the PU/chitosan composite foam....	76
Table 2. Equilibrium parameters for the adsorption of FR17 on the PU/chitosan composite foam.....	77
Table 3. Adsorption capacities of PU/chitosan composite foam and other adsorbents.....	78
Table 4. Thermodynamic parameters for the adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam.....	79

ARTIGO 2

Table 1. Factors and levels of the experimental design used to optimize the fixed-bed adsorption of AR dye on the CTS/PU foam.....	110
Table 2. FT-IR bands and assignments for CTS/PU foam.....	111
Table 3. Experimental conditions and results for the adsorption of AR on CTS/PU foam.....	112
Table 4. Regression coefficients and statistical parameters of the quadratic models which represent the mass transfer zone (Z_m), effluent volume (V_{eff}) and maximum capacity of the column (q_{eq}).....	113
Table 5. Dynamic parameters for the AR adsorption according BDST, Thomas and Yoon-Nelson models.....	114

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	ADSORÇÃO DE CORANTES	22
3.1.1	Considerações gerais	22
3.1.2	Adsorção em batelada	25
3.1.3	Adsorção em leito fixo	28
3.2	MATERIAIS ADSORVENTES DE CORANTES	31
3.3	ESPUMAS DE POLIURETANO NA ADSORÇÃO.....	34
3.3.1	Espuma de poliuretano	34
3.3.2	Espuma de poliuretano como suporte	36
3.3.3	Espuma composta de poliuretano/quitosana	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	ARTIGO 1 - SYNTHESIS OF A BIO-BASED POLYURETHANE/CHITOSAN COMPOSITE FOAM USING RICINOLEIC ACID FOR THE ADSORPTION OF FOOD RED 17 DYE.	43
4.2	ARTIGO 2 - FIXED-BED ADSORPTION OF ALLURA RED DYE ON CHITOSAN/POLYURETHANE FOAM.....	80
5	DISCUSSÃO	116
6	CONCLUSÃO	120
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	124

1 INTRODUÇÃO

A água é indispensável a todos os seres vivos e, fundamental para o funcionamento dos ecossistemas, também é considerada um dos recursos naturais mais importantes e preciosos. No entanto, a água potável é cada vez mais ameaçada, à medida que a população cresce, as atividades agrícolas e indústrias se expandem e as mudanças climáticas ameaçam alterar o ciclo hidrológico global. Neste contexto, o crescimento industrial repercutiu em um aumento significativo da poluição ambiental, inclusive a poluição de corpos hídricos devido ao descarte inadequado de efluentes contaminados. Os corantes sintéticos são um dos principais contaminantes das águas residuais e são largamente utilizados em diferentes setores industriais, tais como, têxtil, celulose, couro, alimentos, cosméticos, plásticos entre outros. Esses corantes são considerados altamente tóxicos e suas moléculas são estáveis e recalcitrantes, por isso a relevante importância da remoção destes antes do descarte do efluente industrial.

Na literatura muitas técnicas são encontradas como forma de tratamento de efluente colorido, dentre elas: coagulação-floculação, filtração, troca iônica, oxidação avançada, adsorção, membrana de separação, ozonização entre outras. Considerando essas tecnologias, a adsorção é comprovadamente o método mais versátil, sendo adequado para tratar efluentes contendo baixas concentrações de corante. Além disso, a adsorção é uma operação unitária que combina a facilidade de operação, alta eficiência e baixo custo operacional. Outra vantagem é a disponibilidade de uma vasta gama de adsorventes. Comercialmente, o adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, porém possui alto custo de produção e regeneração. Dessa forma, as pesquisas têm direcionado para o desenvolvimento ou uso de materiais alternativos como biossorventes provenientes de rejeitos agrícolas ou industriais como: bentonita, lignina, casca de arroz, serragem, quitina, quitosana e zeólitas. E dentre esses, a quitosana se destaca para remoção de corantes de efluentes.

A quitosana é um aminopolissacarídeo com propriedades adsorventes, composta por monômeros de D-glucosamina e N-acetilglucosamina, e pode ser obtida a partir do processo de desacetilação da quitina, a qual é o segundo polímero mais abundante na natureza depois da celulose. O biopolímero apresenta vantagens como biodegradabilidade, atoxicidade e baixo custo. Contudo, quando utilizada na forma de pó apresenta pequena área superficial específica, fácil dissolução em meio ácido e baixa resistência mecânica, tornando-se difícil a separação das fases após a operação de adsorção. Tendo em vista essas limitações que restringem seu

potencial de aplicação, estudos tem focado em modificações químicas e físicas na quitosana com o intuito de encontrar uma forma de minimizar essas desvantagens.

Uma alternativa viável é a utilização de espuma de poliuretano (PU) como matriz de imobilização para a quitosana, já que apresenta alta área superficial e estrutura porosa aberta. Normalmente, a síntese do poliuretano ocorre através da reação entre um isocianato e um polioliol, e os polióis mais utilizados são os poliéteres sintéticos. Poucos estudos foram realizados até o momento utilizando PU como material de imobilização de adsorventes na remoção de corantes de soluções aquosas. E outro fato relevante, é uso de vários tipos de reagentes na síntese do material, acarretando em um possível aumento no custo desses adsorventes. Com isso, uma solução de baixo custo e proveniente de fontes renováveis é a utilização de óleos vegetais para obtenção de polióis, como o ácido ricinoleico que é um polioliol biodegradável derivado do óleo de mamona.

Baseado no exposto acima, este trabalho buscou desenvolver e caracterizar um material composto de poliuretano/quitosana a base de ácido ricinoléico (derivado do óleo de mamona) capaz de superar as desvantagens e melhorar o potencial adsorvente da quitosana. O adsorvente desenvolvido foi utilizado para adsorção do corante vermelho n° 40 em batelada e leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar uma espuma composta de poliuretano e quitosana para o aperfeiçoamento na adsorção do corante vermelho n° 40 em batelada e leito fixo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver a espuma composta de poliuretano/quitosana;
- Caracterizar a espuma de poliuretano e a espuma composta de poliuretano/quitosana utilizando as técnicas:
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Difração de raio-X (DRX);
 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
 - Ensaio mecânicos (força de cisalhamento e grau de intumescimento);
 - Análise de cor.
- Aplicar o adsorvente em operações descontínuas (batelada):
 - Estudar os efeitos da massa de adsorvente e do pH na adsorção;
 - Construir curvas cinéticas de adsorção em diferentes concentrações de corante e curvas de equilíbrio experimentais e ajustar a modelos da literatura;
 - Estimar os parâmetros termodinâmicos de adsorção;
- Aplicar o adsorvente em operações contínuas (leito fixo):
 - Determinar a condição ótima de adsorção através de um planejamento experimental 2^2 ;
 - Aplicar os modelos dinâmicos para o leito fixo, na melhor condição.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado um panorama geral sobre adsorção de corantes e a utilização da adsorção para o tratamento de efluentes tanto para operação em sistema batelada quanto em leito fixo. Assim como, os principais materiais aplicados na adsorção de corantes com ênfase na quitosana; e o emprego das espumas de poliuretano na adsorção, especificamente na utilização como suporte de adsorventes.

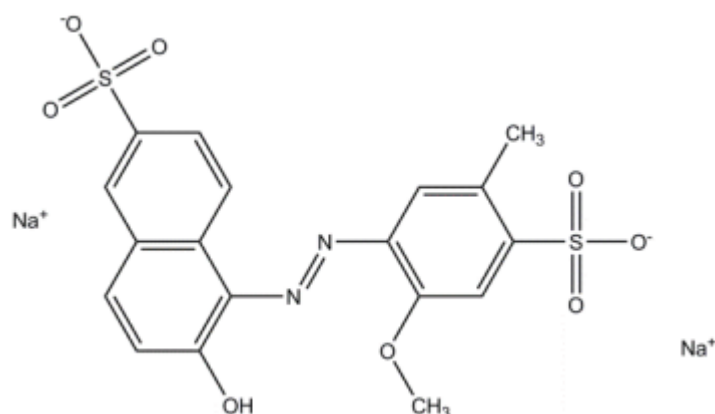
3.1 ADSORÇÃO DE CORANTES

3.1.1 Considerações gerais

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, sendo que as indústrias de vários segmentos como têxtil, alimento, plástico, papel, cosmética, celulose e couro tem parte nessa realidade. Com o desenvolvimento industrial e a modernização da economia, os produtos alimentícios exigem a presença de uma série de aditivos em sua composição, dentre eles, os corantes. Os corantes alimentícios são utilizados pelas indústrias de alimentos com a finalidade de melhorar os aspectos sensoriais e comerciais dos seus produtos (MITTAL et al., 2007; GUPTA e SUHAS, 2009). Existem três categorias de corantes permitidas pela legislação para uso em alimentos, os corantes naturais, o corante caramelo e os corantes artificiais. Atualmente, a ANVISA, como exposto pelo Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015 (BRASIL, 2015), permite o uso de dez corantes azo em alimentos, sendo eles: amaranço, amarelo crepúsculo, azorrubina, ponceau 4R, vermelho n° 40, tartrazina, vermelho 2G, marrom HT, litol rubina BK e negro brilhante BN.

O corante alimentício vermelho n° 40 (C.I. 16035) é um corante artificial da classe dos azo-corantes, cujo a estrutura apresenta um sal dissódico (E) -6-hidroxi5- ((2-metoxi-5-metil-4-sulfonatofenil) diazenil) naftaleno-2-sulfonato, ($C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2$, massa molecular de $496,4 \text{ g mol}^{-1}$), como pode ser observado na Figura 1, e é extensamente utilizado em alimentos como doces, chiclete, geléias, sucos, embutidos e condimentos.

Figura 1 – Estrutura química do corante alimentício vermelho n° 40.



Fonte: (PICCIN et al., 2009).

Dessa forma, a geração de efluentes industriais contendo esses compostos é cada vez maior e a remoção dos corantes antes do descarte do efluente tem grande relevância, devido a não serem corretamente tratados, podendo causar sérios problemas de contaminação dos corpos receptores de água. Os corantes são identificados como um dos compostos mais problemáticos nos efluentes devido a sua alta solubilidade em água e baixa degradabilidade. Também são considerados altamente tóxicos, podendo ser mutagênicos e cancerígenos, além de causar interferência na absorção de luz pelos organismos vegetais e animais comprometendo os processos fotossintéticos da biota aquática (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO et al., 2014).

Neste contexto, vários métodos foram desenvolvidos para a remoção de corantes de águas residuais. Na Tabela 1 estão apresentados alguns processos de tratamento juntamente com suas respectivas vantagens e desvantagens.

Tabela 1 – Alguns processos de tratamentos de efluentes.

(Continua)

Tecnologia	Vantagem	Desvantagem
Separação por membranas	Remove a maioria dos tipos de corantes; gera um efluente tratado de alta qualidade.	Altas pressões; alto custo; dificuldade em tratar grandes volumes.

Tabela 1 – Alguns processos de tratamento de efluentes.

(Continuação)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Biodegradação	Economicamente atraente.	Processo lento e é preciso criar um ambiente favorável; exige manutenção e nutrição.
Processos avançados	Pouco ou nenhum consumo de produtos químicos; eficiente para corantes recalcitrantes.	Alto custo; ocorre a formação de subprodutos.
Adsorção	Método versátil; alta eficiência (baixas concentrações de corantes); baixo custo operacional e fácil operação.	Baixa eficiência em altas concentrações de corantes; fenômeno complexo.
Descolorização por fungos	Alguns fungos são capazes de decompor corantes utilizando enzimas.	Já foi demonstrado que a produção de enzimas é inviável
Reação Fenton	Aplicado conforme a característica química.	Geração de lodo.

Fonte: (Adaptado LIMA, 2017).

Em relação aos métodos convencionais, a adsorção se destaca na remoção de corantes de soluções aquosas. A adsorção é considerada uma operação unitária na qual ocorre a transferência de massa, de forma espontânea, de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma superfície sólida. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula, de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido, é comum diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física ou fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção (SOARES, 1996). Na Tabela 2 estão apresentadas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 2 – Principais diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Van der Waals, pontes de H e interações eletrostáticas	Ligações covalentes e forças eletrostáticas
Variação de entalpia (2 – 6 kcal mol ⁻¹)	Variação de entalpia (10 – 200 kcal mol ⁻¹)
Não envolve transferência de elétrons entre a superfície e o adsorbato	Envolve troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato
Reversível	Geralmente irreversível
Pode ocorrer em mono ou multicamadas	Apenas em monocamada
Fácil dessorção	Difícil dessorção

Fonte: (Adaptado RUTHVEN, 1984).

A adsorção depende de vários fatores como: natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais (COONEY, 1999). A adsorção também é considerada uma abordagem versátil, com alta eficiência de remoção para baixas concentrações de corantes, possui um baixo custo operacional e é uma técnica de simples operação. Além disso, também apresenta vantagens do ponto de vista ambiental uma vez que podem ser utilizados resíduos agrícolas e industriais como adsorventes (DOTTO e PINTO, 2011). A operação de adsorção pode ser realizada em dois sistemas convencionais de operação: descontínuos (batelada) e em sistemas contínuos (leito fixo).

3.1.2 Adsorção em batelada

Na adsorção em batelada, em um recipiente de volume finito, a concentração do fluido no recipiente diminui com o progresso da adsorção (SUZUKI, 1990). Desta forma, é possível estimar a quantidade de adsorbato que foi adsorvido no sólido através do balanço de massa apresentado na Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} V \quad (1)$$

Sendo, q a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), C_0 a concentração inicial do adsorbato, C é a concentração de adsorbato (mg L^{-1}), V o volume de fluido (L) e m a massa de adsorvente (mg). E geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados em relação às suas condições de equilíbrio, cinética e termodinâmica (CRINI e BADOT, 2008).

Isoterma de adsorção é a relação entre a concentração de adsorbato no seio da solução e nas partículas do adsorvente, mantidas todas em condições constantes, ou seja, descrevem a capacidade de adsorção de um adsorvente específico, no seu estado de equilíbrio (McCABE e al., 1998). Essa condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida e a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio (GILES et al., 1960). É possível encontrar diversos modelos matemáticos na literatura como Langmuir, Freundlich, BET, Temkin, Sips, Redlich-Peterson, Toth, Frumkin entre outros. Segundo Al-Rashed e Al-Gaid (2012), os modelos de isotermas mais utilizados para representar os dados experimentais referentes aos processos de adsorção de corantes são os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em uma monocamada, com superfície plana e com um número fixo de sítios ativos idênticos (LANGMUIR, 1918). Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com C_e tendendo ao infinito) pode ser representada pela Equação 2 (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (2)$$

Sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbado no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e k_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Já o modelo de isoterma de Freundlich considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906). O modelo pode ser representado pela Equação 3.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Sendo, k_F a constante de Freundlich ((mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}) e $1/n$ o fator de heterogeneidade.

A isoterma de Sips é uma combinação da isoterma de Langmuir e de Freundlich em que, em concentrações baixas, a adsorção reduz-se à isoterma de Freundlich e, em altas concentrações de adsorbato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir (SIPS, 1948). A Equação 4 pode representar o modelo.

$$q_e = \frac{q_s(k_s C_e)^m}{1 + (k_s C_e)^m} \quad (4)$$

Sendo, k_s a constante de Sips (L mg⁻¹), q_s a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹) e m a constante exponencial do modelo de Sips.

O estudo cinético é de fundamental importância para o processo de adsorção. Já que para a seleção do material adsorvente, não é necessária somente a informação da quantidade de material que pode ser adsorvido, que é obtido através das isotermas de adsorção, mas também a taxa em que a adsorção acontece (CRINI e BADOT, 2008). Há diversos modelos que são empregados para os estudos cinéticos, entre eles, destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, baseia-se na capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado em processos de adsorção em sistemas sólido/líquido (LAGERGREN, 1898). Este modelo assume que adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada por uma diferença de concentração (ANNADURAI et al., 2008). E pode ser expresso pela Equação 5.

$$q_t = q_l (1 - \exp(-k_l t)) \quad (5)$$

Sendo, q_t e q_l os valores teóricos das capacidades de adsorção (mg g⁻¹) e k_l a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem leva em consideração que a adsorção ocorre por natureza química e além de envolver apenas o processo de difusão como no modelo de pseudo-primeira ordem, também envolve o mecanismo de difusão interna (SKODRAS et al., 2008). A Equação 6 representa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{t}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (6)$$

Sendo, k_2 a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A termodinâmica do processo de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações. E dessa forma, fornecendo informações importantes para o entendimento do processo de adsorção, em relação a espontaneidade do processo, se o processo é exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta ou baixa afinidade com o adsorbato. Os parâmetros termodinâmicos podem ser estimados pelas equações de Gibbs e de Van't Hoff, conforme as Equações 7 e 8, respectivamente (ATKINS e PAULA, 2010).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (7)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

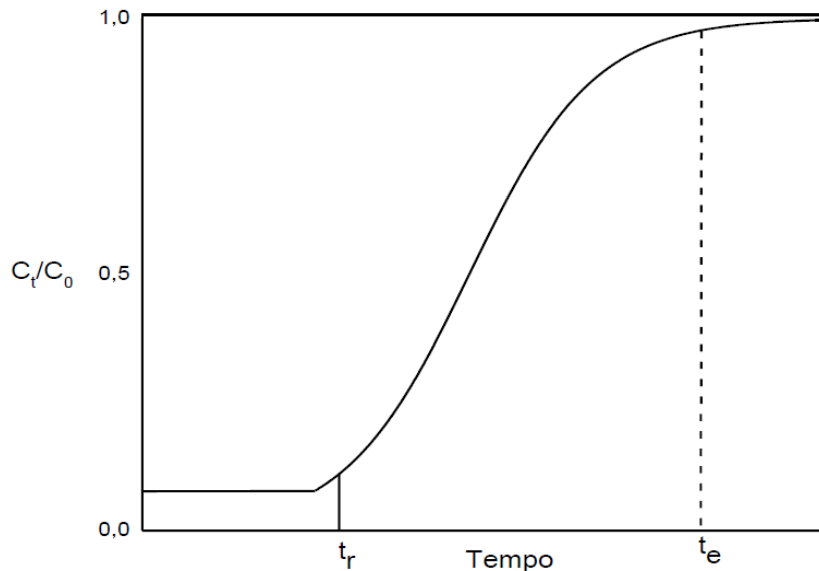
Sendo, ΔG^0 a variação da energia livre de Gibbs padrão (kJ mol^{-1}), ΔH^0 a variação da entalpia padrão (kJ mol^{-1}), ΔS^0 a variação da entropia padrão ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), K_e a constante de equilíbrio, R a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

3.1.3 Adsorção em leito fixo

O modo de operação referente a adsorção mais aplicado industrialmente é o sistema contínuo, utilizando colunas de leito fixo e esse processo é caracterizado por ser regime transiente. Normalmente, o adsorvente é utilizado em estado sólido e fica empacotado no leito, por onde escoar a fase fluida até o término da transferência de massa (GOMES, 2010). Esse sistema contínuo apresenta vantagens como facilidade de operação, aumento de escala e possibilidade de automação. Além disso, uma quantidade expressiva de solução pode ser continuamente tratada usando uma quantidade definida de adsorvente na coluna (AKSU et al., 2004).

