



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PARNAÍBA
CURSO LICENCIATURA EM QUÍMICA

LUMA BRISA PEREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE DE QUITOSANA A PARTIR DO CARANGUEJO-UÇÁ (*Ucides cordatus*)
UTILIZADA NA ADSORÇÃO DE Cu (II)

PARNAÍBA
2018

LUMA BRISA PEREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE DE QUITOSANA A PARTIR DO CARANGUEJO-UÇÁ (*Ucides cordatus*)
UTILIZADA NA ADSORÇÃO DE Cu (II)

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia) apresentado como exigência parcial para obtenção do diploma do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. *Campus Parnaíba*.

Orientador (a): Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima.
Coorientador (a): Prof.^a Dr.^a Simone Cristiane Gallani Rodrigues.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Santos, Luma Brisa Pereira dos

S237s Síntese de quitosana a partir do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) utilizada na adsorção de Cu (II) / Luma Brisa Pereira dos Santos. - 2018.
64 f.: il. color.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Campus Parnaíba Licenciatura em Química, 2018.

Orientadora : Profa Dra. Márcia Valéria Silva Lima .

Coorientadora : Profa Dra. Simone Cristiane Gallani Rodrigues .

1. Recursos hídricos - poluição - metais pesados. 2. Quitosana - adsorção.
3. Quitina - caranguejo-uçá. I. Título.

CDD - 540

Elaborado por Micheline Angélica Aragão Gouveia CRB 3/1244

LUMA BRISA PEREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE DE QUITOSANA A PARTIR DO CARANGUEJO-UÇÁ (*Ucides cordatus*)
UTILIZADA NA ADSORÇÃO DE Cu (II).

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção
do diploma do Curso de Licenciatura em Química do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí. *Campus* Parnaíba.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima (Orientadora)
Instituto Federal do Piauí (IFPI) – *Campus* Parnaíba

Prof.^o Dr. Haroldo Luis Sousa Neres (Examinador 1)
Instituto Federal do Piauí (IFPI) - *Campus* Parnaíba

Esp. Taiane Maria de Oliveira (Examinador 2)
Universidade Federal do Delta do Parnaíba – UFDPar

Dedico este trabalho a Deus, força maior que rege todo o universo, a meus pais, Vera Lúcia e Manoel Barroso, meus exemplos de esforço e dedicação e a todos que me apoiaram nessa jornada de aprendizado e superação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, força maior que rege todo o universo, que me permitiu percorrer toda essa trajetória de superação e aprendizado, me dando forças para seguir em frente e sabedoria para discernir entre as melhores escolhas que me trouxeram a esse grande momento.

Aos meus pais, Vera Lúcia dos Santos Pereira e Manoel Barroso Pereira, pelo o apoio e pela confiança que depositaram em mim. Vocês são os motivos da minha persistência, meus maiores tesouros, meu tudo. Vocês são meus maiores exemplos de amor, dedicação, companheirismo e lealdade. Meu amor por vocês é infinito!

A mim, por toda a perseverança, toda trabalho duro, toda dedicação, todo esforço, todo autocontrole, toda força de vontade para concluir essa etapa e desenvolver esse trabalho da melhor forma possível. Estou orgulhosa de mim por não ter desistido diante das dificuldades e ter levantado sempre de cabeça erguida.

Ao IFPI *campus* Parnaíba pela oferta do curso Licenciatura em Química, e por disponibilizar todos os recursos necessários para minha formação profissional e acadêmica. Os momentos que vivi na instituição estão eternizados na minha memória e serão sempre lembrados com imenso carinho.

Em especial, as minhas orientadoras maravilhosas, Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima e Prof.^a Dr.^a Simone Cristiane Gallani Rodrigues, pelo conhecimento transmitido, pela paciência, dedicação e comprometimento que dedicaram a mim e a este trabalho. Vocês são mulheres e profissionais incríveis, sou profundamente grata por tê-las como exemplo. Obrigada pela motivação e pela confiança depositada em mim.

A minha querida Prof.^a Dr.^a Ana Maria Athayde Uchôa pela paciência e por todo o conhecimento compartilhado durante as disciplinas ministradas e em especial as de TCC 1 e 2, sua orientação foi fundamental para a construção deste trabalho. Obrigada por acreditar em mim e nos meus amigos, nos motivar a buscar sempre mais, e não desistir da gente quando perdíamos o controle da situação.

Ao Mec. Emanuel Airton de Oliveira de Farias por disponibilizar seu tempo para fazer as análises voltamétricas, seus conhecimentos foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por sua dedicação, paciência e empenho.

A Esp. Taiane Maria de Oliveira por realizar as análises de espectroscopia na região do infravermelho, sua contribuição foi fundamental para a continuidade desse estudo. Obrigada por sua disponibilidade, gentileza, dedicação e paciência. O mundo precisa de profissionais dedicados como você. Obrigada por aceitar fazer parte da minha banca examinadora e contribuir para este trabalho.

Ao professor Dr.^o. Haroldo Luis Sousa Neres por todo o conhecimento transmitido durante as disciplinas ministradas, por toda motivação, paciência e companheirismo, você foi essencial para a minha formação. Obrigada por aceitar fazer parte da minha banca examinadora e contribuir significativamente para este trabalho.

Ao Laboratório de Biotecnologia da UFPI (BIOTEC) pela concessão da aparelhagem para realização das análises voltamétricas e espectroscopia na região do infravermelho.

Ao IFPI campus Teresina Central pela disponibilização dos aparelhos para a realização das análises de Micrografias Eletrônica por Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX), como também pela disposição do técnico André, Professor Galber e Professor Brandim. Obrigada pela dedicação, empenho e paciência.

Aos professores Bartholomeu Araújo, Buana Carvalho, Vilma Dias, Iriane Rosa, Maria Durcelene, Evania Carvalho, Francisco Venancio, Mariane Lima, Márcia Valéria Lima, Roselane Duarte, Haroldo Luis Sousa Neres, Simone Cristiane Gallani Rodrigues, Maria de Fátima Cardoso Soares, Janete, Francisco e Italo que contribuíram diretamente para a minha formação acadêmica, sou extremamente grata por todo o conhecimento transmitido. Vocês são profissionais incríveis e meus exemplos. Obrigada por fazerem o curso e as disciplinas serem melhores. Vocês são os melhores!

