



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

MÁRCIA CRISTINA DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE QUITINA A PARTIR DO EXOESQUELETO DE CAMARÃO  
(*Litopenaeus vannamei*) E AVALIAÇÃO DA SUA APLICABILIDADE PARA  
UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES DE MEIO  
AQUOSO

PORTO ALEGRE

2020

MÁRCIA CRISTINA DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE QUITINA A PARTIR DO EXOESQUELETO DE CAMARÃO  
(*Litopenaeus vannamei*) E AVALIAÇÃO DA SUA APLICABILIDADE PARA  
UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES DE MEIO  
AQUOSO

Dissertação para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia na área de Ciência e  
Tecnologia dos Materiais do Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coorientadora: Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

PORTO ALEGRE  
2020

MÁRCIA CRISTINA DOS SANTOS

OBTENÇÃO DE QUITINA A PARTIR DO EXOESQUELETO DE CAMARÃO  
(*Litopenaeus vannamei*) E AVALIAÇÃO DA SUA APLICABILIDADE PARA  
UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES DE MEIO  
AQUOSO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coorientadora: Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Aprovado em 22 de abril de 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Machado Machado – UFPel  
Profa. Dra. Liliana Amaral Féris – UFRGS  
Profa. Dra. Sabrina Arcaro – UNESC

## SUMÁRIO

Sumário.....	iii
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
<i>Abstract</i> .....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xi
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	4
3 Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 Quitina.....	5
3.1.1 Estrutura e características.....	5
3.1.2 Obtenção.....	7
3.1.3 Derivados.....	10
3.1.4 Aplicações.....	11
3.2 Corantes.....	13
3.2.1 Legislação.....	18
3.2.2 Remoção de corantes de efluentes.....	18
3.3 Adsorção.....	20
3.3.1 Materiais adsorventes.....	22
3.3.2 Isotermas de adsorção.....	23
4 Materiais e métodos.....	27
4.1 Materiais.....	27
4.2 Métodos.....	28
4.2.1 Método de obtenção da quitina.....	28
4.2.2 Métodos de caracterização microestrutural e do comportamento térmico.....	29
4.2.3 Ensaio de adsorção.....	30
4.2.3.1 Comparação entre os corantes.....	31
4.2.3.2 Estudo da influência do tempo de processo.....	32
4.2.3.3 Determinação das isotermas de adsorção.....	32
5 Resultados e discussões.....	34

---

5.1 Obtenção da quitina.....	34
5.2 Caracterização da quitina.....	34
5.2.1 Fases cristalinas por DRX.....	34
5.2.2 Grupos funcionais por Espectroscopia FTIR.....	35
5.2.3 Grupos funcionais por Espectroscopia RAMAN.....	37
5.2.4 Análise térmica por DSC.....	38
5.2.5 Área superficial específica pelo método BET e tamanho de partículas por granulometria por difração a laser.....	40
5.2.6 Densidade .....	42
5.3 Ensaio de adsorção.....	42
5.3.1 Curvas de calibração.....	42
5.3.2 Comparação entre os corantes.....	44
5.3.3 Influência do tempo de processo.....	46
5.3.4 Isotermas de adsorção.....	49
6 Conclusões.....	56
7 Sugestões para trabalhos futuros.....	58
Referências bibliográficas.....	59

## **AGRADECIMENTOS**

Após a finalização deste trabalho, agradeço imensamente à minha professora, mentora, amiga e coorientadora, Tania Maria Hubert Ribeiro. Muito obrigada pelo imenso apoio e ensinamentos em todos os momentos!

Agradeço ao meu querido orientador, Professor Carlos Pérez Bergmann, por todo o suporte, e confiança de sempre! Sou muito grata pelos imensos conhecimentos por ti transmitidos!

A todo o pessoal do LACER, em especial à Tania Basegio, Waleska e Tiago. Obrigada por toda ajuda e parceria para a realização deste trabalho.

Agradeço à minha família, principalmente minha mãe Cassiane, pelo incentivo e apoio desde o começo. E ao Giovanni, que foi e é um grande exemplo em todos os aspectos para mim. Obrigada por tudo, amo vocês!

Agradeço também ao apoio financeiro recebido pela CAPES para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O biopolímero quitina, que pode ser obtido a partir de resíduos da indústria pesqueira e de alimentação, é uma fonte bruta promissora, podendo ser usado como material de baixo custo para inúmeras aplicações. O objetivo deste trabalho foi obter quitina a partir do exoesqueleto de camarão e avaliar sua aplicabilidade para utilização como adsorvente na remoção de corantes de soluções aquosas. A síntese foi realizada a partir de duas etapas: desproteinização e desmineralização. Na primeira etapa, foi utilizado solução de hidróxido de sódio 5% (m/m), com tempo de contato de 24 horas, à temperatura ambiente. A segunda etapa foi realizada com a utilização de solução de ácido clorídrico 5% (m/m), novamente com tempo de contato de 24 horas e à temperatura ambiente. A quitina obtida foi caracterizada por DRX, FTIR, Espectroscopia Raman, DSC, BET, Granulometria por Difração a Laser e Densidade por Picnometria. Após as caracterizações, pode-se afirmar que a quitina obtida corresponde a estrutura polimórfica da  $\alpha$ -quitina. O material obtido foi utilizado como adsorvente para remoção de quatro diferentes corantes de resíduos aquosos sintéticos. O percentual de remoção máximo foi de 11, 52, 100 e 85% para o alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo, respectivamente, em diferentes concentrações, com tempo de contato de 2 horas, sob agitação magnética, pH natural das soluções e temperatura ambiente. Foi testada a influência do tempo de contato no processo para os corantes verde brilhante e vermelho congo. Para o corante verde brilhante, a remoção chegou a 100% a partir de 45 minutos de processo, sendo que mais de 90% do corante foi adsorvido nos primeiros 10 minutos. Para o corante vermelho congo, obteve-se remoção máxima de 91% em 1 hora de processo, sendo que, a partir desse tempo, a taxa de remoção passou a cair. O ajuste dos dados demonstrou que o processo de adsorção do corante verde brilhante segue o modelo de isoterma de Langmuir, enquanto que o processo envolvendo o corante vermelho congo se ajusta bem tanto ao modelo de Langmuir quanto ao modelo de Freundlich.

Palavras-chave: quitina, adsorção, corante, corante verde brilhante, corante vermelho congo.

## **ABSTRACT**

Chitin biopolymer is a promising raw source that can be used as a low-cost material for numerous applications. This biopolymer can be obtained from residues of the fishing and food industry. The objective of this work is to obtain chitin from shrimp exoskeletons and evaluate its applicability for its use as an adsorbent in the removal of dyes from aqueous solutions. The synthesis was carried out in two stages: deproteinization and demineralization. In the first stage, a 5% sodium hydroxide solution was used, with contact time of 24 hours, at room temperature. The second stage was carried out using a 5% hydrochloric acid solution, again with contact time of 24 hours and at room temperature. The chitin obtained was characterized by XRD, FTIR, Raman Spectroscopy, DSC, BET, Granulometry and Pycnometry. After the characterizations, it can be said that the chitin obtained corresponds to the polymorphic structure of  $\alpha$ -chitin. The material obtained was used as an adsorbent to remove four different dyes from synthetic aqueous residues. The maximum removal percentage was 11, 52, 100 and 85% for methyl orange, rhodamine B, bright green and Congo red, respectively, in different concentrations, with contact time of 2 hours, under magnetic stirring, natural pH of the solutions and room temperature. The influence of the contact time in the process was tested for bright green and congo red dyes. For the bright green dye, the removal reached 100% after 45 minutes of the process, and more than 90% of the dye was adsorbed in the first 10 minutes. For the Congo red dye, a maximum removal of 91% in 1 hour of the process, and from that time on, the removal rate started to fall. The data adjustment showed that the adsorption process of the bright green dye follows the Langmuir isotherm model, while the process involving the Congo red dye fits well both the Langmuir model and the Freundlich model.

Keywords: chitin, adsorption, dye, bright green dye, Congo red dye.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação gráfica do número de publicações anuais sobre quitina, adsorção e corantes.....	2
Figura 3.1: Fórmula estrutural primária da quitina, na qual $n$ representa o grau de polimerização.....	5
Figura 3.2: Representação das posições das cadeias nas estruturas polimórficas da quitina.....	6
Figura 3.3: Estrutura da quitosana.....	10
Figura 3.4: Fórmulas estruturais dos corantes estudados.....	17
Figura 3.5: Exemplos do comportamento de isotermas de adsorção.....	24
Figura 4.1: Fluxograma geral do processo.....	27
Figura 4.2: Desenho esquemático do sistema fechado para captura do CO <sub>2</sub> .....	29
Figura 4.3: Varredura de comprimento de onda para os corantes alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo.....	31
Figura 5.1: Imagem da quitina sintetizada (lupa 3-5x) (A) antes da moagem e (B) após a moagem.....	34
Figura 5.2: Difratoograma obtido na análise de Difração de Raios X da amostra de quitina sintetizada.....	35
Figura 5.3: Espectro de FTIR da amostra de quitina sintetizada.....	37
Figura 5.4: Espectro Raman da amostra de quitina sintetizada.....	38
Figura 5.5: Ensaio de DSC da amostra de quitina sintetizada.....	39
Figura 5.6: Distribuição granulométrica da amostra de quitina após moagem.....	41
Figura 5.7: Curva de calibração para o corante alaranjado de metila.....	42
Figura 5.8: Curva de calibração para o corante rodamina B.....	43
Figura 5.9: Curva de calibração para o corante verde brilhante.....	43
Figura 5.10: Curva de calibração para o corante vermelho congo.....	44
Figura 5.11: Comparação entre os quatro diferentes corantes quanto à adsorção com quitina.....	44
Figura 5.12: Identificação dos possíveis sítios ativos na estrutura da quitina para a adsorção dos corantes investigados.....	45

---

Figura 5.13: Influência do tempo de contato na remoção do corante verde brilhante. .....	47
Figura 5.14: Influência do tempo de contato na remoção do corante vermelho congo. .....	47
Figura 5.15: Comportamento de uma solução $10 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante VBR na adsorção com quitina por 0, 10, 30, 45, 60 e 90 minutos de processo. ....	48
Figura 5.16: Comportamento de uma solução $10 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante VCG na adsorção com quitina por 0, 10, 30, 60, 120 e 180 minutos de processo. ....	49
Figura 5.17: Representação gráfica do modelo de Langmuir linearizado para a adsorção do corante verde brilhante na quitina, segundo (A) Equação 3.3 e (B) Equação 3.4. ....	50
Figura 5.18: Representação gráfica do modelo de Langmuir linearizado para a adsorção do corante vermelho congo na quitina, segundo (A) equação 3.3 e (B) equação 3.4.....	51
Figura 5.19: Representação gráfica do modelo de Freundlich linearizado através da Equação 3.7 para a adsorção na quitina do corante (A) verde brilhante e (B) vermelho congo.....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais grupos cromóforos e funcionais dos corantes.....	14
Tabela 3.2: Principais classes de corantes. ....	15
Tabela 3.3: Dados característicos dos corantes alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo. ....	17
Tabela 3.4: Diferenças entre adsorção física e química.....	21
Tabela 3.5: Considerações propostas pelos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich.....	24
Tabela 3.6: Valores do fator de separação de Langmuir e seus indicativos de processo.....	26
Tabela 4.1: Reagentes utilizados na metodologia experimental desenvolvida neste trabalho. ....	28
Tabela 5.1: Resultados de área superficial específica e diâmetro médio para a quitina sintetizada.....	40
Tabela 5.2: Resultado de densidade para a quitina sintetizada. ....	42
Tabela 5.3: Parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos para a adsorção dos corantes verde brilhante e vermelho congo na quitina. ....	51
Tabela 5.4: Parâmetros da isoterma de Freundlich obtidos para a adsorção dos corantes verde brilhante e vermelho congo na quitina. ....	52
Tabela 5.5: Valores de capacidade máxima de adsorção do corante verde brilhante para diferentes sólidos adsorventes.....	54
Tabela 5.6: Valores de capacidade máxima de adsorção do corante vermelho congo para diferentes sólidos adsorventes.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALM – Corante Alaranjado de Metila

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CI – *Colour Index*

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos

pH – Potencial Hidrogeniônico

ROD – Corante Rodamina B

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV/Vis – Ultravioleta/Visível

VBR – Corante Verde Brilhante

VCG – Corante Vermelho Congo

# 1 INTRODUÇÃO

A quitina consiste em um biopolímero, encontrado em mais de 70% de todos os organismos vivos do mundo, e é considerada a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera, sendo encontrada na matriz da estrutura esquelética de invertebrados, em algas diatomáceas, e também nas paredes celulares de alguns fungos (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; KAYA *et al.*, 2017).

Sua obtenção é feita, geralmente, a partir do exoesqueleto de crustáceos, principalmente camarões e caranguejos. O processo de síntese é realizado através de uma sequência de etapas de tratamentos químicos, que visam isolar a quitina das demais substâncias presentes, como por exemplo, proteínas e carbonato de cálcio (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007). Essas etapas são denominadas desproteinização e desmineralização, e consistem em tratamentos básico e ácido, respectivamente. A obtenção de quitina a partir de crustáceos possui a vantagem de poder ser realizada a partir de resíduos, tanto da atividade pesqueira quanto da alimentação.

Quitina e seus derivados vêm sendo estudados para inúmeras aplicações, pois possuem grande versatilidade e capacidade de interagir com vários tipos de substâncias, como proteínas, pesticidas, corantes, íons metálicos, além de possuírem atividade antimicrobiana (SILVA, SANTOS, & FERREIRA, 2006). Devido às suas características de atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, têm grande potencial de utilização.

Os corantes são substâncias intensamente coloridas que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz (OLIVEIRA, 2010). Essa classe de substâncias é utilizada em grande demanda pela indústria têxtil, que acaba gerando um efluente muito colorido, podendo acarretar em um grave problema ambiental e de saúde pública, pois, além de afetar a transparência e solubilidade dos gases nos corpos hídricos nos quais é descartado, muitos dos corantes e subprodutos formados são tóxicos, mutagênicos e/ou carcinogênicos (SILVA, 2011). Muitos métodos de remoção desses compostos de efluentes líquidos são estudados, entre eles os tratamentos biológicos, coagulação-floculação, oxidação, filtração e adsorção (LIMA, 2017).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual está relacionada com a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). É considerado um processo de baixo custo, boa facilidade e flexibilidade de operação (CARVALHO, 2010). É um dos métodos mais efetivos na remoção de corantes de efluentes aquosos, principalmente quando se tem a utilização de adsorventes alternativos de baixo custo. O processo de adsorção possui inúmeros fatores que o influenciam, desde características e propriedades do adsorvente e adsorvato, bem como condições de processo, como pH e temperatura.

Como pode ser observado na Figura 1.1, nos últimos vinte anos vem crescendo o número de estudos e publicações científicas relacionadas à síntese, caracterização e aplicações de quitina, sendo que foram mais de 3800 publicações científicas no ano de 2019, segundo o site *Science Direct*. Destas publicações, em média 25% delas fazem relação à quitina em processos de adsorção, e apenas 8% estudam a possibilidade de utilização deste sólido na adsorção de corantes.

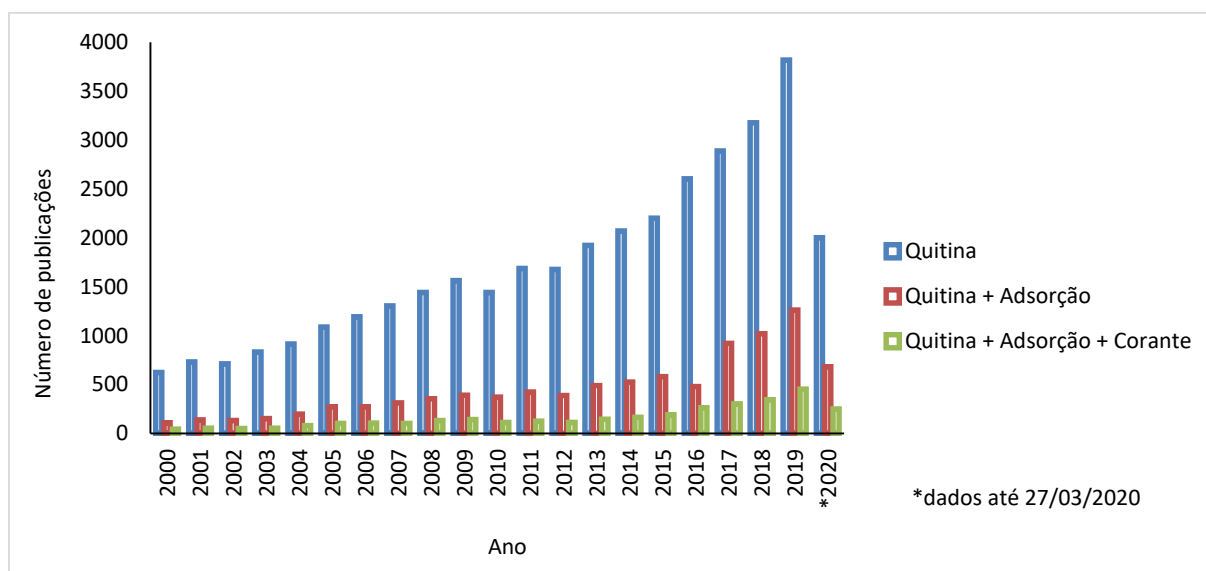


Figura 1.1: Representação gráfica do número de publicações anuais sobre quitina, adsorção e corantes (Base de dados do *Science Direct*, acesso em 27/03/2020).

Devido à origem desta substância, que pode ser sintetizada a partir de resíduos, à facilidade e baixo custo de obtenção, e às inúmeras propriedades já discutidas em diversos trabalhos, torna-se interessante o estudo da síntese e

aplicações da quitina como material adsorvente na remoção de corantes, que compõem uma classe de substâncias presentes em uma grande quantidade de resíduos industriais gerados. É nesse contexto que se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão e avaliar a sua aplicabilidade para remover por adsorção corantes de resíduos aquosos.

Como objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar um processo de síntese de quitina sem utilização de fonte de temperatura e com possível recuperação dos produtos formados;
- Caracterizar a quitina obtida quanto à cristalinidade, comportamento térmico, granulometria, densidade, área superficial e presença de grupos funcionais;
- Avaliar o comportamento deste material como adsorvente de diferentes corantes em meio aquoso;
- Avaliar a influência do tempo de contato no processo de adsorção;
- Testar modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção estudada.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 QUITINA

#### 3.1.1 ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS

Em 1811, o químico francês Henri Braconnot isolou a quitina pela primeira vez. Entretanto, em função da falta de conhecimento sobre suas propriedades e reatividade, suas aplicações foram limitadas até o início dos anos 1970. A quitina possui características de estrutura semelhantes à celulose, ambas atuando como invólucros protetores e materiais de suporte e defesa nos organismos em que estão presentes. Trata-se da segunda substância orgânica mais abundante na biosfera, atrás apenas da celulose, mas sua taxa de reposição chega a ser duas vezes maior (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

A quitina consiste em um biopolímero, de cadeia linear, cujas unidades repetidas são 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (Figura 2.1) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose sendo este último presente em menor quantidade (5 a 10%), proveniente do processo de desacetilação parcial que ocorre no processo de síntese (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

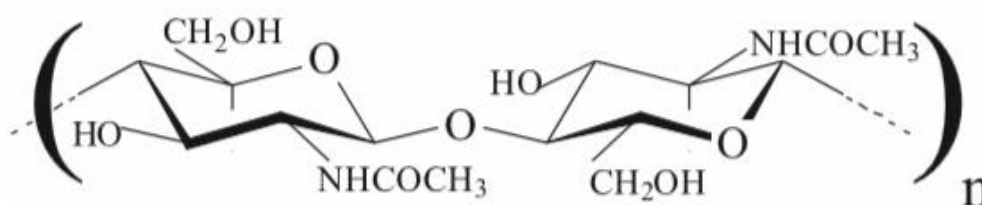


Figura 2.1: Fórmula estrutural primária da quitina, na qual  $n$  representa o grau de polimerização (BATTISTI & CAMPANA-FILHO, 2008).

Algumas estruturas polimorficas são apresentadas pelas moléculas de quitina, e podem variar quanto à orientação das cadeias, resultando nas chamadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -quitina. Estas mudanças na orientação das cadeias também afetam a cristalinidade das amostras, sendo que isto também depende de alguns outros fatores, como a

natureza do organismo do qual a quitina foi retirada e as condições empregadas na extração, por exemplo.