O desempenho da coluna de leito fixo é descrito por meio do estudo de curvas de ruptura. Essa curva é uma relação entre a razão da concentração de saída (C_t) pela concentração da alimentação (C_0), e o tempo, como é mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Curva de ruptura típica para adsorção de leito fixo.



Fonte: (FRANCO, 2016).

Através da curva de ruptura é possível obter o tempo de ruptura (t_r) que ocorre quando a concentração de saída atinge 5% da concentração inicial e, o tempo de exaustão (t_e) que ocorre quando a concentração de saída atinge 95% da concentração inicial. Para valores inferiores que o tempo de ruptura, a concentração de saída no leito apresenta valores menores que a concentração de entrada ($C_t < C_0$), após esse tempo, a concentração na saída começa a aumentar até que ocorre a saturação do leito ($C_t = C_0$) (SUZUKI, 1990).

De acordo com Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa é representada pela região curvilínea da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito e quanto menor o comprimento da zona de transferência, mais próximo da idealidade o sistema se encontra. O comprimento da zona de transferência de massa (Z_m) pode ser calculado utilizando a Equação 9.

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_r}{t_e} \right) \quad (9)$$

Sendo, Z a altura da coluna (cm), t_r o tempo de ruptura (min) e t_e o tempo de exaustão (min). Além disso, outros parâmetros importantes a serem estudados em relação a adsorção em coluna de leito fixo, e que também podem ser estimados através da curva de ruptura são: a área correspondente a área acima da curva de ruptura (A) (Equação 10), que é utilizada para calcular a capacidade de adsorção da coluna (q_{eq}) (Equação 11) e o percentual de remoção (R) (Equação 12); e o volume de efluente total tratado (V_{eff}) (Equação 13) (GEANKOPLIS, 1993).

$$A = \int_0^{t_{total}} (1 - C_t/C_0) dt \quad (10)$$

$$q_{eq} = \left(\frac{QC_0}{1000} \right) \frac{A}{m} \quad (11)$$

$$R = \frac{A}{t_{total}} 100 \quad (12)$$

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (13)$$

Sendo, Q a vazão de alimentação (mL min^{-1}), m a massa de adsorvente (g), C_0 a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}) e t_{total} o tempo total de adsorção.

A dinâmica de adsorção que ocorre no leito é complexa e de difícil modelagem, por isso, geralmente, para a determinação do comportamento da curva de ruptura de um leito, são usados modelos simplificados com solução analítica. Alguns modelos empíricos propostos na literatura são os de tempo de serviço de altura do leito (BDST), Thomas e Yoon-Nelson (HAMDAOUI, 2009).

O modelo BDST baseia-se na equação de Bohart-Admas (1920) e correlaciona a profundidade da coluna em função do tempo de operação. O modelo pode ser representado pela Equação 14.

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{KN_0h}{u} - KC_0t\right) \quad (14)$$

Sendo, N_0 a capacidade de adsorção (mg L^{-1}), h a altura do leito fixo (cm) e K a constante de adsorção ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

O modelo de Thomas permite determinar a capacidade máxima de adsorção do leito fixo, bem como a taxa em que ocorre a adsorção. A solução analítica do modelo pode é apresentada na Equação 15 (THOMAS, 1944).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{eq}m}{Q} - k_{Th}C_0t\right) \quad (15)$$

Sendo, k_{Th} a constante de Thomas ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{eq} a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) e m a massa de adsorvente na coluna (g).

O modelo de Yoon-Nelson permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação. O modelo pode ser descrito pela Equação 16 (YOON e NELSON, 1984).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t) \quad (16)$$

Sendo, k_{YN} a constante de Yoon-Nelson (min^{-1}) e τ o tempo necessário para 50% da curva de ruptura (min^{-1}).

3.2 MATERIAIS ADSORVENTES DE CORANTES

O adsorvente mais comum e que apresenta alta eficiência na adsorção atualmente é o carvão ativado, entretanto sua ampla utilização acaba se tornando limitada por ser um material de alto custo, corrosivo e apresentar problemas na regeneração (YAGUB et al., 2014). Consequentemente, muitos pesquisadores investigam a viabilidade do uso de adsorventes de baixo custo e derivados de fontes naturais como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção de corantes.

(Continua)

Material adsorvente	Autores
Carvão ativado	FOO e HAMEED, 2010
Argilas	KAUSAR et al., 2018

Tabela 3 – Materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção de corantes.

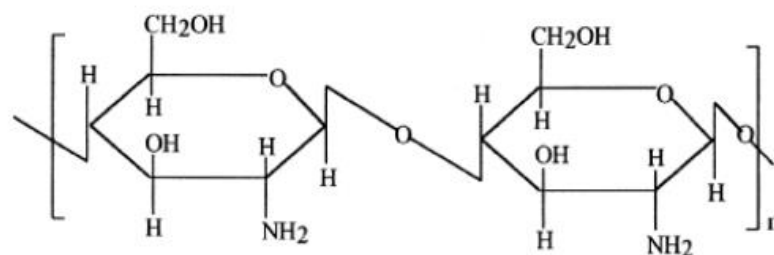
(Continuação)

Material adsorvente	Autores
Zeólitas	ARMAGAN et al., 2004; WANG e ZHU, 2006; SOHRABNEZHAD e POURAHMAD, 2010; ALVER e METIN, 2012
Resíduos agrícolas	RANGABHASHIYAM et al., 2013
Biomassas	CHU e CHEN, 2002; YU et al., 2009; DOTTO e PINTO, 2011; REHMAN et al., 2012; TAHIR et al., 2017

Fonte: (O AUTOR).

Na Tabela 3, as biomassas se enquadram como adsorventes de corantes, estando disponíveis em grande quantidade e a baixo custo, além de apresentar um alto potencial como adsorvente devido às suas características físico-químicas (GUPTA e SUHAS, 2009). Dentre os diversos tipos de biomassa, um dos polissacarídeos em destaque é a quitosana, um polissacarídeo composto por polímeros de glucosamina e *N*-acetil-glucosamina. A Figura 3 apresenta a estrutura química da quitosana.

Figura 3 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: (SANTOS, 2003).

A quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina que é um biopolímero natural, sendo o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, após a celulose. O biopolímero é

obtido a partir do exoesqueleto de carangueijos, fungos e outros artrópodes (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO e PINTO, 2011). Do ponto de vista químico, a única diferença presente entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2. Os grupos amino da quitosana estão disponíveis para reações químicas e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) podem ser utilizados na preparação de derivados (GUIBAL, 2004).

O biopolímero é atrativo por conter um grupo amino livre, o qual é responsável pela maioria de suas características. O grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica da quitosana é o responsável pela alta hidrofilicidade da quitosana (WAN NGAH et al., 2011). Na Tabela 4 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens em relação a quitosana como adsorvente de corantes em soluções aquosas.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens da quitosana utilizada como adsorvente de corantes.

Vantagens	Desvantagens
Biopolímero hidrofílico de baixo custo	Baixa porosidade
Alta seletividade tanto em soluções diluídas como em soluções concentradas	Sensibilidade ao pH
Versatilidade	Uso limitado em colunas de adsorção
Recurso renovável/biodegradável	Não é eficaz para corantes catiônicos
Cinética rápida	Baixa resistência mecânica
Capacidade de interação com vários corantes	Difícil separação de fases
Não é tóxico	absorbato/adsorvente

Fonte: (Adaptado CRINI e BADOT, 2008).

Uma parte das pesquisas desenvolvidas em relação a utilização de quitosana como material adsorvente envolvem o estudo de métodos físicos, químicos, biológicos e eletroquímicos como forma de tentar superar ou minimizar as desvantagens mencionadas na Tabela 4. Alguns métodos que já vem sendo estudados são: fibras ocas (MIRMOHSENI et al., 2012), filmes (DOTTO et al., 2014), grafting (LIU et al., 2017), nanofibras (DOTTO et al., 2017), crosslinking (YANG et al., 2017), hidrogéis (GONÇALVES et al., 2017), microesferas (ZHAI et al., 2018), quitosana magnética (HUI et al., 2018), entre outros. Visto que a gama de

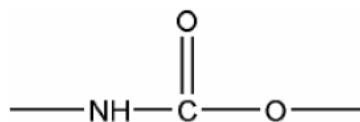
estudos referentes a quitosana possui potencial de crescimento, isso sugere que aplicações de outros métodos podem ser estudados.

3.3 ESPUMAS DE POLIURETANO NA ADSORÇÃO

3.3.1 Espuma de poliuretano

O poliuretano (PU) é um tipo de polímero termostático que compreende repetidas unidades de uretano, caracterizado pela ligação (-NH-CO-O-), como apresentado na Figura 4.

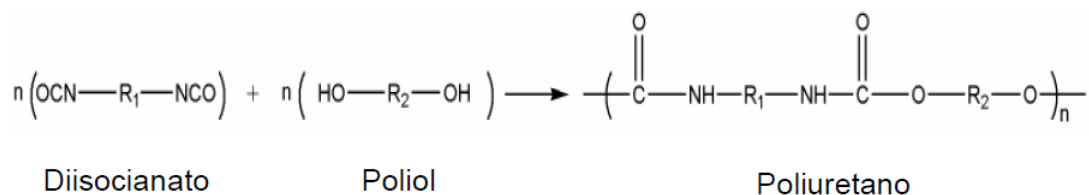
Figura 4 – Grupo uretânico.



Fonte: (RODRIGUES, 2005).

A reação de síntese do poliuretano é uma reação de adição, e usualmente como reagentes são utilizados isocianatos e um composto que possui hidrogênio ativo, geralmente um polioliol, podendo ser adicionados também junto a síntese outros produtos químicos para controlar ou modificar tanto a reação de formação quanto as suas propriedades finais como catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, entre outros (RODRIGUES, 2005). A Figura 5 apresenta o esquema de síntese convencional de um poliuretano.

Figura 5 – Esquema da síntese convencional de um poliuretano.

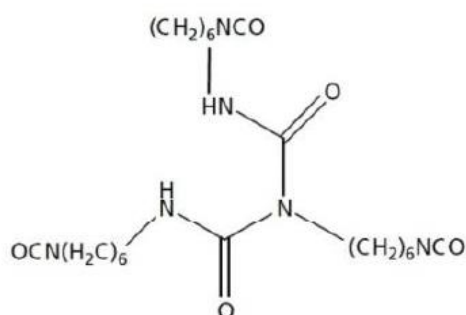


Fonte: (LIMA, 2007).

Neste estudo, o isocianato utilizado foi o HDB (biureto de hexametileno) que é um isocianato alifático, viscoso, transparente e que possui três agrupamentos NCO em sua estrutura. Pelo fato de não ser um isocianato aromático, apresenta a vantagem de ter uma toxicidade inferior aos demais isocianatos, sendo uma característica determinante no momento de sua escolha (MALLMANN, 2014). A estrutura molecular do HDB está apresentada na Figura 6.

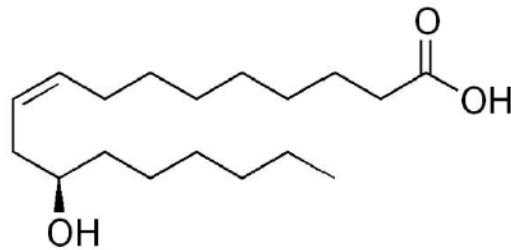
Os polióis mais usados na síntese de espumas de poliuretano são os poliéteres e normalmente são derivados do poli (óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli (óxidos de propileno/etileno) glicóis. Além destes, também são utilizados polióis poliésteres e os polióis naturais (THOMSON, 2005). Os polióis naturais podem ser provenientes de óleos vegetais, como o óleo de mamona (ou de rícino), que contém cerca de 89% de ácido ricinoléico (12 – hidroxí-9-cis-octadecenóico) e é considerado um produto renovável e barato (CARDOSO e BALABAN, 2013). A estrutura molecular do ácido ricinoléico é apresentada na Figura 7.

Figura 6 – Estrutura molecular do HDB.



Fonte: (MALLMANN, 2014).

Figura 7 – Estrutura molecular do ácido ricinoléico.



Fonte: (MALLMANN, 2014).

As espumas de poliuretano possuem diversas aplicações como: biomateriais de implantes e terapêuticos, adesivos, materiais eletrônicos, indústria de tintas, materiais de engenharia, entre outros (RODRIGUES, 2005). Além disso, as espumas de poliuretano combinado com outros materiais, podem ser utilizadas no processo de adsorção de soluções aquosas.

3.3.2 Espuma de poliuretano como suporte

As espumas de poliuretano, segundo Zhang e Banks (2005) e Jang et al. (2008), por apresentarem alta área superficial e uma estrutura porosa aberta, podem ser adotadas como material para imobilização de vários adsorventes como carvão ativado, biomassas e argilas para posterior uso na adsorção de metais pesado de soluções aquosas. Estudos recentes mostram que adsorventes imobilizados em espumas de poliuretano também podem ser utilizados na adsorção de corantes, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Estudos sobre a aplicação de PU como material de imobilização de adsorventes na remoção de corantes.

(Continua)

Autores	Corante	Adsorvente	Reagentes utilizados na síntese
Bilir et al. (2013)	Azul brilhante de remazol R	PU e casca de amendoim	Polietilenoglicol (PEG-400), trietilenodiamina (TEDA-D33LV) como catalisador, monoetilenoglicol (MEG), diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI-TED-31) como agente de reticulação e casca de amendoim.
Qin et al. (2004)	Verde malaquita	PU e óxido de grafite	Diisocianato de isoforona (IPDI), poliálcool poliéster (NJ-330), bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) como agente de expansão, dilaurato de dibutil estanho (DBLT) como catalisador e óleo de silicone como estabilizador e o óxido de grafite.
Kumari et al. (2016)	Verde malaquita e laranja de metila	PU e lignina (<i>Pinus wallichiana</i>)	Dimetilformamida, diisocianato de metil difenilo (MDI), trietilamina, trietanolamina, óleo de silicone e lignina.

Tabela 5 – Estudos sobre a aplicação de PU como material de imobilização de adsorventes na remoção de corantes.

(Continuação)

Autores	Corante	Adsorvente	Reagentes utilizados na síntese
Kumari et al. (2016)	Azul de metileno	PU e nanowhiskers de celulose (<i>Pinus wallichiana</i>)	Dimetilformamida, diisocianato de metil difenilo (MDI), trietilamina, trietanolamina, óleo de silicone e nanowhiskers de celulose
Kong et al. (2016)	Verde brilhante	PU e carvão	Poliol poliéter (NJ-330), isoforone diisocianato (IPDI), ácido clorídrico, EDTA dissódico, dibutil-dilaurato (DBLT) como catalisador, óleo de silicone como estabilizador, bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) como agente de expansão e carvão ativado.
Góes et al. (2016)	Azul de metileno, amarelo ponceau, e vermelho ponceau	PU e celulose de resíduos de indústria de móveis	Polietilenoglicol (PEG), diisocianato de metil difenilo (MDI), polidimetilsiloxano (PDMS), glicerol, octoato de estanho e celulose.

Fonte: (O AUTOR).

A Tabela 5 mostra que são poucos estudos realizados até o momento utilizando PU como material de imobilização de adsorventes na remoção de corantes de soluções aquosas. E outro fato relevante é uso de vários tipos de reagentes na síntese do material, acarretando em um possível aumento no custo desses adsorventes.

3.3.3 Espuma composta de poliuretano/quitosana

Além dos adsorventes que já foram imobilizados em espumas de poliuretano (Tabela 5), também foram encontrados estudos referentes a utilização de PU como material para imobilização da quitosana.

Shih et al. (2004) estudaram a adsorção dos corantes amarelo ácido 199, vermelho ácido 337 e azul ácido 324 em batelada utilizando espuma de poliuretano e quitosana como adsorvente. Os reagentes utilizados na síntese foram isocianato ciclohexano (H_{12} MDI), poli(etileno glicol), ácido 2,2-bis(hidroximetil) propiónico (DMPA), trietilamina (TEA), dilaurato de di-N-butil estanho (DBTDL), 1-metil-2-pirrolidona (NMP), $NaHSO_3$ e quitosana em pó.

Lee et al. (2009) estudaram a adsorção do corante violeta ácido 48 em batelada utilizando espuma de poliuretano e quitosana como adsorvente. Os reagentes utilizados na síntese foram Hypol 3000 que é preparado a partir de polietilenoglicol, trimetilopropano, e um excesso de 2,6-diisocianato de tolueno, água destilada, quitosana em pó e uma solução de glutaraldeído como agente reticulante.

Li et al. (2015) estudaram a adsorção do corante verde malaquita em batelada utilizando espuma de poliuretano e quitosana em pó como adsorvente. Os reagentes utilizados na síntese foram HSH-330, diisocianato de difenil-metano (MDI-50), óleo de silicone, octoato de estanho (T-9) e DABCO (A_{33}), água destilada e quitosana.

Centenaro et al. (2017) estudaram a adsorção do corante azul reativo 198 em batelada utilizando espuma de poliuretano recoberta com filme de quitosana como adsorvente. Os reagentes utilizados na síntese foram poliéter e o diisocianato de tolueno (TDI 80/20), quitosana e uma solução de ácido acético.

Os estudos acima mencionados mostram que as espumas de poliuretano podem ser utilizadas como matriz de imobilização para a quitosana, com o objetivo de superar/minimizar as desvantagens já mencionadas (Tabela 4) em relação a quitosana como adsorvente. No entanto, as espumas de poliuretano e quitosana sintetizadas até o momento utilizam reagentes

convencionais, a maioria de alto custo e não renovável. Neste contexto, a síntese de espumas composta de poliuretano/quitosana utilizando reagentes provenientes de fontes renováveis para serem utilizadas na adsorção de corantes mostra-se como uma área que demanda ainda muitos estudos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões deste trabalho estão apresentados na forma de dois artigos. O primeiro (ARTIGO 1) está publicado na revista *International Journal of Biological Macromolecules* (qualis A2 na área de Engenharia II, fator de impacto 3.909). O segundo (ARTIGO 2) se encontra em processo de revisão na revista *Chemical Engineering & Technology* (qualis A1 na área de Engenharia II, fator de impacto 1.588). Os artigos estão estruturados de acordo com a formatação do periódico o que foi submetido.

ARTIGO 1 - SYNTHESIS OF A BIO-BASED POLYURETHANE/CHITOSAN COMPOSITE FOAM USING RICINOLEIC ACID FOR THE ADSORPTION OF FOOD RED 17 DYE, *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*, 121 (2019) 373-380.

ARTIGO 2 - FIXED-BED ADSORPTION OF ALLURA RED DYE ON CHITOSAN/POLYURETHANE FOAM, *CHEMICAL ENGINEERING & TECHNOLOGY*, UNDER REVIEW.

4.1 ARTIGO 1 - SYNTHESIS OF A BIO-BASED POLYURETHANE/CHITOSAN COMPOSITE FOAM USING RICINOLEIC ACID FOR THE ADSORPTION OF FOOD RED 17 DYE.