A professora Vilma Dias por todo o conhecimento repassado nas disciplinas de estágio e didática, sua contribuição para nossa formação foi essencial. Você é um exemplo de profissional e professora, obrigada por sua enorme gentileza, carinho, amor, compreensão e paciência.

A professora Dr.^a Maria de Fátima Cardoso Soares por todo conhecimento transmitido, por todo aprendizado, por todo ensinamento, você foi peça chave para a minha formação. Obrigada por sempre nos motivar, nos orientar, nos ensinar a amar a pesquisa. Você é um exemplo de mulher e profissional.

A técnica do laboratório do IFPI *campus* Parnaíba Isabel Pereira de Oliveira Holanda pelo apoio, dedicação, orientação, paciência e conhecimento transmitido durante a pesquisa. Obrigada por todo cuidado e carinho. Você é uma mulher incrível e a tenho como exemplo.

A os meus colegas Lorena Borges, João Victor, Helana Alves, Vagner Santos, Augusto Carneiro, Igor Galvão, Márcio André, Raynna Relane, Sabrina Teixeira, Ruth Helly e Antônio Ivani pela amizade, companheirismo, carinho e respeito. Vocês foram essências para minha formação. Obrigada por serem tão especiais e tão incríveis. Aprendi a amar cada um, mesmo com as diferenças. Obrigada por tornar minha estadia aqui mais agradável e divertida.

A todos os servidores do Instituto Federal do Piauí *Campus* Parnaíba por todo o carinho e gentileza, por sempre deixar o campus mais agradável possível, por serem profissionais maravilhosos e qualificados.

A minha colega de laboratório Luciane Pereira pelo conhecimento, companheirismo e apoio durante a pesquisa. Sua ajuda foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Luis Felipe Vieira dos Santos por disponibilizar a matéria-prima para síntese da quitosana. Obrigada pela gentileza e paciência, sua ajuda foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigada a todos os meus familiares, em especial meus irmãos Francisco Hélio, Elton Pereira, Marlucia Pereira, Camila Pereira, Conceição Pereira pela companhia de toda a vida, vocês são meus exemplos de amor fraterno, dedicação e lealdade.

A todos os meus amigos que ajudaram direta ou indiretamente para a construção deste trabalho, me motivando, me apoiando, acreditando em mim, me dando forças para não desistir. Sem vocês nada disso faria sentido. Obrigada pela amizade, carinho e conforto que cada um me deu nos momentos difíceis. Eu amo cada um imensamente.

A Maria Syndel Caroline Ribeiro Franco por todo amor, carinho, compreensão e apoio. Obrigada por sempre ser gentil, me motivar, me confortar, não me deixar desistir nos momentos difíceis, por acreditar em mim. Eu amo você e sou extremamente grata por ter você na minha vida.

Um cientista no seu laboratório não é apenas técnico: é, também, um menino colocado à frente de fenômenos naturais que o impressionam como se de um conto de fadas se tratasse.

Marie Curie

RESUMO

A crescente urbanização, bem como o aumento das atividades industriais tem provocado a poluição dos recursos hídricos, sendo os metais pesados presentes nos efluentes industriais uma das principais formas de sua contaminação, uma vez que o contato com tais espécies químicas traz risco tanto para a natureza, quanto à saúde do homem. Diante de tal problemática se faz necessário a utilização de métodos efetivos para o tratamento de tais efluentes, sendo o método de biossorção um dos mais adequados, visto que utiliza materiais biológicos como base. Dentre os diversos materiais que podem ser usados como bioadsorvente, a quitosana se destaca devido a características, tais como biofuncionalidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade. O presente trabalho tem por objetivo verificar a capacidade de adsorção de metais da quitosana sintetizada a partir da quitina extraída da casca do Caranguejo-Uçá (*Ucides cordatus*) em amostras simuladas de efluentes contendo (Cu (II)). A coleta do material foi realizada em uma peixaria na cidade de Iha Grande – PI, tratando-se de uma pesquisa experimental, em que as amostras, sendo elas quitina, quitosana 25°C e quitosana 80°C, foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando a determinação dos parâmetros físico-químicos grau de cristalinidade, grau de desacetilação e morfologia, bem como a determinação dos componentes químicos presentes. A quantificação dos íons adsorvidos foi realizada mediante as técnicas de Banho Finito e Voltametria de Pulso Diferencial, em que a quitosana 80°C apresentou maior capacidade de adsorção com 95,80%, bem como maior quantidade de íons adsorvidos (191 mg.g⁻¹) em relação a quitosana 25°C com capacidade de adsorção de 93,3% e quantidade de íons adsorvidos (186 mg.g⁻¹), mostrando-se uma alternativa viável para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Quitosana; Quitina; Adsorção; Metais Pesados.

ABSTRACT

The growing urbanization, as well as the increase of industrial activities has caused the pollution of water resources, being the heavy metals present in the industrial effluents one of the main forms of your contamination. One time the contact with such chemical species brings risk both for the nature as to men's health. In face of this problematic it is necessary the use of effective methods for treating such effluent, being the biosorption method one of the most suitable, since it uses biological materials as base. Among the various materials that can being used as bioadsorbente, the Chitosan stands out because of characteristics, such as biofunctionability, biodegradability and biocompatibility. The present work its objective to check the ability of adsorption of Chitosan's metal synthesized from the chitin extracted from of crabs' shell (*Ucides cordatus*) in simulated samples of effluents are containing Cu (II). The collection of material was execute in a fish market of Ilha Grande city– PI, in the case of an experimental research, in that the samples, being Chitin, Chitosan 25°C and Chitosan 80°C was characterized by techniques of X-Ray Diffraction (XDR), X-Ray Fluorescence (XRF), Spectroscopy in the Infrared (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), aiming the determination of physic-chemical parameters, degree of crystallinity and morphology, as well as the determination the chemical components presents. The quantification of ions adsorbed was realized by Finite Bathing techniques and Differential Pulse Voltammetry (DPV). In that Chitosan 80°C presented larger capacity of adsorption with 95, 80%, its larger quantification of ions adsorbed (191 mg.g⁻¹) in relation to Chitosan 25°C with adsorption capacity of 93, 3% and ions quantification adsorbed (186 mg.g⁻¹), showing one viable alternative to the treatment of effluents.