A estrutura com maior grau de cristalinidade é a  $\alpha$ -quitina, com valores superiores a 85%. Esta variedade de quitina possui maior estabilidade e é a mais comumente encontrada, geralmente em estruturas rígidas e resistentes, como a cutícula de artrópodes, sendo, neste caso, associada fortemente a proteínas, materiais inorgânicos ou ambos. Com relação à orientação das cadeias, as estruturas de  $\alpha$ -quitina possuem cadeias poliméricas em posições antiparalelas e direções diferentes (KAYA *et al.*, 2017), como mostra a Figura 3.2. Essas posições antiparalelas resultam em um empacotamento denso e favorecem a existência de inúmeras ligações de hidrogênio inter e intra-cadeias de mesma lamela e de lamelas vizinhas.

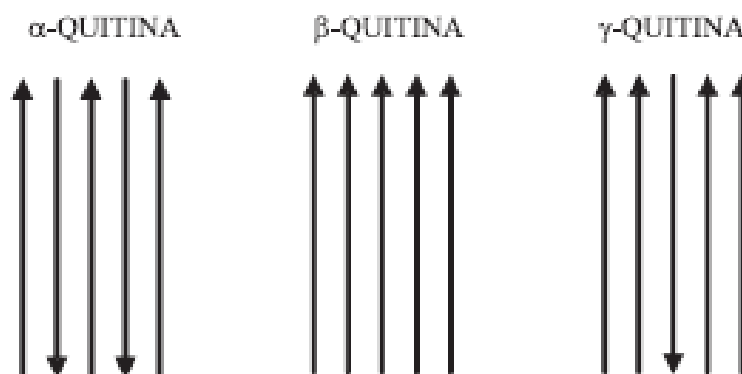


Figura 3.2: Representação das posições das cadeias nas estruturas polimórficas da quitina (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

Já as estruturas  $\beta$  e  $\gamma$ -quitina são menos comuns e conhecidas. Possuem uma estrutura menos rígida, embora mais resistente, e menor grau de cristalinidade quando comparadas à  $\alpha$ -quitina. A conversão destes dois tipos de estrutura em  $\alpha$ -quitina é irreversível, o que a torna tão mais abundante (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; BATTISTI & CAMPANA-FILHO, 2008). Na  $\beta$ -quitina, as cadeias adjacentes são paralelas e possuem a mesma direção, enquanto que na  $\gamma$ -quitina toda terceira camada possui uma direção oposta com relação às duas precedentes (KAYA *et al.*, 2017) (Figura 3.2). A  $\gamma$ -quitina é a estrutura menos comum, e tem-se um conhecimento limitado com relação às suas fontes e à sua natureza físico-química, o que faz com que ela não seja utilizada ainda em nenhuma aplicação.

Kaya *et al.* (2017), estudaram as variações e diferenças da  $\gamma$ -quitina, quando comparada às outras formas alotrópicas. O estudo utilizou casulo de mariposa (*Orgyia dubia*) para obtenção dessa estrutura, e concluiu que a  $\gamma$ -quitina é distinta das demais, mas estruturalmente bem próxima à  $\alpha$ -quitina. A principal análise que é comumente feita para diferenciar as estruturas é a Difração de Raios X (DRX), entretanto, neste estudo, foram realizadas caracterizações extras, sendo elas, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia Raman, Ressonância Magnética Nuclear, Microscopia Eletrônica de Varredura, entre outras. A Espectroscopia de Infravermelho e a Espectroscopia Raman mostraram a maior semelhança da  $\gamma$ -quitina com a  $\alpha$ -quitina, enquanto que a Microscopia Eletrônica de Varredura identificou a presença de nanofibras na  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina, enquanto que a  $\gamma$ -quitina apresentou microfibras em sua superfície.

Um estudo realizado por Campana-Filho *et al.* (2007) utilizou diversas análises instrumentais para obter as diferenças que existem entre a  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina. Foram encontradas diferenças nos espectros de Difração de Raios X, provando que a  $\alpha$ -quitina possui cristalinidade superior à da  $\beta$ -quitina. As bandas obtidas na análise de Infravermelho também permitem diferenciar as duas formas morfológicas da substância, entretanto, as diferenças são muito sutis. Com relação à solubilidade, ambas as formas de quitina são insolúveis na maior parte dos sistemas testados, tendo a solubilidade restrita a poucas substâncias, como ácido fórmico anidro e soluções de ácidos fortes. Ainda assim, a solubilização é muito lenta e pode provocar despolimerização da molécula. Em todos os casos testados, a  $\beta$ -quitina se dissolve com maior rapidez do que a  $\alpha$ -quitina. Este fato também pode ser observado na adsorção de umidade, na qual a  $\beta$ -quitina adsorve e retém mais quantidade de umidade, podendo ser atribuído este fato a morfologia mais favorável e menor cristalinidade desta forma quando comparada à  $\alpha$ -quitina.

### 3.1.2 OBTENÇÃO

Usualmente, a obtenção de quitina se dá através do exoesqueleto de crustáceos, principalmente de camarões e caranguejos, que fornecem a  $\alpha$ -quitina juntamente com carbonato de cálcio e proteínas. Presente em artrópodes, a quitina pode ser considerada de fonte inesgotável (ABDOU, NAGY & ELSABEE, 2007), já que este grupo possui uma maior quantidade de espécies quando comparado aos

outros filos existentes (cerca de 800 mil espécies). Além disso, possui um fator importante e favorável para sua produção, já que pode ser extraída de resíduos, tanto da atividade pesqueira quanto da alimentação. Outras rotas de obtenção deste composto, como a síntese química e o processo biotecnológico ainda são difíceis, custosos e economicamente não atrativos (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

Economicamente, a obtenção de quitina a partir de crustáceos é viável, principalmente caso haja a recuperação dos carotenoides presentes. Carotenoides são substâncias químicas que compreendem corantes naturais, são amplamente encontrados na natureza e são responsáveis pelos tons de amarelo a vermelho. Estão presentes em plantas e algas, além de serem contidos também em alguns animais, como caranguejos e camarões, por exemplo, que os adquirem através de sua alimentação. Industrialmente, os principais carotenoides são utilizados, em sua maioria, como corantes naturais para alimentos ou adicionados em ração para aquicultura (VALDUGA *et al.*, 2009).

Considerando o exoesqueleto de crustáceos, a quitina está presente em conjunto com carbonato de cálcio e possíveis proteínas, em proporções que variam em 15-20, 40-55 e 25-40%, respectivamente. Além disso, também são encontrados pigmentos (carotenoides, principalmente a astaxantina) e lipídeos em pequena quantidade. Então, o processo de obtenção da quitina consiste em uma sequência de tratamentos químicos, a fim de remover os demais componentes dos exoesqueletos (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

O tratamento sequencial que é encontrado na literatura para a extração de quitina envolve três etapas principais, sendo elas a desmineralização, a desproteínização e a despigmentação. As duas primeiras etapas podem ter sua ordem invertida (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

A etapa de desmineralização consiste em um tratamento ácido para remover os sais minerais presentes, principalmente o carbonato de cálcio. É importante que as condições de processo sejam brandas, para evitar uma possível despolimerização das moléculas. O tempo e a temperatura do processo podem variar, respectivamente, de 30 minutos a 48 horas e de 0 a 100°C (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007). A reação química que ocorre na eliminação do carbonato de sódio está representada a seguir.



A segunda parte do processo visa retirar as proteínas presentes na estrutura, e utiliza soluções aquosas de bases. As condições mais comumente utilizadas possuem temperaturas entre 65 e 100°C, e hidróxido de sódio (1 a 10%) como base para desproteínizar. Nesta etapa, as condições também devem ser controladas a fim de evitar a despolimerização. Esta etapa deve ser realizada inicialmente caso se queira obter quitina calcárea, que possui propriedades e usos específicos (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

Por fim, a despigmentação pode ser feita com uso de solventes, como etanol ou acetona, para que os pigmentos extraídos possam ser recuperados e utilizados na indústria alimentícia (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

Todas as condições envolvidas no processo, como tempo, temperatura, ordem dos tratamentos, espécie, região e idade dos crustáceos utilizados como matéria-prima, influenciam no rendimento e nas características da quitina obtida (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

No estudo de Sagheer *et al.* (2009) para avaliar a extração e caracterização de quitina de espécies marinhas do Golfo Árabe, inicialmente foi realizada a etapa de desmineralização, utilizando uma solução de ácido clorídrico diluído (0,25 mol.L<sup>-1</sup>) a temperatura ambiente, com proporção de solução/sólido de 40 mL.g<sup>-1</sup>. Foi considerado que cada espécie de crustáceo possui um conteúdo mineral específico, variando-se, assim, o tempo e a quantidade de banhos ácidos, observando-se variação na quantidade de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) liberado. A etapa de desproteínização foi realizada com solução de hidróxido de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup>, repetidas vezes, até que não se observasse mais coloração da solução, em temperatura de 70°C.

Abdou, Nagy & Elsabee (2007) estudaram a extração e caracterização de quitina de espécies de crustáceos presentes no Egito, e, para isso, também realizaram a desmineralização como primeira etapa, utilizando ácido clorídrico a 1 mol.L<sup>-1</sup> e temperatura ambiente. A liberação de gás foi o indicador utilizado para avaliar o número de banhos a serem feitos. A desproteínização foi feita utilizando banhos de hidróxido de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup>, em temperatura de 105-110°C, repetidas vezes, até que não se observasse mais coloração no meio.

O trabalho de Battisti & Campana-Filho (2008) comparou a utilização de duas sequências distintas para a extração de quitina de uma espécie de camarão de água doce (*Macrobrachium rosenbergii*). A primeira sequência utilizou

desproteção seguida de desmineralização, enquanto que a segunda sequência inverteu a ordem destas duas etapas. Após as caracterizações realizadas, foi concluído que o rendimento de quitina obtida é ligeiramente maior quando se utiliza a primeira sequência. Entretanto, a segunda sequência obteve melhores resultados de desmineralização, removendo uma quantidade significativamente maior de cálcio e magnésio, o que a tornou a mais eficiente e recomendada.

### 3.1.3 DERIVADOS

A principal e mais conhecida substância derivada da quitina é a quitosana, que consiste também em um biopolímero, mas que possui algumas propriedades que a diferem da quitina. Sua molécula é semelhante à da quitina, porém sem os grupos acetilados, o que gera uma estrutura de menor massa molecular e menor cristalinidade (Figura 3.3). É obtida pela desacetilação com álcalis, e, dependendo do grau médio de acetilação obtido, tem-se quitosanas com diferentes propriedades físico-químicas, como solubilidade e viscosidade (SILVA, SANTOS & FERREIRA, 2006).

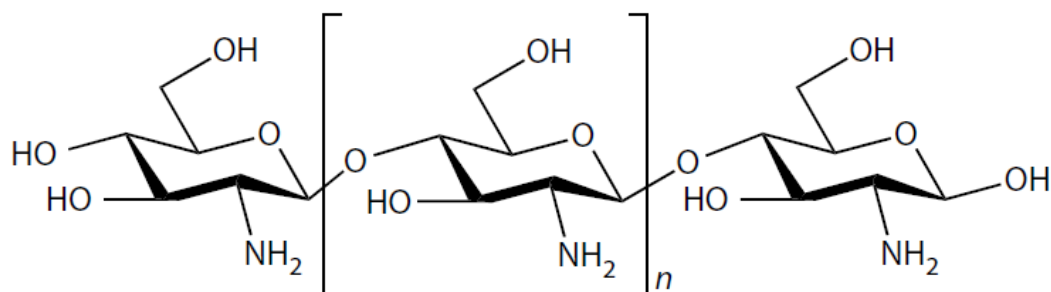


Figura 3.3: Estrutura da quitosana (KIM, 2014).

Uma das grandes vantagens do biopolímero de quitosana é a possibilidade de ser modificado fisicamente, podendo ser preparado em várias formas, como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colmeias, fibras e fibras ocas. Além disso, a molécula também permite uma gama de modificações químicas, devido à presença dos inúmeros grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica (LARANJEIRA & FÁVERE, 2009).

Estudos mostram que a adição de algumas substâncias na reação de desacetilação de quitina resulta na obtenção de quitosanas com diferentes características. O borbulhamento de gases inertes ao meio reacional produziu quitosanas mais cristalinas, enquanto que a adição de um agente redutor, como o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) minimizou a ocorrência de despolimerização (F<sup>o</sup> & SIGNINI, 2001).

De acordo com Silva, Santos & Ferreira (2006), algumas das aplicações farmacêuticas da quitosana são limitadas devido à sua insolubilidade em água em meio neutro. Há um significativo aumento de aplicabilidade quando derivados hidrossolúveis de quitina e quitosana são obtidos. Com relação à quitina, tem-se uma dificuldade maior em modificá-la quimicamente, devido à sua maior cristalinidade e forte interação entre hidrogênios intra e intermoleculares.

Diversos derivados hidrossolúveis da quitosana já foram obtidos e estudados. Le Dung *et al.* (1994) estudaram a obtenção de sais quaternários de quitosana e N-carboximetilquitosana, solúveis em toda a faixa de pH. Jia, Shen, & Xu (2001) produziram sais de amônio quaternário de quitosana, solúveis em água e com atividade antibacteriana. Baumann & Faust (2001) sintetizaram O-sulfo, N-sulfo e N-carboximetilquitosana. A produção de derivados hidrossolúveis de quitosana através da inserção de ácido maleico em hidroxipropilquitosana e carboximetilquitosana foi realizada por Xie, Xu & Liu (2001), que obtiveram produtos com propriedades antioxidantes. Sashiwa & Shigemasa (1999) propuseram a obtenção de vários derivados hidrossolúveis do tipo N-alquil e N-acil-quitosana, mas que não são solúveis em toda a faixa de pH, cada um possui uma zona particular de solubilidade. A obtenção de quitosana N-metilenofosfônica foi estudada por Heraset *et al.* (2001) e Ramos *et al.* (2003). Muzzarelli *et al.* (1989) e Rinaudo *et al.* (2001) relataram diferentes formas de obtenção de N-carboxibutilquitosana solúvel em água. Em vários destes estudos, pode-se observar que uma quitosana com menor massa molecular produz derivados com maior solubilidade.

#### **3.1.4 APLICAÇÕES**

As características de atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade da quitina e seus derivados possibilitam a utilização em aplicações na agricultura, em medicina, odontologia e formulações farmacêuticas. Existem também muitos

estudos que avaliam a aplicabilidade destas substâncias na indústria cosmética, alimentícia e no tratamento de efluentes aquosos (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

A quitina e a quitosana possuem uma gama de propriedades biológicas, como atividade antimicrobiana, efeito coagulante, efeito analgésico, aceleração da cicatrização, entre outras (SILVA, SANTOS & FERREIRA, 2006). Além disso, a capacidade da quitina de interagir com inúmeras substâncias, tais como proteínas, lipídeos, pesticidas, corantes, íons metálicos e radioisótopos, torna este material aplicável tanto para detecção e análise como para concentração ou recuperação destas substâncias.

Diversos estudos recentes vêm dando visibilidade à quitina e seus derivados na utilização como sólido sorvente em processos de adsorção, principalmente de íons metálicos e corantes.

O estudo de Debrassi, Largura & Rodrigues (2011) obteve derivados a partir da quitosana, e testou estes compostos na sorção do corante vermelho congo. Os dados experimentais obtidos demonstraram que o sistema obedece ao modelo de Langmuir-Freundlich, sendo o processo espontâneo sob o ponto de vista termodinâmico.

Dassanayakea *et al.* (2016) estudaram a modificação química de quitina pelo agente oxidante permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e aplicaram o produto híbrido na remoção do azul de metileno de soluções aquosas. O composto híbrido foi caracterizado por diversos métodos espectroscópicos, por microscopia eletrônica de varredura e análise térmica. Os resultados demonstraram que uma pequena quantidade do produto obtido promove a descoloração da solução em 2,5 minutos.

No trabalho de Dotto *et al.* (2011), foram comparados diversos materiais sólidos como adsorventes para remoção de corantes contidos em efluentes aquosos. Em pH 3, a quitosana foi o melhor adsorvente para todos os corantes testados, removendo 50, 90 e 80% dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente. Os dados experimentais foram mais bem ajustados pelo modelo de Langmuir.

Em outro trabalho, Dotto *et al.* (2015) observaram o comportamento da quitina após tratamento ultrassônico (400 W, 24 kHz) por uma hora. A finalidade era aumentar a sua área superficial para a adsorção de azul de metileno. A quitina modificada foi caracterizada quanto à área superficial, espectroscopia no infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Após o



tratamento, a quitina teve um aumento da área superficial de 25 vezes, quando comparada à amostra inicial. Os ensaios de adsorção com soluções de azul de metileno forneceram dados experimentais que seguem o modelo de Langmuir, e foi possível utilizar a quitina por sete vezes com o mesmo poder de sorção.

Centenaro *et al.* (2017) utilizaram a quitosana, principal derivado da quitina, para modificar a superfície de um polímero sintético. Uma camada de quitosana foi utilizada para revestir uma espuma de poliuretano, empregando o produto formado como material adsorvente na remoção de um corante aniônico (azul reativo 198). Os estudos concluíram que a adsorção estudada obedece ao modelo de Langmuir, e a espuma de poliuretano revestida com quitosana apresentou capacidade de adsorção de 86,43 mg de corante por grama de adsorvente, podendo ser repetidos até sete ciclos com o mesmo material.

Quitina e seus derivados também são muito estudados na remoção de cátions metálicos de soluções aquosas. Marques Jr. *et al.* (2018) utilizaram filmes de quitosana na adsorção de Al (III) e Fe (III). Dotto *et al.* (2015) avaliaram a modificação superficial da quitina com ultrassom e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) supercrítico, e testaram sua aplicabilidade na remoção de cobalto de soluções aquosas. O comportamento de híbridos de quitina com ácido húmico para a remoção de Cr (III) de efluentes sintéticos e reais foi estudado por Santosa *et al.* (2008). Já Chauhan, Jaiswal & Sankararamakrishnan (2012), trataram quitosana com tioureia e glutaraldeído, a fim de obter uma quitosana modificada, que foi avaliada para a remoção de Cr (VI) e Cd (II) de efluentes de galvanoplastia.

## 3.2 CORANTES

Estima-se que o uso de corantes iniciou há aproximadamente 40000 anos atrás pelas primeiras civilizações humanas, através de corantes naturais para pintura corporal, demarcação de território, inscrições em rochas e árvores e tingimento de peles. Já os corantes sintéticos começaram a ser produzidos em 1856, pelo químico inglês William Henry Perkin, que sintetizou pela primeira vez a mauveína (3-amino-2,9-dimetil-5-fenil-7-(p-tolilamino) acetato de fenazina), considerada o primeiro corante sintético produzido (ROYER, 2008).

Por definição, corantes e pigmentos são substâncias intensamente coloridas que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz. A retenção de um corante no substrato pode ocorrer por adsorção, solução, retenção mecânica, ou por

ligações químicas iônicas ou covalentes. Os pigmentos, por serem geralmente insolúveis, são aplicados a um material por meio de veículos (OLIVEIRA, 2010).

Em sua estrutura, os corantes possuem dois componentes principais, o grupo cromóforo e o grupo auxocromo (Tabela 3.1). O grupo cromóforo é o responsável pela cor da substância, pois é ele quem absorve a luz na região do visível, enquanto que o grupo auxocromo é o que intensifica essa cor e permite a fixação do corante no substrato (ROYER, 2008).

A partir do grupo auxocromo, o corante pode se fixar no substrato de interesse por quatro diferentes interações, sendo elas ligações iônicas, ligações covalentes, ligações de van der Waals ou ligações de hidrogênio.

Tabela 3.1: Principais grupos cromóforos e funcionais dos corantes.

<b>Grupos cromóforos</b>	<b>Grupos auxocromo</b>
Azo (-N=N-)	Amina (-NH <sub>3</sub> )
Carbonil (-C=O)	Carboxila (-COOH)
Metil (-CH=)	Sulfonato (-SO <sub>3</sub> H)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Hidroxila (-OH)
Grupos quinoides	

Fonte: Autoria própria.

Sabe-se que corantes são substâncias complexas, sendo, muitas vezes, difícil representá-los por uma fórmula química, já que alguns são misturas de vários compostos, e outros não têm estrutura química definida. Devido a isso, a nomenclatura química usual não é utilizada para identificá-los, preferindo-se os nomes comerciais de cada corante. A *American Association of Textile Chemists and Colorists* e a *British Society of Dyers and Colorists* criaram o *Colour Index* (CI), que é um código de números, específico para cada corante, e que permite identificar um mesmo corante comercializado com nomes diversos (SOUZA, 2013).

A classificação dos corantes pode-se dar devido à sua estrutura química, pelo seu método de fixação ou ainda pela aplicação a qual é destinado. As principais classes de corantes estão representadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Principais classes de corantes.