Rejiane da Rosa Schio^a; Bruno C. da Rosa^a; Janaína O. Gonçalves^b; Luiz A. A. Pinto^b;

Evandro S. Mallmann^a; Guilherme L. Dotto^{a*}

^aChemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM,
Roraima Avenue, 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

^bSchool of Chemistry and Food, Federal University of Rio Grande, FURG, km 8
Italia Avenue, 96203–90, Rio Grande, RS, Brazil.

Rejiane da Rosa e-mail address: rejirr@hotmail.com

Bruno C. da Rosa e-mail address: brunocruzdrosa@gmail.com

Evandro S. Mallmann e-mail address: evandro.mallmann@ufsm.br

Janaína Oliveira Gonçalves e-mail address: janaina_sde@hotmail.com

Luiz Antonio de Almeida Pinto e-mail address: dqmpinto@furg.com

Guilherme L. Dotto e-mail address: guilherme_dotto@yahoo.com.br

*Corresponding author: UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil. Tel: +55 55 3220 8448. E-mail address: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Highlights

- A novel bio-based polyurethane/chitosan foam (PU/chitosan) was synthesized;
- Renewable materials like chitosan and ricinoleic acid were used as precursors;
- PU/chitosan was applied to remove Food Red 17 dye (FR17) from aqueous solutions;
- PU/chitosan was able to remove more than 98% of FR17 dye from the solution;
- The maximum adsorption capacity was of 267.24 mg g⁻¹.

Abstract

A novel bio-based polyurethane/chitosan foam (PU/chitosan) was synthesized using a polyol derived from castor oil and applied to remove Food Red 17 dye (FR17) from aqueous solutions. PU/chitosan foam presented better characteristics and adsorption potential than polyurethane foam (PU). PU/chitosan foam showed a semi-crystalline structure, with several functional groups, high porosity and good mechanical properties. These characteristics are adequate for adsorptive separations. Using identical adsorption conditions, PU/chitosan was able to remove more than 98% of FR17 dye from the solution, while, PU removed only 40%. The adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam was favored at pH 2. Pseudo-second order model was the most adequate to represent the kinetic data. The equilibrium data followed the Sips model, with a maximum adsorption capacity of 267.24 mg g⁻¹. The adsorption process was spontaneous, favorable and endothermic. The results showed that polyurethane foams are capable to support chitosan, generating an adsorbent with better mechanical characteristics and high potential to remove anionic dyes from aqueous media.

Keywords: Adsorption; castor oil; chitosan; Food Red 17; polyurethane foam.

Introduction

Several types of dyes are widely used in food industries to improve the appearance of their products [1]. The use of these dyes generating a large volume of colored effluents, which, if uncorrected treated, can cause serious environmental problems [2]. Synthetic dyes such as Food Red 17 (FR17) contains azoic groups (N=N) and aromatic rings which are harmful to all biological systems and can cause damages to the human health [3]. In this scenario, there are many studies aiming to improve techniques for dye removal from liquid effluents [4–6]. Among the unit operations used for this purpose, adsorption is preferred due its interesting advantages like efficiency, low cost and low energetic requirements [7–10].

In the past years, chitosan has been widely used for dye removal from colored effluents by adsorption [11]. Chitosan is a polysaccharide obtained through chitin deacetylation and presents high affinity with various dyes. The great adsorbent potential of chitosan is provided by its reactive sites such as the hydroxyl (–OH) and amino (–NH₂) groups [12–16]. Its large applicability in food, textile and pharmaceutical industries is due to some advantages such as low cost, no toxicity, biodegradability and biocompatibility [17–19]. Usually, chitosan is used in powder form to remove dyes [7–9]. However, it presents low specific surface area, low mechanical resistance and is soluble in acid media, therefore, limiting its application [20].

In order to overcome the above mentioned disadvantages, many alternatives are being studied in relation to the preparation of chitosan based materials, such as hollow fibers [21], grafted chitosan [19], nanofibers [22], films [14], cross-linking materials [23], microspheres [24], magnetic chitosan [25] and hybrid hydrogels [26]. Recent studies have shown that polyurethane (PU) foams are being used as immobilization materials for adsorbents, due their high surface area and open porous structure [27, 28]. The immobilization of adsorbents in PU provides advantages like good mechanical properties and easy phase separation. The PU

synthesis usually occurs through the reaction between an isocyanate and a polyol (normally a synthetic polyether). However, a low-cost and renewable alternative is the ricinoleic acid, which is a biodegradable polyol derived from castor oil [29]. Thus, the novelty of this paper is the use of bio-based and renewable materials like chitosan (from shrimp wastes) and ricinoleic acid (from castor oil) to synthesize a PU/chitosan foam, which in turn is an advanced adsorbent, coupling the advantages of chitosan and PU.

This paper aimed to develop bio-based polyurethane/chitosan foam (PU/chitosan foam) from chitosan and ricinoleic acid to be applied in the removal of Food Red 17 dye (FR17) from aqueous solutions. The PU/chitosan composite foam was characterized by scanning electronic microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), color and mechanical properties. In the adsorption study, the effect of initial pH on the FR17 adsorption by PU/chitosan foam was evaluated from 2 to 10. Kinetic curves were obtained at dye concentrations of 25, 50 and 100 mg L⁻¹. Isotherms were built at temperatures of 298, 308, 318 and 328 K. Thermodynamic parameters were also estimated.

Material and methods

Materials

Chitosan in powder form (particle size of 75 μm, molecular weight of 150±1 kDa, deacetylation degree of 85±1%) was obtained from shrimp wastes (*Penaeus brasiliensis*) [30]. Glutaraldehyde (50% in water) was purchased from Sigma-Aldrich (USA). Ricinoleic acid was synthesized from castor oil [31]. HDB (Hexamethylene Diisocyanate Biuret) (22% of NCO), a high-viscosity aliphatic polyisocyanate was used as isocyanate (Perstorp Ltda, Brazil). The

commercial food dye Food Red 17 (FR17) (azo dye, purity of 95%, color index 16035, molecular weight of 496.4 g mol^{-1} ; $\lambda_{\text{max}}=500 \text{ nm}$) was obtained from Duas Rodas Ltda (Brazil).

Synthesis of PU/chitosan composite foam

The PU/chitosan composite foam was prepared by the process so called "one-shot", mixing chitosan, glutaraldehyde, HDB and ricinoleic acid. At first, 0.50 g of chitosan was mixed with 1.0 mL of glutaraldehyde and 1.0 mL of distilled water under magnetic stirring, generating a glutaraldehyde cross-linked chitosan solution (mixture A). In parallel, using a porcelain crucible, the ricinoleic acid was mixed to the HDB in a ratio of 1:1.5, respectively (mixture B). Then, 5% wt. of mixture A was inserted into the mixture B and, the resulting reaction media was stirred at 323 K for 15 min. Finally, the PU/chitosan composite foam was dried at room temperature in a dessicator with silica gel for 24 h. The pure PU was prepared only by the mixture B. All these procedures and quantities were determined by preliminary experiments.

Characterization of PU/chitosan composite foam

The functional groups of PU/chitosan composite foam were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japan) [32]. SEM images of PU/chitosan composite foam were obtained by scanning electron microscopy (Jeol, JSM-6610LV, Japan) using secondary electron irradiation and 10 kV with magnification of 50x [33]. X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) was used to verify the structure of PU/chitosan composite foam [34].

The mechanical properties were determined using a texturometer (Stable Microsystems SMD, TA.XP2i, UK) according to the standard method of ASTM, 2000. Then, to determine

shear strength, a Warner Bratzler blade was used, with a compression speed of 1.5 mm s^{-1} . The swelling was verified immersing 50 mg of foam in distilled water and stirring at 298 K for 24 h. The excess of surface water was removed, and the swollen samples were weighed. The swelling degree (SD) was determined by Eq. 1.

$$SD = \left(\frac{m_{\text{initial}} - m_{\text{hydrated}}}{m_{\text{initial}}} \right) 100 \quad (1)$$

where, m_{initial} (mg) and m_{hydrated} (mg) are the initial and hydrated masses of foams.

Color was measured by a colorimeter (Minolta, CR-400, EUA). The determined color parameters were lightness (L^*), black to white; redness/greenness (a^*); yellowness/ blueness (b^*) and Hue angle (Hue*) values (0° is the red, 90° is the yellow, 180° is the green and 270° is the blue colors). Total color difference (ΔE) was calculated taking into account the differences between L, a, and b values of the sample and a standard. Measurements were performed with four replications.

Adsorption experiments

All the adsorption experiments were performed in batch mode at 100 rpm using a thermostated agitator (Marconi, MA 093, Brazil). Firstly, the adsorbent potential of the polyurethane foam prepared with (PU/chitosan) and without (PU) chitosan was investigated. For this purpose, 1.0 g of PU or PU/chitosan foam was added to 25 mL of dye solution with initial concentration of 25 mg L^{-1} . The solutions were stirred for 2 h at 298 K. Secondly, using only PU/chitosan, the adsorbent mass effect was investigated from 0.1 to 1.0 g. Then, the effect of initial pH from 2.0 to 10.0 (adjusted with 0.1 mol L^{-1} NaOH or HCl) was evaluated considering the best adsorbent amount, at 298 K, with initial dye concentration of 25 mg L^{-1} , contact time of 2 h and volume of solution of 25 mL. Subsequently, using the best amount of

adsorbent and pH, kinetic curves were constructed (contact time from 0 to 120 min) at 298 K, with volume of solution of 25 mL and initial dye concentrations of 25, 50 and 100 mg L⁻¹. Finally, equilibrium curves were obtained at different temperatures (298, 308, 318 and 328 K), with initial dye concentration ranging from 0 to 500 mg L⁻¹ and volume of solution of 25 mL. After each experiment, the remaining FR17 concentration in liquid phase was determined by spectrophotometry at 500 nm (Biospectro SP-22, Brazil) To ensure the experimental accuracy, reproducibility and reliability of the collect data, the assays were performed in triplicates.

The dye removal percentage ($\%R$), equilibrium adsorption capacity (q_e) and adsorption capacity at any time (q_t) were determined by Eqs. (2), (3) and (4), respectively:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (2)$$

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

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (4)$$

where, C_0 is the initial dye concentration in liquid phase (mg L⁻¹), C_e is the equilibrium dye concentration in liquid phase (mg L⁻¹), C_t is the dye concentration in liquid phase at any time (mg L⁻¹), C_F is the final dye concentration (mg L⁻¹) m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of dye solution (L).

Kinetic models

The kinetic models of pseudo-first order (PFO) [35] and pseudo-second order (PSO) [36] were applied to represent the adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam. These models are presented, respectively in Eqs. (5) and (6):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (6)$$

being, k_1 (min^{-1}) and k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) the rate constants of pseudo-first order and pseudo-second order models, q_1 and q_2 (mg g^{-1}) the theoretical values for the adsorption capacity.

Equilibrium and thermodynamic analysis

The adsorption equilibrium isotherms were modeled using Freundlich [37], Langmuir [38] and Sips [39] models. These models are presented, respectively in Eqs. (7), (8) and (9):

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

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

$$q_e = \frac{q_S (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m} \quad (9)$$

where, k_F is the Freundlich constant (mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n_F}, $1/n_F$ is the heterogeneity factor, q_m and q_S are the maximum adsorption capacity of each model (mg g^{-1}), k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}), k_S is the Sips constant (L mg^{-1}) and m the exponent of the Sips model.

The adsorption thermodynamic behavior was evaluated by the standard values of Gibbs free energy change (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), enthalpy change (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) and entropy change (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹). These values were calculated by Eqs. (10), (11), (12) and (13) [40]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (12)$$

$$K_e = \frac{k_s M_w \gamma^{FR17}}{\gamma} \quad (13)$$

being, T the temperature (K), R the universal gas constant (8.314x10⁻³ kJ mol⁻¹ K⁻¹), k_s the Sips constant (L mg⁻¹), M_w the molecular weight of FR17 dye (mg mol⁻¹), γ^{FR17} the activity coefficient of FR17 dye in solution (dimensionless) and γ the unitary activity coefficient of FR17 (1 mol L⁻¹). It was assumed that the solution is sufficiently diluted in order to consider $\gamma^{FR17}=1$.

Calculations procedure

The kinetic, equilibrium and thermodynamic parameters were estimated by the fit of the models with the experimental data through nonlinear regression, which was based on the minimization of the least squares function using the Quasi-Newton method. The fit quality was measured through determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient ($R^2_{adjusted}$) and average relative error (ARE).

Results and discussion

Characteristics of PU/chitosan composite foam

The FT-IR vibrational spectra of pure PU and pure chitosan; PU/chitosan composite foam and PU/chitosan composite foam (zoom in the 2000–600 cm^{-1}) are presented, respectively, in Fig. 1(a), Fig. 1 (b) and Fig. 1(c).

In Fig. 1(a), it is possible visualize characteristic bands of PU and chitosan. Regarding to PU, the N–H link of urethane group can be seen at 3360 cm^{-1} . The bands between 2925 and 2855 cm^{-1} are characteristics of asymmetric and symmetric vibrations of the CH₂ group. The signal around 1690 cm^{-1} can be assigned to the C=O groups of urethane and ester groups [29]. In relation to chitosan, Fig. 1(a) shows a typical C–N elongation at 1559 cm^{-1} [41]. Bands around 3000 cm^{-1} can be attributed to N–H and O–H stretching's [42]. At 1650 cm^{-1} the vibrational band relative to C=O bonds (typical amide band I) can be observed [43]. Comparing spectra (Fig. 1(a) and Fig. 1(b)), it is possible verify that all the bands attributed to chitosan and PU are also present in the spectrum of PU/chitosan (Fig. 1(b)). This shows that after the PU/chitosan synthesis, the functional groups responsible for adsorption remained unchanged, as well as the characteristic groups PU. Another relevant information is that the bands relative to the isocyanate groups (N=C=O), which normally appear at 2280 cm^{-1} [32] were absent in the PU/chitosan spectrum. This indicated that the isocyanate groups were fully reacted during the preparation of the PU/chitosan foam [44].

Fig. 2 shows the SEM images of PU/chitosan composite foam (a) and polyurethane foam (b). It can be seen clearly that the addition of chitosan in the polyurethane foam synthesis resulted in a material with a more developed and opened porous structure. This type of structure

is strongly favorable for adsorption process, since facilitates the mass transfer inside the adsorbent.

Fig. 3 shows the XRD patterns of (a) pure chitosan, (b) pure PU and (c) PU/chitosan composite foam. It can be observed that PU/chitosan composite foam showed a typical structure of a semi-crystalline material, with wide base at 2θ around 20° . This broad peak corresponds to both chitosan [22] and polyurethane [45].

In relation to the mechanical properties of the foams, the shear strength was determined. Shear strength is the force used to break the sample. It was verified that the PU/chitosan composite foam presented a force of 88.01 ± 2 N, while the polyurethane foam presented a force of 59.61 ± 2 N. Thus, the strength required to drill the PU/chitosan composite foam was around 50% higher than to drill the polyurethane foam. So, it can be stated that chitosan provided higher mechanical resistance to polyurethane foam. This can have occurred because the insertion of chitosan causes a crosslinking with glutaraldehyde, i.e. a covalent bond is formed between them (Schiff's base). Since this bond is strong, it can directly influences the mechanical properties of the foam. Similar results were found in the literature by Tuwair et al. [46], where the authors examined the cross-sections of three different configurations of the closed-cell polyurethane infill-foam beams.

In the analysis of swelling degree (*SD*), PU/chitosan composite foam presented value of 162% and polyurethane foam 133%. This increase in *SD* is directly related with the cross-linking and the hydrophilicity of the polymer. The water affinity defines chitosan as high hydrophilic polymer [47]. Also, it can be considered that the PU/chitosan composite foam presented a higher porosity, thus, justifying this increase in *SD*. Another factor that should be taken into account is the crosslinking formed between chitosan and glutaraldehyde, which is directly related to the swelling [26, 48].

Regarding to the color parameters, the PU/chitosan composite foam presented a color difference (ΔE) in relation to polyurethane foam of 89.20. This difference is ascribed to the chitosan insertion, which causes the cross-linking with the foam, forming a more pigmented coloration. The Hue angle was around 90° for both foams (PU/chitosan = 89.44° and polyurethane = 83.20°) showing that the two foams presented a yellowish coloration, but one more intense than the other. Roberts and Taylor [49] observed in their study that chitosan-glutaraldehyde solutions presented a yellow-brown color, where, an increase in color strength represents an increased crosslinking rate.

Based on the characterization results, it can be stated that the PU/chitosan composite foam developed in this work presented promising characteristics for adsorption purposes, such as, an opened porous structure, several functional groups, swelling capacity, no toxicity and good mechanical properties. Coupled to this, the PU/chitosan composite foam can be synthesized by a simple procedure using alternative and renewable precursors.

Factors affecting FR17 adsorption

In this section, the influences of chitosan addition, adsorbent mass and initial pH on the FR17 adsorption were investigated. The results are depicted in Fig. 4.

In Fig. 4 (a), PU and PU/chitosan foam were compared for FR17 removal. It was found that PU/chitosan composite foam was able to remove more than 98% of FR17 dye from the solution. On the other hand, the material without chitosan (PU) was able to remove only 40%. Then, it was concluded that the addition of chitosan in the polyurethane foam synthesis was adequate to improve the adsorption potential of this material. It can be proposed that the chitosan insertion in the polyurethane foam provided additional OH and NH_2 adsorption sites, leading to an increase in FR17 removal from the solution. Finally, the addition of chitosan in

the PU synthesis is justified, since generates a material with better characteristics (see section 3.1) and higher adsorption potential than PU.

Fig. 4 (b) reveals that when the adsorbent mass was increased from 0.1 g to 1.0 g, the dye removal percentage increased from 40 to 98%. This phenomenon can be explained due to the direct relation between the adsorbent mass and the number of active sites available for adsorbent–adsorbate interactions. The subsequent tests were performed using 1.0 g.

It can be seen in Fig. 4 (c) that the dye removal percentage increased with the pH decreased from 10.0 to 2.0. R values near to 100% were attained at pH of 2.0. This fact can be explained on the basis in the characteristics of PU/chitosan and FR17 dye. The PU/chitosan composite adsorbent is formed by several easily protonable groups, for example NH_2 from chitosan, which is a weak basis, and NH from PU. At pH 2.0, these groups are protonated. In parallel, the anionic dye FR17 has a negative pKa and is negatively charged in the entire pH range. Consequently, electrostatic interactions occur between the negatively charged dye and the positively charged PU/chitosan composite. This type of interaction is common in dye/chitosan systems [50]. The subsequent adsorption tests were performed at pH of 2.0.

Kinetic results

The kinetic behavior of FR17 adsorption on PU/chitosan composite foam was observed through the curves of the adsorption capacity (q_t) as a function of time (t) for different initial concentrations. These results are shown in Fig. 5.

It was found that the adsorption was fast in the first 5 min. From 5 to 60 min, a gradual increase in the adsorption capacity was observed. From 60 min, the adsorption rate was strongly decreased, being the equilibrium attained until 120 min for all studied concentrations. In Fig. 5, it was found that the increase in initial dye concentration from 25 mg L^{-1} to 100 mg L^{-1}

caused an increase in the adsorption capacity. This can be explained because at higher initial dye concentrations, there are more dye molecules to occupy the available adsorption sites on the PU/chitosan surface, and consequently the coverage fraction is higher [51].