Key words: Chitosan; Chitin; Adsorption; Heavy Metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura química da quitina.....	22
Figura 2 – Reação de desacetilação da quitina.....	23
Figura 3: Estrutura química da quitosana.....	24
Figura 4 – Comercialização do Caranguejo-Uçá.....	25
Figura 5 - Casca do caranguejo pós lavagem e secagem (A); pós trituração (B).....	29
Figura 6 – Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SuperScan SS-550.....	31
Figura 7 - Difratorômetro de Raios-X Siemens D5000.....	32
Figura 8 – Aparelho de Fluorescência de Raios-X PANalytical - Epsilon3-XL.....	32
Figura 9 – Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	33
Figura 10 – Teste de banho finito utilizando Agitador Shaker.....	34
Figura 11 – Potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 128N (A) e célula eletroquímica convencional (B).....	34
Figura 12 – Quitina obtida a partir do exoesqueleto do Caranguejo-uçá.....	36
Figura 13 - Quitosanas obtidas no processo de síntese, Q25 (A) e Q80 (B).....	37
Figura 14 - Micrografias das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.....	38
Figura 15 - Possíveis reações para os processos P1 (A), P2 e P3 (B).....	48
Figura 16 – Possíveis estruturas moleculares para o complexos VAS-Cu(II) – A, e VAS-Cu(I) - B.....	48
Fluxograma 1 - Etapas do procedimento de síntese da quitosana.....	30
Gráfico 1 – Difratorograma de Raios X das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.....	40
Gráfico 2 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.....	43
Gráfico 3 – Voltamogramas utilizados para determinação da área eletroativa.	46
Gráfico 4 – Resposta eletroquímica do VAS e do complexo VAS-Cu(II) registrados em tampão BR pH 5.6 por Voltametria de Pulso Diferencial.....	47
Gráfico 5 – Voltamograma utilizado para determinação do potencial de adsorção das amostras.....	49
Gráfico 6 – Voltamogramas utilizados para quantificação dos íons Cu ²⁺	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações do metal cobre na indústria.....	18
Tabela 2 – Estudos realizados sobre o uso de biomateriais na adsorção.....	21
Tabela 3 – Possíveis áreas de aplicabilidade da quitosana.....	21
Tabela 4 - Materiais e equipamentos utilizados na pesquisa. Continuação.....	27
Tabela 4 - Materiais e equipamentos utilizados na pesquisa. Conclusão.....	28
Tabela 5 – Reagentes utilizados na pesquisa.....	28
Tabela 6 – Composição química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.....	39
Tabela 7 – Grau de cristalinidade das amostras de quitina, quitosana 25°C e quitosana 80°C.....	41
Tabela 8 – Grau de Desacetilação da quitina 25°C e 80°C.....	45
Tabela 9 - Resultados obtidos para o teste de adição e recuperação de Cu(II) em tampão BR 0,04 mol.L ⁻¹ , pH 5,6.....	50
Tabela 10 – Concentrações da solução de Cu antes e após o contato com as amostras, bem como suas respectivas capacidades de adsorção.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Attenuated Total Reflectance
BIOTEC	Laboratório de Biotecnologia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DP	Desvio Padrão
DRX	Difração de Raios X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EGP	Eletrodo de Grafite Pirolítico
FDX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IFPI	Instituto Federal do Piauí
IV	Infravermelho
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFDPAr	Universidade Federal do Delta do Parnaíba
UV	Ultravioleta
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
VAS	Vermelho de Alizarina

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
β	Beta
°C	Grau Celsius
cm ²	Centímetro quadrado
Å	Angstrom
λ	Comprimento de onda dos Raios-X incidentes
Θ	Ângulo de difração
g	Gramas
h	Horas
mg	Miligrama
mL	Mililitro
V	Volts
Eq	Equação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS	19
2.2 CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS	19
2.2.1 Metal Cobre (Cu)	21
2.3 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS	22
2.3.1 Método de Adsorção	22
2.3.2 Método de Biossorção	23
2.4 QUITOSANA COMO MATERIAL BIOADSORVENTE	24
2.4.1 Caranguejo-uçá	27
3 OBJETIVOS	29
3.1 OBJETIVO GERAL	29
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4 METODOLOGIA	30
4.1 TIPO DE PESQUISA	30
4.2 LOCAL DO ESTUDO	30
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.3.1 Materiais e equipamentos	30
4.3.2 Reagentes	31
4.3.3 Coleta e tratamento do material	31
4.3.4 Preparo das soluções utilizadas no trabalho	32
4.3.4.1 Soluções utilizadas na síntese da quitosana	32
4.3.4.2 Soluções utilizadas na determinação da capacidade de adsorção da quitosana	32
4.3.5 Síntese do material adsorvente	33
4.3.6 Caracterização das amostras de quitina e quitosana	34
4.3.6.1 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.3.6.2 Determinação do grau médio de cristalinidade por Difração de Raios-X	34
4.3.6.3 Análise química das amostras por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	35
4.3.6.5 Determinação do grau médio de desacetilação por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	36
4.3.7 Determinação da capacidade de adsorção da quitosana	36
4.3.7.1 Teste de adsorção mediante Ensaios de Banho Finito	36

4.3.7.2 Determinação do teor de Cu^{2+} por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)	37
4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 SÍNTESE DO MATERIAL ABSORVENTE	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE QUITINA E QUITOSANA	40
5.2.1 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.2.2 Análise química das amostras por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	42
5.2.3 Determinação do grau médio de cristalinidade por Difração de Raios-X	43
5.2.4 Determinação do grau médio de desacetilação por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	45
5.3 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA QUITOSANA	48
5.3.1 Determinação do teor de Cu^{2+} por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)	48
5.3.2.1 Determinação da área da área eletroativa	48
5.3.2.2 Complexação de íons Cu (II) na superfície do eletrodo de GP, quimicamente modificado pelo ligante VAS	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Diante do atual cenário em que estamos inseridos, no qual se busca uma sociedade mais sustentável, as questões ambientais têm sido eixo de grandes discussões, uma vez que a natureza vem sofrendo grandes impactos devido a ações antropológicas, tais como o consumo exagerado dos recursos naturais e em especial, a poluição.