Classe	Subclasse
Corantes que contêm grupos funcionais aniônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corantes ácidos: são grandes corantes que contêm um ou mais grupos funcionais sulfônico ou ácido carboxílico.</li> <li>• Corantes diretos: são corantes longos e estreitos, e geralmente contêm um ou mais grupo azo conectando cromóforos aromáticos, criando uma molécula com cadeia reta.</li> <li>• Corantes mordentes: são corantes ácidos que apresentam grupos capazes de reagir com sais de metal. São feitos “sob medida” para quelar íons metálicos a fim de formar um forte complexo organometálico de solubilidade limitada e melhor capacidade de tingimento.</li> <li>• Corantes reativos: geralmente apresentam a estrutura básica de um corante ácido, direto ou mordente, mas apresentam um grupo reativo adicional capaz de formar ligações covalentes com o substrato.</li> </ul>
Corantes que contêm grupos funcionais catiônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corantes básicos ou catiônicos: são sais catiônicos coloridos derivados de aminas. Embora esses corantes apresentem brilho e intensidade impressionantes, o tingimento costuma ser fraco.</li> </ul>
Corantes que requerem reação química antes da aplicação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corantes vat: são geralmente insolúveis em água e podem ser reduzidos quimicamente na presença de base para formar o corante solúvel a ser utilizado.</li> <li>• Corantes azoicos: são formados sobre o substrato por meio de uma reação de acoplamento entre um álcool aromático, uma amina ou um naftol (componentes de acoplamento) e um sal de diazônio (o componente diazo). O corante formado apresenta um grupo azo em sua estrutura.</li> <li>• Corantes sulfurosos: são complexas misturas reacionais de certos compostos aromáticos com polissulfitos de sódio.</li> </ul>

---

Classes especiais de corantes

- Corantes dispersos: formados por pequenas moléculas polares.
  - Corantes solventes: são corantes especialmente formulados para aplicação em outros solventes que não a água.
  - Corantes naturais: são misturas complexas provenientes de fontes naturais.
- 

Fonte: Adaptado de Souza (2013).

Neste trabalho, foram utilizados inicialmente quatro diferentes corantes, sendo eles alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo (Tabela 3.3) dois deles classificados como corantes aniônicos e os outros dois como catiônicos. Suas fórmulas estruturais são representadas na Figura 3.4.

O alaranjado de metila é um pó de coloração castanho alaranjado, inodoro e que pode ser tóxico se ingerido ou inalado. É classificado como um corante aniônico, utilizado, principalmente, nas indústrias têxtil, de impressão, de fabricação de papel e farmacêutica (NUNES *et al.*, 2011).

A rodamina B consiste em um pó de coloração vermelho escuro, inodoro, é tóxico por ingestão, provoca lesões oculares graves e possui toxicidade crônica em meio aquático. Esta substância é amplamente utilizada como corante nas indústrias têxtil e de plásticos e também é um conhecido corante fluorescente aplicado em estudos de química orgânica e biológica. A rodamina B também é uma das substâncias comumente utilizadas como dispositivo antifurto, em caixas automáticos, por exemplo (FERREIRA *et al.*, 2017). Este corante é classificado como catiônico.

O verde brilhante, também conhecido como verde malaquita G, é um pó de coloração verde escuro, inodoro, que pode ser tóxico se ingerido e gerar irritações oculares graves. É classificado como um corante com características catiônicas, e suas aplicações principais são na indústria têxtil e na área veterinária como fungicida e bactericida para piscicultura (LIMA, 2017).

O vermelho congo consiste em um pó de coloração marrom claro, com odor característico, que pode provocar lesões oculares graves, é carcinogênico e possui toxicidade reprodutiva, ou seja, pode afetar a fertilidade. É um corante classificado como aniônico, e utilizado, principalmente, na indústria têxtil (SCHMIDT, 2018).

Tabela 3.3: Dados característicos dos corantes alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo.

	Alaranjado de metila	Rodamina B	Verde brilhante	Vermelho congo
<b>Abreviação</b>	ALM	ROD	VBR	VCG
<b>Número de registro (CAS)</b>	547-58-0	81-88-9	633-03-4	573-58-0
<b>Número CI</b>	13025	45170	42040	22120
<b>Fórmula química</b>	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
<b>Massa molar (g/mol)</b>	327,34	479,02	482,64	696,66

Fonte: Autoria própria.

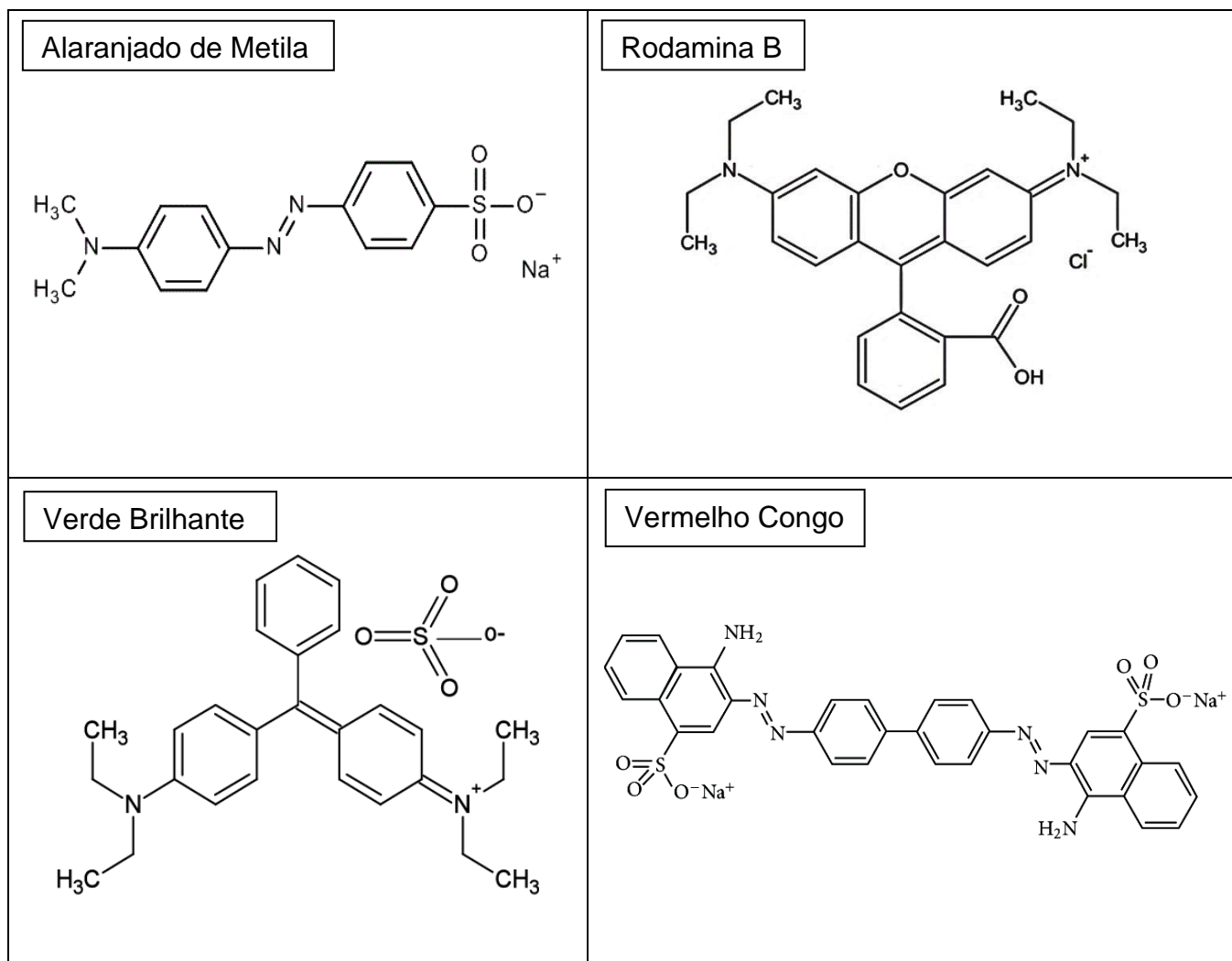


Figura 3.4: Fórmulas estruturais dos corantes estudados (Autoria própria).

### 3.2.1 LEGISLAÇÃO

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, através da Resolução nº 357/2005, complementada pela Resolução nº 430/2011. Para águas salinas e águas doces em geral, fica estabelecido que corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes, enquanto que para águas doces onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo, não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Para o Estado do Rio Grande do Sul, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais, por meio da Resolução nº 355/2017. Nesta Resolução, estabelece-se que um efluente líquido de fonte poluidora somente pode ser lançado em corpos d'água superficiais se não conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor.

### 3.2.2 REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES

A presença de cores altamente visíveis em efluentes se destaca nas indústrias têxtil, de papel e celulose e de processamento de alimentos. No caso da indústria têxtil, as etapas de tingimento e enxágue são as que mais contribuem com a cor no efluente. Esta cor é gerada pelo corante que não se fixou às fibras têxteis, podendo ser de 5 a 50% da quantidade de corante utilizada, dependendo da classe do mesmo (HARDIN, 2007).

Atualmente, existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a remoção de corantes de efluentes, podendo ser métodos físicos, químicos, físico-químicos ou biológicos, como descritos a seguir e de acordo com Silva (2011).

- Métodos físicos
  - Adsorção: é um dos métodos mais efetivos na remoção de corantes de efluentes aquosos, principalmente quando se tem a utilização de

adsorventes alternativos de baixo custo, como, por exemplo, materiais naturais como a quitina. Como é uma técnica dependente da interação entre adsorvente e adsorvato, o uso de um único adsorvente, às vezes, torna-se difícil no tratamento de resíduos coloridos e de composição variada.

- Filtração: possui variantes, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, que são tecnologias muito eficientes em processos industriais de remoção de cor de efluentes. Como desvantagem, produz um rejeito concentrado que necessita de tratamento e destino adequado, e tem alto custo de investimento e operação.
- Métodos químicos
  - Oxidação: consiste no uso de um agente oxidante, que decompõe o corante em moléculas menores, geralmente incolores. Diversos tipos de oxidantes podem ser utilizados, mas, dependendo do reagente, podem necessitar de longos tempos de reação ou formar subprodutos tóxicos.
- Métodos físico-químicos
  - Coagulação-floculação: este método compreende a adição de espécies químicas que formam flocos com os corantes, possibilitando a posterior remoção por flotação, sedimentação, filtração ou outras técnicas físicas. É uma técnica simples e eficiente para remoção de cor, mas, pode ser caro (em função dos reagentes utilizados), e gera grande quantidade de resíduo na forma de lodo, que precisa ser tratado e disposto adequadamente.
  - Processos Oxidativos Avançados: este método produz mudanças na estrutura química dos poluentes, resultando na sua mineralização em dióxido de carbono, água e ácidos minerais. Entre os processos oxidativos, destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que utiliza radiação solar ou artificial para gerar reações redox induzidas na superfície de semicondutores minerais (catalisadores).
- Métodos biológicos

- Aeróbio: o principal sistema aeróbio utilizado na indústria é o lodo ativado, no qual bactérias aeróbias degradam as moléculas de corante. É um processo de boa estabilidade, mas pouco eficiente para remoção de cor de efluentes, pois a maioria dos corantes são resistentes à degradação por bactérias aeróbias.
- Anaeróbio: neste processo, são utilizadas bactérias anaeróbias para o processo de degradação dos corantes. A desvantagem está na descoberta de uma espécie capaz de remover a cor de uma variedade de corantes.

### 3.3 ADSORÇÃO

Sorção é um termo utilizado quando se quer abranger os fenômenos de absorção e adsorção. É usado, frequentemente, quando se tem dificuldade em distinguir os dois processos e defini-los com precisão. Seguindo a mesma linha, existem os termos “sorvente” e “solvato”, que se referem, respectivamente, ao material onde a sorção ocorre e à espécie química sorvida. A espécie química a ser sorvida também é denominada “soluto” (PERRY & GREEN, 1984).

O fenômeno de sorção ocorre devido à transferência de massa entre duas fases de composições diferentes que são postas em contato, na qual um componente é transferido de uma para outra, podendo ser absorvido ou adsorvido. O processo de absorção geralmente envolve a transferência de um componente solúvel de uma fase fluida para outra fase, através da penetração deste componente. Já a adsorção, está relacionada à transferência de um constituinte de um fluido para a superfície de uma fase sólida, ou uma interface, sem ocorrer penetração (MONTANHER *et al.*, 2007).

A utilização da adsorção ocorre, geralmente, ao final de processos de tratamento e/ou purificação, já que este processo alcança elevado grau de retirada de poluentes. O processo é considerado superior a outras técnicas no tratamento de águas, devido ao seu baixo custo, facilidade e flexibilidade de operação, além da simplicidade de projeto (CARVALHO, 2010).

A adsorção pode ocorrer devido à presença de interações hidrofóbicas, atração eletrostática entre soluto e adsorvente, forças de van der Waals, troca iônica ou, simplesmente produto de uma reação química (HARO, 2011). Diferentes forças de ligação ocorrem entre as moléculas do adsolvato e do adsorvente que estão envolvidas no fenômeno de adsorção, fazendo com que este processo possa se



diferenciar em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção) (CARVALHO, 2010). Um comparativo entre os dois tipos de adsorção pode ser visto na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Diferenças entre adsorção física e química.

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Baixo calor de adsorção (mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamadas	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies	Pode envolver dissociação
Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Sem transferência ou compartilhamento de elétrons	Transferência ou compartilhamento de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente
Polarização do adsorvato pode ocorrer	

Fonte: Adaptado de Zanella (2012).

O processo de adsorção possui fatores que o influenciam, e que estão relacionados, principalmente, com o adsorvente, com o adsorvato e com as condições utilizadas durante o processo.

De acordo com Zanella (2012), as características desejáveis para um sólido adsorvente são:

- Área superficial: em geral, quanto maior for, maior a área de contato e, conseqüentemente, mais elevado será o índice de adsorção;
- Tamanho de partícula: partículas muito grandes apresentam muita resistência à difusão, prejudicando o processo;
- Estrutura dos poros: deve ser maior do que a molécula de adsorvato, facilitando a adsorção;
- Presença de grupos funcionais: afetam o processo devido às interações eletrostáticas e não eletrostáticas envolvidas.

Para o adsorvato, alguns pontos importantes a serem observados são:

- Solubilidade: determina as interações hidrofóbicas, tendo caráter fundamental;
- Massa molar: o tamanho da molécula de adsorvato tem papel fundamental, pois determina o acesso aos poros do adsorvente, sendo limitante no processo;
- Grupos funcionais: afetam as interações entre adsorvato e adsorvente (ZANELLA, 2012).

Com relação às condições de processo, os dois principais parâmetros envolvidos são o pH e a temperatura do meio. O pH controla as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e soluto-soluto. Já a temperatura, modifica a mobilidade das moléculas de soluto, sendo que, um aumento de temperatura pode resultar em maior energia cinética das moléculas, ocasionando uma maior mobilidade das mesmas (NASCIMENTO *et al.*, 2014 e ZANELLA, 2012). Entretanto, temperaturas muito altas podem levar a dessorção (processo inverso à sorção) (ZANELLA, 2012).

### 3.3.1 MATERIAIS ADSORVENTES

Substâncias sólidas adsorventes vêm sendo usadas em vários processos de separação, que procuram associar alta eficiência de operação a um baixo custo de processo. Para a adsorção, estes materiais podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou de forma regenerativa em vários ciclos, o que é mais comum (ZANELLA, 2012).

A escolha do material adsorvente é de suma importância para a obtenção de bons resultados no processo. Para isso, é necessário que se tenha um sólido com alta área superficial por unidade de massa e que tenha afinidade com o soluto que se quer remover. Além disso, deve-se levar em conta o grau de processamento requerido pelo material e a sua disponibilidade para aplicação (FÉRIS, 2001).

Alguns dos materiais mais estudados e utilizados como sorventes em processos de adsorção incluem sólidos porosos, de alta área superficial. Pode-se citar alumina ativada, sílica gel, carvão ativado, zeólitas, argilas, e materiais alternativos, como resíduos de outros processos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dentre estes últimos está a quitina, que consiste em um resíduo, principalmente da

indústria pesqueira e de alimentos, com boas propriedades para ser utilizada como adsorvente, além de ser biodegradável.

### 3.3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperatura constante. Informações importantes sobre um processo de separação por adsorção podem ser obtidas por meio do estudo do equilíbrio de adsorção. Este equilíbrio ocorre quando a concentração de soluto na fase líquida permanece constante, ou seja, quando as moléculas ou íons de adsorvato param de fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente. No equilíbrio, a adsorção não para de ocorrer, apenas há uma igualdade na velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos e dessorvidos na superfície do adsorvente.

A obtenção de uma isoterma de adsorção se dá através da relação entre a capacidade de adsorção do adsorvente e a concentração de soluto na fase líquida após atingido o equilíbrio. A capacidade de adsorção é obtida através da Equação 3.1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

na qual,

$q$  = capacidade de adsorção

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio

$V$  = volume da solução

$m$  = massa do adsorvente.

Relacionando graficamente os valores de  $q$  e  $C_e$ , obtém-se gráficos com diversos comportamentos (Figura 3.5). O formato correspondente à isoterma favorável, indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Para a isoterma linear, observa-se que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do

adsorvato na fase líquida, e não há capacidade máxima de adsorção. Já o formato de curva correspondente à isoterma desfavorável, indica uma baixa adsorção para baixas concentrações de adsorvato na fase líquida. Por fim, a isoterma irreversível mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

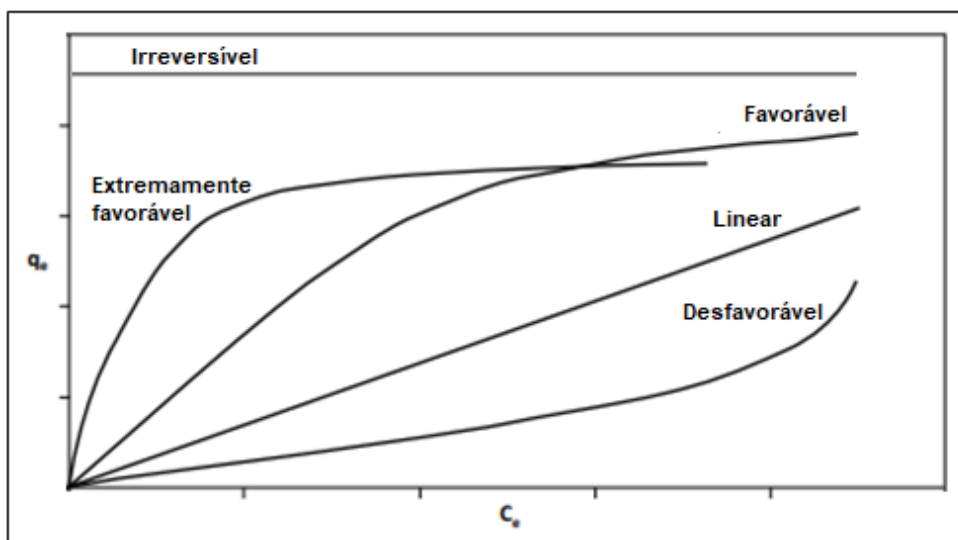


Figura 3.5: Exemplos do comportamento de isotermas de adsorção (Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)).

Dentre os modelos de adsorção existentes que ajustam matematicamente os dados experimentais de  $q$  e  $C_e$ , os mais conhecidos são as isotermas de Langmuir e Freundlich. A Tabela 3.5 mostra as considerações assumidas para a criação dos dois modelos.

Tabela 3.5: Considerações propostas pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

<b>Modelo de Langmuir</b>	<b>Modelo de Freundlich</b>
Número definido de sítios	Sítios possuem diferentes energias adsorptivas
Sítios têm energia equivalente	
Cada sítio comporta apenas uma molécula	

adsorvida	
Moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras	Considera interação lateral entre as moléculas
Adsorção ocorre em monocamada	Adsorção ocorre em multicamada

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014).

Matematicamente, a isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 3.2.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.2)$$

na qual,

$q_e$  = quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio

$q_{m\acute{a}x}$  = capacidade máxima de adsorção

$K_L$  = constante de interação adsorvato/adsorvente

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio.

Esta equação pode ser também rearranjada para formas lineares, de modo a ser possível determinar os valores de  $K_L$  e  $q_{m\acute{a}x}$  a partir dos dados experimentais. Na forma linear, o modelo de Langmuir passa a ser representado pelas Equações 3.3 e 3.4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x} C_e} \quad (3.3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} \quad (3.4)$$

Ainda a partir da isoterma de Langmuir e fazendo uso de  $K_L$  e do valor da concentração inicial de adsorvato ( $C_0$ ), pode-se determinar o fator de separação ( $R_L$ ), que é um indicativo do grau de desenvolvimento do processo de adsorção, conforme a Tabela 3.6 e de acordo com a Equação 3.5.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.5)$$

Tabela 3.6: Valores do fator de separação de Langmuir e seus indicativos de processo.