The kinetic curves presented in Fig. 5 were fitted with the Pseudo–first order (PFO) and Pseudo–second order (PSO) models. The results are presented in Table 1. Based on the higher values of determination coefficient ($R^2 > 0.99$), and lower values of the average relative error ($ARE < 5\%$), it can be noticed that the Pseudo–second order model was more suitable to represent the kinetic data. From the data presented in Table 1 it can be confirmed that the increase of the initial adsorbate concentration caused an increase in the parameter q_2 , confirming that the dye adsorption capacity was favored at high concentrations.

Equilibrium isotherms

The isothermal adsorption of FR17 adsorption on PU/chitosan composite foam were obtained at different temperatures, and presented in Fig. 6.

For all temperatures, the curves presented a typical L2 profile [52]. At low C_e values, an inclined portion was observed, indicating a strong affinity of PU/chitosan composite with FR17 dye. At high C_e values, the curves attained a plateau, indicating that the surface of PU/chitosan composite was saturated with the FR17 dye. Furthermore, it can be observed in Fig. 6 that the adsorption capacity was favored by the temperature increase from 298 to 328 K. According to Dotto et al. [22], this fact can be attributed to the swelling effect of PU/chitosan, which is more pronounced at higher temperatures, allowing the dye molecules to penetrate further into the adsorbent structure.

The equilibrium curves were modeled by Langmuir, Freundlich and Sips. Table 2 shows the equilibrium parameters for the adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam. The

high values of the determination coefficient ($R^2 > 0.98$) and the low values of the average relative error ($ARE < 10\%$) showed that the Sips model was the most adequate to represent the equilibrium data. The k_s values increased with the temperature, showing that the affinity between PU/chitosan and FR17 was higher at 328 K. The parameter q_s increased from 80.12 to 267.24 mg g⁻¹ when the temperature was increased from 298 to 328 K. This confirms that the adsorption capacity was favored by the temperature increase.

The adsorption capacity of the PU/chitosan composite foam was compared with the capacity of other chitosan based adsorbents. The results are presented in Table 3. Table 3 shows that the PU/chitosan composite foam is within the literature range in terms of adsorption capacity. The PU/chitosan composite foam can be obtained from low cost and renewable materials using a simple procedure. Coupled to this, the adsorbent presents interesting characteristics like functional groups, an opened porous structure and mechanical stability. Also, PU/chitosan composite foam attained dye removal percentages higher than 98% and adsorption capacities higher than 250 mg g⁻¹, being an effective adsorbent to uptake the FR17 dye from aqueous solutions. Based on these findings it can be concluded that the PU/chitosan composite foam is a potential adsorbent to treat colored effluents.

Thermodynamic results

Table 4 shows the thermodynamic parameters for FR17 adsorption on PU/chitosan composite foam. It was verified that the Sips model was the most suitable to represent the equilibrium experimental data. Thus, the Sips parameters were used to estimate the equilibrium constant.

The negative values of ΔG^0 indicated that the FR17 adsorption on PU/chitosan composite foam was a spontaneous and favorable process. More negative ΔG^0 values were

found at higher temperatures, corroborating that the adsorption was favored at 328 K. The positive value of ΔH^0 shows that the adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam was endothermic in nature. The positive value of ΔS^0 indicates that the system disorder increased during adsorption due some rearrangements in the adsorbent surface. The magnitude of ΔH^0 is closed with physisorption due electrostatic interactions [53].

Conclusion

A novel polyurethane foam based on chitosan and ricinoleic acid was developed aiming to remove FR17 dye from aqueous solutions, and also facilitates the solid/liquid separation after adsorption process. The PU/chitosan composite foam presented adequate mechanical characteristics, including interesting functional groups, high shear strength and an opened porous structure. The adsorption of FR17 dye on the PU/chitosan composite foam was favored at pH 2.0, using 1.0 g of adsorbent at 328 K. The Pseudo-second order model was the most adequate to represent the kinetic data. The Sips model was able to represent the adsorption equilibrium, with maximum adsorption capacity of 267.24 mg g⁻¹. The adsorption process was spontaneous, favorable and endothermic. It can be concluded that the PU/chitosan composite foam is a potential candidate to be used as adsorbent of anionic dyes, since is prepared by a simple method using renewable precursors, presents high efficiency, high adsorption capacity and good mechanical stability.

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for the financial support. Furthermore, the authors would like to thank CEME–SUL/FURG (Electron Microscopy Center of South / Federal University of Rio Grande/RS/Brazil) due to the scanning electron microscopy images.

References

- [1] N. Atar, A. Olgun, S. Wang, S. Liu. Adsorption of Anionic Dyes on Boron Industry Waste in Single and Binary Solutions Using Batch and Fixed-Bed Systems. *J. Chem. Eng.* 56 (2011) 508–516. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je100993m>.
- [2] U. Iriarte-Velasco, N. Chimeno-Alanís, M. P. Gonzalez-Marcos, J. I. Alvarez-Uriarte. Relationship between Thermodynamic Data and Adsorption/Desorption Performance of Acid and Basic Dyes onto Activated Carbons. *J. Chem. Eng.* 56 (2011) 2100-2109. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je1011345>.
- [3] Z. Lin, H. Zhang, A. Peng, Y. Lin, L. Li, Z. Huang. Determination of malachite green in aquatic products based on magnetic molecularly imprinted polymers. *Food Chem.* 200 (2016) 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.001>.
- [4] N. F. Cardoso, E. C. Lima, B. Royer, M. V. Bach, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto, T. Calvete, J. Hazard. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *J. Haz. Mat.* 146-1 (2012) 241-242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>.
- [5] U. Habiba, T. A. Siddique, J. J. L. Lee, T. C. Joo, B. C. Ang, A. M. Afif. Adsorption study of methyl orange by chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite electrospun composite

- nanofibrous membrane. *Carbohydr. Polym.* 191 (2018). 79–85.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.081>.
- [6] Y. Jiang, B. Liu, J. Xu, K. Pan, H. Hou, J. Hu, J. Yang. Cross-linked chitosan/ β -cyclodextrin composite for selective removal of methyl orange: Adsorption performance and mechanism. *Carbohydr. Polym.* 182 (2018). 106–114.
- [7] D. P. Vargas, L. Giraldo, A. Erto, J. C. Moreno–Piraján. Chemical modification of activated carbon monoliths for CO₂ adsorption. *J. Thermal Anal. Calorimetry* 114 (2013) 1039–1047. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3086-3>.
- [8] M. Voccianta, M. Trofa, T. D’Auria, L. Giraldo, P. Rodriguez–Estupiñan, J. C. Moreno Piraján, A. Erto. A rigorous procedure for the design of adsorption units for the removal of cadmium and nickel from process wastewaters. *J. Clean. Prod.* 77 (2014) 35–46.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.001>.
- [9] A. Erto, F. Di Natale, D. Musmarra, A. Lancia. Modeling of single and competitive adsorption of cadmium and zinc onto activated carbon. *Adsorption*. 21 (2015) 611–621.
<https://doi.org/10.1007/s10450-015-9712-6>.
- [10] A. Erto, I. Bortone, A. Di Nardo, M. Di Natale, D. Musmarra. Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for the remediation of groundwater simultaneously contaminated by some chlorinated organic compounds. *J. Environ. Manage.* 140 (2014) 111–119.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.012>.
- [11] G. L. Dotto, L. A. A. Pinto. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 231–238.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.097>.

- [12] W. S. Wan Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1446–1456. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>.
- [13] M. L. G. Vieira, V. M. Esquerdo, L. R. Nobre, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. *J. IND. CHEM.* 20 (2014) 3387 -3393. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.024>.
- [14] G. L. Dotto, C. Buriol, L. A. A. Pinto. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2324-2332. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.03.013>.
- [15] T. S. Frantz, N. Silveira Jr., M. S. Quadro, R. Andrezza, A. A. Barcelos, T. R. S. Cadaval Jr., L. A. A. Pinto. Cu(II) adsorption from copper mine water by chitosan films and the matrix effects. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 5908– 5917. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8344-z>.
- [16] T. R. S. Cadaval Jr., G. L. Dotto, E. R. Seus, N. Mirlean, L. A. A. Pinto. Vanadium removal from aqueous solutions by adsorption onto chitosan films. *Desalination Water Treat.* 57 (2016) 16583–16591. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1079741>.
- [17] M. Aider. Chitosan application for active- bio based films production and potential in the food industry: Review. *Food Sci. Technol. Int.* 43 (2010) 837-842. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.021>.
- [18] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A. Z. Abdullah, M. H. Ibrahim, K. B. Tan, Z. Gholami, P. Amouzgar. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydr. Polym.* 113 (2014) 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>.

- [19] J. Liu, H. Pu, S. Liu, J. Kan, C. Jin. Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review. *Carbohydr. Polym.* 174 (2017) 999-1017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.014>.
- [20] A. A. Pérez-Fonseca, C. Gómez, H. Dávila, R. González-Nunez, J. R. Robledoortiz, M. O. Vázquez-Lepe. Chitosan supported onto agave fiber-post consumer HDPE composites for Cr (VI) adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2011) 5939-5946. <http://dx.doi.org/10.1021/ie201242x>.
- [21] A. Mirmohseni, M. S. Seyed Dorraji, A. Figoli, F. Tasselli. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling. *Biores. Tech.* 121 (2012) 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.067>.
- [22] G. L. Dotto, J. M. N. Santos, E. H. Tanabe, D. A. Bertuol, E. L. Foletto, E.C. Lima, F. A. Pavan. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 144 (2017) 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.004>.
- [23] H. Yang, J. Gong, G. Zeng, P. Zhang, J. Zhang, H. Liu, S. Huan. Polyurethane foam membranes filled with humic acid-chitosan crosslinked gels for selective and simultaneous removal of dyes. *J. Coll. Interf. Sci.* 505 (2017) 67-78. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.075>.
- [24] L. Zhai, Z. Bai, Y. Zhu, B. Wang, W. Luo. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. *Chin. J. Chem. Eng.* 26 (2018) 657-666. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.015>.
- [25] M. Hui, P. Shengyan, H. Yaqi, Z. Rongxin, Z. Anatoly, C. Wei, C. A highly efficient magnetic chitosan “fluid” adsorbent with a high capacity & fast adsorption kinetics for

dyeing wastewater purification. *Chem. Eng. J.* 345 (2018) 556-565.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.115>.

- [26] J. O. Gonçalves, J. P. Santos, E. C. Rios, M. M. Crispim, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 265-270. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.067>.
- [27] X. X. Li, J. Li, X. J. Sun, L. Y. Cai, Y. C. Li, X. Tian, J. R. Li. Preparation and malachite green adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foam. *J. Cell. Plast.* 51 (2014) 373. <https://doi.org/10.1177/0021955X14542538>.
- [28] G. S. N. M. Centenaro, B.R. Facin, A. Valério, A. A. U. Souza, A. Silva, J. V. Oliveira, D. Oliveira. Application of polyurethane foam chitosan-coated as a low-cost adsorbent in the effluent treatment. *J. Wat. Proc. Eng.* 20 (2017) 201-206.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.11.008>.
- [29] E. S. Mallmann, M. I. R. Barbosa, R. Maciel Filho. Assessment of biobased polyurethane reaction kinetics through DSC and FTIR analysis. *Int. J. Sci. Res. Chem. Eng.* 1(4) (2014) 66-73. <http://dx.doi.org/10.12983/ijsrce-2014-p0066-0073>.
- [30] J. M. Moura, D. D. R. Gründmann, T. R. S. Cadaval Jr, G. L. Dotto, L. A. A. A. Pinto. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. *J. Env. Chem. Eng.* 4 (2) (2016) 2259-2267.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.003>.
- [31] E. U. X. Péres, F. G. Souza, F. M. Silva, J. A. Chaker, P. A. Z. Suarez. Biopolyester from ricinoleic acid: Synthesis, characterization and its use as biopolymeric matrix for magnetic nanocomposites. *Ind. Crops. Prod.* 59 (2014) 260-267.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.031>.

- [32] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [33] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echil, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, second ed., Plenum Press, New York. 1992.
- [34] H. Saygili, F. Güzel. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *J. Clean. Prod.* 113 (2016) 995-1004. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.055>.
- [35] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *K. Sven. Vetensk.akad Handl.* 24 (1898) 1-39.
- [36] Y. S. Ho, G. Mckay. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ.* 76 (1998) 183-191. <https://doi.org/10.1205/095758298529326>.
- [37] H. Z. Freundlich. *J. Phys. Chem.* 57 (1907) 385.
- [38] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
- [39] R. Sips. *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 490- 495.
- [40] P. Atkins, J. Paula, *Physical Chemistry*, nine ed., New York: W.H. Freeman and Company, 2010.
- [41] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Mar. Drugs.* 8 (2010) 1567–1636. <https://doi.org/10.3390/md8051567>.

- [42] H. Wang, P. Zhao, X. Liang, X. Gong, T. Song, R. Niu, J. Chang. Folate-PEG coated cationic modified chitosan–cholesterol liposomes for tumor-targeted drug delivery. *Biomater.* 31 (2010) 4129-4138. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.089>.
- [43] L. Zhang, Q. Liu, P. Hu, R. Huang. Adsorptive removal of methyl orange using enhanced cross-linked chitosan/bentonite composite. *Desalin. Water Treat.* 57 (2015) 1-12. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1088478>.
- [44] L. Zhang, X. Ding, Y. Ou. Properties of rigid polyurethane foams prepared with synthesized PIPA polyol. *Am. J. Chem. Appl.* 1 (2014) 7-14.
- [45] L. F. Wang. Studies on fluorinated polyurethanes by X-ray diffraction and density functional theory calculations with periodic boundary conditions. *Polym. J.* 48 (2007) 7414 - 7418. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.10.017>.
- [46] H. Tuwair, M. Hopkins, J. Volz, M. A. ElGawady, M. Mohamed, K. Chandrashekhara, V. Birman. Evaluation of sandwich panels with various polyurethane foam-cores and ribs. *Comp. Part. B: Eng.* 79 (2015) 262-276. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.023>.
- [47] N. A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 50 (2000) 27-46. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00090-4).
- [48] L. Poon, L. D. Wilson, J. V. Headley. Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydr. Polym.* 109 (2014) 92-101. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.086>.
- [49] G. A. Roberts, K. E. Taylor. Chitosan gels, 3. The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde. *Macromol. Chem. Phys.* 190(5) (1989) 951-960. <https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900504>.

- [50] G. Crini, P. M. Badot. Application of chitosan a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recente literature. *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- [51] W. Konicki, M. Aleksandrak, D. Moszyński, E. Mijowska. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J. Colloid Interf. Sci.* 496 (2017) 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.031>.
- [52] J. S. Piccin, T. R. S. Cadaval, L. A. A. Pinto, G. L. Dotto. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations, In: A. Bonilla–Petriciolet, D. I. Mendoza–Castillo, H. E. Reynel–Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, Springer, Berlin, 2017, pp 19- 52.
- [53] N. F. Cardoso, R. B. Pinto, E. C. Lima, T. Calvete, C. V. Amavisca, B. Royer, M. L. Cunha, T. H. M. Fernandes, I. S. Pinto. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalin.* 269 (2011) 92 – 103. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.047>.
- [54] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S. H. Woo. Influence of the polyethylene mine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.047>.
- [55] R. Huang, Q. Liu, J. Huo, B. Yang. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arab. J. Chem.* 1 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.017>.
- [56] G. L. Dotto, F. K. Rodrigues, E. H. Tanabe, R. Frohlich, D. A. Bertuol, T.R. Martins, E. L. Foletto. Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous

anionic and cationic dyes from colored effluents. *J. Environ Chem. Eng.* 4 (2016) 3230-3239. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.004>.

Figure captions

Fig. 1. FT-IR vibrational spectra of (a) pure PU and pure chitosan, (b) PU/chitosan composite foam and (c) PU/chitosan composite foam (zoom in the 2000 - 600 cm^{-1}).

Fig. 2. SEM images ($\times 50$): (a) PU/chitosan composite foam and (b) polyurethane foam.

Fig. 3. XRD patterns: (a) pure chitosan, (b) pure PU and (c) PU/chitosan composite foam.

Fig. 4. (a) Comparison between PU and PU/chitosan for FR17 removal; (b) Adsorbent mass effect on FR17 adsorption and (c) pH effect on FR17 adsorption ($T=298\text{ K}$, $C_0=25\text{ mg L}^{-1}$, 100 rpm, $t=2\text{h}$, $V=25\text{ mL}$).

Fig. 5. Kinetic curves of FR17 adsorption on the PU/chitosan composite foam ($T=298\text{ K}$, 100 rpm, $V=25\text{ mL}$, $\text{pH}=2.0$ and $m=1.0\text{ g}$) ($\blacklozenge C_0=100\text{ mg L}^{-1}$, $\circ C_0=50\text{ mg L}^{-1}$, $\blacktriangle C_0=25\text{ mg L}^{-1}$).

Fig. 6. Isotherm curves of FR17 adsorption on the PU/chitosan composite foam ($V=25\text{ mL}$, $C_0=0-500\text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2.0$, 100 rpm and $m=1.0\text{ g}$) ($\square 328\text{ K}$, $\blacklozenge 318\text{ K}$, $\circ 308\text{ K}$, $\blacktriangle 298\text{ K}$).