Segundo Lacerda et al. (2013), a poluição é consequência do crescente desenvolvimento tecnológico, bem como industrial, causados pelo aumento da população, tendo em vista que as atividades realizadas pelas indústrias geram uma grande quantidade de resíduos sólidos. De acordo com Oliveira (2004), no Brasil há cerca de 174 milhões de indivíduos, os quais geram em torno 242 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos, sendo estes gerenciados de forma inadequada.

Dentre os diversos tipos de poluição, destaca-se as poluições hídricas, devido aos grandes impactos causados a natureza e os seres vivos. A contaminação dos recursos hídricos por metais pesados se mostra um problema que necessita de atenção, uma vez que o consumo da água contaminada por essas espécies químicas traz riscos à saúde do homem. Estipula-se uma média anual de 300 mil a 500 mil toneladas de resíduos provenientes das atividades industriais acumulados nas águas, contendo resíduos tóxicos, como por exemplo metais pesados (BRASIL, 2005).

O Cobre (Cu) é exemplo de metal pesado que, devido a sua toxicidade, é considerado nocivo tanto para os seres humanos, como para os outros animais. Este metal, em concentrações elevadas causa efeitos hepáticos, renais e gastrointestinais (THOMPSON, 2018). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável pela determinação dos padrões de concentrações de metais pesados presentes nos efluentes, o qual especifica uma concentração tolerável de até $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Diante dessa problemática, diversos métodos foram desenvolvidos objetivando a remoção de metais pesados de soluções aquosas, tais como precipitação, troca iônica, filtração por membrana, adsorção, dentre outros,

sendo este último um dos que mais se destaca devido a sua eficiência (BORBA, 2006).

A bioissorção utiliza materiais biológicos que apresentam a capacidade de ligação com substâncias tanto inorgânicas, como orgânicas (GADD, 2009). Há diversos materiais que podem ser usados como bioadsorventes sendo eles: fibras vegetais, em especial a fibra de coco, algas, quitosana, dentre outros.

Dentre os bioadsorventes, a quitosana se destaca devido a suas características, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, biofuncionalidade, propriedades biológicas, dentre outras (SHAHIDI et al., 2007). Este biomaterial pode ser sintetizado a partir da quitina, através do processo de desacetilação, sendo este um importante polissacarídeo com função estrutural, que pode ser encontrada em espécies como artrópodes, em que sua principal fonte de extração o exoesqueleto de crustáceos (FONSECA, 2016).

A utilização da casca de crustáceos para extração da quitina é uma alternativa viável, tanto pela a sua abundância na natureza, como pela amenização da poluição de regiões litorâneas, visto que tais resíduos são descartados de forma inadequada, causando mal cheiro, bem como uma possível proliferação de doenças.

Diante do exposto, nota-se a importância do reaproveitamento de tais resíduos, uma vez que amenizará os impactos sofridos pela natureza diante das poluições mencionadas. Desta forma, busca-se estudar a utilização da quitosana, sintetizada a partir da quitina extraída da carapaça de Caranguejo-Uçá, na adsorção de cobre (II) em soluções aquosas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Poluição pode ser definida como a introdução de substâncias ou energia no ambiente, de modo direto ou indireto, provocando danos a natureza e trazendo riscos aos seres vivos (ROCHA et al., 2009). A poluição ambiental é um dos principais problemas da atualidade, dessa forma, diversas pesquisas são realizadas em busca do entendimento dos seus efeitos ao meio ambiente.

A poluição afeta a integridade dos recursos naturais, uma vez que o descarte dos resíduos tratados inadequadamente provoca o desequilíbrio dos ecossistemas, interferindo na sua capacidade de auto regulação e renovação (SILVA, 2010). Dentre os diversos tipos de poluição, a contaminação dos recursos hídricos é uma das mais preocupantes, uma vez que a água é essencial para a manutenção da vida no planeta Terra, desempenhando diversas funções tais como transporte de nutrientes, solubilidade de espécies iônicas, controle de fatores fisiológicos, dentre outras (ROCHA et al., 2009).

O constante desenvolvimento urbano e industrial, bem como atividades agrícolas, tem ocasionado a contaminação dos recursos hídricos, tornando-os cada vez mais escassos. Confirma Tucci (2005, p.14) “Com o aumento da urbanização e com o uso de produtos químicos na agricultura e no ambiente em geral, a água utilizada nas cidades industriais e na agricultura, retorna aos rios totalmente contaminada”.

No Brasil, uma média de 60 milhões de habitantes não tem acesso a rede de coleta de esgoto, e quando coletado, apenas 25% do esgoto é tratado, sendo o restante despejado “in natura”, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento, nos rios (BRASIL, 2005).

2.2 CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS

As indústrias consomem cerca de 22% de água em atividades diversas, dentre elas lavagem de materiais, equipamentos e instalações, sistemas de refrigeração, geração de vapor, dentre outras. De acordo com o tipo de

indústria, os efluentes industriais podem conter resíduos tóxicos, tais como metais pesados e materiais em decomposição (BRASIL, 2005).

A terminologia metal pesado é utilizada para aqueles com densidade maior que 6 g.cm^{-3} , os quais estão localizados nas colunas centrais da Tabela Periódica e que apresentam características específicas, tais como alta reatividade e bioacumulação, a qual torna difícil seu processo de eliminação, ou seja, os organismos não eliminam-os de modo rápido e eficaz (SILVA, 2010).

Salienta Pandey e Sharma (2002), que ao entrarem na cadeia alimentar, os metais pesados se tornam altamente perigosos aos seres vivos, em especial ao homem, devido a sua bioacumulação. Sua presença, mesmo que em baixas concentrações, também pode causar problemas ambientais, tais como alterações físico-químicas da água, contaminação dos organismos vivos e redução da biodiversidade.

O órgão responsável pelo controle de tais espécies químicas, o qual estabelece suas concentrações limites presentes nos efluentes é o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. De acordo com a resolução nº 430 de 13 de maio de 2011:

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. [...] Art. 7º O órgão ambiental competente deverá, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, listadas ou não no art. 16 desta Resolução, de modo a não comprometer as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, estabelecidas para enquadramento do corpo receptor. [...] Art. 18º § 2º Cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de referência do efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, além dos organismos e dos métodos de ensaio a serem utilizados, bem como a frequência de eventual monitoramento. (BRASIL, 2011).