Valor de $R_L$	Indicativo do processo
$0 < R_L < 1$	Adsorção favorável, na qual o soluto prefere a fase sólida à líquida
$R_L > 1$	Soluto prefere a fase líquida à sólida
$R_L = 1$	Correspondente a uma isoterma linear
$R_L = 0$	Adsorção irreversível

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014).

Em um processo de adsorção real, os valores do fator de separação situam-se entre 0 e 1 e, quanto mais próximo de zero, mais favorável é considerado o processo de adsorção (BORGES, 2002).

A isoterma de Freundlich trata-se de um modelo empírico, que considera o sólido heterogêneo, e utiliza uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção. Este modelo é representado pela Equação 3.6:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

na qual,

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido

$C_e$  = concentração de equilíbrio em solução

$1/n$  = constante relacionada à heterogeneidade da superfície

$K_F$  = constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Da mesma forma que o primeiro modelo, a isoterma de Freundlich pode ser linearizada, sendo representada pela Equação 3.7:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3.7)$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os materiais e métodos para obtenção da quitina a partir do exoesqueleto de camarão, e para sua utilização como sólido adsorvente para remoção de corantes de resíduos aquosos sintéticos. Também serão descritas as análises realizadas para caracterização e obtenção dos resultados. Uma ideia geral do processo realizado pode ser observada na Figura 4.1. Todos os experimentos e caracterizações foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da UFRGS.

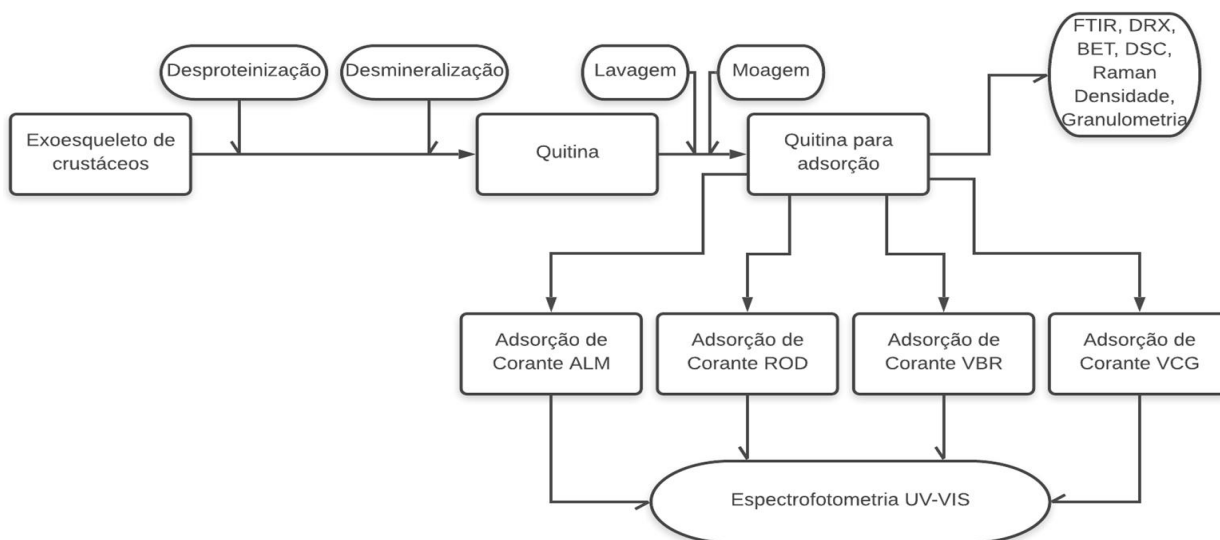


Figura 4.1: Fluxograma geral do processo (Autoria própria).

### 4.1 MATERIAIS

A Tabela 4.1 descreve os reagentes utilizados na metodologia experimental desenvolvida neste trabalho, os quais possuem pureza grau para análise.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados na metodologia experimental desenvolvida neste trabalho.

Reagente	Marca
Hidróxido de sódio PA	Vetec
Ácido clorídrico PA	Dinâmica
Óxido de cálcio	Dinâmica
Alaranjado de Metila	Fluka
Rodamina B	Sigma
Verde Brillhante	Vetec
Vermelho Congo	Neon

Fonte: Autoria própria.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 MÉTODO DE OBTENÇÃO DA QUITINA

A quitina foi obtida a partir de exoesqueletos de camarão, da espécie *Litopenaeus vannamei*, através de resíduo de atividade alimentícia. Para isso, realizaram-se as etapas de desproteínização e desmineralização, nesta ordem. A etapa de despigmentação não foi realizada, pois a ausência de pigmentos não era necessária para aplicação estudada. Os parâmetros utilizados na obtenção da quitina foram definidos com base em uma patente, com número de pedido BR 102017022619-0 A8, depositada em 20/10/2017 e publicada em 07/05/2019.

A amostra de exoesqueleto de crustáceos (resíduos de casca de camarão) passou por uma lavagem com água e seguiu para a etapa de desproteínização, que foi realizada utilizando uma solução de hidróxido de sódio 5% m/m, deixada em contato com a matéria-prima por 24 horas, a temperatura ambiente. A massa de solução utilizado foi de 20 vezes a massa das cascas de crustáceos. Após este tempo, a amostra foi lavada com água até pH neutro.

Já para a etapa de desmineralização, foi montado um sistema fechado, a fim de evitar a liberação de gás carbônico para o ambiente (Figura 4.2). Utilizou-se solução de ácido clorídrico 5% m/m (20 vezes a massa de matéria-prima), deixada em contato com a amostra por 24 horas, novamente a temperatura ambiente. O gás



carbônico gerado pela reação do ácido com o carbonato de cálcio da amostra foi borbulhado em uma solução de óxido de cálcio, a fim de recuperar o sal. A reação química está representada abaixo.

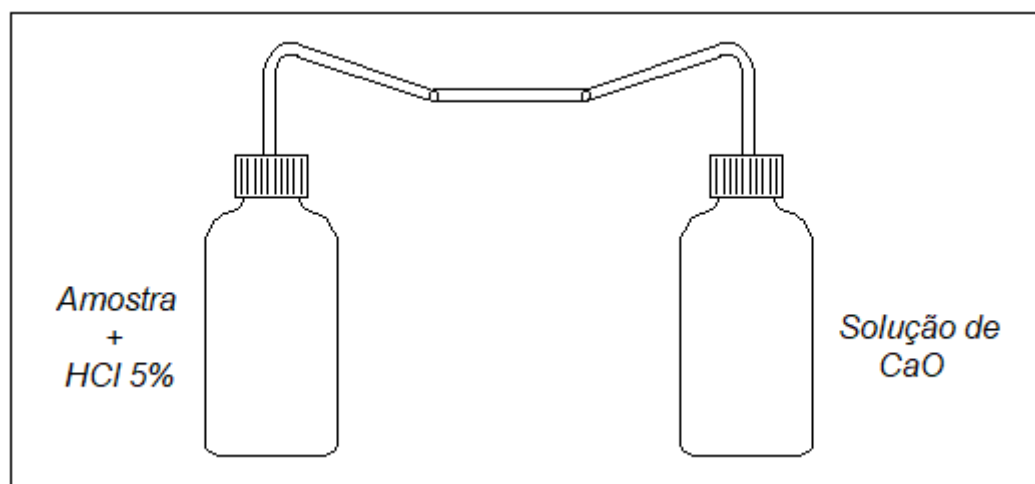
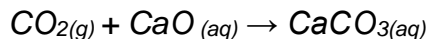


Figura 4.2: Desenho esquemático do sistema fechado para captura do  $\text{CO}_2$  (Autoria própria).

Após estas etapas, tem-se quitina como produto do exoesqueleto. O produto foi lavado com água até pH neutro, seco em estufa a  $55^\circ\text{C}$  e moído em moinho planetário marca Fritsch Pulverisette 6 por 15 minutos a 400 rpm. Os parâmetros de moagem foram definidos de acordo com testes preliminares.

#### 4.2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Fez-se o uso da técnica de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) para a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra obtida e confirmação da substância obtida, por meio de equipamento de marca Shimadzu IR Affinity-1. Com o mesmo propósito, a amostra foi analisada por Espectroscopia Raman, com o intuito de completar a avaliação. Para isso, foi utilizado o equipamento Renishaw inVia Spectrometer System, com laser de 785 nm.

A quitina obtida foi caracterizada quanto à cristalinidade por análise de Difração de Raios X (DRX), utilizando-se o equipamento da marca Phillips, modelo

X'Pert MDP (tubo de Raios X com radiação Cu K $\alpha$ , e passo de varredura de 0,05° numa região de 2 $\theta$  de 5° a 75°.

Para determinação da área superficial específica, foi realizado o método BET, com pré-tratamento da amostra para remoção da umidade utilizando-se vácuo e temperatura de 50°C, a fim de não degradar a amostra. O equipamento usado é da marca Quantachrome, modelo Nova 1000e, operando com nitrogênio líquido e gasoso.

A distribuição granulométrica e o tamanho de partícula da amostra após a moagem e peneiração foi obtida por análise de Granulometria a Laser por via úmida, por meio do equipamento Cilas 1180. Já a densidade da quitina, foi encontrada por meio de picnometria, com o uso de um picnômetro da marca Quanta Chrome, modelo MVP-1, que utiliza gás hélio como referência.

A fim de obter informações sobre o comportamento térmico da quitina, procedeu-se a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Foi utilizado equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 404 F1 Pegasus, com cadinho de platina, em atmosfera de nitrogênio, e taxa de aquecimento de 10°C/min até 400°C.

### 4.2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando-se diferentes corantes (soluções sintéticas) como adsorvato, e a quitina sintetizada como adsorvente. A remoção de cada corante foi avaliada comparando-se a concentração inicial com a concentração após o ensaio. Para a determinação da concentração, foram criadas curvas de calibração para cada corante, que relacionam a absorvância de diversas soluções sintéticas do adsorvato, com suas concentrações conhecidas.

Para a curva de calibração, preparou-se soluções de cada corante, com concentrações de 1, 2, 5, 10, 25 e 50 mg.L<sup>-1</sup>, a partir da diluição de uma solução estoque de concentração 50 mg.L<sup>-1</sup>.

As absorvâncias foram medidas através de espectroscopia UV/Vis, utilizando equipamento de marca Agilent Technologies Cary 7000. Os comprimentos de onda utilizados corresponderam ao comprimento de maior absorção por parte de cada corante, o que foi determinado realizando-se uma varredura na faixa de 380 a 740 nm para cada um (Figura 4.3). Os comprimentos escolhidos foram 460, 495, 554 e 623 nm para o alaranjado de metila, vermelho congo, rodamina B e verde brilhante, respectivamente.

Após os ensaios de adsorção nas condições pré-determinadas, as amostras foram filtradas para separação do adsorvente, com a utilização de filtro inerte ao processo. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (de 20 a 25°C) e sem variação do pH, ou seja, mantendo o pH natural das soluções (de 5 a 6). Para todas as amostras analisadas, foi realizada uma amostra em branco, respeitando as mesmas condições de processo, mas sem conter o corante.

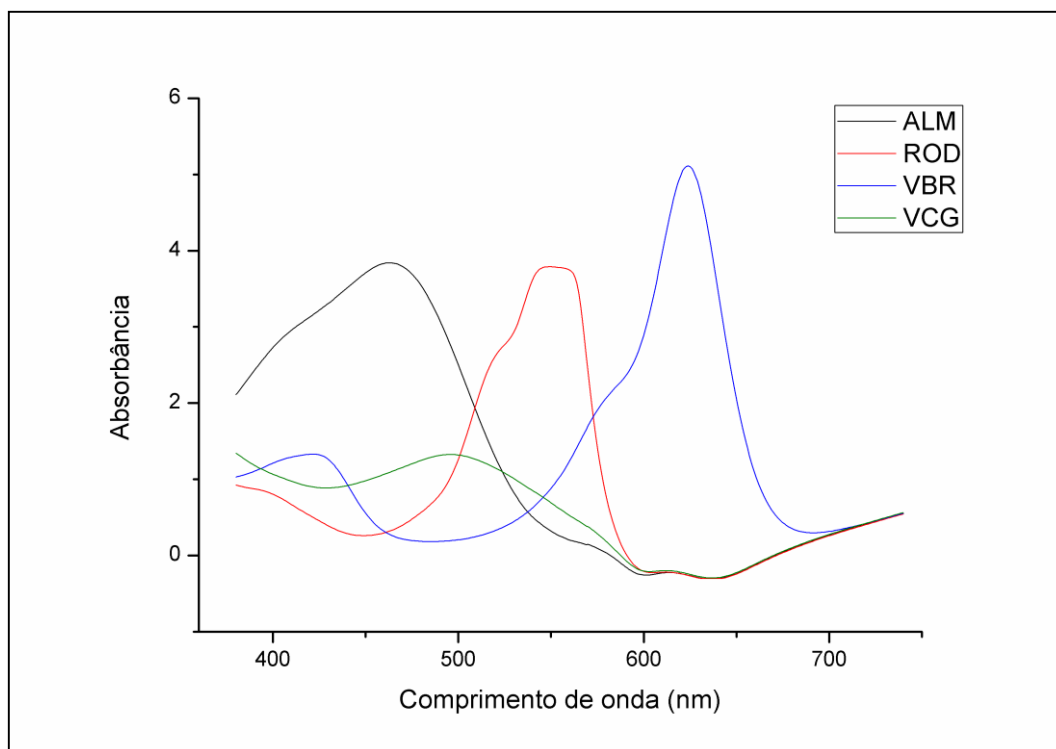


Figura 4.3: Varredura de comprimento de onda para os corantes alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo (Autoria própria).

#### 4.2.3.1 Comparação entre os corantes

Inicialmente, foram realizados ensaios de adsorção para os quatro corantes, visando avaliar uma possível interação diferente entre cada um e o sólido sorvente. Para isso, procedeu-se a ensaios utilizando diferentes concentrações de corante em solução aquosa sintética (1, 2, 5, 10, 25 e 50 mg.L<sup>-1</sup>).

A cada amostra de 40 mL de solução de corante, foi adicionado 0,05 g de quitina como adsorvente. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 2 horas, em temperatura ambiente (de 20 a 25°C) e com o pH natural da solução (de 5 a 6). Após este tempo pré-determinado, as amostras foram filtradas para separação do

adsorvente, e o sobrenadante foi analisado por espectroscopia UV/Vis, para obtenção da absorbância e, posteriormente, convertê-la em concentração de corante.

O percentual de remoção do corante de cada solução foi calculado relacionando a concentração final de corante no sobrenadante com a concentração inicial da solução de corante, conforme a Equação 4.1.

$$\% R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (4.1)$$

na qual,

$\% R$  = percentual de remoção de corante

$C_i$  = concentração inicial da solução de corante

$C_f$  = concentração da solução de corante após o processo de adsorção.

#### 4.2.3.2 Estudo da influência do tempo de processo

Após a comparação da eficiência de remoção por adsorção dos quatro diferentes corantes, os dois corantes que forneceram melhores resultados tiveram a influência do tempo de contato avaliada. Para isso, um novo ensaio foi realizado, utilizando soluções de concentração 10 mg.L<sup>-1</sup>. Novamente, um volume de 40 mL de solução foi misturado a 0,05 g de quitina, mantidos sob agitação magnética, em pH natural (de 5 a 6) e temperatura ambiente (de 20 a 25°C), por tempos variáveis.

Da mesma forma que o ensaio anterior, o percentual de remoção foi calculado pela Equação 4.1, e foi determinado o tempo de equilíbrio do processo.

#### 4.2.3.3 Determinação das isotermas de adsorção

Para os mesmos dois corantes, foram realizados ensaios para obtenção das isotermas de adsorção. O processo consistiu na adição de 0,05 g de quitina a 40 mL de uma série de soluções dos corantes, mantidas em contato por 2 horas sob agitação magnética, temperatura ambiente (de 20 a 25°C) e pH natural das soluções (de 5 a 6).

Através das equações de linearização do modelo de Langmuir (Equações 3.3 e 3.4), foram criados gráficos, que forneceram os valores de máxima capacidade de adsorção e da constante de interação adsorvato/adsorvente, através dos

coeficientes angular e linear obtidos pelos gráficos, além do valor do fator de separação, que indica o favorecimento ou não do processo.

Utilizando a Equação 3.7, que lineariza o modelo de Freundlich, pode-se obter a constante de capacidade de adsorção de Freundlich e a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do trabalho.

### 5.1 OBTENÇÃO DA QUITINA

Após a realização da síntese de quitina, obteve-se um sólido de coloração amarelada (Figura 5.1).

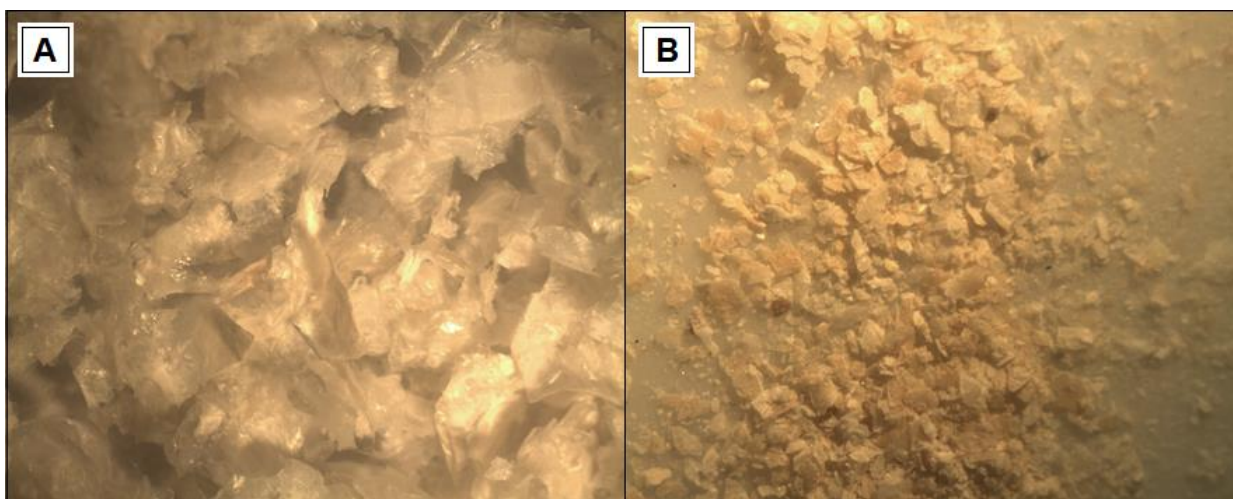


Figura 5.1: Imagem da quitina sintetizada (lupa 3-5x) (A) antes da moagem e (B) após a moagem (Autoria própria).

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA QUITINA

#### 5.2.1 FASES CRISTALINAS POR DRX

A Figura 5.2 apresenta o difratograma da amostra de quitina sintetizada. É possível perceber que os padrões de raios X mostraram picos de refração localizados em 8,9, 12,0, 18,9, 22,8 e 26,0°, que são característicos da forma cristalina da  $\alpha$ -quitina e consistentes com os relatos de outros trabalhos. A  $\alpha$ -quitina é a estrutura com maior grau de cristalinidade, quando comparada à  $\beta$  ou  $\gamma$ -quitina, devido à estrutura antiparalela das cadeias poliméricas. Os picos localizados em 8,8° e 18,8° apresentam grande intensidade e distinção, podendo indicar a cristalinidade da amostra.

Ablouh *et al.* (2020) obtiveram picos de refração em 9,20, 18,90, 23,60 e 26,14° para a  $\alpha$ -quitina sem tratamento. No trabalho, estudaram a modificação da superfície da quitina com tratamento ácido e ultrassom. Após os tratamentos, os difratogramas apresentaram uma diminuição na intensidade dos picos e cristalinidade das amostras.

No estudo de Jang *et al.* (2004), foram obtidos picos localizados em 9,6, 19,6, 21,1 e 23,7° para a  $\alpha$ -quitina, o que a diferenciaram da  $\beta$ -quitina, que apresentou somente duas reflexões cristalinas, localizadas em 9,1 e 20,3°.

Campana-Filho *et al.* (2007) compararam as estruturas da  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina, e concluíram que a  $\beta$ -quitina possui estrutura menos ordenada que a  $\alpha$ -quitina, devido à escassez de reflexões e a presença de picos relativamente mais largos e menos intensos para a  $\beta$ -quitina. Obtiveram os dois picos mais intensos localizados em 9,37 e 19,35°.