Fig. 1

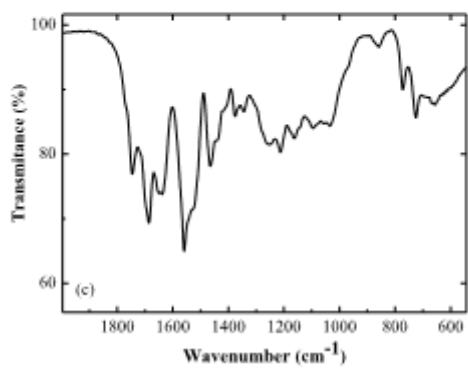
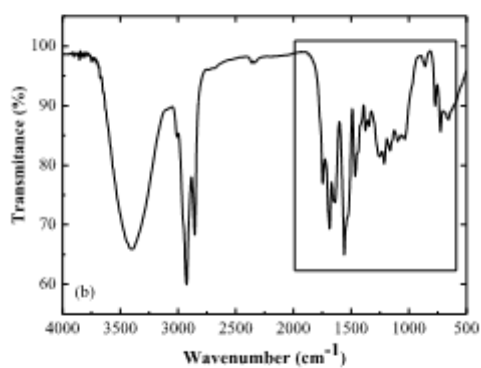
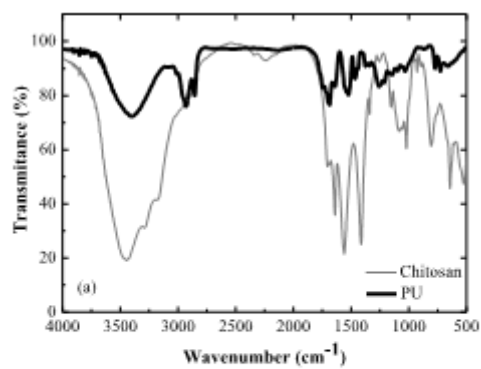


Fig. 2

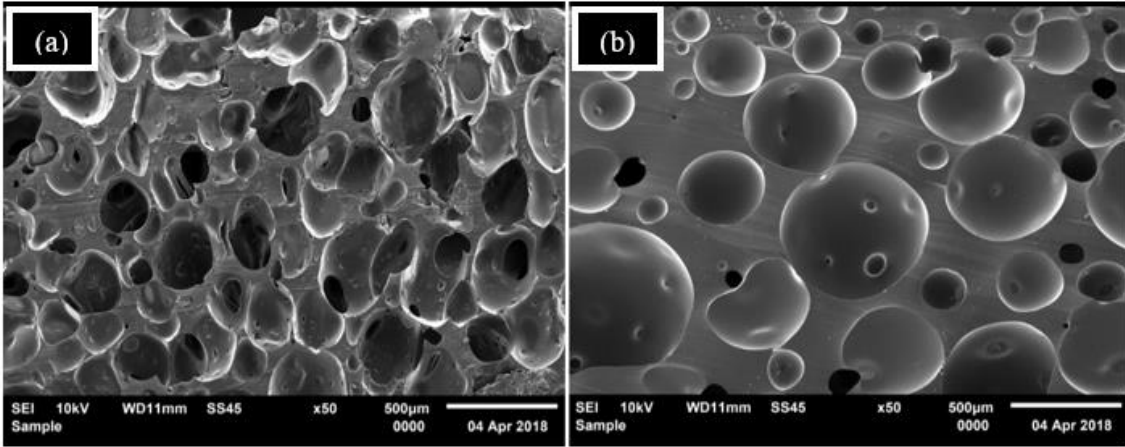


Fig. 3

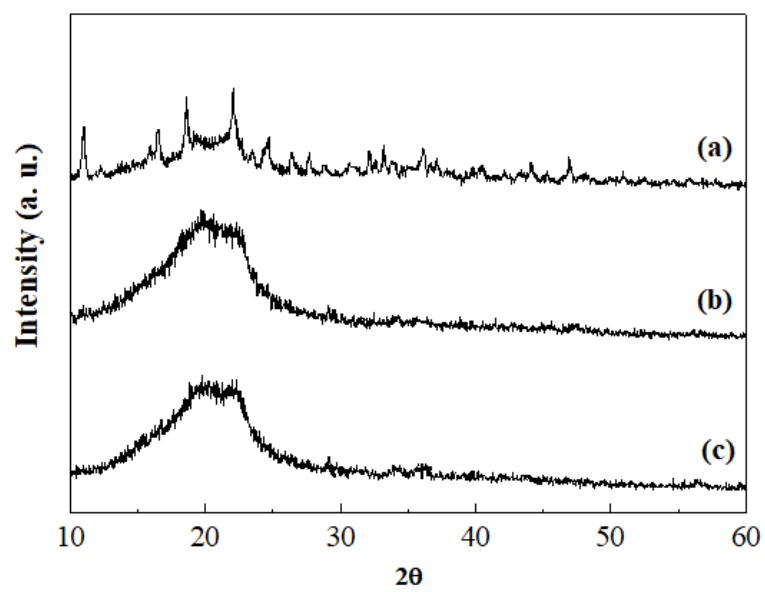


Fig. 4

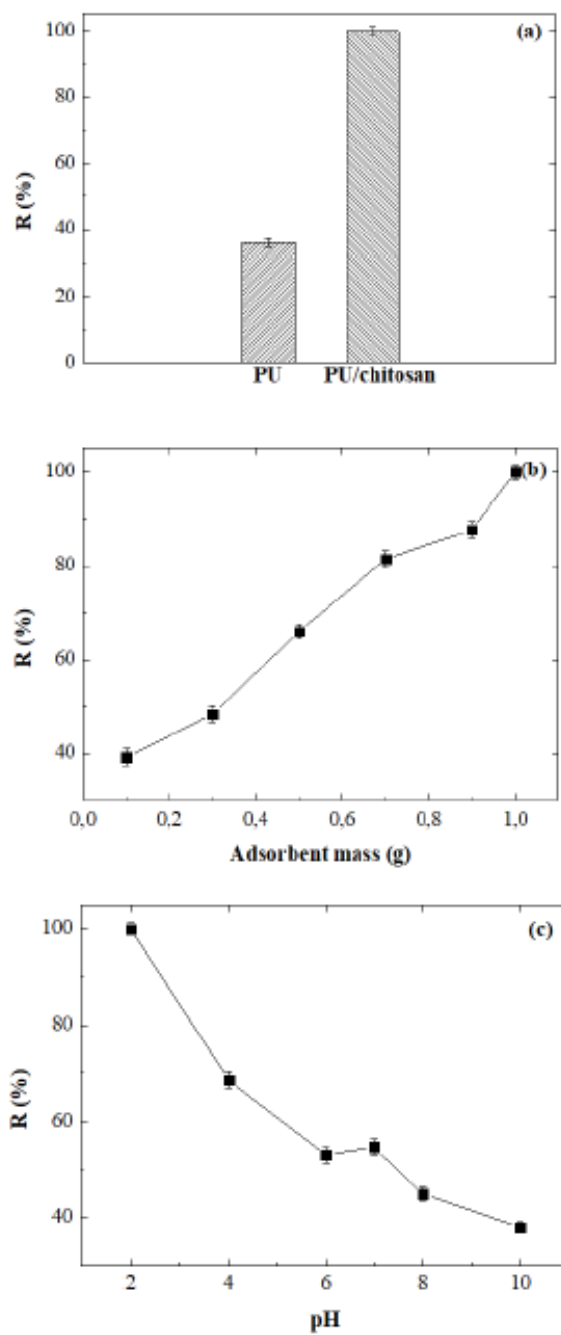


Fig. 5

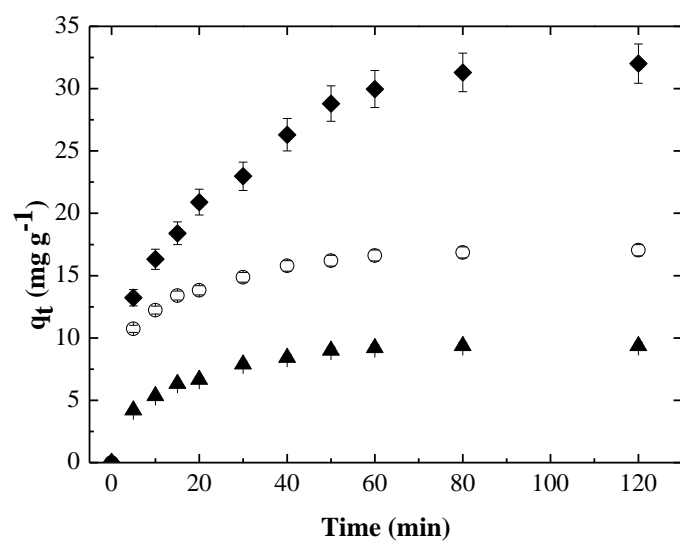


Fig. 6

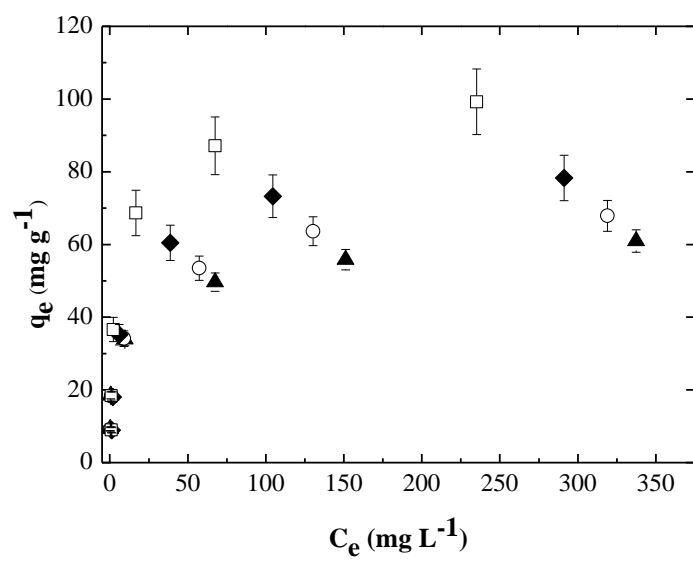


Table captions

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of FR17 on the PU/chitosan composite foam.

Table 2. Equilibrium parameters for the adsorption of FR17 on the PU/chitosan composite foam.

Table 3. Adsorption capacities of PU/chitosan composite foam and other adsorbents.

Table 4. Thermodynamic parameters for the adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam.

Table 1. Kinetic parameters for the adsorption of FR17 on the PU/chitosan composite foam.

Kinetic models	Initial FR17 concentration (mg L ⁻¹)		
	25	50	100
PFO model			
q_1 (mg g ⁻¹)	9.12	15.92	30.19
k_1 (min ⁻¹)	0.082	0.164	0.065
R^2	0.9866	0.9770	0.9754
ARE (%)	5.76	6.05	7.91
PSO model			
q_2 (mg g ⁻¹)	10.25	17.28	34.94
$k_2 \times 10^2$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1.22	1.53	0.241
R^2	0.9962	0.9955	0.9907
ARE (%)	3.01	2.64	4.94

Table 2. Equilibrium parameters for the adsorption of FR17 on the PU/chitosan composite foam.

Isotherm models	Temperature (K)			
	298	308	318	328
Freundlich				
$k_F (mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{-1/n_f}$	19.92	19.40	19.62	26.23
$1/n_f$	0.201	0.230	0.261	0.259
R^2	0.9831	0.9746	0.9368	0.9231
ARE (%)	11.51	14.98	29.31	40.05
Langmuir				
$q_m (mg\ g^{-1})$	54.98	64.75	77.95	96.44
$k_L (L\ mg^{-1})$	0.367	0.167	0.129	0.195
R^2	0.9364	0.9581	0.9938	0.9843
ARE (%)	20.47	19.68	6.74	16.79
Sips				
$q_S (mg\ g^{-1})$	80.12	85.67	200.28	267.24
$k_S (L\ mg^{-1})$	0.051	0.052	0.102	0.149
m	0.403	0.496	0.833	0.828
R^2	0.9974	0.9964	0.9963	0.9873
ARE (%)	5.06	6.27	7.99	9.12

Table 3. Adsorption capacities of PU/chitosan composite foam and other adsorbents.

Adsorbent	Dye	pH	T (K)	q (mg g ⁻¹)	Reference
PU/chitosan composite foam	Food Red 17	2.0	318	267.24	This work
Chitosan/polyamide nanofibers	Reactive Black 5	1.0	328	456.9	[16]
Chitosan/bentonite composite	Methylene Blue	10.0	298	496.5	[50]
Chitosan hydrogel beads	Reactive Black 5	6.0	303	201.9	[48]
Protonated cross-linked chitosan	Methyl Orange	Natural	313	180.2	[49]
PU chitosan-coated	Reactive Blue 198	5.0	300	86.43	[22]

Table 4. Thermodynamic parameters for the adsorption of FR17 on PU/chitosan composite foam.

Temperature (K)	ΔG^{θ} (kJ mol ⁻¹)*	ΔH^{θ} (kJ mol ⁻¹)*	ΔS^{θ} (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)*
298	-24.75±0.2		
308	-26.63±0.3		
318	-28.51±0.3	31.39±0.3	0.19±0.02
328	-30.40±0.2		

* Mean ± standard error (n=3).

4.2 ARTIGO 2 - FIXED-BED ADSORPTION OF ALLURA RED DYE ON CHITOSAN/POLYURETHANE FOAM.

Authors

Rejiane da Rosa Schio¹, Msc.; Bruno Cruz da Rosa¹, undergraduate; Nina Paula Gonçalves Salau¹, Ph.D.; Evandro Stoffels Mallmann¹, Ph.D.; Guilherme Luiz Dotto^{1*}, Ph.D.

Title

FIXED-BED ADSORPTION OF ALLURA RED DYE ON CHITOSAN/POLYURETHANE FOAM

Abstract

This paper has evaluated the potential of chitosan/polyurethane foam (CTS/PU) fixed bed column for the removal of Allura Red dye (AR) from aqueous solutions. Breakthrough curves were constructed at different conditions, and were optimized using response surface methodology (RSM). The empirical models Thomas, Yoon–Nelson and Bed Depth Service Time (BDST) were fitted to the experimental data. The optimal experimental condition was flow rate of 15 mL min⁻¹ and bed height of 6 cm. The treated effluent volume was 2175 mL and the maximum adsorption capacity of the column was 108.1 mg g⁻¹. The dynamic models of Yoon–Nelson and BDST accurately fitted the experimental data. It could be concluded that CTS/PU can be successfully applied in a fixed–bed adsorption operation to remove AR dye.

Keywords: Breakthrough curves; response surface methodology; chitosan/polyurethane foam; fixed–bed column; adsorption.

Author Affiliations

¹Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil

Email: guilherme_dotto@yahoo.com.br

*Corresponding author: Guilherme Luiz Dotto, Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105–900, Santa Maria, RS, Brazil. Email: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Introduction

Owing to industrial growth, several industries including textile, food, plastics, paper, cosmetics, among others, use dyes as one of their raw materials. A significant amount is then released during industrial processing, generating a high volume of colored effluents, which end up contributing to the environmental pollution [1–4]. These dyes represent a serious problem for the ecosystem due to their high toxicity. Also, due the presence of benzene and aromatic rings in their molecular structures, the dyes degradation is difficult [5–7]. Therefore, many studies involving physical, chemical, biological and electrochemical methods are carried out to find a more efficient and advantageous technique for the removal of this type contaminant [8]. Adsorption is one of the most promising dye removal techniques in wastewater treatment [9].

Chitosan has been seen as an outstanding adsorbent since it is a non-toxic, biodegradable biopolymer, and there are amino and hydroxyl groups in its structure. Also, it is a low-cost material obtained from fishery industry wastes [8, 10, 11]. However, when chitosan is used in powder form, there are disadvantages like, dissolution in acidic conditions and difficulty for phase separation after adsorption [12]. Studies have focused on chemical and physical modifications as a way to minimize these known disadvantages of chitosan [2, 13–15]. Recently, Schio et al. [16] have developed polyurethane/chitosan composite foam based on ricinoleic acid that was able to overcome the disadvantages related to chitosan, presenting good adsorbent potential. However, the studies were carried out only in discontinuous systems. Thus, the study about fixed-bed adsorption is a fundamental piece for future scale expansions [17–19].

There are few studies about fixed-bed adsorption using chitosan based materials as adsorbents [20]. Adsorption in fixed-bed, besides treating a large volume of effluent, it is likewise a simple operation technique [21]. Moreover, a fixed bed system becomes more useful

for the treatment of colored industrial effluents [22]. Thus, the novelty of this paper is the use of chitosan/PU foam in fixed bed column. This information is crucial for scale up of adsorption processes.

This paper aimed to study the technical feasibility of a fixed-bed adsorption operation using CTS/PU foam as adsorbent. Allura Red (AR) dye was used as target contaminant. The adsorbent was synthesized and characterized. The fixed-bed operation was evaluated by response surface methodology (RSM), considering the effects of flow rate and bed height. Finally, empirical models for breakthrough curves were fitted to the experimental data under the optimal condition. The model parameters were estimated by a hybrid combination of particle swarm optimization (PSO) and nonlinear least-squares (NLLS) algorithms.

Experimental section

Materials and reagents

Allura Red (AR) (color index 16035, 496.4 g mol^{-1}) was purchased from Sigma (Brazil). Chitosan was obtained according to Moura et al. [23]. Ricinoleic acid was produced from castor oil according Pères et al. [24]. Hexamethylene Diisocyanate Biuret (HDB) (22% of NCO) was obtained from Perstorp Ltda, Brazil. Glutaraldehyde was from Sigma-Aldrich (USA).

Preparation and characterization of CTS/PU foam

CTS/PU foam was prepared according to our previous work [16]. In brief, chitosan was mixed with glutaraldehyde and distilled water. In parallel, ricinoleic acid was mixed to the HDB. The above solutions were mixed and the resulting reaction medium was stirred for 15 min. CTS/PU

foam was dried at room temperature in a desiccator with silica gel. Pure PU was prepared only by mixing ricinoleic acid and HDB.

CTS/PU and pure PU were characterized according to the shear strength, swelling degree (Eq. (1)), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japan) and scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6610LV, Japan).

$$SD = \left(\frac{m_{initial} - m_{hydrated}}{m_{initial}} \right) 100 \quad (1)$$

Fixed bed experiments

The curves were obtained at different flow rates (2.95 to 17.05 mL min⁻¹) and bed heights (3.59 to 6.41 cm) using the experimental setup presented in Fig. 1. As the bed height was variable, glass beads were used as a way of encapsulating the adsorbent at different heights. The dye solutions with inlet concentration of 100 mg L⁻¹, pH 2.0 and 298 K (experimental conditions were based on preliminary tests), were pumped by a peristaltic pump. Samples were collected at the column to until the bed saturation. The AR concentration was determined by spectrophotometry at 500 nm (Shimadzu, UV mini, Brazil). The assays were realized in replicate ($n = 2$) and blank assays using pure n PU were performed.

Fixed bed data analysis

The column performance was based on the breakthrough curves, (C/C_0 versus time). The t_b (min) and t_e (min) were considered as the times when the outlet AR concentration attained 5% and 95% of the initial concentration, respectively [18]. The column data were also evaluated by the values of Z_m (cm), V_{eff} (mL), q_{eq} (mg g⁻¹) and R (%), for each experimental breakthrough curve. These values were calculated by Eqs. (2–5):

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_b}{t_e}\right) \quad (2)$$

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (3)$$

$$q_{eq} = \frac{(Qc_0/1000) \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt}{m} \quad (4)$$

$$R = \frac{\int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt}{t_{total}} 100 \quad (5)$$

Statistical evaluation of the fixed bed operation

The fixed bed operation of AR on CTS/PU foam was optimized using response surface methodology (RSM) [18]. A central composite design (CCD) was applied to adsorption experiments. The effects of flow rate (Q , mL min⁻¹) and bed height (Z , cm) were chosen as the independent variables. The levels were $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$ (Table 1). The considered responses were Z_m (cm), V_{eff} (mL) and q_{eq} (mg g⁻¹). The number of experiments was based on the relation $N = 2^k + 2k + 3$ where k indicated the sum of independent variables (Q and Z). The result was 11 experiments, including three replications to assess the pure error.

Considering five levels for each factor, a quadratic polynomial model (Eq. (6)) was used to represent the dependence of Z_m , V_{eff} and q_{eq} on Q and Z [25].

$$Y = \mu + \alpha Q + \beta Q^2 + \gamma Z + \delta Z^2 + \varepsilon QZ \quad (6)$$

The model significance was assessed by Student's test. The quadratic model was analyzed by Fischer's test. The proportion of variance explained by the model was given by the coefficient of determination (R^2) [26].

Application of empirical models for breakthrough curves

Three different empirical models for breakthrough curves were adjusted: Thomas [27], Yoon–Nelson [28] and Bed Depth Service Time (BDST) [29]. These models are given, respectively, by Eqs. (7–9):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_{eq} m}{Q} - k_{Th} C_0 t\right)} \quad (7)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} \tau - k_{YN} t)} \quad (8)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{KN_0 h}{u} - K C_0 t\right)} \quad (9)$$

The model parameters were estimated by a hybrid combination of particle swarm optimization (PSO) [30] and nonlinear least–squares (NLLS) [31] algorithms using the MatLab software. The fit was measured according to the *SSE* and R^2 .