Dessa forma, pertence ao CONAMA a competência de zelar pela integridade do meio ambiente mediante suas normas, resoluções e padrões, bem como fiscalização dos potenciais poluidores, afim de se obter o uso consciente dos recursos naturais, bem como sua preservação, contribuindo para uma sociedade sustentável.

2.2.1 Metal Cobre (Cu)

O cobre é um metal de transição, localizado na tabela periódica no grupo 1B, sendo seu símbolo Cu. Possui densidade 8.93 g.cm^{-3} , número atômico 29, massa molar $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$, com configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, podendo apresentar estados de oxidação +1, +2 e +3 (LEE, 2000). Na Tabela 1 encontra-se listado algumas de suas aplicações nas indústrias.

Tabela 1 - Aplicações do metal cobre na indústria.

METAL	APLICAÇÃO
Cobre	✓ Mineração; ✓ Metalurgia; ✓ Automobilística; ✓ Equipamentos de sistema elétrico; ✓ Construção Civil; ✓ Produção de tubulações, moedas e fogos de artifício.

Fonte: Rodrigues et al., (2012).

Como é possível observar na Tabela 1, o cobre tem diversas aplicações, no entanto, em altas concentrações pode trazer risco aos seres vivos. Em seus estudos com camundongos Yao et al. (2018) observaram evidências sólidas do potencial de toxicidade do cobre no desenvolvimento e progressão da Doença de Alzheimer (DA). Confirma Siotto et al, (2018), em seus estudos de coordenação do cobre que o aumento de sua concentração no organismo tem sido associado com deterioração cognitiva, relacionando-se com o desenvolvimento de DA. Sendo ainda relacionado com estresse oxidativo, causando degeneração celular e envelhecimento precoce, uma vez que se não estiver ligado a enzimas ou coordenado por proteínas pode gerar radicais livres.

A Legislação Brasileira mediante a Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 determina que a concentração máxima de cobre dissolvido em efluentes é de 1 mg.L^{-1} (BRASIL, 2011). Concentrações maiores que a estabelecida podem trazer malefícios, tanto a saúde do homem, quanto a natureza.

2.3 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS

Diante dos efeitos da contaminação por metais pesados muitas pesquisas são realizadas com o intuito de desenvolver novas tecnologias afim de removê-los de sólidos e líquidos. Como afirma Silva (2010):

Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação no despejo de metais pesados corpos receptíveis têm incentivado a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que contenham tais poluentes. (SILVA, 2010, p. 14).

Existem diversos processos para a remoção de tais espécies químicas de ambientes hídricos, tais como precipitação química, coagulação, troca iônica, filtração por membrana, destilação simples e adsorção (BORBA, 2006).

Apesar de vantagens como a simplicidade de execução desses processos, não se pode deixar de ressaltar que a sua principal desvantagem está no custo benefício. Enfatiza Melquiades (2014, p. 16) “Os processos convencionais de tratamento da água contaminada por metais pesados possuem muitos prós e contras, sendo que o principal problema daqueles métodos é o custo financeiro em função da eficiência de remoção”.

Partindo desse viés, se faz necessário um processo de baixo custo e com maior eficiência. Borba (2006) aponta que o método de adsorção se destaca por sua eficácia e seu melhor custo benefício diante do baixo valor de adsorventes no mercado.

2. 3.1 Método de Adsorção

O processo de adsorção se caracteriza pela transferência de massa, devido a capacidade que alguns sólidos têm de se ligar a determinadas espécies químicas presentes em fluidos gasosos e líquidos, armazenando-os em sua superfície (NASCIMENTO et al., 2014).

Os adsorventes são sólidos com superfície porosa que proporcionam sítios para adsorção, já os adsorvíveis são os fluidos nos quais os adsorventes estão submersos e os adsorbatos são substâncias removidas pelo adsorvente. (MOURA, 2001).

A adsorção pode ser classificada em relação a natureza das forças envolvidas em dois tipos, sendo elas adsorção física e adsorção química. Salienta Nascimento et al. (2014) que na físsorção as forças de interação envolvidas na ligação entre adsorbato e adsorvente são relativamente fracas, sendo elas forças de Van der Waals, similares de coesão molecular. Já na químissorção, as moléculas do adsorbato e adsorvente trocam ou compartilham elétrons, ocorrendo uma reação química, resultando em uma nova ligação, dessa forma se caracteriza mais forte que a adsorção física.

A adsorção é um dos métodos mais eficazes no tratamento de efluentes utilizados na indústria, o qual possui vantagens em relação aos outros métodos, sendo estas: eficácia do processo, além de fácil operação e baixo custo (SIYAL et al., 2018).

2.3.2 Método de Biossorção

A biossorção é conceituada por Calfa e Torem (2007) como um processo de extração de elementos, compostos ou partículas metálicas por agentes biológicos de soluções aquosas. O modo que tais materiais biológicos interagem com as espécies metálicas são divididas em duas categorias, sendo elas a bioacumulação, na qual o metabolismo da biomassa acumula os íons metálicos, em defesa a toxicidade do metal, ocorrendo a interação entre o microrganismo e o metal, e a bissorção, na qual a biomassa, mediante interações físico-químicas, capturam as espécies metálicas, mesmo estando inativa. (MELQUIADES, 2014).

De acordo com Calfa e Torem (2007) matérias biológicos que apresentem certas características, tais como baixo custo, reutilização, captura eficiente e rápida do metal, separação rápida, alta seletividade, regeneração do metal e economicamente viável, podem ser usados como biossorvente.

Existem diversos materiais utilizados como adsorventes, dentre eles o carvão ativado, que se destaca devido a sua alta área superficial, estabilidade e durabilidade. No entanto sua síntese é cara e limita seu uso em grande escala, dessa forma diversas pesquisas são realizadas com vistas a um adsorvente eficiente, ecológico e de baixo custo (SIYAL et al., 2018).

Diante dessa problemática, na Tabela 2 encontra-se listados alguns pesquisadores e seus biomateriais de interesse.

Tabela 2 – Estudos realizados sobre o uso de biomateriais na adsorção.

AUTOR/ANO	BIOMATERIAIS
Enniya et al., (2018)	Carvão ativado
Moreira et al., (2018); Yang et al., (2018)	Quitosana
Da Silva et al., (2013)	Fibra de coco verde
Siyal et al., (2018)	Geopolímeros

Fonte: Autoria própria, (2018).