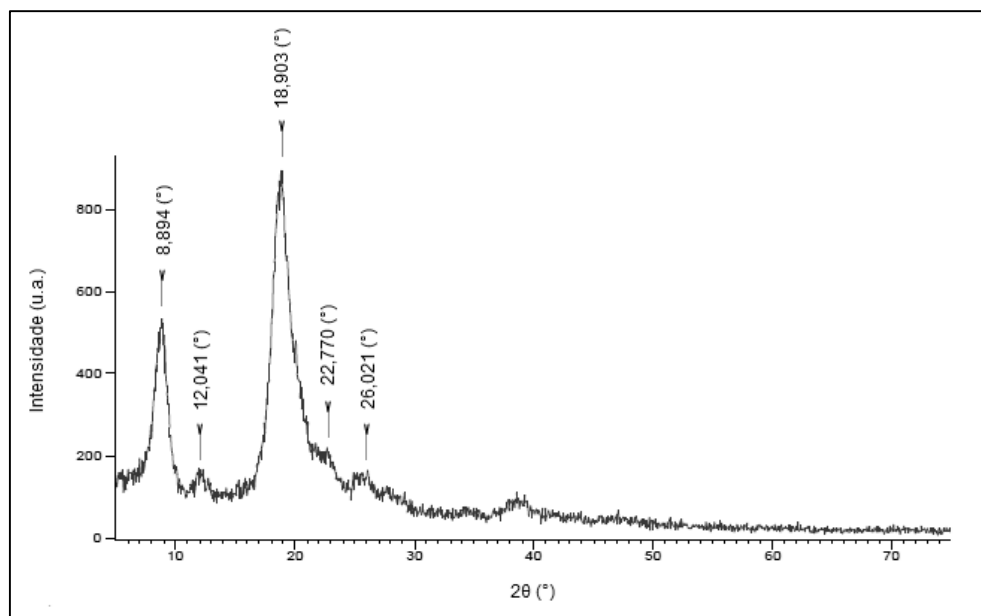


Figura 5.2: Difratograma obtido na análise de Difração de Raios X da amostra de quitina sintetizada.

### 5.2.2 GRUPOS FUNCIONAIS POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Os espectros obtidos pela análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier se originam de variações de energia que são produzidas nas transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para

outro. Para a quitina, é possível identificar a presença dos principais grupos funcionais, bem como distinguir a estrutura polimórfica existente.

A Figura 5.3 representa o espectro de FTIR obtido para a amostra de quitina sintetizada. Segundo Campana-Filho *et al.* (2007), a banda característica ao estiramento OH pode não ser facilmente verificada no espectro devido à ocorrência de superposição, e fica próxima de  $3456\text{ cm}^{-1}$ .

Para o estiramento vibracional de NH, as bandas características correspondem à  $3263$  e  $3101\text{ cm}^{-1}$ , e servem de auxílio quando quer-se diferenciar a  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina. Estas bandas são bem evidenciadas no espectro da  $\alpha$ -quitina, mas menos definidas e ligeiramente deslocadas no caso da  $\beta$ -quitina (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

Conforme Battisti & Campana-Filho (2008), a principal diferença entre espectros de quitina e do seu derivado quitosana pode ser observada na região em que ocorrem as bandas de amida I, que são menos intensas e menos resolvidas no caso de quitosanas. Pode-se observar que as bandas que compreendem este estiramento C=O ocorrem em  $1662$  e  $1627\text{ cm}^{-1}$ . A presença de dois picos pode caracterizar a amostra como  $\alpha$ -quitina, pois a  $\beta$ -quitina apresenta um único pico não dividido nesta região (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; KAYA *et al.*, 2017).

Ainda pode-se observar a banda próxima a  $1554\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a deformação angular NH (amida II), e a banda próxima a  $1381\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza a deformação angular CH. Resultados muito semelhantes foram obtidos por Majtán *et al.* (2007), que compararam a quitina obtida a partir de camarão com a quitina obtida a partir de uma espécie de abelha (*Bombus terrestris*), através de análises instrumentais.



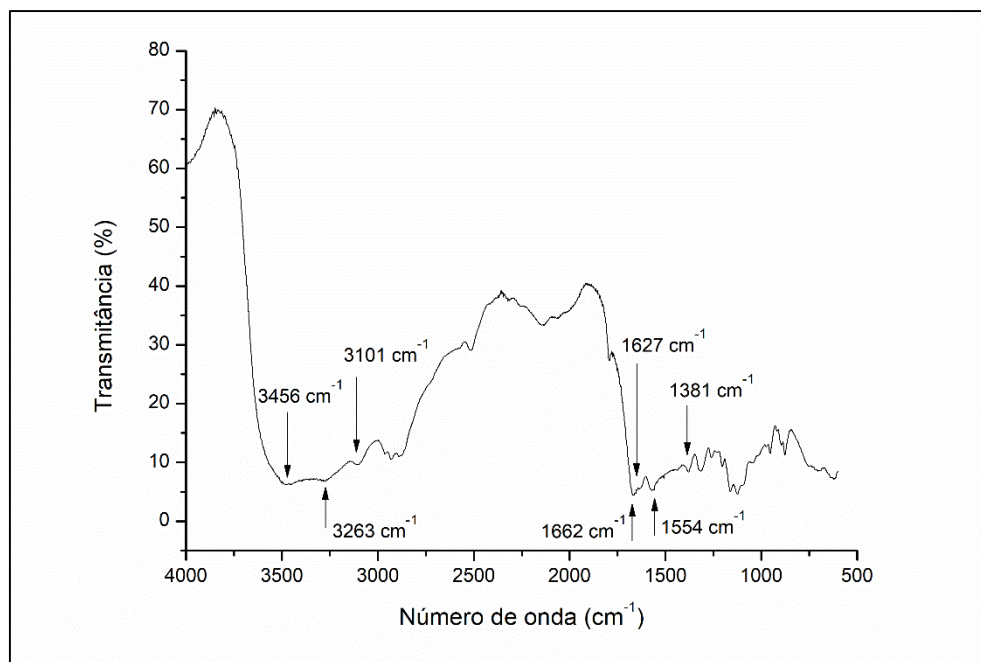


Figura 5.3: Espectro de FTIR da amostra de quitina sintetizada.

### 5.2.3 GRUPOS FUNCIONAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

As informações obtidas pela Espectroscopia Raman podem servir como um complemento da análise de Espectroscopia no Infravermelho, permitindo que grupos funcionais sejam identificados.

O espectro Raman obtido pela análise da quitina sintetizada neste trabalho, apresentou as principais bandas conhecidas da quitina, correspondentes às ligações presentes na molécula. A Figura 5.4 exibe o espectro da quitina na região espectral de 800 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Os estiramentos característicos da ligação C=O (amida I) são típicos das amostras de quitina, e foram localizados em 1660 e 1622  $\text{cm}^{-1}$ . Uma banda correspondente ao estiramento CH<sub>3</sub> foi identificada em 1379  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas referentes à amida III (estiramento C-N e deformação N-H) foram identificadas em 1330, 1269 e 1207  $\text{cm}^{-1}$ . Duas bandas características do anel sacarídeo (C-O, C-C) foram localizadas em 1110 e 956  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas que representam a ligação glicosídica (estiramento da ligação C-O-C) aparecem na região próxima a 900  $\text{cm}^{-1}$ , como também foi observado por Bo *et al.* (2012) para a quitina e Bezerra (2011) para a quitosana.

Para as bandas correspondentes à amida I, Kaya *et al.* (2017) relatam que  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina apresentaram diferença nos resultados. Enquanto que o espectro da  $\alpha$ -

quitina mostra um padrão de divisão em duas bandas separadas, localizadas em 1622 e 1658  $\text{cm}^{-1}$ , para a  $\beta$ -quitina apenas uma banda em 1662  $\text{cm}^{-1}$  é visível.

Wysokowski *et al.* (2013) relataram que as bandas atribuídas à amida III são deformadas e não muito bem separadas quando tem-se  $\beta$ -quitina, enquanto que em  $\alpha$ -quitina elas são claramente visíveis e separadas.

Através destas comparações e das demais caracterizações realizadas no presente trabalho, pode-se afirmar que a amostra de quitina obtida trata-se da estrutura polimorfa correspondente à  $\alpha$ -quitina.

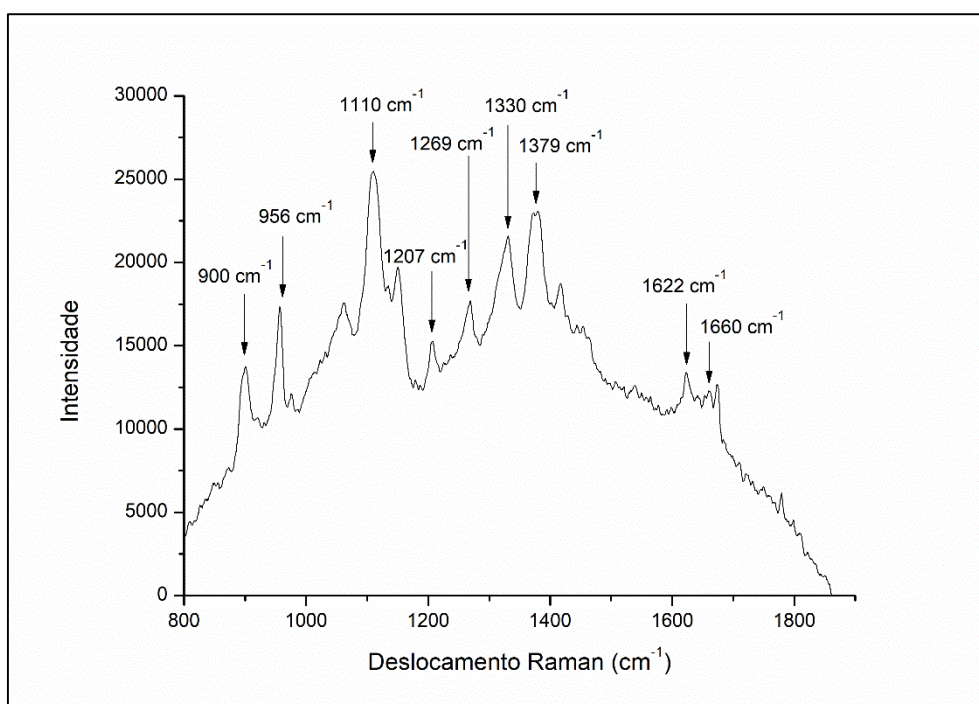


Figura 5.4: Espectro Raman da amostra de quitina sintetizada.

#### 5.2.4 ANÁLISE TÉRMICA POR DSC

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial podem indicar diversos eventos térmicos, de primeira ou segunda ordem. A formação de picos indica transformações de primeira ordem, e está ligada a variações de entalpia (endo ou exotérmicas), enquanto que os eventos térmicos de segunda ordem não geram a formação de picos na curva DSC, mas sim, uma alteração na linha de base, caracterizando uma variação na capacidade calorífica (CANEVAROLO JR., 2004).

Como pode ser observado na Figura 5.5, a curva de DSC obtida para a quitina sintetizada mostra dois picos endotérmicos principais. A primeira degradação,

que ocorre em 80,3°C corresponde a evaporação de água, enquanto que a segunda degradação corresponde à decomposição do polímero e ocorre em 327,8°C.

De acordo com o estudo de Jang *et al.* (2004), os polissacarídeos geralmente têm uma forte afinidade pela água e, no estado sólido, essas macromoléculas podem ter estruturas desordenadas, que podem ser facilmente hidratadas. Este estudo também obteve picos endotérmicos correspondentes à evaporação da água de ligação da quitina e à decomposição do polímero, sendo que, para a  $\alpha$ -quitina, a temperatura máxima de decomposição foi de 330°C, muito próxima ao valor obtido neste trabalho. Jang *et al.* (2004) ainda relatam diferenças nas transições exotérmicas para a  $\alpha$  e  $\beta$ -quitina. A  $\alpha$ -quitina possui uma estrutura cristalina muito rígida, devido às ligações de hidrogênio intra e intercamadas, enquanto que a  $\beta$ -quitina possui uma força intermolecular relativamente fraca, o que pode explicar um pico exotérmico mais acentuado quando se tem a estrutura polimorfa correspondente à  $\alpha$ -quitina.

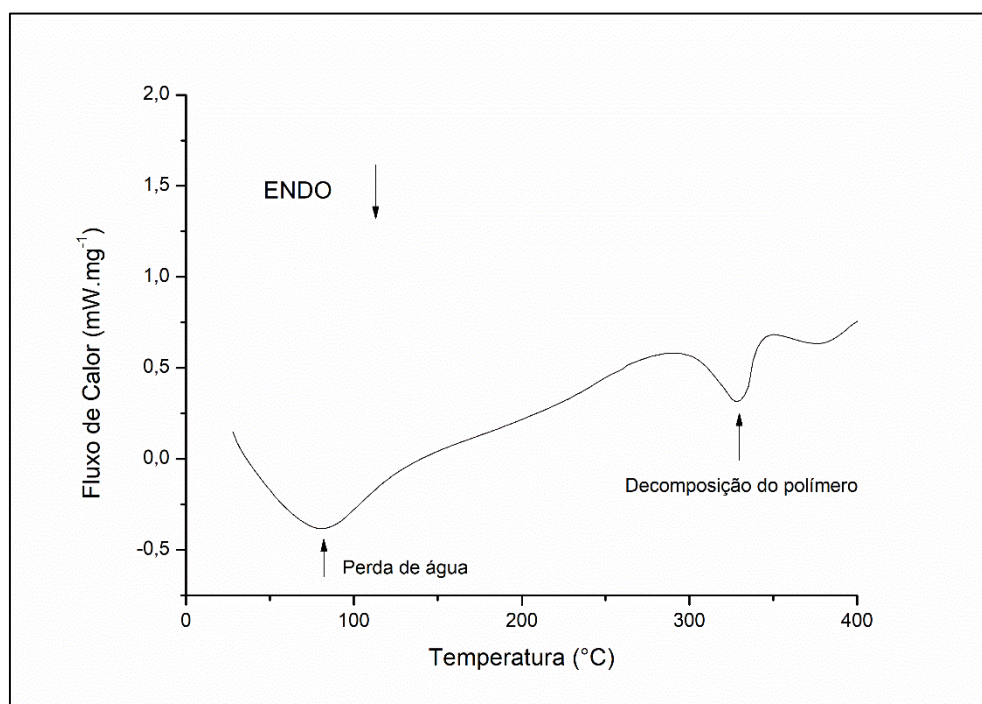


Figura 5.5: Ensaio de DSC da amostra de quitina sintetizada.

### 5.2.5 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BET E TAMANHO DE PARTÍCULAS POR GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO A LASER

A área superficial específica de um material depende de sua distribuição granulométrica, bem como do tamanho e volume de poros. Esta propriedade do sólido é fundamental para o processo de adsorção, sendo que, quanto maior a área superficial do sólido adsorvente, mais favorecido será o processo, devido a uma maior área de contato entre soluto e este sólido.

Segundo Pinto (2012), a maior parte dos materiais carboníferos possui área superficial específica variando entre 10 a 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Em função da área superficial elevada, um dos materiais mais utilizados como adsorvente é o carvão ativado, que é uma forma porosa de carvão que, após ativação, pode apresentar área superficial específica de 600 a 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

O valor da área superficial específica de um material está relacionado ao tamanho das partículas e ao tamanho e quantidade de poros existentes. O tamanho de partícula pode ser determinado pelo ensaio de granulometria por difração a laser, que fornece também uma curva de distribuição de tamanho de partícula (Figura 5.6). De modo geral, a distribuição granulométrica do sólido influencia diretamente no processo de adsorção, como ocorre com a área superficial, pois, quando se tem partículas menores, a superfície específica é maior. Portanto, quanto mais finamente dividido estiver o adsorvente, maior será a disponibilidade de sítios para a adsorção de moléculas do adsorvato (DE MARCO, 2015).

Os resultados de área superficial específica pela análise BET e de diâmetro médio obtido por granulometria por difração a laser para a amostra de quitina sintetizada e submetida ao processo de moagem estão representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados de área superficial específica e diâmetro médio para a quitina sintetizada.

Parâmetro	Valor obtido
Área superficial específica	32,2 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Diâmetro médio	149,5 µm

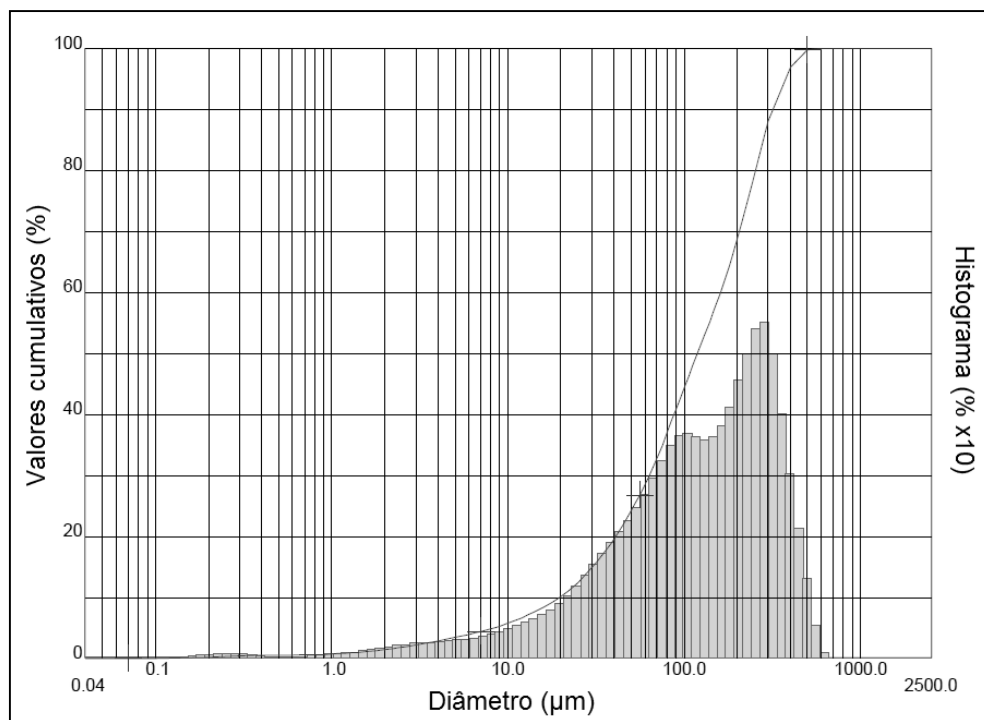


Figura 5.6: Distribuição granulométrica da amostra de quitina após moagem.

Borges (2002) obteve como área superficial específica da quitina estudada o valor de  $3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , devido ao grande tamanho de partículas.

O trabalho de Dotto *et al.* (2015) estudou tratamentos com ultrassom e dióxido de carbono supercrítico, a fim de proporcionar mudanças superficiais na quitina (área superficial específica de  $2,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e aplicá-la na adsorção de cobalto de soluções aquosas. O tratamento utilizando dióxido de carbono supercrítico dobrou a área superficial da quitina (passou a  $5,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), enquanto que a utilização de ultrassom aumentou em mais de 20 vezes a área superficial específica do sólido, chegando a  $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Os tratamentos também promoveram mudanças no volume de poros e acarretaram em uma elevação da capacidade de adsorção da quitina para o cobalto.

O estudo de Borges (2002) testou a influência da granulometria da quitina na adsorção de íons sulfato em sistemas de leito fixo, e verificou diferença no percentual de remoção quando utilizou-se sólido com granulometria inferior à 1,0 ou 0,2 cm. Os percentuais de remoção de íons sulfato alcançados foram baixos, devido à granulometria grosseira das partículas de quitina, a qual forneceu contato insuficiente entre adsorvente e adsorvato, devido à baixa área superficial específica que uma elevada granulometria fornece.

## 5.2.6 DENSIDADE POR PICNOMETRIA

A densidade da amostra de quitina foi determinada por picnometria, e está representada na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultado de densidade para a quitina sintetizada.

Parâmetro	Valor obtido
Densidade	2,0 g.cm <sup>-3</sup>

A densidade é uma das características do adsorvente que influencia o processo de adsorção. De acordo com de Marco (2015), uma alta densidade do sólido utilizado favorece a adsorção.

## 5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 5.3.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibração e as equações lineares que relacionam as concentrações de cada um dos quatro corantes com suas absorbâncias estão representadas na Figura 5.7, Figura 5.8, Figura 5.9 e Figura 5.10.