Results and discussion

Characteristics of CTS/PU foam

CTS/PU foam was characterized by mechanical properties, SEM and FT-IR. The shear strength of CTS/PU foam was 90.5 ± 2 N, while for pure PU, the value was 60.6 ± 1 N. The resistance required to drill pure CTS/PU and pure PU was also verified. It was found that the resistance was 50% greater for puncturing CTS/PU foam. Swelling degree (SD) of CTS/PU was 162% while for pure PU was 133%. The above results revealed that CTS/PU foam has better characteristics for adsorption purposes than pure PU, justifying the preparation. The better properties of CTS/PU can be attributed to the cross-linking between chitosan and glutaraldehyde inside the PU structure. This cross-linking is directly related to edema [2, 32], to the increase of adsorbent porosity, and with the affinity of chitosan for water [33].

The SEM images of pure PU and CTS/PU foam are shown in Fig. 2. Comparing both materials, it can be seen that CTS/PU foam presented a well-developed network than PU, which favors the adsorption process, since allows the mass transfer inside the adsorbent. The FT-IR bands of CTS/PU foam are presented in Table 2. It has been found that all bands assigned to chitosan and PU are present in the CTS/PU. The bands related to $N=C=O$ group, isocyanate chemical characteristic (di or polyfunctional - NCO), which normally appear at 2280 cm^{-1} , were absent, indicating that isocyanate groups were fully reacted during the preparation (conversion of the NCO group into a urethanic group) [34].

Interpretation of the breakthrough curves

In Table 3 are presented the 11 experiments (4 axial points, 4 points and 3 replicates) with the values of responses (t_b , t_e , Z_m , V_{eff} , q_{eq} and R). The breakthrough curves presented in Fig. 3 were constructed at different flow rates (2.95 to $17.05 \text{ mL min}^{-1}$) and bed heights (3.59 to 6.41 cm).

Fig. 3 and Table 3 show the performance of the adsorption column. Flow rate was the parameter that most influenced the experiments while the bed height was the one with least

influence, which may be related to the small difference used at the column heights, varying from 3.59 to 6.41 cm. To lead this parameter to achieve a greater influence in the experiments, it would be necessary to increase the height difference. It can be observed that the flow drop gave longer rupture and exhaustion times (Exp. 5 and 6), because the residence time of the solute in the bed is enough to guarantee the transference of the AR in the CTS/PU foam structure. It can also be observed that the best values of maximum adsorption capacity as well as higher volumes of treated liquid are attained with higher flow rates. Similar trends and fast kinetics as a result were also found by Man et al. [35] and Chowdhury et al. [36]. Despite the good performance of the bed at 15 mL min^{-1} and 6 cm, the highest value of R was not found under these conditions. This fact can be explained by the high length of the mass transfer zone noticed for the Exp. 4 (Table 3), which provided high concentration of AR at the exit of the bed [18]. It is important explain that R is not a key response in the total bed performance, because consider the total time. Normally, the bed operation is performed until the breakthrough time where higher removal percentages are attained (higher than 95%).

RSM results

Table 3 shows the experimental conditions (real and coded) and results for the RSM. Pareto charts were constructed (Fig. 4 (a)–(c)) to verify the significance of Q and Z on the responses. According to the results of Fig.4 (a), only the linear effect of Z was significant to the Z_m response. For V_{eff} response, the linear effects, the quadratic effect of Q and interaction were significant. Fig.4 (b). In Fig.4 (c) can be seen that the linear effect of Q and the quadratic effect of Z were significant for q_{eq} response. These results of significance were considered $p < 0.05$.

The values of the regression coefficients (Eq. 6), which represents the dependence of Z_m , V_{eff} and q_{eq} with respect to Q and Z are presented for each response in Table 4. In order to

verify the prediction and significance of the model, analysis of variance and Fischer F–test were applied [37]. Based on the determination coefficients ($R^2 > 0.75$), the models were considered significant. According to the results of Table 4, for Z_m and q_{eq} , the values calculated for F ($F_{calc} = 8.10$ and 7.74) were higher than the standard F ($F_{tab} = 5.05$), showing that the models were predictive. Otherwise, for V_{eff} , the value of the calculated F ($F_{calc} = 3.04$) was lower than the standard F , which means that the model for V_{eff} was not predictive and, based on this result, the response surface could not be generated. In addition to assessing the significance and prediction of the model, reliability was also evaluated based on observed versus predicted values, as shown in Fig. 5.

According to Fig. 5, the reliability of the model can be confirmed because the points are randomly distributed. Therefore, with confirmation of the tests, it was concluded that the statistical model is accurate and, hence, it was used to generate response surfaces of Fig. 6, which represent Z_m and q_{eq} as a function of Q and Z .

The optimal conditions were found at flow rate of 15 mL min^{-1} and bed height of 6 cm (Fig. 6). Considering these conditions, Z_m was 5.8 cm, V_{eff} was 2175 mL and q_{eq} was 108.1 mg g^{-1} . Besides, the rupture time was 115 min. At this point, it is important to highlight some results found in the literature. Ramavandi et al. [38] studied adsorption of Orange II on bimetallic chitosan particles in a column with internal diameter of 1.5 cm and height of 5 cm ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ and $Q = 7 \text{ mL min}^{-1}$). They found an effluent volume equal to 889 mL and a maximum adsorption capacity of 44 mg g^{-1} . Beharlouei et al. [39] studied adsorption of Methylene Blue by *Luffa cylindrica* in a column with internal diameter of 1.5 cm and height of 20 cm ($C_0 = 39 \text{ mg L}^{-1}$ and $Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$). These authors found maximum adsorption capacity of 46.6 mg g^{-1} . Further, Noreen et al. [40] studied adsorption of Novacron Orange P–2R on sugarcane bagasse in a fixed–bed column (1.2 cm internal diameter, 3 cm height, $C_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$ and Q

= 3.6 mL min⁻¹) and found a maximum adsorption capacity of 23.62 mg g⁻¹. Comparing our results with the ones found in literature, it can be affirmed that the fixed bed adsorption of AR CTS/PU foam is technically feasible and adequate, since the best performance of the fixed bed column was obtained with this system.

Empirical models for fixed bed adsorption

Three different empirical models for breakthrough curves, Thomas (Eq. (7)), Yoon–Nelson (Eq. (8)) and Bed Depth Service Time (BDST) (Eq. (9)), were fitted to the optimal experimental condition (Exp. 4) and the results are shown in Fig. 7 and Table 5. It can be observed that high values of determination coefficient ($R^2 > 0.99$) and low square error values ($SSE < 0.011$) were obtained for the three models. However, according to the results of Table 5, while the time needed for 50% of adsorption estimated by Yoon–Nelson (τ) was quite close to the experimental value ($\tau(exp)$) (Table 5), the value of q_{eq} estimated by Thomas model (Table 5) for the rupture curves was quite far from the experimental value $q_{eq(exp)}$. Thus, Yoon–Nelson as well as BDST can be used to predict the experimental breakthrough curve. Studies by Fulatan et al. [41], Saha et al. [42] and Jafari et al. [43], have also compared these three models to predict the experimental breakthrough curve.

Conclusion

This study evaluated the technical feasibility of Allura Red adsorption on polyurethane/chitosan composite foam (CTS/PU foam), for future scale–up objectives. The optimum performance of the fixed bed was obtained with a flow rate of 15 mL min⁻¹ and a bed height of 6 cm. The treated effluent volume was 2175 mL and the maximum adsorption capacity of the column was 108.1 mg g⁻¹. Under ideal conditions, the experimental data from the fixed bed column were

fitted by empirical models for breakthrough curves Thomas, Yoon–Nelson and BDST. The q_{eq} value estimated by Thomas model for the rupture curves was quite far from its experimental value and, hence, the most appropriate dynamic models to represent the experimental breakthrough curve were Yoon–Nelson and BDST. In brief, according to our study, continuous system adsorption using CTS/PU composite foam is a promising method to uptake AR from aqueous solutions and a future scale up is possible.

Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for the financial support. Furthermore, the authors would like to thank CEME–SUL/FURG (Electron Microscopy Center of South / Federal University of Rio Grande/RS/Brazil) due to the scanning electron microscopy images.

Nomenclature and Units

K	[mL mg ⁻¹ min ⁻¹]	Adsorption constant rate
N_0	[mg L ⁻¹]	Adsorption capacity
M	[g]	Amount of chitosan in the column
H	[cm]	Bed depth of fixed–bed
Z	[cm]	Bed height
t_b	[min]	Breakthrough time
R^2	[---]	Coefficient of determination
k_{Th}	[mL mg ⁻¹ min ⁻¹]	Constant rate of Thomas model

k_{YN}	[min ⁻¹]	Constant rate of Yoon–Nelson model
t_e	[min]	Exhaustion time
Q	[mL min ⁻¹]	Flow rate
C_t	[mg L ⁻¹]	AR concentration at the outlet of the column
R	[%]	AR removal percentage
C_0	[mg L ⁻¹]	Initial AR concentration
Z_m	[cm]	Length of mass transfer zone
U	[cm min ⁻¹]	Linear flow rate
q_{eq}	[mg g ⁻¹]	Maximum capacity of the column
Y	[min or mg g ⁻¹ or %]	Response variable of Eq. (6)
SD	[%]	Swelling degree
t	[min]	Time
t_{total}	[min]	Total operation time
V_{eff}	[mL]	Volume of the effluent

Greek Symbols

$\lambda_{m\acute{a}x}$	[---]	Maximum adsorption wavelength of AR
μ	[---]	Regression coefficient of Eq. (6)
α	[---]	-----

β	[---]	-----
γ	[---]	-----
δ	[---]	-----
ε	[---]	-----
τ	[min]	Time required for 50 % adsorbate breakthrough from Yoon-Nelson model

References

- [1] Srivastava, V., Maydannik, P., Sharma, Y., Sillanpää, M. Synthesis and application of polypyrrole coated tenorite nanoparticles (PPy@ TN) for the removal of the anionic food dye 'tartrazine' and divalent metallic ions viz. Pb (II), Cd (II), Zn (II), Co (II), Mn (II) from synthetic wastewater. *RSC Advances*, **2015**, 5, 80829–80843. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA14108G>.
- [2] Gonçalves, J.O., Santos, J.P., Rios, E.C., Crispim, M.M., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. *J. Mol. Liq.*, **2017**, 225, 265–270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.067>.
- [3] Vacchi, F.I., Vendemiatti, J.A.D.S, Silva, B.F., Zanoni, M.V.B., Umbuzeiro, G.D.A. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 601–602, 230–236.
- [4] Lu, H., Wang, J., Tian, B., Huang, X., Bi, J., Wang, T., Hao, H. Application of N-doped MoS₂ nanocrystals for removal of azo dyes in wastewater. *Chem. Eng. Technol.* **2018**, 41(6), 1180–1187. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201700596>.
- [5] Gupta, V.K., Suhas, I. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *J. Environ. Manage.*, **2009**, 90, 2313–2342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- [6] Chafai, H., Laabd, M., Elbariji, S., Bazzaoui, M., Albourine, A. Study of congo red adsorption on the polyaniline and polypyrrole, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2017**, 38, DOI: 832–836. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1207185>.
- [7] Ma, S., Chen, X., Zhao, B., Li, L., Fu, W. Rapid degradation of rhodamine B via poly (dopamine) -modified membranes with silver nanoparticles. *Chem. Eng. Technol.* **2018**, 41(1), 149–156. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201600682>.

- [8] Dotto, G.L, Ocampo-Pérez, R., Moura, J.M, Cadaval Jr, T.R.S, Pinto, L.A.A. Adsorption rate of Reactive Black 5 on chitosan based materials: geometry and swelling effects. *Adsorption*, **2016**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-016-9804-y>.
- [9] Gupta, V.K., Ali, I. Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling, Elsevier, Amsterdam, **2013**.
- [10] Crini, G., Badot, P.M. Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 399–447. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- [11] Gonçalves, J. O., Silva, K. A., Rios, E. C., Crispim, M. M., Dotto, G. L., Pinto, L. A.A. Single and binary adsorption of food dyes on chitosan/activated carbon hydrogels. *Chem. Eng. Technol.*, **2018**. DOI:10.1002/ceat.201800367.
- [12] Pérez-Fonseca, A.A., Gómez, C., Dávila, H., González-Nunez, R., Robledoortiz, J.R., Vázquez-Lepe, M.O. Chitosan supported onto agave fiber–post consumer HDPE composites for Cr(VI) adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 51, 5939–DOI: 5946. <https://doi.org/10.1021/ie201242x>.
- [13] Cadaval Jr, T.R.S, Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. Equilibrium isotherms, thermodynamics and kinetic studies for the adsorption of food azo dyes onto chitosan films. *Chem. Eng. Commun.*, **2014**, 1316–1323. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.934449>.
- [14] Yang, H., Gong, J., Zeng, G., Zhang, P., Zhang, J., Liu, H., Huan, S. Polyurethane foam membranes filled with humic acid–chitosan crosslinked gels for selective and simultaneous removal of dyes. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 505, 67–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.075>.

- [15] Dotto, G.L., Santos, J.M.N., Tanabe, E.H., Bertuol, D.A., Foletto, E.L., Lima, E.C., Pavan, F.A. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.*, **2017**, 144, 120–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.004>.
- [16] Schio, R.R., Cruz, B.R., Gonçalves, J.O., Pinto, L.A.A., Mallmann, E.S., Dotto, G.L. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. *J. Biol. Macromol.*, **2019**, 121, 373–380. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>.
- [17] Vieira, M.L.G., Esquerdo, V.M., Nobre, L.R., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. Glass beads coated with chitosan for the food azo dyes adsorption in a fixed bed column. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20 (5), 3387–3393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.024>.
- [18] Dotto, G.L., Santos, J.M.N., Rosa, R., Pinto, L.A.A., Pavan, F.A., Lima, E.C. Fixed bed adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin supported on sand. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2015**, 100, 302–310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.06.003>.
- [19] Silva, P.M.O., Francisco, J.E., Cajé, J.C.M., Cassella, R.J., Pacheco, W.F. A batch and fixed bed column study for fluorescein removal using chitosan modified by epichlorohydrin. *J Environ Sci Health A.*, **2017**, 55–64. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1368301>.
- [20] Vieira, M.L.G., Martinez, M.S., Santos, G.B., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A. Azo dyes adsorption in fixed bed column packed with different deacetylation degrees chitosan coated glass beads. *J. Env. Chem. Eng.*, **2018**, 6 (2), 3233–3241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.059>.
- [21] Martín-Lara, M.A., Blazquez, G., Ronda, A., Rodriguez, I.L., Calero, M. Multiple biosorption-desorption cycles in a fixed-bed column for Pb (II) removal by acid-treated olive stone. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2012**, 18 (3), 1006–1012.

- [22] Atar, N., Olgun, A., Wang, S., Liu, S. Adsorption of Anionic Dyes on Boron Industry Waste in Single and Binary Solutions Using Batch and Fixed-Bed Systems. *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 508–516. DOI: <https://doi.org/10.1021/je100993m>.
- [23] Moura, J.M., Gründmann, D.D.R., Cadaval Jr, 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. *J. Env. Chem. Eng.*, **2016**, 4 (2), 2259–2267. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.003>.
- [24] Péres, E.U.X., Souza, F.G., Silva, F.M., Chaker, J.A., Suarez, P.A.Z. Biopolyester from ricinoleic acid: Synthesis, characterization and its use as biopolymeric matrix for magnetic nanocomposites. *Ind. Crops. Prod.*, **2014**, 59, 260–267. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.031>.
- [25] Zhang, B., Han, X., Gu, P., Fang, S., Bai, J. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *J. Mol. Liq.*, **2017**, 238, 316–325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.022>.
- [26] Kousha, M., Tavakoli, S., Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Bhatnagar, A. Central composite design optimization of acid blue 25 dye biosorption using shrimp shell biomass. *J. Mol. Liq.*, **2015**, 207, 266–273. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.03.046>.
- [27] Thomas, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1466–1664. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01238a017>.
- [28] Yoon, Y.H., Nelson, J.H. Application of gas adsorption kinetics: Part 1: A theoretical model for respirator cartridge service time. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1984**, 45, 509–516.
- [29] Hutchins, R.A. New method simplifies design of activated carbon systems. *Am. J. Chem. Eng.*, **1973**, 80, 133–138.

- [30] Mezura–Montes E., Coello C.A.C. Constraint–handling in nature–inspired numerical optimization: Past, present and future. *Swarm and Evolutionary Computation*, **2011**, 1(4), 173–194.
- [31] Coleman, T.F., Li Y. An interior, trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. *SIAM. J. Optimiz.*, **1996**, 6, 418–445. DOI: <https://doi.org/10.1137/0806023>.
- [32] Poon, L., Wilson, L.D., Headley, J.V. Chitosan–glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydr. Polym.*, **2014**, 109, 92–101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.086>.
- [33] Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa. H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2000**, 50, 27–46. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0939–6411\(00\)00090–4](https://doi.org/10.1016/S0939–6411(00)00090–4).
- [34] Zhang, L., Ding, X., Ou, Y. Properties of rigid polyurethane foams prepared with synthesized PIPA polyol. *Am. J. Chem. Appl.*, **2014**, 1, 7–14.
- [35] Man, H.C.B, Akinbile, C.O., Jun, C.X. Coconut husk adsorbent for the removal of methylene blue dye from wastewater. *Bioresources*, **2015**, 10 (2), 2859–2872.
- [36] Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P. Response surface optimization of a dynamic dye adsorption process: a case study of crystal violet adsorption onto NaOH– modified rice husk. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, 20, 1698–1705. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356–012–0989–7>.
- [37] Rêgo, T.V., Cadaval, 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. *J. of Colloid Interface Sci.*, **2013** 411, 27–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051>.

- [38] Ramavandi, B., Farjadfard, S., Ardjmand, M. Mitigation of orange II dye from simulated and actual wastewater using bimetallic chitosan particles: Continuous flow fixed–bed reactor. *J. Env. Chem. Eng.*, 2014, 2, 1776–1784. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.023>.
- [39] Beharlouei, A., Jalilnejad, E., Sirousazar, M. Fixed–bed column performance of methylene blue biosorption by *Luffa cylindrica*: statistical and mathematical modeling. *Chem. Eng. Commun.*, **2018** DOI: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1460364>.
- [40] Noreen, S., Bhatti, H.N., Farrukh, Z., Llays, S., Jamal, M.A.J. Continuous fixed bed removal of Novacron Orange P–2R using sugarcane bagasse: prediction of breakthrough curves. *Desal. Water Treat.*, **2015**, 57 (27), 12814–12821. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1053532>.
- [41] Fulatan, C.M., Kan, C., Dalida, M.L., Pascua, C., Wan, M. Fixed–bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr. Polym.*, **2011**, 83, 697–704. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.043>.
- [42] Saha, P., Chakraborty, S., Chowdhury, S. Batch and continuous (fixed–bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder. *Colloids Surf. B*, **2012**, 92, 262–270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.057>.
- [43] Jafari, M., Rahimi, M.R., Ghaedi, M., Javadian, H., Asfaram, A. Fixed–Bed Column Performances of Azure–II and Auramine–O Adsorption by *Pinus Eldarica* Stalks Activated Carbon and Its Composite with ZnO Nanoparticles: Optimization by Response Surface Methodology Based On Central Composite Design. *J. of Colloid Interface Sci.*, **2017**, 507, 172–189. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.056>.