2.4 QUITOSANA COMO MATERIAL BIOADSORVENTE

Dentre os diversos materiais que podem ser usados como bioadsorventes, a quitosana é um dos mais promissores. Confirma Silva et al. (2006), que várias pesquisas apontam a quitosana como um potencial bioadsorvente sendo utilizada nas mais diversas áreas tais como tratamento de água e efluentes, na agricultura, na indústria alimentícia e na medicina. Na Tabela 3 encontra-se listado possíveis áreas de utilização da quitosana, bem como sua função.

Tabela 3 – Possíveis áreas de aplicabilidade da quitosana.

POSSÍVEIS ÁREAS	FUNÇÃO
Tratamento de água	Agente quelante ou complexante na remoção de corantes, lipídeos e metais.
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células; encapsulação; auxiliar de filtração; revestimento de proteínas.
Cosméticos	Emulsificante; umidificante; antiestático; emoliente; hidratante; espessante.
Medicina	Controle do colesterol; bandagem; protetor ocular; pele artificial; desintoxicação; dentifrícios; suturas; sistemas de liberação controlada de fármacos e moléculas.

Fonte: Adaptado de FONSECA, (2016).

A quitosana, polissacarídeo derivado da quitina, se destaca em relação aos polímeros de estrutura porosas devido a suas características, sendo elas: biocompatibilidade, biodegradabilidade e biofuncionalidade. (SHAHIDI et al., 2007). Além de apresentar vantagens como cita Barros et al. (2017):

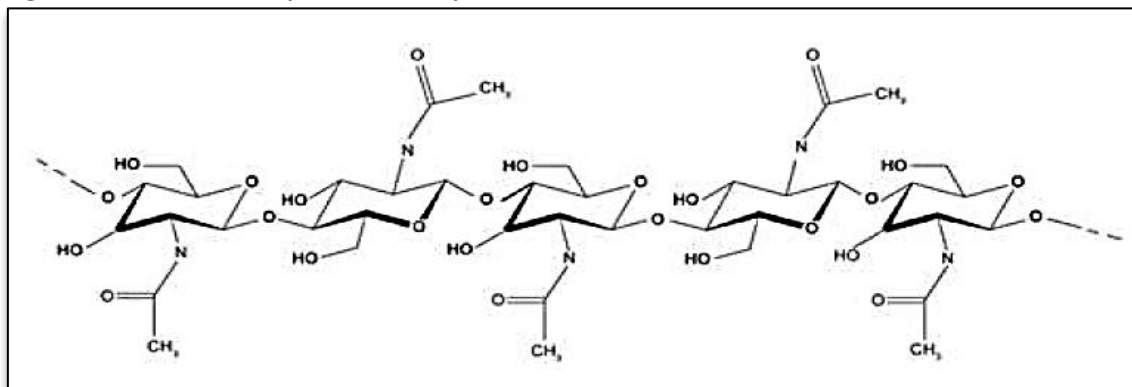
A quitosana, além de ser encontrada em grande quantidade e de ter um custo relativamente baixo, é considerada um ótimo adsorvente de metais pesados. Ela apresenta alta capacidade de adsorção, maior que um mmol do cátion metálico/g de quitosana para grande parte dos íons metálicos. Essa capacidade de adsorção da quitosana varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de amino-grupos. (BARROS et al. 2017).

Uma grande diversidade de quitosana pode ser produzida de acordo com a fonte da quitina, tempo e temperatura da reação, concentração da solução álcali, tamanho das partículas de quitina, além da razão quitina/álcali, assim, a terminologia quitosana é empregada a família de derivados de quitina sintetizadas a partir da hidrólise dos grupos acetamido. (FONSECA, 2016).

Salienta Fonseca (2016) que a quitina é o segundo biopolímero em maior abundância na natureza, uma vez que é encontrado no exoesqueleto de artrópodes, como insetos e crustáceos. A quitina possui estrutura formada a partir de unidades acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$, como exibe a Figura 1.

A quitina comercial tem como principal fonte de extração a carapaça de caranguejos e camarões, os quais fazem parte de sua constituição sais de cálcio, proteínas, pigmentos e lipídios, sendo assim necessário processos de desproteinação, desmineralização e despigmentação para o seu isolamento (ASSIS et al., 2008).