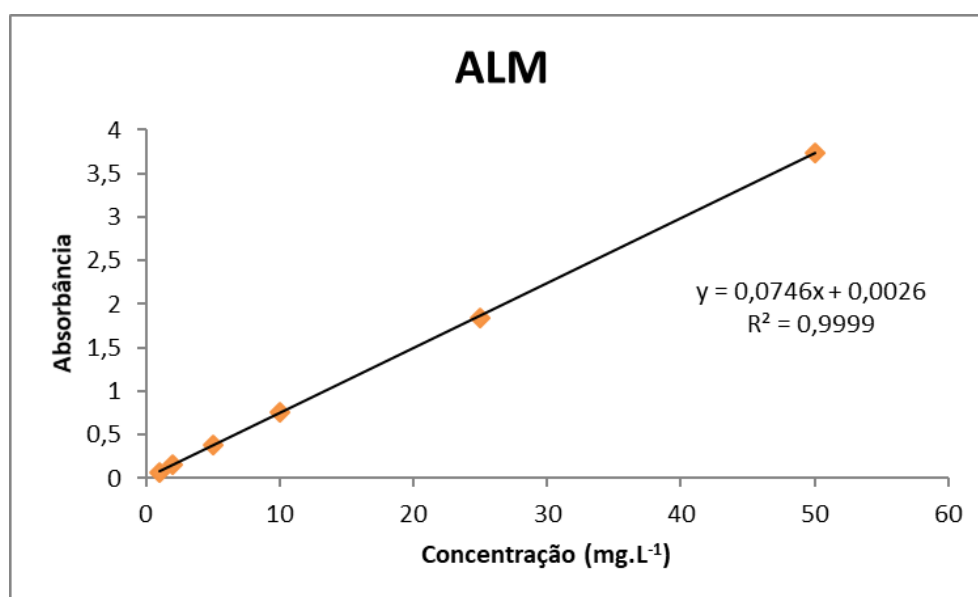


Figura 5.7: Curva de calibração para o corante alaranjado de metila.

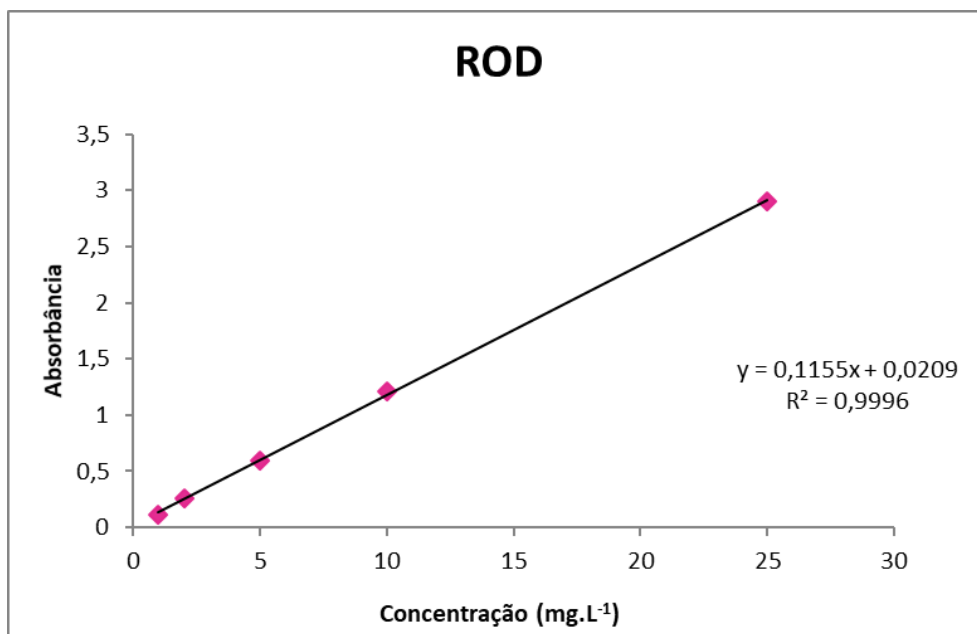


Figura 5.8: Curva de calibração para o corante rodamina B.

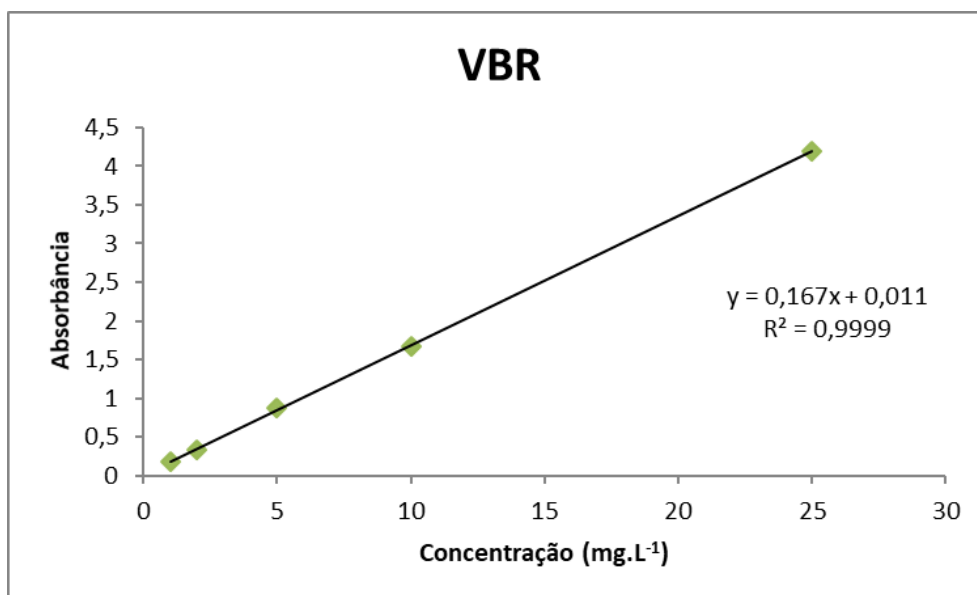


Figura 5.9: Curva de calibração para o corante verde brilhante.

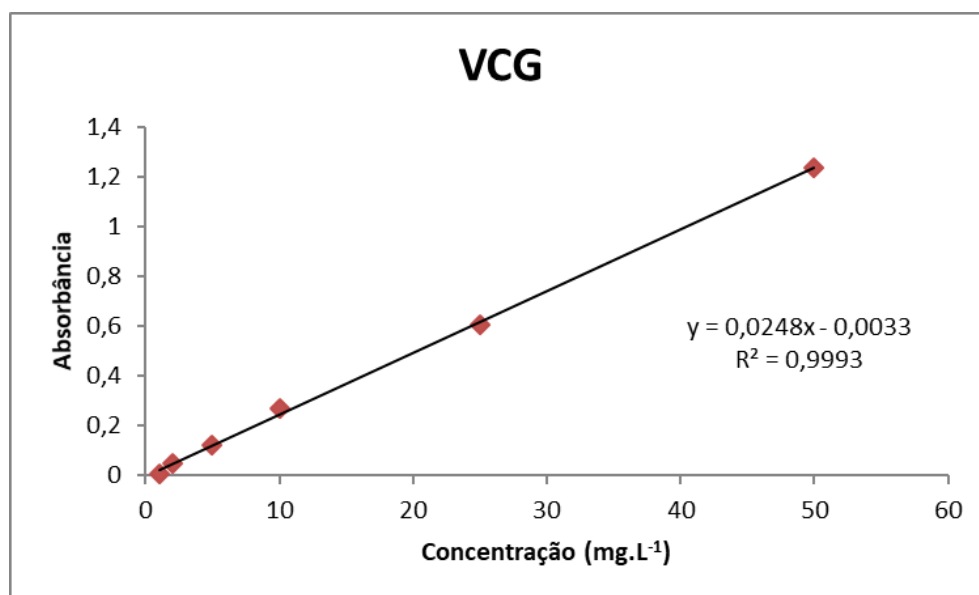


Figura 5.10: Curva de calibração para o corante vermelho congo.

### 5.3.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS CORANTES

No ensaio para comparar os corantes alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo quanto à adsorção com quitina como material sorvente, os resultados obtidos foram bem distintos (Figura 5.11).

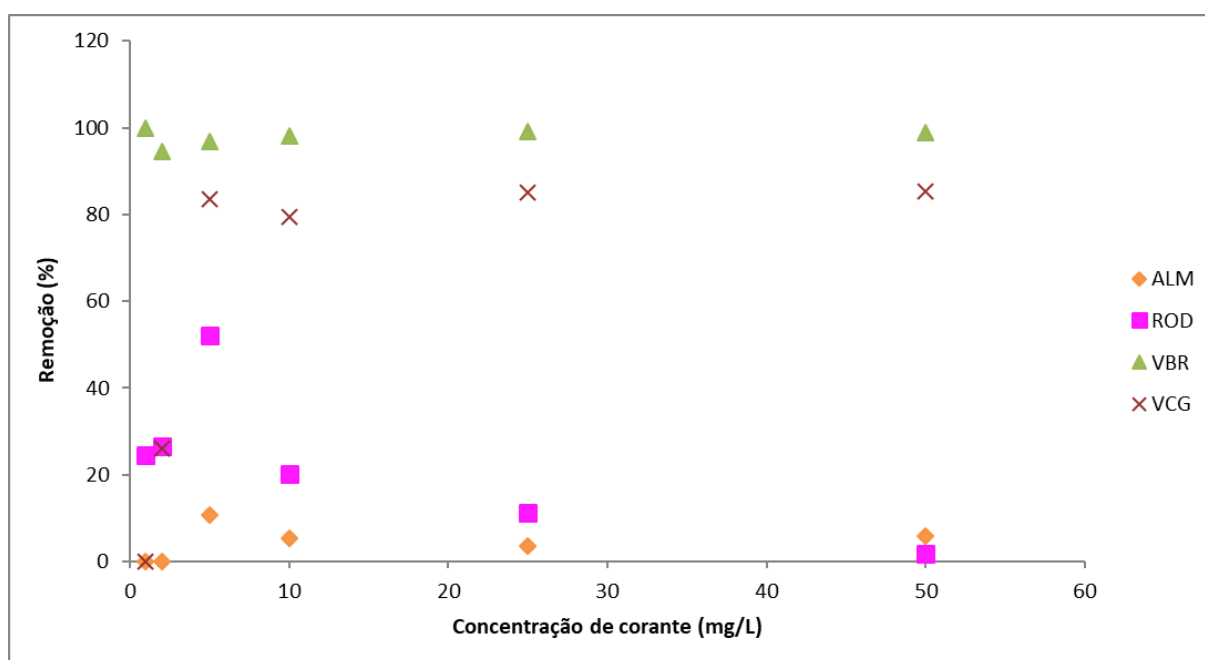


Figura 5.11: Comparação entre os quatro diferentes corantes quanto à adsorção com quitina.



É possível notar que os corantes verde brilhante e vermelho congo apresentaram valores altos de remoção, indicando que possuem uma boa afinidade com o sólido adsorvente, em praticamente todas as concentrações testadas, sendo que, para o verde brilhante, todos os valores de remoção foram próximos a 100%, com tempo de processo de 2 horas.

Para a quitina, existem três grupos funcionais relevantes que podem ser sítios de adsorção nestes processos, os grupamentos hidroxilas, acetamido e amino, conforme ilustrado na Figura 5.12.

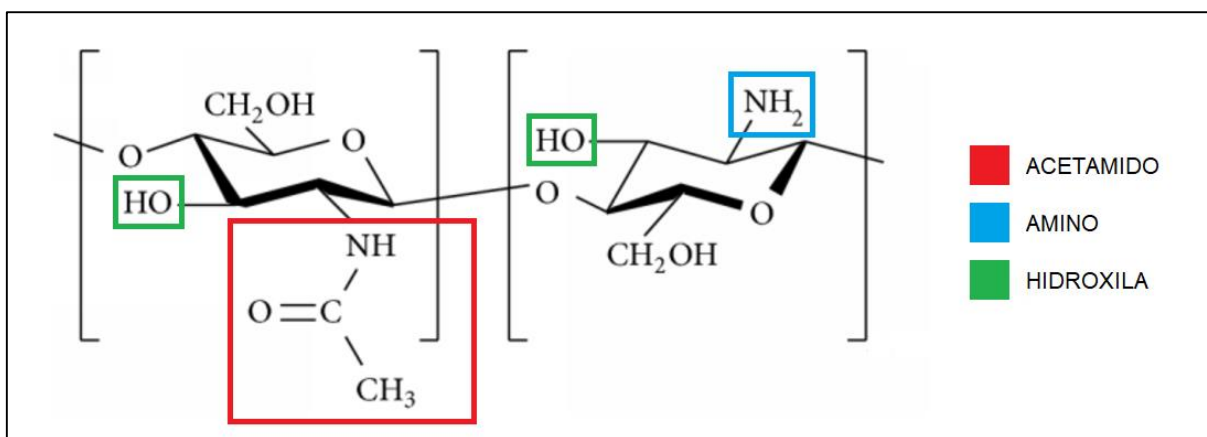


Figura 5.12: Identificação dos possíveis sítios ativos na estrutura da quitina para a adsorção dos corantes investigados (Autoria própria).

De acordo com o que foi observado também por Longhinotti (1996), em meio ácido, os grupos amino da quitina estão protonados, fazendo com que a cadeia do polímero esteja carregada positivamente. Este fato faz com que se favoreça a adsorção por troca iônica para corantes aniônicos, envolvendo interações eletrostáticas. Isso pode explicar a boa afinidade entre a quitina e o corante vermelho congo, que possui dois grupos sulfonatos em suas moléculas, responsáveis pelo caráter aniônico deste corante. No presente trabalho, o pH utilizado foi o natural das soluções, que era levemente ácido (entre 5 e 6). Além disso, o corante vermelho congo possui uma grande área molecular e uma planaridade na estrutura, o que favorece a afinidade entre o corante e o adsorvente devido a forças de van der Waals (LONGHINOTTI *et al.*, 1996).

O corante alaranjado de metila também é aniônico, mas possui apenas um grupamento sulfonato em sua estrutura, o que pode explicar uma menor afinidade

com o biopolímero utilizado como adsorvente, já que a probabilidade da ocorrência de troca iônica diminui, quando comparado ao vermelho congo.

O corante verde brilhante é classificado como um corante catiônico, devido a um grupamento  $N^+$  em sua estrutura. O trabalho de Tang, Zhou & Zhang (2012) visou estudar a viabilidade da utilização de quitina como adsorvente de baixo custo para remoção de corante verde malaquita de soluções aquosas, através de um hidrogel de quitina. Através do referido estudo, pode-se afirmar que o corante verde malaquita possui forte interação com os grupos hidroxila e acetamido presentes na quitina, o que corresponde também aos resultados encontrados no presente trabalho, que mostraram altas taxas de remoção do corante verde brilhante por adsorção. Tang, Zhou & Zhang (2012) ainda relatam alterações nos espectros de FTIR da quitina, antes e após a adsorção do corante, principalmente nas bandas correspondentes à vibração de estiramento  $OH^-$  e amida I e II.

Para o corante rodamina B, a interação com a quitina mostrou que há uma saturação do adsorvente, já que o percentual de remoção cresce até uma concentração intermediária e depois passa a diminuir. Por tratar-se de um corante catiônico, trabalhar em faixas de pH mais elevadas poderia favorecer a adsorção. Segundo Longhinotti (1996), em valores de pH básicos, os grupos amino da quitina estão desprotonados, apresentando par de elétrons livres, o que poderia melhorar a adsorção.

### 5.3.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSO

A influência do tempo de contato entre o soluto e o adsorvente durante o processo está representada na Figura 5.13 e na Figura 5.14, para o verde brilhante e vermelho congo, respectivamente. Foram utilizadas soluções de concentração  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  para ambos os corantes.

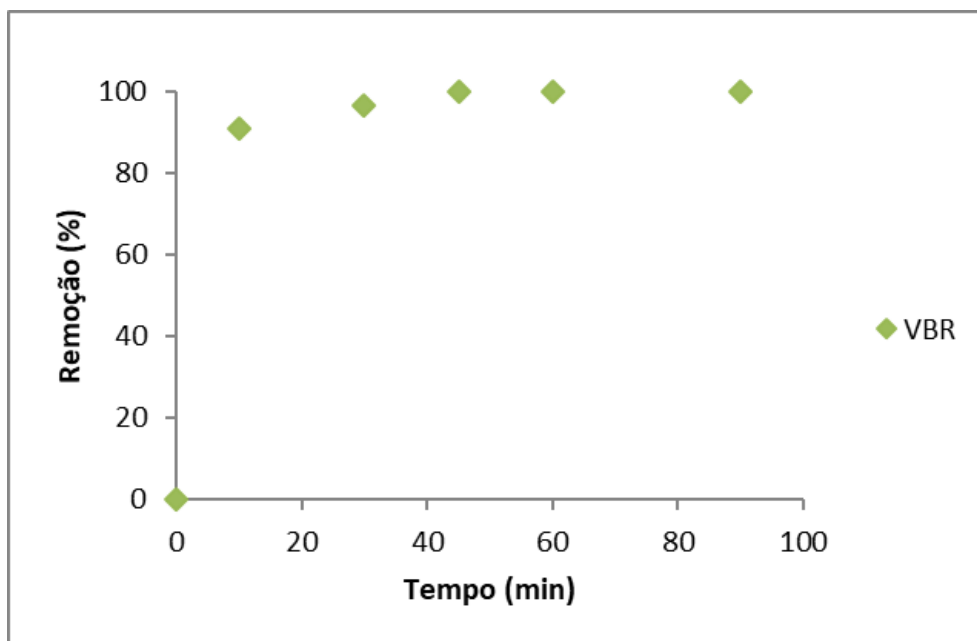


Figura 5.13: Influência do tempo de contato na remoção do corante verde brilhante.

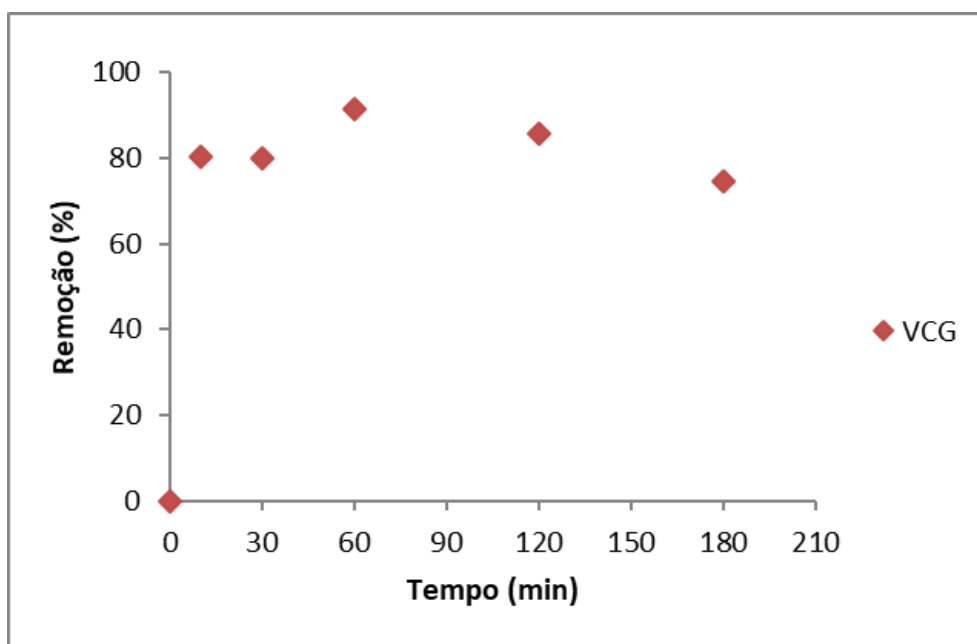


Figura 5.14: Influência do tempo de contato na remoção do corante vermelho congo.

Para o corante verde brilhante, percebe-se que os valores de percentual de remoção aumentam à medida que o processo transcorre, até que seja atingida a completa remoção, que ocorre em 45 minutos de processo. Isso ocorre devido ao maior tempo de interação entre o soluto e o adsorvente, aumentando a quantidade de corante adsorvida com o tempo. Também pode-se perceber que, em 10 minutos

de processo, mais de 90% do corante verde brilhante já havia sido retirada na solução, o que pode ser relacionado a uma elevada quantidade de sítios ativos disponíveis no momento inicial do processo. A diferença de coloração das soluções nos tempos estudados pode ser vista na Figura 5.15.

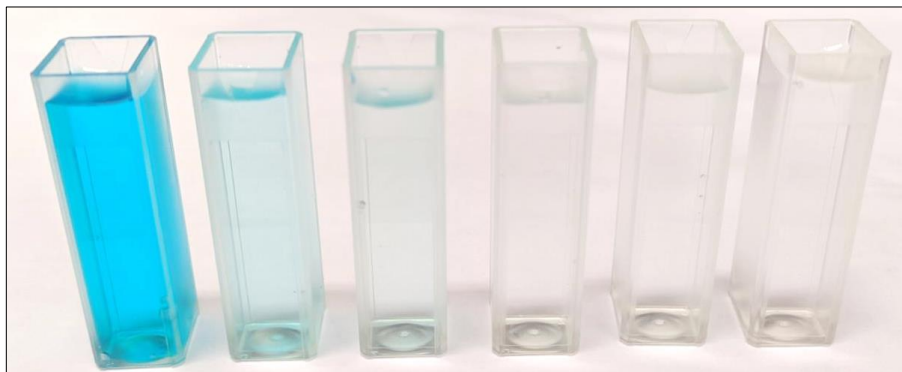


Figura 5.15: Comportamento de uma solução  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante VBR na adsorção com quitina por 0, 10, 30, 45, 60 e 90 minutos de processo.