Figure Captions

Figure 1. Experimental setup for the fixed bed adsorption tests.

Figure 2. SEM images of (a) pure PU and (b) CTS/PU foam.

Figure 3. Breakthrough curves for the adsorption of AR on CTS/PU foam: (a) $Z = 5$ cm, (b) $Z = 6 - 6.41$ cm and (c) $Z = 4 - 3.59$ cm ($\blacklozenge Q = 2.95$ mL min⁻¹; $\blacktriangledown Q = 5$ mL min⁻¹; $\bullet Q = 10$ mL min⁻¹; $\circ Q = 15$ mL min⁻¹; $\blacksquare Q = 17.05$ mL min⁻¹).

Figure 4. Pareto charts for the responses: (a) mass transfer zone, (b) effluent volume and (c) maximum capacity of the column.

Figure 5. Observed versus predicted values for (a) mass transfer zone, (b) effluent volume and (c) maximum capacity of the column.

Figure 6. Response surfaces for (a) mass transfer zone and (b) maximum capacity of the column as a function of the independent variables.

Figure 7. Experimental and predicted breakthrough curve for the optimal experimental condition.

Table Captions

Table 1. Factors and levels of the experimental design used to optimize the fixed-bed adsorption of AR dye on the CTS/PU foam.

Table 2. FT-IR bands and assignments for CTS/PU foam.

Table 3. Experimental conditions and results for the adsorption of AR on CTS/PU foam.

Table 4. Regression coefficients and statistical parameters of the quadratic models which represent the mass transfer zone (Z_m), effluent volume (V_{eff}) and maximum capacity of the column (q_{eq}).

Table 5. Dynamic parameters for the AR adsorption according BDST, Thomas and Yoon-Nelson models.

Short text to attract readers

Fixed bed adsorption using chitosan is a challenge, since chitosan is a good adsorbent, but, generates hydrodynamic complications in continuous operations. Here, chitosan/PU foam was developed to overcome these hydrodynamic complications. This is crucial for scale up of adsorption processes.

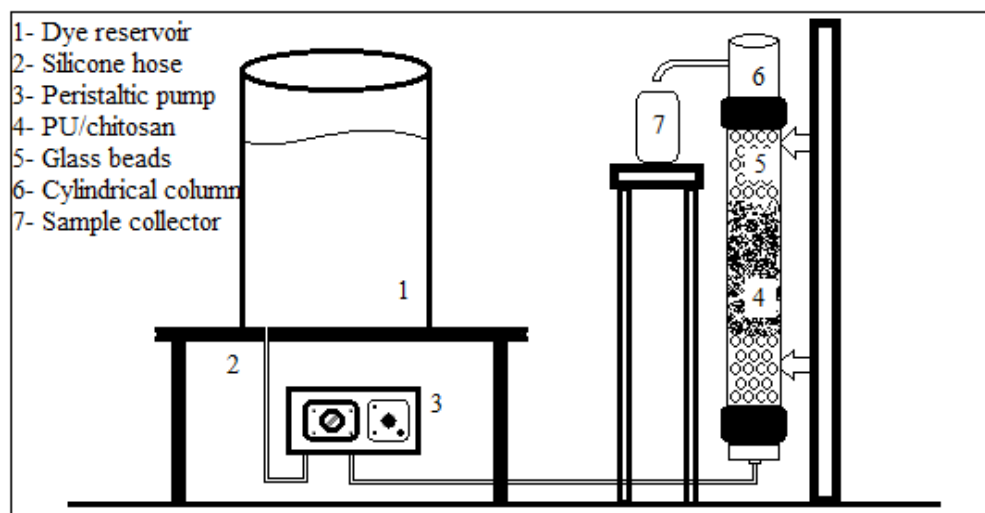
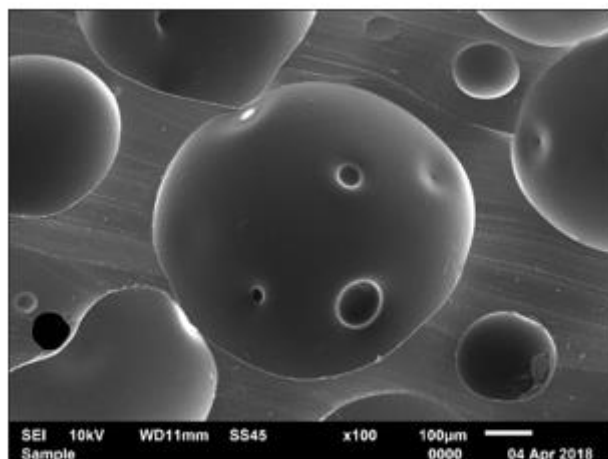
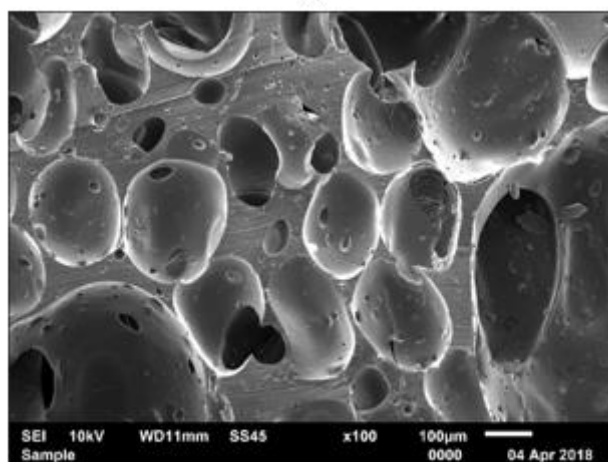


Figure 1. Experimental setup for the fixed bed adsorption tests.



(a)



(b)

Figure 2. SEM images of (a) pure PU and (b) CTS/PU foam.

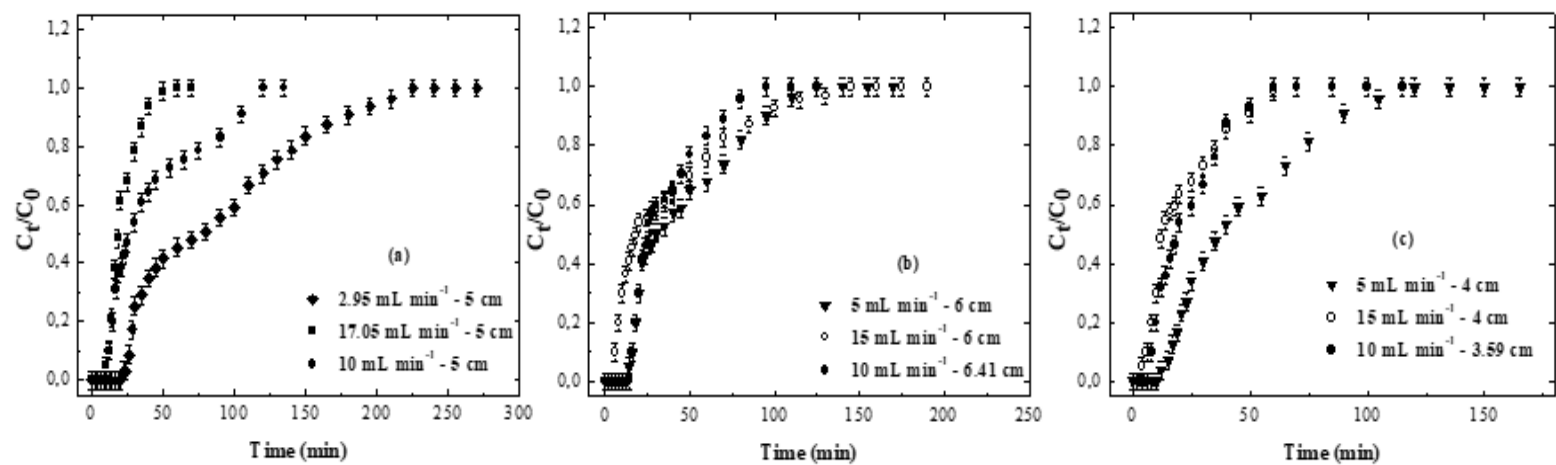


Figure 3. Breakthrough curves for the adsorption of AR on CTS/PU foam: (a) $Z = 5 \text{ cm}$, (b) $Z = 6 - 6.41 \text{ cm}$ and (c) $Z = 4 - 3.59 \text{ cm}$ ($\blacklozenge Q = 2.95 \text{ mL min}^{-1}$; $\blacktriangledown Q = 5 \text{ mL min}^{-1}$; $\bullet Q = 10 \text{ mL min}^{-1}$; $\circ Q = 15 \text{ mL min}^{-1}$; $\blacksquare Q = 17.05 \text{ mL min}^{-1}$).

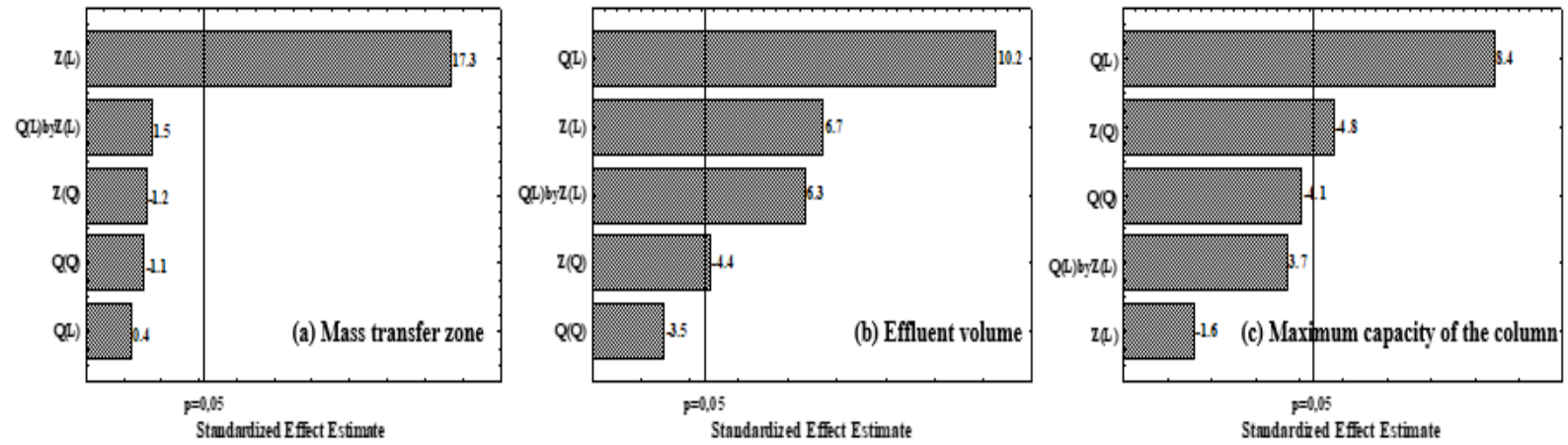


Figure 4. Pareto charts for the responses: (a) mass transfer zone, (b) effluent volume and (c) maximum capacity of the column.

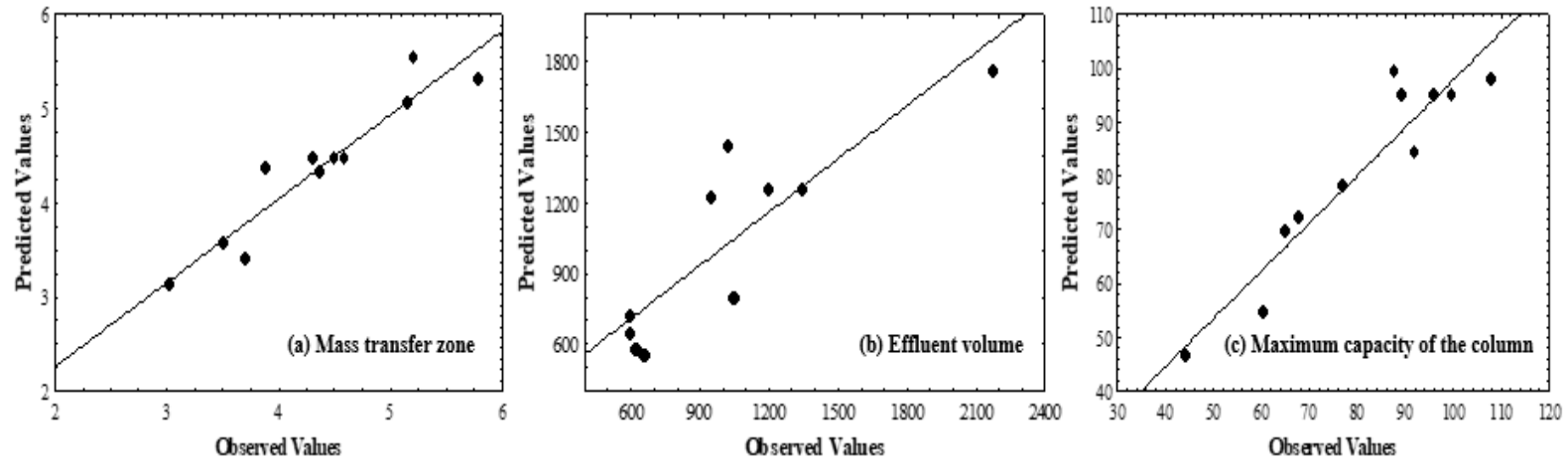


Figure 5. Observed versus predicted values for (a) mass transfer zone, (b) effluent volume and (c) maximum capacity of the column.

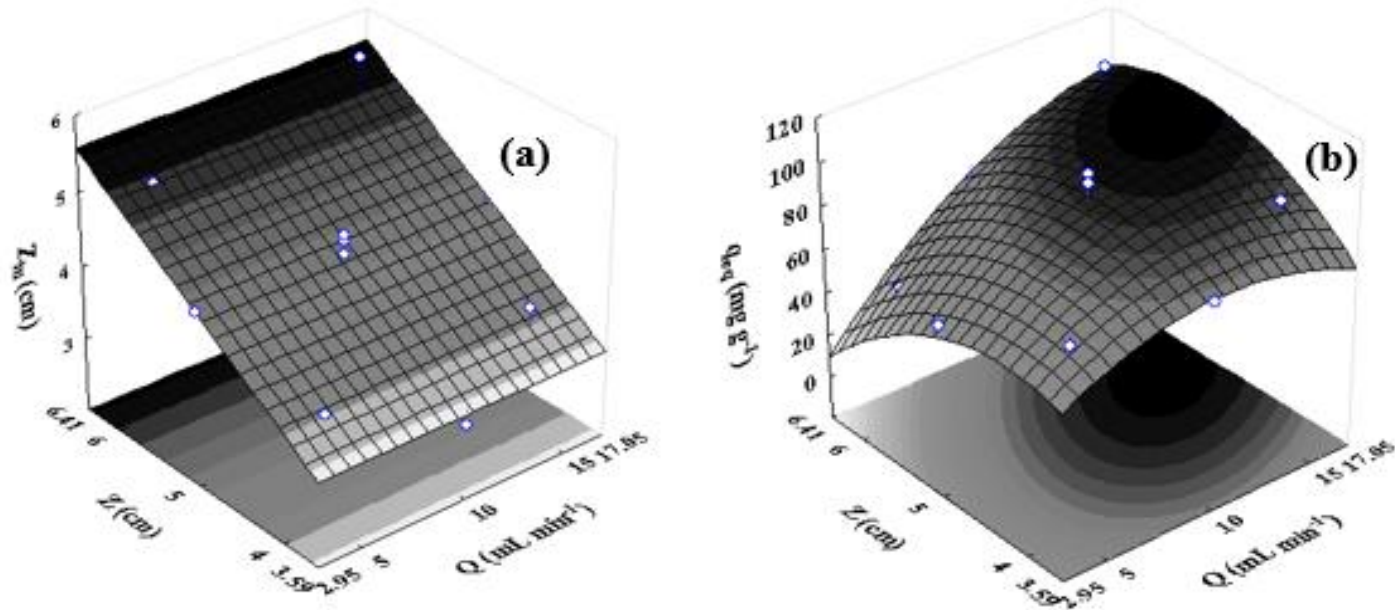


Figure 6. Response surfaces for (a) mass transfer zone and (b) maximum capacity of the column as a function of the independent variables.

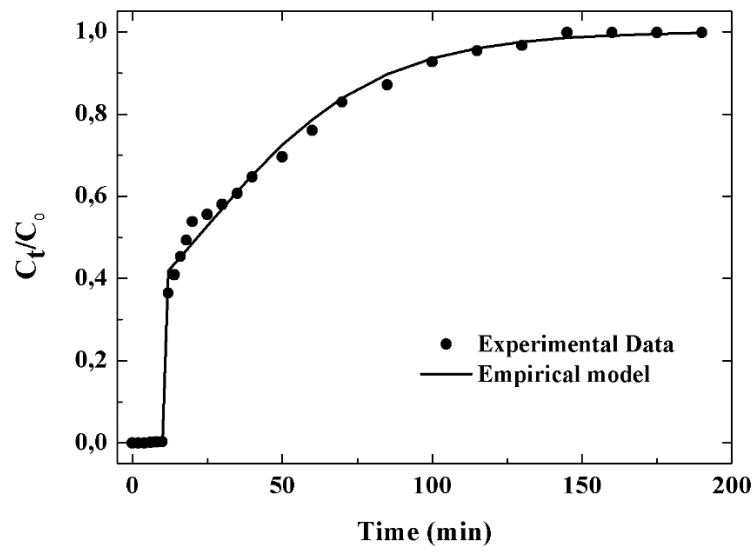


Figure 7. Experimental and predicted breakthrough curve for the optimal experimental condition.

Table 1. Factors and levels of the experimental design used to optimize the fixed-bed adsorption of AR dye on the CTS/PU foam.

Factors	Levels				
	$-\alpha$	Low (-1)	Central (0)	High (+1)	$+\alpha$
Q (mL min ⁻¹)	2.95	5	10	15	17.05
Z (cm)	3.59	4	5	6	6.41

Table 2. FT-IR bands and assignments for CTS/PU foam.

Bands (cm ⁻¹)	Assignments
3360	N-H stretching
2925 - 2855	CH ₂ asymmetric and symmetric vibrations
1690	C=O urethane and ester stretch
1559	C-N stretching
3000	N-H and O-H stretching
1650	C=O typical amide band I

Table 3. Experimental conditions and results for the adsorption of AR on CTS/PU foam.