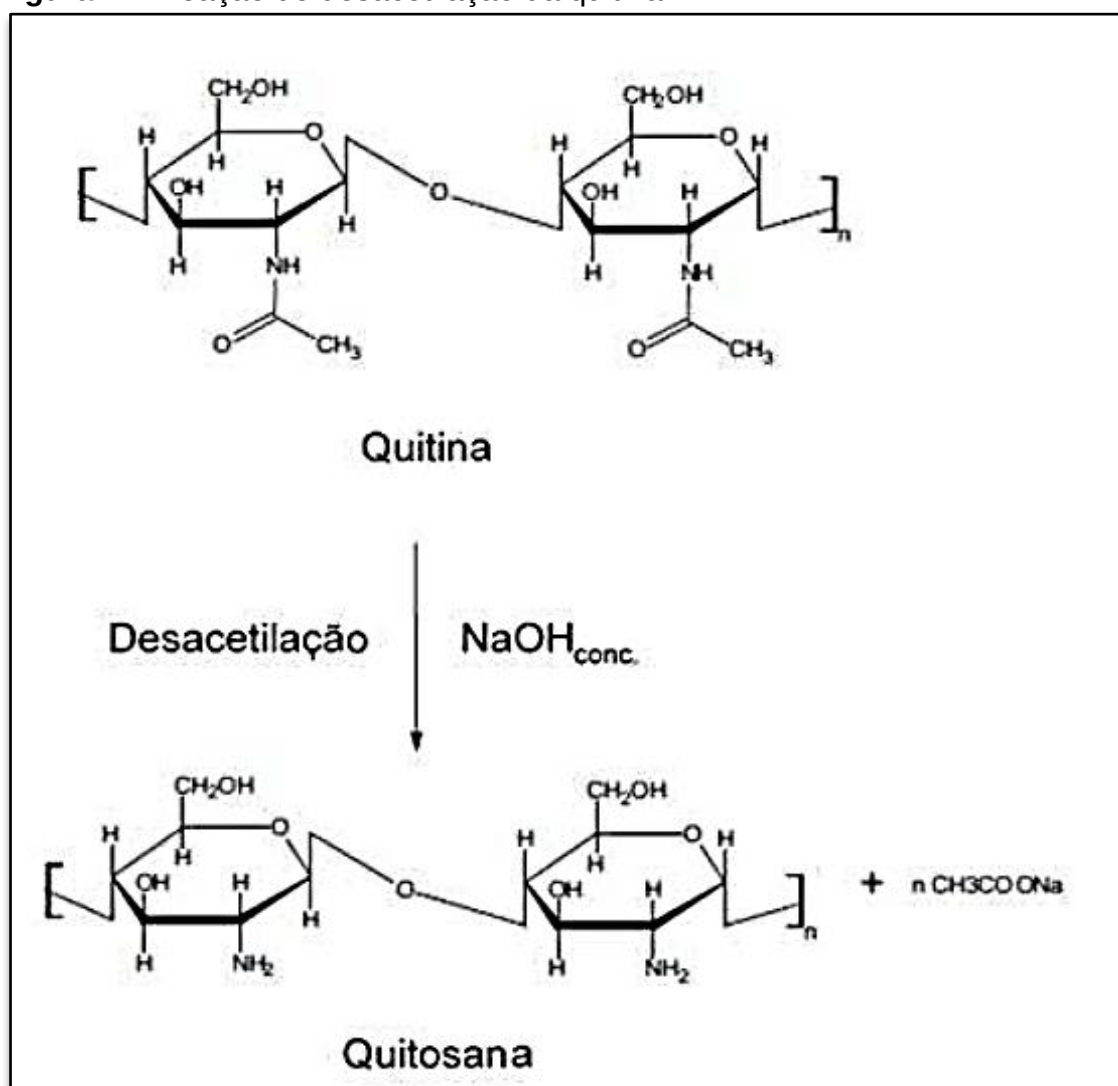
Figura 1: Estrutura química da quitina.



Fonte: Fonseca, (2016).

A síntese da quitosana ocorre mediante um processo de desacetilação, o qual ocorre a retirada dos grupos acetil da estrutura da quitina. A quitosana é formada a partir de unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$, com diferentes graus de desacetilação (FONSECA, 2016), conforme exibe a Figura 2.

Figura 2 – Reação de desacetilação da quitina.

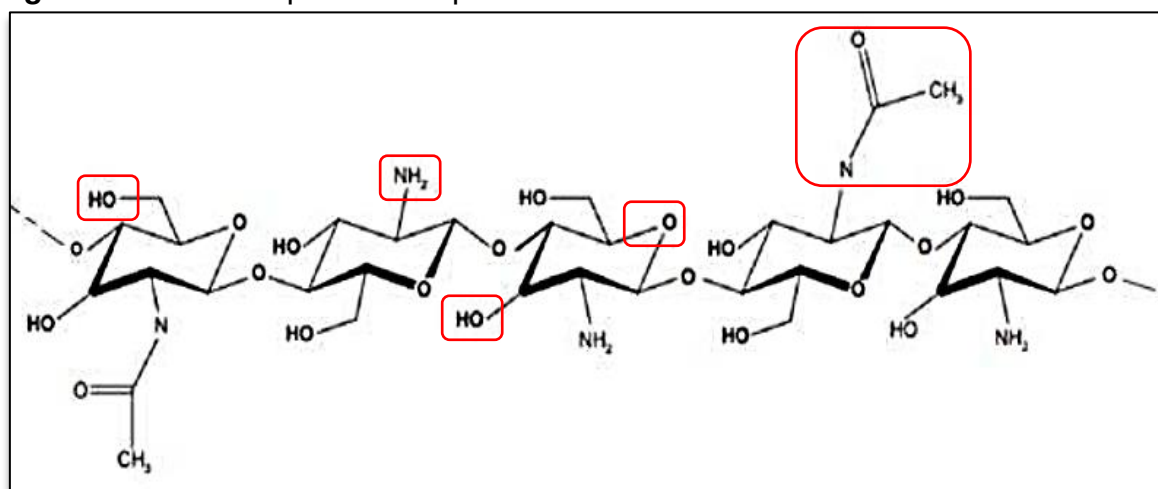


Fonte: Shukla et al., (2013).

A alta reatividade da quitosana se dá pela presença de quatro grupos funcionais em sua estrutura, sendo eles amino, acetamido, anel piranosídico e hidroxilas primárias e secundárias, ilustrado na Figura 3. O biopolímero possui um caráter catiônico, devido a protonação do grupo amino, dessa forma,

quitosanas que apresentam grau de desacetilação superior a 60% é solúvel em meio ácido (HUSSAIN et al., 2013).

Figura 3: Estrutura química da quitosana.



Fonte: Fonseca, (2016).

2.4.1 Caranguejo-uçá

Afirma Andrade et al. (2010) que o descarte adequado para os resíduos de crustáceos provenientes da indústria pesqueira tem sido alvo de estudos que objetivam reduzir os impactos causados ao meio ambiente. Tais resíduos são compostos por quitina, carbonato de cálcio e proteínas, podendo causar problemas, tais como mau cheiro, atração de insetos, além de causar danos à saúde do homem (ASSIS et al., 2008).

Apona Bessa-Junior (2013), que apenas no ano de 2010 a produção aquícola atingiu uma média de 60 milhões de toneladas, em que 5,7 milhões de toneladas é referente a produção de crustáceos. Dessa forma, geram uma grande quantidade de resíduos provocando a poluição das praias e proliferação de doenças pelo processo de decomposição.

No Brasil, os crustáceos são encontrados e produzidos, predominantemente nas regiões Norte e Nordeste, contribuindo com 70% da produção nacional (ABREU et al., 2013), sendo o Caranguejo-uçá, exibido na Figura 4, o segundo crustáceo mais encontrado, presente nos ecossistemas do mangue, o qual é explorado especialmente para o consumo humano.