Esta rápida remoção do corante verde malaquita também foi observada em estudos que utilizaram como adsorvente um composto ferromagnético, produzido através de haloisita nanotubular e nanopartículas de magnetita (DE MARCO, 2015).

Para o corante vermelho congo, pode-se observar que em 10 minutos de processo, é atingido mais de 80% de remoção, o que demonstra uma cinética de processo rápida, assim como ocorre para o corante verde brilhante. A máxima remoção ocorre em 60 minutos de contato, chegando a 91%. Entretanto, após este tempo, a quantidade de corante removida passa a cair, indicando a saturação dos sítios ativos, o que pode ocasionar esta velocidade de dessorção superior a velocidade de adsorção. A descoloração das soluções pode ser observada na Figura 5.16.

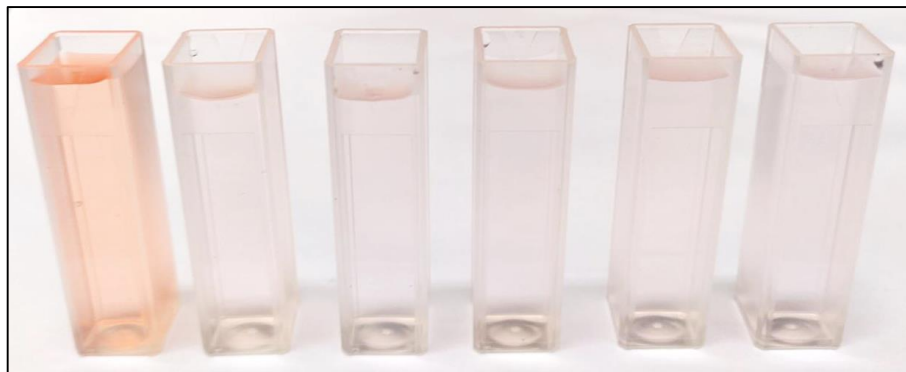


Figura 5.16: Comportamento de uma solução  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante VCG na adsorção com quitina por 0, 10, 30, 60, 120 e 180 minutos de processo.

O trabalho de Longhinotti (1996), utilizou a quitina para adsorver diferentes corantes de efluentes líquidos. Também foi observado um comportamento similar com relação ao tempo de contato, já que a maior parte da remoção dos corantes ocorreu no período inicial do processo.

Conforme Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção de um soluto pode ser dividida em três etapas, sendo elas: transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, difusão das moléculas no interior dos poros, e difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro. A primeira etapa é afetada pela concentração de adsorvato e pela agitação do meio.

#### 5.3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os corantes verde brilhante e vermelho congo tiveram seus processos de adsorção com quitina testados quanto aos modelos de isotermas de Langmuir (Figura 5.17 e Figura 5.18) e Freundlich (Figura 5.19). A Tabela 5.3 e a Tabela 5.4 mostram os parâmetros dos dois modelos obtidos pelo ajuste dos dados experimentais.

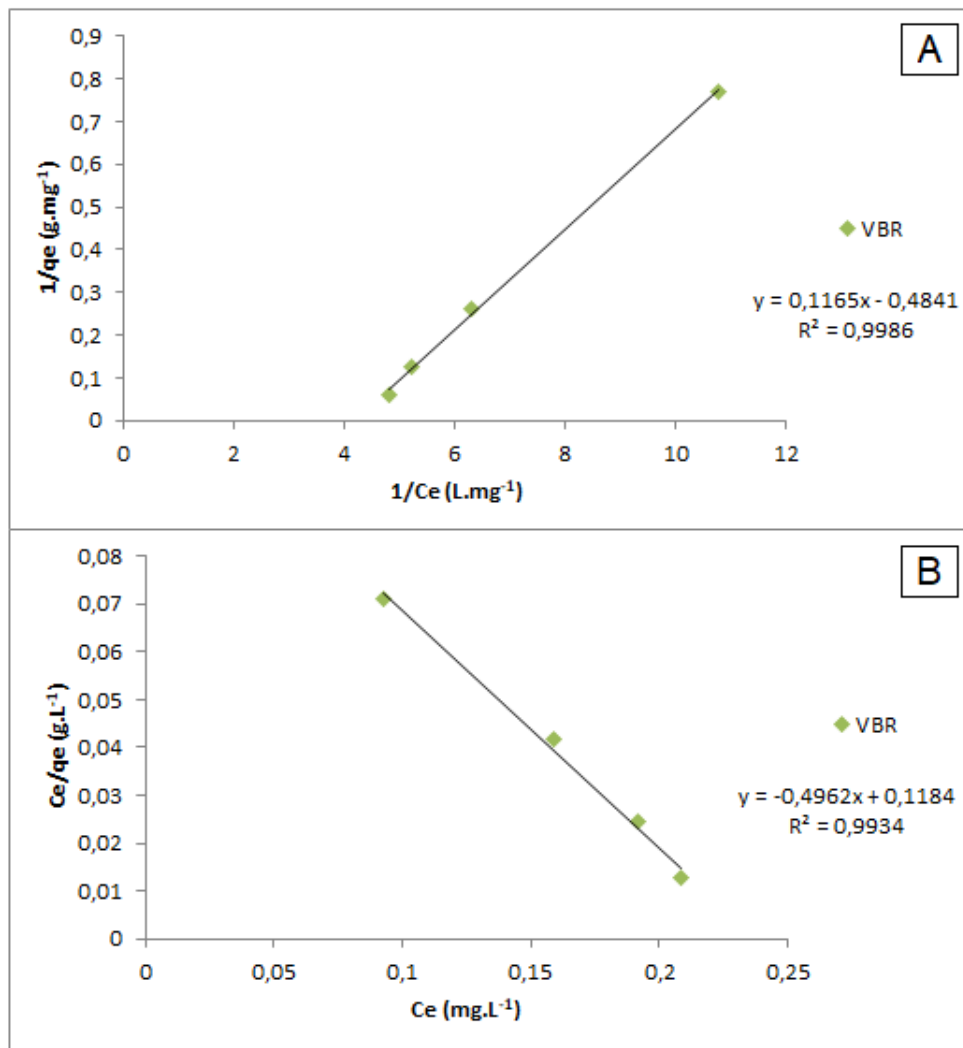


Figura 5.17: Representação gráfica do modelo de Langmuir linearizado para a adsorção do corante verde brilhante na quitina, segundo (A) Equação 3.3 e (B) Equação 3.4.

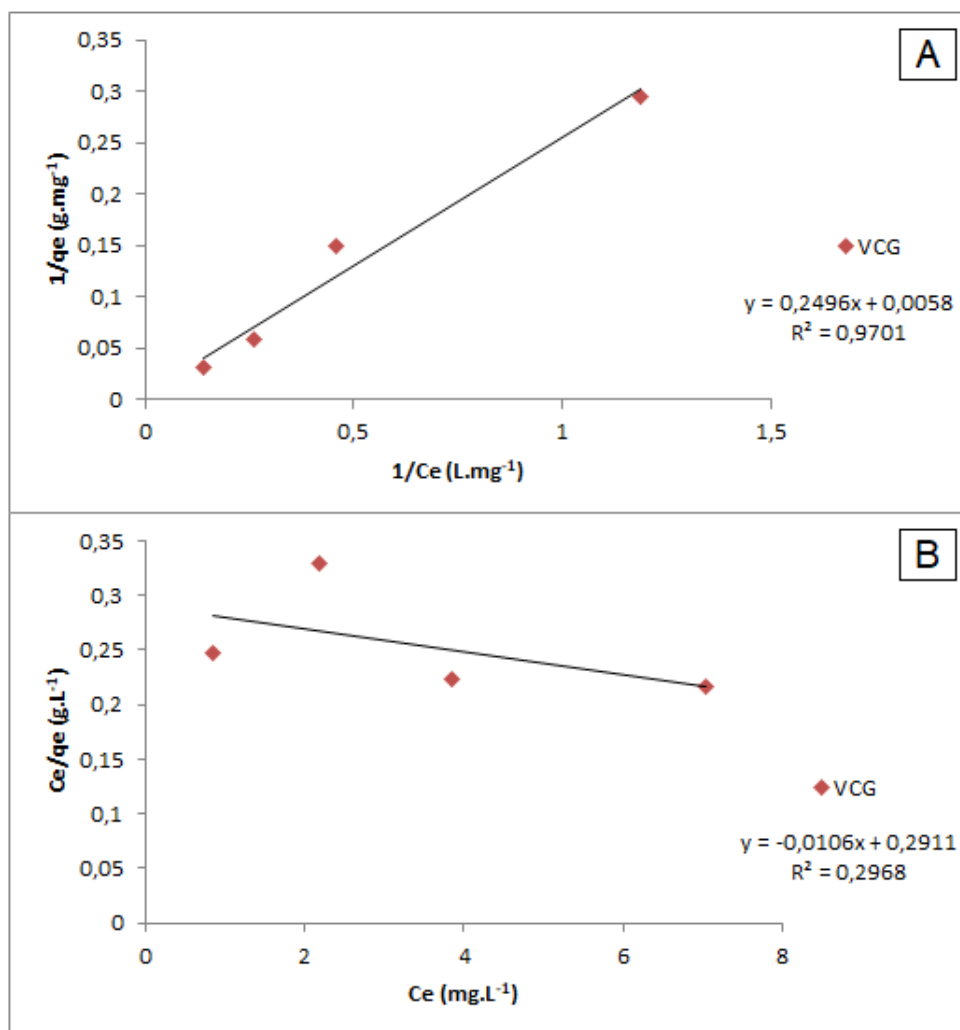


Figura 5.18: Representação gráfica do modelo de Langmuir linearizado para a adsorção do corante vermelho congo na quitina, segundo (A) equação 3.3 e (B) equação 3.4.

Tabela 5.3: Parâmetros da isoterma de Langmuir obtidos para a adsorção dos corantes verde brilhante e vermelho congo na quitina.

Isoterma de Langmuir								
Primeira linearização					Segunda linearização			
	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R_L$	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R_L$
<b>VBR</b>	2,066	4,155	0,999	0,011-0,123	2,015	4,191	0,993	0,011-0,122
<b>VCG</b>	172,414	0,023	0,970	0,472-0,893	94,340	0,036	0,297	0,363-0,842

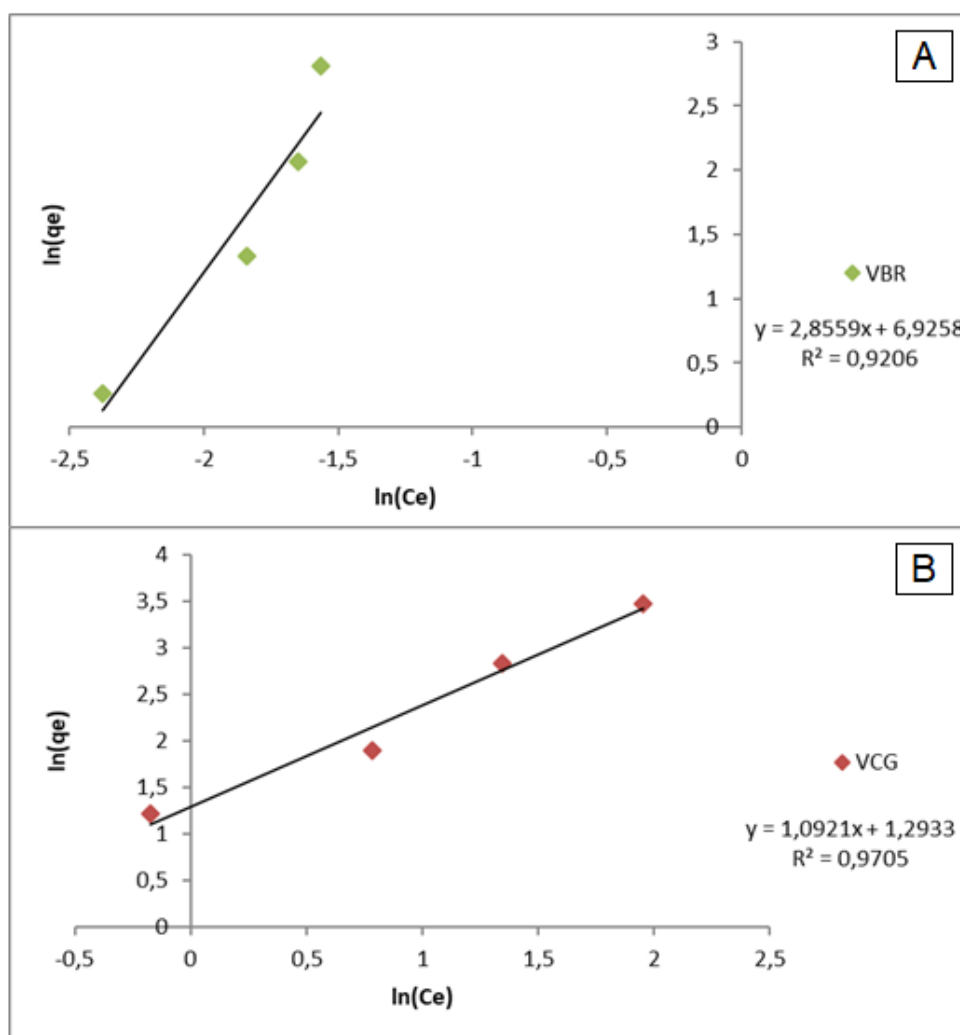


Figura 5.19: Representação gráfica do modelo de Freundlich linearizado através da Equação 3.7 para a adsorção na quitina do corante (A) verde brilhante e (B) vermelho congo.

Tabela 5.4: Parâmetros da isoterma de Freundlich obtidos para a adsorção dos corantes verde brilhante e vermelho congo na quitina.

Isoterma de Freundlich			
	$1/n$	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>VBR</b>	2,856	1018,209	0,921
<b>VCG</b>	1,092	3,645	0,971

Conforme a Figura 5.17, que representa duas linearizações da isoterma de Langmuir para a adsorção na quitina do corante verde brilhante, pode-se perceber a



adequação deste processo de adsorção ao modelo proposto, com elevados valores de  $R^2$  obtidos (0,999 e 0,993). Para a adsorção na quitina do corante vermelho congo, a Figura 5.18 mostra que apenas a primeira linearização (Equação 3.3) foi adequada para descrever o processo (valor de  $R^2$  de 0,970). Com relação à isoterma de Freundlich, a Figura 5.19 representa o comportamento da adsorção na quitina de ambos os corantes quando aplicados a este modelo, revelando uma maior adequação do corante vermelho congo (valor de  $R^2$  de 0,971).

Os resultados experimentais do corante verde brilhante se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, o que indica uma adsorção em monocamada das moléculas de corante na superfície da quitina, na qual a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente. Com relação aos parâmetros obtidos, percebe-se que a capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir para o corante verde brilhante foi de 2,0 mg de corante por grama de quitina. Ainda, puderam ser obtidos os valores do fator de separação ( $R_L$ ), que indicam uma adsorção favorável para todas as concentrações iniciais testadas, já que apresentaram valores entre 0,011 e 0,123 (Tabela 5.3).

Assim como no trabalho de Borges (2002), os valores do fator de separação decrescem com o aumento da concentração inicial de soluto, confirmando que a adsorção torna-se mais favorável quanto maior for a concentração de corante verde brilhante.

O comportamento do corante verde malaquita também foi estudado por Saha *et al.* (2010), que testaram a adsorção com solo argiloso de origem indiana. Os dados experimentais também se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir.

Sekhar *et al.* (2009) estudaram a utilização de celulose para adsorver o corante verde malaquita de soluções aquosas. Como resultado, obtiveram dados experimentais que foram consistentes com os modelos de Langmuir e Freundlich.

A Tabela 5.5 apresenta valores de capacidade máxima de adsorção do corante verde brilhante obtidos com variados adsorventes, descritos em trabalhos da literatura.

Tabela 5.5: Valores de capacidade máxima de adsorção do corante verde brilhante para diferentes sólidos adsorventes.

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Referência
Carvão ativado	826,0	Aichour (2019)
Nanopartículas de ZnO	238,0	Kataria (2017)
Argila Montmorilonita	229,0	Aichour (2019)
Resíduos de casca de limão	150,0	Aichour (2019)
Resíduo de madeira tratado com NaOH	58,5	Mane (2011)

O corante vermelho congo apresentou comportamento similar nos dois modelos, podendo ser bem ajustado a ambos. Considerando o modelo de isoterma de Langmuir, linearizado uma vez, foi obtido como capacidade máxima de adsorção o valor de 172,4 mg de corante por grama de quitina. Os fatores de separação ( $R_L$ ) obtidos variaram entre 0,472 e 0,893 (Tabela 5.3), novamente indicando adsorção favorável. Assim como para o corante verde brilhante, os valores do fator de separação foram menores quanto maiores as concentrações iniciais de soluto, indicando o favorecimento da adsorção para maiores concentrações de corante vermelho congo.

Considerando o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich para o corante vermelho congo, pode-se observar que o valor obtido para a constante relacionada à heterogeneidade da superfície  $1/n$  foi de 1,092, valor muito próximo a 1. Conforme Nascimento *et al.* (2014), para valores de  $1/n$  iguais a 1, a adsorção é considerada linear, ou seja, as energias de adsorção são idênticas em todos os sítios. Pode-se relacionar este fato a boa aplicabilidade desses dados também à isoterma de Langmuir, já que se trata de um modelo que considera que todos os sítios de adsorção têm mesma energia.

A adsorção de corante vermelho congo também foi estudada por Debrassi, Largura & Rodrigues (2011), que utilizaram derivados de quitosana modificados hidrofobicamente como adsorventes. Neste caso, os modelos de Langmuir e Freundlich tiveram bons ajustes aos dados experimentais, mas foi um modelo combinado dos dois (modelo de Langmuir-Freundlich) que mais se adequou aos resultados.

Esta variação na adequação aos dois modelos estudados também foi percebida por Silva (2016), que avaliou a remoção de corante reativo preto com quitosana na forma de membranas, esferas e partículas.

Outro trabalho envolvendo quitosana e seus derivados como adsorvente, também apresentou resultados similares na adsorção de corante reativo laranja 16, com respostas adequadas aos dois modelos, dependendo do adsorvente utilizado (SILVA, 2017).

Outros valores obtidos para a capacidade máxima de adsorção do corante vermelho congo com diferentes adsorventes são descritos em trabalhos da literatura e estão representados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de capacidade máxima de adsorção do corante vermelho congo para diferentes sólidos adsorventes.

<b>Adsorvente</b>	<b><math>q_{\text{máx}}</math> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Partículas zeolíticas modificadas com ZnO	161,3	Madan (2019)
Membrana da casca de ovo	117,7	Parvin (2019)
Grafite esfoliada	80,8	Pham (2019)
Nanopartículas de ZnO	71,4	Kataria (2017)
Pó de folhas de <i>Antigonon leptopus</i>	18,8	Devi (2020)

## 6 CONCLUSÕES

O processo de obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão sem utilização de calor nas etapas de desproteinização e desmineralização se mostrou um processo viável e eficiente, possibilitando a obtenção de um material que possui inúmeras utilizações, a partir de um processo de baixo custo energético. Além disso, também foi proposto um sistema de recuperação do dióxido de carbono formado na etapa de desmineralização, tornando o processo ainda mais ambientalmente correto.

Através das análises de Difração de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia Raman, pode-se concluir que a quitina obtida possui estrutura polimórfica correspondente à  $\alpha$ -quitina, a exemplo de diversos outros trabalhos de síntese de quitina. Esta estrutura, de elevada cristalinidade e cadeias poliméricas em posições antiparalelas e direções diferentes, é a mais comumente encontrada e a mais estável, quando comparada à  $\beta$  e  $\gamma$ -quitina.

A aplicabilidade da quitina obtida foi avaliada para remoção de quatro diferentes corantes de resíduos aquosos sintéticos, por adsorção. O percentual de remoção máximo foi de 11, 52, 100 e 85% para o alaranjado de metila, rodamina B, verde brilhante e vermelho congo, em diferentes concentrações, com tempo de contato de 2 horas, sob agitação magnética, pH natural das soluções e temperatura ambiente.

Devido aos resultados promissores para a remoção dos corantes verde brilhante e vermelho congo, via processo de adsorção com quitina como sólido adsorvente, foi testada a influência do tempo de contato no processo, utilizando soluções de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  dos corantes, sob agitação magnética, pH natural das soluções e temperatura ambiente. Para o corante verde brilhante, a remoção chegou a 100% a partir de 45 minutos de processo, sendo que mais de 90% do corante em solução foi adsorvido nos primeiros 10 minutos, demonstrando a ótima interação entre sorvente e soluto, e a eficiência do processo. Já para o corante vermelho congo, a influência do tempo de contato se mostrou diferente, com remoção máxima de 91% em 1 hora de processo, sendo que, a partir desse tempo, a taxa de remoção passou a cair, mostrando que a velocidade de dessorção passou a ser maior que a de sorção, devido, possivelmente, à saturação dos sítios de adsorção.