Exp.	Q (mL min ⁻¹)	Z (cm)	m (g)*	t_b (min)*	t_e (min)*	Z_m (cm)*	V_{eff} (mL)*	q_{eq} (mg g ⁻¹)*	R (%)*
1	5 (-1)	4 (-1)	0.3402	13	105	3.5	600	67.7	38.4
2	15 (+1)	4 (-1)	0.3402	4	55	3.7	1050	91.9	29.8
3	5 (-1)	6 (+1)	0.5103	14	100	5.2	625	44.3	36.2
4	15 (+1)	6 (+1)	0.5103	4	115	5.8	2175	108.1	25.3
5	2.95 (-1.41)	5 (0)	0.4255	25	200	4.4	663.7	60.4	38.7
6	17.05 (+1.41)	5 (0)	0.4255	10	45	3.9	1023	87.8	36.5
7	10 (0)	3.59 (-1.41)	0.3054	7	45	3.1	600	76.8	39.1
8	10 (0)	6.41 (+1.41)	0.5453	15	80	5.2	950	65.1	37.4
9	10 (0)	5 (0)	0.4255	11	110	4.5	1200	99.7	35.4
10	10 (0)	5 (0)	0.4255	9	110	4.6	1200	89.3	31.6
11	10 (0)	5 (0)	0.4255	15	110	4.3	1350	96.1	30.3

*Mean values for two experiments (the maximum error for all values was 5.8%).

Table 4. Regression coefficients and statistical parameters of the quadratic models which represent the mass transfer zone (Z_m), effluent volume (V_{eff}) and maximum capacity of the column (q_{eq}).

Response	Regression coefficients						Statistical parameters		
	μ	α	β	γ	δ	ε	R^2	F_{calc}	F_{tab}^*
Z_m (cm)	4.47	-	-	0.85	-	-	0.8901	8.10	
V_{eff} (mL)	1248.79	314.25	-	206.05	-161.37	275.00	0.7524	3.04	5.05
q_{eq} (mg g ⁻¹)	95.01	15.86	-	-	-10.68	-	0.8856	7.74	

*Significance level of 95% ($p < 0.05$); the degree of freedom for regression and residues were 5 for all responses.

Table 5. Dynamic parameters for the AR adsorption according BDST, Thomas and Yoon–Nelson models.

BDST model	
K (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0003
N_0 (mg L ⁻¹)	1110.9164
R^2	0.9946
SSE	0.0103
Thomas model	
k_{Th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0003
q_{eq} (mg g ⁻¹)	63.9747
$q_{eq(exp)}$ (mg g ⁻¹)	108.01
R^2	0.9946
SSE	0.0103
Yoon-Nelson model	
k_{YN} (min ⁻¹)	0.0341
τ (min)	21.642
$\tau_{(exp)}$ (min)	19
R^2	0.9946
SSE	0.0103

5 DISCUSSÃO

As técnicas de caracterização FT-IR, MEV, DRX e testes mecânicos (força de cisalhamento, grau de intumescimento) e parâmetros de cor foram utilizados para caracterizar a espuma composta de PU/quitosana. Os espectros de infravermelhos da PU/quitosana apresentaram bandas características da quitosana (1559 cm^{-1} (alongamento típico de C-N), 3000 cm^{-1} (alongamento de N-H e O-H), 1650 cm^{-1} (banda vibracional do grupo C=O) e da PU 3360 cm^{-1} (N-H do grupo uretano), 2925 e 2855 cm^{-1} (vibrações assimétricas e simétricas do grupo CH_2) e em torno de 1690 cm^{-1} (C=O dos grupos uretano e éster)), demonstrando que mesmo após a síntese, os grupos funcionais responsáveis pela adsorção permaneceram inalterados, assim como os grupos característicos da PU. Além disso, as bandas relativas aos grupos isocianato (N=C=O), que normalmente aparecem em torno 2280 cm^{-1} , se ausentaram no espectro da PU/quitosana, indicando que os grupos isocianato foram totalmente reagidos durante a síntese. As imagens MEV mostram que a adição de quitosana na síntese da espuma de poliuretano resultou em um material com uma estrutura porosa mais desenvolvida e aberta. O padrão DRX da PU/quitosana expôs uma estrutura típica de um material semicristalino. A PU/quitosana exibiu um pico com base larga em 2θ em torno de 20° , correspondendo tanto à quitosana quanto ao poliuretano.

Em relação a força de cisalhamento foi verificado que a PU/quitosana apresentou uma força de $88,01\pm 2\text{ N}$, enquanto a espuma de poliuretano apresentou uma força de $59,61\pm 2\text{ N}$. Dessa forma, pode-se afirmar que a quitosana proporcionou maior resistência mecânica à espuma de poliuretano. Na análise do grau de intumescimento, a PU/quitosana apresentou valor de 162% e a PU de 133%. Esse aumento está diretamente relacionado com a reticulação e a hidrofiliabilidade do polímero. Quanto aos parâmetros de cor, a PU/quitosana apresentou diferença de cor em relação à PU de 89,20. Essa diferença é atribuída à inserção de quitosana reticulada, formando uma coloração mais pigmentada. O ângulo Matiz foi em torno de 90° para ambas as espumas mostrando que as duas espumas apresentaram coloração amarelada, mas uma mais intensa que a outra.

As curvas cinéticas de adsorção, realizadas nas concentrações de 25 mg L^{-1} para 100 mg L^{-1} com massa de PU/quitosana de $1,0\text{ g}$ e pH 2 indicaram que a adsorção foi rápida nos primeiros 5 minutos. Dos 5 aos 60 min, observou-se um aumento gradual da capacidade de adsorção. A partir dos 60 min, a taxa de adsorção foi fortemente diminuída, sendo o equilíbrio

atingido até 120 min para todas as concentrações estudadas. Também se verificou que o aumento na concentração inicial de corante de 25 mg L^{-1} para 100 mg L^{-1} causou um aumento na capacidade de adsorção. Isso pode ser explicado porque, com concentrações iniciais mais altas de corante, há mais moléculas de corante para ocupar os locais de adsorção disponíveis na superfície do PU/quitosana e, conseqüentemente, a fração de cobertura é maior. Por conseguinte, os ensaios cinéticos foram ajustados conforme os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. O modelo mais adequado foi selecionado com base nos valores mais elevados do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e menores valores do erro relativo médio ($ARE < 5\%$). O modelo Pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados cinéticos. E o aumento da concentração inicial de adsorbato causou um aumento na capacidade de adsorção, confirmando que a mesma foi favorecida em altas concentrações.

Os ensaios de equilíbrio realizados nas temperaturas de 298-328 K indicaram que o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento da temperatura e esse fato pode ser atribuído ao efeito de intumescimento da PU/quitosana, que é mais pronunciada em temperaturas mais altas, permitindo que as moléculas de corante penetrem ainda mais na estrutura do adsorvente. As curvas de equilíbrio foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e os baixos valores do erro relativo médio ($ARE < 10\%$) mostraram que o modelo Sips foi o mais adequado para representar os dados de equilíbrio. O modelo indicou que o parâmetro k_S aumentou com o aumento da temperatura, confirmando que a adsorção foi favorecida em 328 K. Além disso, as capacidades máximas de adsorção variaram de 80,12 a 267,24 mg g^{-1} . Os estudos termodinâmicos indicaram que o processo de adsorção ocorreu por fisiossorção e com natureza endotérmica, foi um processo espontâneo e favorável. A desordem do sistema aumentou durante a adsorção devido a alguns rearranjos na superfície do adsorvente.

Nos ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados 11 experimentos (4 pontos axiais, 4 pontos e 3 repetições) e analisados através da metodologia de superfície de resposta (RSM). As curvas de avanço apresentadas foram construídas em diferentes vazões ($2,95$ - $17,05 \text{ mL min}^{-1}$) e alturas de leito ($3,59$ - $6,41 \text{ cm}$). A vazão foi o parâmetro que mais influenciou nos experimentos. Para a altura do leito ter uma maior influência nos experimentos, seria necessário aumentar a diferença de altura. A queda de fluxo proporcionou tempos de ruptura e exaustão mais longos. Maiores valores de capacidade de adsorção e maiores volumes de líquido tratado foram atingidos com taxas de fluxo maiores. A significância de Q e Z foi verificada através do

diagrama de Pareto e apenas o efeito linear de Z foi significativo para a resposta de Z_m . Para V_{eff} , os efeitos lineares, o efeito quadrático de Q e interação foram significativos. O efeito linear de Q e o efeito quadrático de Z foram significativos para a resposta q_{eq} . Para verificar a predição e significância do modelo, foram aplicadas análise de variância e teste de Fischer F. Com base nos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,75$), os modelos foram considerados significativos. Os valores calculados para F foram maiores que o F padrão, mostrando que os modelos foram preditivos, para as variáveis q_{eq} e Z_m , e então a superfície de resposta pode ser gerada. As condições ótimas foram encontradas na vazão de 15 mL min^{-1} e altura do leito de 6 cm. Considerando essas condições, Z_m foi 5,8 cm, V_{eff} foi 2175 mL e q_{eq} foi $108,1 \text{ mg g}^{-1}$. Além disso, o tempo de ruptura foi de 115 min.

Três diferentes modelos foram aplicados na curva de avanço (Thomas, Yoon-Nelson e Tempo de Serviço de Profundidade de Leito (BDST)), à condição experimental ótima. E apresentaram altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e baixos valores de erro quadrático ($SSE < 0,011$). O tempo necessário para 50% de adsorção estimado por Yoon-Nelson (τ) foi bastante próximo do valor experimental ($\tau_{(exp)}$), o valor de q_{eq} estimado pelo modelo de Thomas para as curvas de ruptura foi bastante distante do valor experimental $q_{eq (exp)}$. Assim, Yoon-Nelson e BDST podem ser usados para prever a curva de avanço experimental.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, uma nova espuma de poliuretano à base de quitosana e ácido ricinoleico foi desenvolvida com o objetivo de remover o corante vermelho n° 40 de soluções aquosas em batelada e leito fixo. As caracterizações realizadas (FT-IR, MEV, DRX e testes mecânicos) demonstraram características mecânicas adequadas, incluindo grupos funcionais interessantes, alta resistência ao cisalhamento e estrutura porosa aberta. Outro fato importante no processo em batelada é a fácil separação sólido/líquido após o processo de adsorção. A adsorção do corante vermelho n°40 na espuma composta de PU/quitosana foi favorecida em pH 2,0, utilizando 1,0 g de adsorvente a 328 K. O modelo de Pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados cinéticos. O modelo Sips foi capaz de representar o equilíbrio de adsorção, com capacidade máxima de adsorção de 267,24 mg g⁻¹. O processo de adsorção foi espontâneo, favorável e endotérmico.

No processo de adsorção em leito fixo, a otimização experimental conduzida indicou que a condição ótima de operação foi obtida em uma vazão de 15 mL min⁻¹ e altura do leito de 6 cm. Além disso, a zona de transferência de massa foi de 5,8 cm, o volume de efluente tratado foi de 2175 mL e a capacidade máxima de adsorção da coluna foi de 108,1 mg g⁻¹. Os modelos dinâmicos mais adequados para representar a curva de avanço experimental foram o modelo Yoon-Nelson e BDST.

Em geral, pode-se concluir que a espuma composta de PU/quitosana possui potencial para ser utilizada como adsorvente de corantes aniônicos, uma vez que é preparada por um método simples utilizando precursores renováveis, apresenta alta eficiência, alta capacidade de adsorção e boa estabilidade mecânica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar a influência de diferentes dosagens de quitosana e grau de reticulação na síntese da espuma de poliuretano;
- Investigar o uso da espuma composta de PU/quitosana para adsorção de outros corantes;
- Estudar os mecanismos de transferência de massa;
- Investigar a química da reação de síntese;
- Realizar a análise TGA/DSC.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Z.; GÖNEN, F.; DEMIRCAN, Z. Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 175–186, 2002.
- AL-RASHED, S. M.; AL-GAID, A. A. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 209-215, 2012.
- ALVER, E.; METIN, A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 59–67, 2012.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 36-42, 2008.
- ARMAĞAN, B.; TURAN, M.; ÇELİK, M. S. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. **Desalination**, v. 170(1), p. 33–39, 2004.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 9th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2010.
- BILIR, M. H.; ŞAKALAR, N.; ACEMIOĞLU, B.; BARAN, E.; ALMA, M. H. Sorption of remazol brilliant blue R onto polyurethane-type foam prepared from peanut shell. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127(6), p. 4340–4351, 2012.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42 (3), p. 523-544, 1920.
- CARDOSO, O. R.; BALABAN, R. C. Preparação de Resinas de Poliuretana à Base de Óleo de Mamona e Dietanolamina e sua Aplicação em Circuitos Eletroeletrônicos. **Polímeros**, v. 23 (4), p. 552-558, 2013.
- CENTENARO, G. S. N. M.; FACIN, B. R.; VALÉRIO, A.; SOUZA, A. A. U.; SILVA, A.; OLIVEIRA, J.V.; OLIVEIRA, D. Application of polyurethane foam chitosan-coated as a low-cost adsorbent in the effluent treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 201-206, 2017.
- CHU, H.; CHEN, K. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. **Process Biochemistry**, v. 37(6), p. 595–600, 2002.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

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.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 2324-2332, 2014.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D.A.; FOLETTTO, E. L.; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 120–129, 2017.

FRANCO, D. S. P. **Modificações na Casca de arroz para adsorção de azul de metileno em batelada e leito fco**. 2016.84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. **Desalination and Water Treatment**, v. 19(1-3), p.255–274, 2010.

FREUNDLICH, H. Z. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385, 1907.

GEANKOPLIS, C. **Transport processes and unit operations**. 4^a ed., New York, PTR Prentice Hall, p. 1026, 1993.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GÓES, M. M.; KELLER, M.; MASIERO OLIVEIRA, V.; VILLALOBOS, L. D. G.; MORAES, J. C. G.; CARVALHO, G. M. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 149–158, 2016.

GOMES, L. L. V. **Adsorção como alternativa para dessulfurização da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno**. 2010. Monografia (Bacharel) – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

GONÇALVES, J. O.; SANTOS, J. P.; RIOS, E. C.; CRISPIM, M. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 265-270, 2017.

GUIBAL, E. Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

HAMDAOUI, O. Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed-bed columns: Modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 737-746, 2009.

HUI, M.; SHENGYAN, P.; YAQI, H.; RONGXIN, Z.; ANATOLY, Z.; WEI, C. A highly efficient magnetic chitosan “fluid” adsorbent with a high capacity & fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 556-565, 2018.

Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015. Brasília, 3 set. 2015. Disponível em < http://portal.anvisa.gov.br/informacoestecnicas13//asset_publisher/WvKKx2fhdjM2/content/ii-nform-tecnico-n-68-de-3-de-setembro-de-2015/33916?inheritRedirect=true >. Acesso em: 25 fev. 2019.

JANG, S. H.; MIN, B. G.; JEONG, Y. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyl apatite / polyurethane composite foams. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1285, 2008.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.-H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KONG, L.; QIU, F.; ZHAO, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, T.; PAN, J.; YANG, D. Removal of brilliant green from aqueous solutions based on polyurethane foam adsorbent modified with coal. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 51–59, 2016.

KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; AHN, J. Novel cellulose nanowhiskers-based polyurethane foam for rapid and persistent removal of methylene blue from its aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 728–736, 2016.

KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; MONGA, S.; KAUSHIK, A.; AHN, J.-H. New lignin-based polyurethane foam for wastewater treatment. **RSC Advances**, v. 6(81), p. 77768–77776, 2016.

LAGERGREN, S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LEE, H. C.; JEONG, Y. G.; MIN, B. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Preparation and acid dye adsorption behavior of Polyurethane/Chitosan composite foams. **Fibers Polymers**, v. 10, p. 636–642, 2009.

LI, X. X.; LI, J.; SUN, X. J.; CAI, L. Y.; LI, Y. C.; TIAN, X.; LI, J. R. Preparation and malachite green adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 51 (4), 373-386, 2015.

LIMA, D. R. **Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom**. 2017.121p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

LIMA, V. **Estudos de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos**. Dissertação (Mestrado em Química Industrial), PUCRS, 142 p., 2007.

LIU, J.; PU, H.; LIU, S.; KAN, J.; JIN, C. Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 999-1017, 2017.

MALLMANN, E. S. **Desenvolvimento de poliuretanos em unidade experimental de polimerização a partir de fontes renováveis**. 2014.200p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2014.

McCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química: Edigrafos**, S.A. Spain, 1998.

MIRMOHSENI, A.; SEYED DORRAJI, M. S.; FIGOLI, A.; TASSELLI, F. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 212-220, 2012.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. Utilization of hen feathers for the adsorption of indigo carmine from simulated effluents. **Journal Environmental Protection Science**, v. 1, p. 92-100, 2007.

PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16–20, 2009.

QIN, J.; QIU, F.; RONG, X.; ZHAO, H.; YANG, D.; WAN, J. Preparation of graphite oxide/polyurethane foam material and its removal application of malachite green from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131(21), 2014.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1(4), p. 629–641, 2013.

REHMAN, M. S. U.; KIM, I.; HAN, J.-I. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carbohydrate Polymers**, v. 90(3), p. 1314–1322, 2012.

RODRIGUES, J. M. E.; PEREIRA, M. R.; SOUZA, A. G.; CARVALHO, M. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; FONSECA, J. L. C. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. **Thermochimica Acta**, v. 427, p. 31-36, 2005.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons. New York, 1984.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R. D.; CAMPANA, S. P. F.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens de polímeros**. *Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SHIH, C.-Y.; CHEN, C.-W.; HUANG, K.-S. Adsorption of color dyestuffs on polyurethane-chitosan blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91(6), p. 3991–3998, 2004.

SIPS, R. **Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490- 495, 1948.

SKODRAS. G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G.P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.

SOARES, R.A.R..**Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívia de tiocianato**, 1996. Dissertação de mestrado, DCMM, PUC-Rio 1996.

SOHRABNEZHAD, S.; POURAHMAD, A. Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite. **Desalination**, v. 256(1-3), p. 84–89, 2010.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical Engineering Monographs. Elsevier; Kodansha, Tokyo, 1990.

TAHIR, N.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M.; NOREEN, S. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 94, p. 210–220, 2017.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1466–1664, 1944.

THOMSON, T. **Polyurethane as Specialty Chemicals - Principles and Applications**. 1^a Ed. CRC Press, 2005.

WAN NGAH, W. S., TEONG, L. C., HANAFIAH, M. A. K. M. 2011. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446 – 1456, 2011.

WANG, S.; ZHU, Z. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136(3), p. 946–952, 2006.

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. 172–184, 2014.

YANG, H.; GONG, J.; ZENG, G.; ZHANG, P.; ZHANG, J.; LIU, H.; HUAN, S. Polyurethane foam membranes filled with humic acid-chitosan crosslinked gels for selective and simultaneous removal of dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 67-78, 2017.

YOON, Y.H.; NELSON, J.H. Application of gas adsorption kinetics: Part 1: A theoretical model for respirator cartridge service time. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, p. 509–516, 1984.

YU, J.-X.; LI, B.-H.; SUN, X.-M.; YUAN, J.; CHI, R. Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168(2-3), p. 1147–1154, 2009.

ZHAI, L.; BAI, Z.; ZHU, Y.; WANG, B.; LUO, W. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 657-666, 2018.

ZHANG, Y.; BANKS, C. Factors affecting the removal of selected heavy metals using a polymer immobilised Sphagnum moss as a biosorbent. **Environmental Technology**, v. 26 (7), p. 733-743, 2005.

ZHANG, Z.; ZHANG, Z.; FERNÁNDEZ, Y.; MENÉNDEZ, 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.