As isotermas de adsorção dos processos para os corantes verde brilhante e vermelho congo foram testados quanto aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich. O corante verde brilhante teve melhor adequação ao modelo de Langmuir, resultando em elevados valores de  $R^2$  obtidos, capacidade máxima de adsorção estimada em 2,0 mg de corante por grama de quitina e fator de separação entre 0,011 e 0,123, o que indica adsorção favorável. Para o corante vermelho congo, a aplicação em ambos os modelos foi adequada, tendo capacidade máxima de adsorção estimada em 172,4 mg de corante por grama de quitina e fator de separação entre 0,472 e 0,893, calculados através do modelo de isoterma de Langmuir. Os valores do fator de separação obtidos para os dois corantes indicam adsorção favorável e beneficiamento do processo para maiores concentrações de corantes, visto que o fator de separação foi menor quanto maiores as concentrações iniciais de soluto.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de otimizar o processo de adsorção dos corantes verde brilhante e vermelho congo utilizando quitina como material adsorvente, têm-se sugestões para futuros trabalhos:

- Avaliar métodos para aumentar a área superficial específica da quitina, como por exemplo, diminuição do tamanho das partículas (maior tempo de moagem), estudo de tratamentos superficiais (ultrassônicos, com utilização de dióxido de carbono supercrítico, tratamentos ácidos);
- Testar a influência do pH do meio no processo de adsorção (observando para que não ocorra degradação do corante em função deste parâmetro), visto que corantes com características diferentes podem apresentar comportamentos variados dependendo do pH, pois a cadeia da quitina pode se apresentar carregada positiva ou negativamente.

Para complementar a compreensão do processo de adsorção, sugere-se a realização de estudos da influência da temperatura no processo de adsorção, com a determinação dos parâmetros termodinâmicos, como a variação da energia livre de Gibbs, que prediz a espontaneidade do processo, a variação da entalpia, que indica se o processo é exo ou endotérmico, e a variação de entropia, que aponta o grau de desordem do sistema após a adsorção.

Também sugere-se a realização de estudos a fim de verificar a influência do pH nas propriedades de superfície do sólido adsorvente, através da determinação do Ponto de Carga Zero.

Ainda sugere-se a aplicação dos dados experimentais obtidos a modelos não linearizados de isotermas, de modo a refletirem adequadamente o fenômeno de adsorção. Também faz-se a sugestão de ajustar os dados experimentais a modelos cinéticos de adsorção, tais como pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Além disso, torna-se importante realizar estudos para verificar a saturação do adsorvente e o número de ciclos que ele pode ser utilizado. Também sugere-se o estudo da adsorção simultânea dos corantes, de modo a simular um efluente real.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdou, E. S., Nagy, K. S., & Elsabee, M. Z. (2007). Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technology*, 1359-1367.

Ablouh, E.-H., Jalal, R., Rhazi, M., & Taourirte, M. (2020). Surface modification of  $\alpha$ -chitin using an acidic treatment followed by ultrasonication: Measurements of their sorption properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151, 1-7.

Aichour, A., & Zaghouane-Boudiaf, H. (2019). Highly brilliant green removal from wastewater by mesoporous adsorbents: Kinetics, thermodynamics and equilibrium isotherm studies. *Microchemical Journal*, 146, 1255-1262.

Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 997–1026.

Alcântara, M. R., & Daltin, D. (1995). A química do processamento têxtil. *Química Nova*, 320.

Allen, T. (1997). *Particle Size Measurement* (5<sup>a</sup> ed., Vol. 1: Powder sampling and particle size measurement). Chapman.

Andrade, S. M., Ladchumananandasivam, R., & Nascimento, R. M. (2010). *Extração e caracterização de quitina e quitosana e a sua utilização na fabricação de nanofibras*. Campina Grande - PB: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica.

Anitha, A., Sowmya, S., Kumar, P. S., Deepthi, S., Chennazhi, K., Ehrlich, H., . . . Jayakumar, R. (2014). Chitin and chitosan in selected biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 1644-1667.

Araki, J., Yamanaka, Y., & Ohkawa, K. (2012). Chitin-chitosan nanocomposite gels: reinforcement of chitosan hydrogels with rod-like chitin nanowhiskers. *Polymer Journal*, 713-717.

Azuma, K., Izumi, R., Osaki, T., Ifuku, S., Morimoto, M., H. S., . . . Okamoto, Y. (2018). Chitin, Chitosan, and Its Derivatives for Wound Healing: Old and New Materials. *Journal of Functional Biomaterials*, 104-142.

Battisti, M. V., & Campana-Filho, S. P. (2008). Obtenção e caracterização de  $\alpha$ -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Quim. Nova*, 2014-2019.

Baumann, H., & Faust, V. (2001). Concepts for improved regioselective placement of O-sulfo, N-sulfo, N-acetyl, and N-carboxymethyl groups in chitosan derivatives. *Carbohydrate Research*, 331, 43-57.

Bellas, J., Martínez-Armental, J., Martínez-Cámara, A., Besada, V., & Martínez-Gómez, C. (2016). Ingestion of microplastics by demersal fish from the Spanish Atlantic and Mediterranean coasts. *Marine Pollution Bulletin*, 55-60.

Bezerra, A. M. (2011). *Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular*. Universidade de São Paulo.

Bo, M., Bavestrello, G., Kurek, D., Paasch, S., Brunner, E., Born, R., . . . Ehrlich, H. (2012). Isolation and identification of chitin in the black coral *Parantipathes larix* (Anthozoa: Cnidaria). *International Journal of Biological Macromolecules*, 51, 129-137.

Borges, A. M. (2002). *Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bueno, M. J., Hernando, M. D., Herrera, S., Gómez, M. J., Fernández-Alba, A. R., Bustamante, I., & García-Calvo, E. (2010). Pilot survey of chemical contaminants from industrial and human activities in river waters of Spain. *Environmental Analytical Chemistry*, 321-343.

Campana-Filho, S. P., Britto, D. d., Curti, E., Abreu, F. R., Cardoso, M. B., Battisti, M. V., . . . Lavall, R. L. (2007). Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$ - e  $\beta$ -quitina. *Quim. Nova*, 644-650.

Canevarolo Jr., S. V. (2004). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora.

Cárdenas, G., Cabrera, G., Taboada, E., & Miranda, S. P. (2004). Chitin Characterization by SEM, FTIR, XRD, and <sup>13</sup>C Cross Polarization/Mass Angle Spinning NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, 1876-1885.

Carrilho, E., Tavares, M. C., & Lanças, F. M. (2001). Fluidos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos. *Quim. Nova*, 509-515.



Carvalho, T. E. (2010). *Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão*. São Paulo.

Centenaro, G. S., Facin, B. R., Valério, A., de Souza, A. A., da Silva, A., de Oliveira, J. V., & de Oliveira, D. (2017). Application of polyurethane foam chitosan-coated as a low-cost adsorbent in the effluent treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 201–206.

Chauhan, D., Jaiswal, M., & Sankararamakrishnan, N. (2012). Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 670–675.

CONAMA, C. N. (s.d.). *Resolução nº 357/2005*.

CONAMA, C. N. (s.d.). *Resolução nº 430/2011*.

CONSEMA, C. E. (s.d.). *Resolução nº 355/2017*.

Cooper, A. I. (2003). Porous Materials and Supercritical Fluids. *Advanced Materials*, 1049-1059.

Dassanayakea, R. S., Rajakaruna, E., Moussa, H., & Abidi, N. (2016). One-pot synthesis of MnO<sub>2</sub>-chitin hybrids for effective removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 350-358.

de Marco, C. (2015). *Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso*. Universidade de Caxias do Sul.

Debrassi, A., Largura, M. C., & Rodrigues, C. A. (2011). Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química Nova*, 34, 764-770.

Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e Preparação de Amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS.

Devi, V. S., Sudhakar, B., Prasad, K., Sunadh, P. J., & Krishna, M. (2020). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto Antigonon leptopus leaf powder: Equilibrium and kinetic modeling. *Materials Today: Proceedings*.

Diamond, J. M., II, H. A., Munkittrick, K. R., Thornton, K. W., Bartell, S. M., & Kidd, K. A. (2011). Prioritizing Contaminants of Emerging Concern for Ecological Screening Assessments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2385-2394.

Dias, F. S., Queiroz, D. C., Nascimento, R. F., & Lima, M. B. (2008). Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Quim. Nova*, 160-163.

Ding, B., Cai, J., Huang, J., Zhang, L., Chen, Y., Shi, X., . . . Kuga, S. (2012). Facile preparation of robust and biocompatible chitin aerogels. *Journal of Materials Chemistry*, 5801–5809.

Dotto, G. L., Cunha, J. M., Calgaro, C. O., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2015). Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 29–36.

Dotto, G. L., Vieira, M. L., Gonçalves, J. O., & Pinto, L. A. (2011). Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, 34, 1193-1199.

Dotto, G., Santos, J., Rodrigues, I., Rosa, R., Pavan, F., & Lima, E. (2015). Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133-140.

Féris, L. A. Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD (2001). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ferreira, B. R., Correa, D. N., Eberlin, M. N., & Vendramini, P. H. (2017). Fragmentation reactions of rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 136-142.

F<sup>o</sup>, S. P., & Signini, R. (2001). Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 169-173.

Gabarrón, S., Gernjak, W., Valero, F., Barceló, A., Petrovic, M., & Rodríguez-Roda, I. (2016). Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology. *Journal of Hazardous Materials*, 192-201.

García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M. D., Cotoruelo, L. M., Rodríguez-Mirasol, J., & T.Cordero. (2015). Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chemical Engineering Journal*, 18-30.

Guaratini, C. C., & Zanoni, M. V. (1999). Corantes Têxteis. *Química Nova*, 71-78.

Hardin, I. R. (2007). Chemical treatment of textile dye effluent. Em R. M. Christie, *Environmental aspects of textile dyeing* (pp. 191-211).

Haro, N. K. (2011). *Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente*. Porto Alegre - RS.

Heras, A., Rodríguez, N. M., Ramos, V. M., & Agulló, E. (2001). N-methylene phosphonic chitosan: a novel soluble derivative. *Carbohydrate Polymers*, 44, 1-8.

Holler, F. J., Skoog, D. A., & Crouch, S. R. (2009). *Princípios de análise instrumental* (6ª ed.). Bookman.

Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, 1432-1442.

Jang, M.-K., Kong, B.-G., Jeong, Y.-I., Lee, C. H., & Nah, J.-W. (2004). Physicochemical characterization of  $\alpha$ -chitin,  $\beta$ -chitin, and  $\gamma$ -chitin separated from natural resources. *Journal of Polymer Science*, 3423-3432.

Jia, Z., Shen, D., & Xu, W. (2001). Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydrate Research*, 333, 1-6.

Jin, J., Lee, D., Im, H.-G., Han, Y. C., Jeong, E. G., Rolandi, M., . . . Bae, B.-S. (2016). Chitin Nanofiber Transparent Paper for Flexible Green Electronics. *Advanced Materials*, 5169–5175.

Jorge, I. R., Tavares, F. P., & Santos, K. G. (2015). Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. *Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*.

Kataria, N., & Garg, V. (2017). Removal of Congo red and Brilliant green dyes from aqueous solution using flower shaped ZnO nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 5420-5428.

Kaya, M., Mujtaba, M., Ehrlich, H., Salaberria, A. M., Baran, T., Amemiya, C. T., . . . Labidi, J. (2017). On chemistry of  $\gamma$ -chitin. *Carbohydrate Polymers*, 177-186.

Kim, S.-K. (2014). *Chitin and Chitosan Derivatives*. Taylor & Francis Group.

Laranjeira, M. C., & Fávere, V. T. (2009). Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. *Quim. Nova*, 672-678.

Le Dung, P., Milas, M., Rinaudo, M., & Desbrières, J. (1994). Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 24, 209-214.

Lima, D. R. (2017). *Adsorção do corante verde malaquita utilizando palha de milho modificada por ultrassom*. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria.

Longhinotti, E. (1996). *Adsorção dos corantes azul de metileno, alaranjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol pelo biopolímero quitina*. Universidade Federal de Santa Catarina.

Longhinotti, E., Furlan, L., Laranjeira, M. C., & Fávere, V. T. (1996). Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química Nova*, 221-224.

Madan, S., Shaw, R., Tiwari, S., & Tiwari, S. K. (2019). Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science*, 487, 907-917.

Majtán, J., Bíliková, K., Markovic, O., Gróf, J., Kogan, G., & Simúth, J. (2007). Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 237–241.

Mane, V. S., & Babu, P. V. (2011). Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust. *Desalination*, 273, 321-329.

Marques Jr, J., Lütke, S., Frantz, T., Espinelli Jr, J., Carapelli, R., Pinto, L., & Cadaval Jr, T. (2018). Removal of Al (III) and Fe (III) from binary system and industrial effluent using chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1667–1673.

Melo, S. A., Trovó, A. G., Bautitz, I. R., & Nogueira, R. F. (2009). Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Quím. Nova*, 188-197.

Montanher, S. F., Oliveira, E. A., Rollemberg, M. C., Lewinsky, A. A. (2007). Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. *Hazardous materials and wastewater: Treatment, removal and analysis*, 51-78.

Moura, J. M., Ribeiro, A. P., Grimaldi, R., & Gonçalves, L. A. (2007). Reator de Membrana Enzimático e Fluidos Supercríticos: Associação de Processos. *Quim. Nova*, 965-969.

Muzzarelli, R., Wecky, M., Filippini, O., & Lough, C. (1989). Characteristic properties of N-carboxybutyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 11, 307-320.

Naidu, R., Espana, V. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 350-357.

Nascimento, R. F., de Lima, A. C., Vidal, C. B., Melo, D. d., & Raulino, G. S. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária.

Nunes, M. R., Perez, G. M., Loguercio, L. F., Alves, E. W., Carreño, N. L., Martins, J. L., & Garcia, I. T. (2011). Active carbon preparation from treads of tire waste for dye removal in waste water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 2027-2035.

Oliveira, M. C. (2010). Descoloração de corante industrial têxtil por *Pseudomonas oleovorans* CBMAI 0703. *Dissertação de Mestrado*.

Oliveira, S. P., Silva, W. L., & Viana, R. R. (2013). Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. *Cerâmica*, 338-344.

Pantoula, M., & Panayiotou, C. (2006). Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems - Part I. Sorption. *The Journal of Supercritical Fluids*, 254–262.

Pantoula, M., Schnitzler, J. v., Eggers, R., & Panayiotou, C. (2007). Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems - Part II—Swelling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 426–434.

Parvin, S., Biswas, B. K., Rahman, M. A., Rahman, M. H., Anik, M. S., & Uddin, M. R. (2019). Study on adsorption of Congo red onto chemically modified egg shell membrane. *Chemosphere*, 236.

Pham, Van, T., Tran, T. V., Nguyen, T. D., Tham, N. T., Quang, P. T., . . . Bach, L. G. (2019). Adsorption behavior of Congo red dye from aqueous solutions onto exfoliated graphite as an adsorbent: Kinetic and isotherm studies. *Materials Today: Proceedings*, 18, 4449-4457.

Perry, R. H., & Green, H. (1984). *Chemical Engineer Handbook* (Vol. 6th ed.). New York: Mc Graw-Hill.

Pinto, R. B. (2012). *Remoção do corante têxtil preto de remazol B de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Quirk, R. A., France, R. M., Shakesheff, K. M., & Howdle, S. M. (2004). Supercritical fluid technologies and tissue engineering scaffolds. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 313–321.

Ramakrishnan, A., Blaney, L., Kao, J., Tyagi, R. D., Zhang, T. C., & Surampalli, R. Y. (2015). Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. *Environmental Earth Sciences*, 1357–1368.

Ramos, V. M., Rodríguez, N. M., Díaz, M. F., Rodríguez, M. S., Heras, A., & Agulló, E. (2003). N-methylene phosphonic chitosan. Effect of preparation methods on its properties. *Carbohydrate Polymers*, 52, 39-46.

Rinaudo, M., Desbrières, J., Le Dung, P., Binh, P. T., & Dong, N. T. (2001). NMR investigation of chitosan derivatives formed by the reaction of chitosan with levulinic acid. *Carbohydrate Polymers*, 46, 339-348.

Royer, B. (2008). Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente. *Dissertação de Mestrado*.

Sagheer, F. A., Al-Sughayer, M., Muslim, S., & Elsabee, M. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers*, 410-419.

Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S., & Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165, 874-882.

Salaberria, A. M., Diaz, R. H., Labidi, J., & Fernandes, S. C. (2015). Preparing valuable renewable nanocomposite films based exclusively on oceanic biomass – Chitin nanofillers and chitosan. *Reactive & Functional Polymers*, 31-39.

Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textilewastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 2369–2385.

Santos, C. P., & Dantas, S. L. (2008). Avaliação de uma amostra de quitosana comercial para uso no tratamento de efluentes têxteis. *48º Congresso Brasileiro de Química*.

Santosa, S. J., Siswanta, D., Sudiono, S., & Utarianingrum, R. (2008). Chitin–humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 7846–7850.

Sashiwa, H., & Shigemasa, Y. (1999). Chemical modification of chitin and chitosan 2: preparation and water soluble property of N-acylated or N-alkylated partially deacetylated chitins. *Carbohydrate Polymers*, 39, 127-138.

Schmidt, C. (2018). *Isolamento e caracterização de bactérias eficientes na biodegradação de corantes azo sintéticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Taquari, Lajeado.

Sekhar, C. P., Kalidhasan, S., Rajesh, V., & Rajesh, N. (2009). Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution. *Chemosphere*, 77, 842-847.

Silva, A. C. (2017). *Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16 com quitosana e seus derivados*. Universidade Federal de Alagoas.

Silva, A. D. (2016). *Aplicação de quitosana na forma de membranas, partículas e esferas na adsorção de corante têxtil reativo preto*. Universidade Federal de Pernambuco.

Silva, H. S., Santos, K. S., & Ferreira, E. I. (2006). Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Quim. Nova*, 776-785.

Silva, M. E. (2011). Tratamento anaeróbio de efluentes contendo corantes e estudos de pós-tratamento e ecotoxicidade. *Tese de Doutorado*.

Souza, N. K. (2013). Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação de Mestrado*.

Street, R. M., Huseynova, T., Xu, X., Chandrasekaran, P., Han, L., Shih, W. Y., . . . Schauer, C. L. (2018). Variable piezoelectricity of electrospun chitin. *Carbohydrate Polymers*, 218-224.

Tang, H., Zhou, W., & Zhang, L. (2012). Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels. *Journal of Hazardous Materials*, 218–225.

Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., . . . Zulei-Seibert, N. (2002). Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 3855-3863.

Tsiptsias, C., & Panayiotou, C. (2008). Foaming of chitin hydrogels processed by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 302–308.

Tsivintzelis, I., Angelopoulou, A. G., & Panayiotou, C. (2007). Foaming of polymers with supercritical CO<sub>2</sub>: An experimental and theoretical study. *Polymer*, 5928-5939.

Valcárcel, Y., Alonso, S. G., Rodríguez-Gil, J., Gil, A., & Catalá, M. (2011). Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere*, 1336–1348.

Valduga, E., Tatsch, P. O., Tiggemann, L., Treichel, H., Toniazzo, G., Zeni, J., . . . Júnior, A. F. (2009). Produção de carotenoides: Microrganismos como fonte de pigmentos naturais. *Quim. Nova*, 2429-2436.

Veloso, L. d. (2012). *Dossiê Técnico: Corantes e Pigmentos*. Instituto de Tecnologia do Paraná.

Wang, Q., Yan, X., Chang, Y., Ren, L., & Zhou, J. (2018). Fabrication and characterization of chitin nanofibers through esterification and ultrasound treatment. *Carbohydrate Polymers*, 81-87.

Wu, J., Lin, H., & Meredith, J. C. (2016). Poly(ethylene oxide) bionanocomposites reinforced with chitin nanofiber networks. *Polymer*, 267-274.

Wysokowski, M., Bazhenov, V. V., Tsurkan, M. V., Galli, R., Stelling, A. L., Stöcker, H., . . . Ehrlich, H. (2013). Isolation and identification of chitin in three-dimensional skeleton of *Aplysina fistularis* marine sponge. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 94-100.

Xanthos, D., & Walker, T. R. (2017). International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review. *Marine Pollution Bulletin*, 17-26.

Xie, W., Xu, P., & Liu, Q. (2001). Antioxidant activity of water-soluble chitosan derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11, 1699-1701.

Zanella, O. (2012). *Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl<sub>2</sub>: Estudo de ciclos de sorção/regeneração*. Porto Alegre - RS.

Ziatabar, S., Zepf, J., Rich, S., Danielson, B. T., Bollyky, P. I., & Stern, R. (2018). Chitin, chitinases, and chitin lectins: Emerging roles in human pathophysiology. *Pathophysiology*.