Segundo Melo (1996), o caranguejo-Uçá, com nome científico *Ucides cordatus* (Linnaeus 1763), está inserido, quanto a sua taxonomia, no reino

animal, no filo Artoprada (gr.arthron, articulação + pous, pé), classe crustácea (lat.crusta, carapaça dura), ordem decápoda (gr.deca, dez + pous, pés), Infraordem Bachyura, Família Ucypodidae, subfamília Ucypodinae, gênero *Ucides*, espécie *Ucides cordatus*. São crustáceos que possuem dez patas, em que o primeiro par apresenta uma pinça utilizada para alimentação e defesa, seu abdômen é totalmente dobrado em baixo do cefalotórax, sendo sua parte central recoberta por uma carapaça (IBAMA, 1994).

Figura 4 – Comercialização do Caranguejo-Uçá.



Fonte: Autoria própria, (2018).

O caranguejo Uçá é encontrado no Atlântico Ocidental, da Florida (EUA) até Laguna, bem como no Brasil, especificamente em ambientes de manguezal (MELO, 1996). Sua importância econômica no litoral brasileiro se dá pela sua extração e comércio, além de servir como fonte de alimento (JANKOWSKY et al. 2006). O Delta do rio Parnaíba é uma das principais áreas de produção do Brasil desta espécie, com aproximadamente 20 milhões de unidades por ano, estando localizado na divisa dos estados Maranhão e Piauí (ASSAD et al., 2012). Dessa forma, o caranguejo Uçá é uma interessante fonte de extração de quitina.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a capacidade de adsorção de metais da quitosana sintetizada a partir da quitina extraída do Caranguejo-Uçá (*Ucides cordatus*) em amostras simuladas de efluentes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar a quitosana a partir da quitina extraída do pó da casca do Caranguejo-Uçá, testando a variável temperatura;
- Determinar o grau de cristalinidade por Difração de Raios-X (DRX); a composição química por Fluorescência de Raios-X (FRX); o grau de desacetilação por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Testar a eficiência da quitosana sintetizada na adsorção de Cobre (II) em ensaios de banho finito;
- Determinar o teor de metal adsorvido utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD).

4 METODOLOGIA

4.1 TIPO DE PESQUISA

Trata-se de uma pesquisa explicativa, que segundo Gil (2002) se caracteriza pela identificação dos fatores que influenciam na ocorrência de fenômenos, estabelecendo conexão entre as variáveis. O procedimento técnico será de cunho experimental, com análise de dados com caráter quantiquantitativo.

4.2 LOCAL DO ESTUDO

O procedimento experimental do presente trabalho ocorreu no Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí - *Campus* Parnaíba, em colaboração com o Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí - *Campus* Teresina Central e com o Núcleo de Pesquisa em Biodiversidade e Biotecnologia (BIOTEC) da Universidade Federal do Delta do Parnaíba – UFDPAr.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Materiais e equipamentos

Na Tabela 4 encontram-se listados os materiais e equipamentos que foram utilizados na prática experimental.

Tabela 4 - Materiais e equipamentos utilizados na pesquisa. Continuação.

MATERIAIS	EQUIPAMENTOS
Balão volumétrico	Agitador magnético (EVEN HJ-S)
Béquer	Agitador Shaker (DLAB SK-0330-Pro)
Bureta	Balança analítica (Marte AD 500)
Erlenmeyer	Bomba a vácuo (SOLABE 60)
Espátula	Difratômetro de Raios-X (Siemens D5000)

Fonte: Autoria própria, (2018).

Tabela 4 - Materiais e equipamentos utilizados na pesquisa. Conclusão.

MATERIAIS	EQUIPAMENTOS
Kitassato	Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios-X (PANalytical - Epsilon3-XL)
Papel de filtro quantitativo	Espectrofotômetro de Infravermelho (IRanffinity-1S)
Pipeta graduada	Estufa (LUCADEMA 80/150)
Placa de petri	Microscópio eletrônico de varredura (Superscan SS-550)
Proveta graduada	pHmetro TECNAL tec-3MP
Vidro de relógio	Potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 128N
Bastão de vidro	Liquidificador comum (Mondial)

Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados durante o procedimento experimental estão relacionados na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes utilizados na pesquisa.

REAGENTES
NaOH à 40 %
NaOH à 10%
HCl à 10%
CuSO ₄ à 100 mg.L ⁻¹
Solução Tampão Britton-Robinson (CH ₃ BO ₃ , CH ₃ COOH, CH ₃ PO ₄ , NaClO ₄ , NaOH) pH = 5,6
Vermelho de Alizarina 0,32 g.L ⁻¹

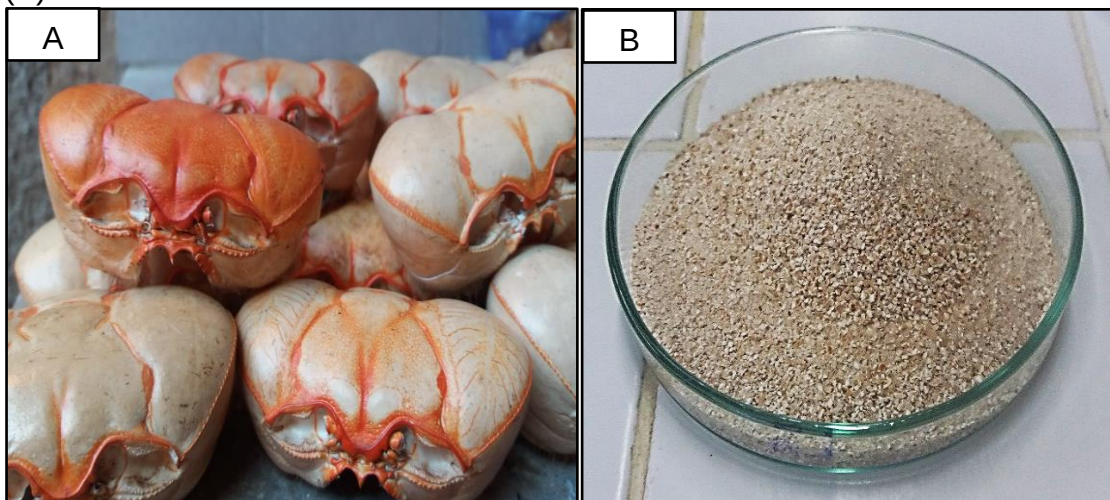
Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.3 Coleta e tratamento do material

A carapaça do Caranguejo-Uçá foi coletada em uma peixaria na cidade de Ilha Grande – PI, a qual passou por processos de lavagem, secagem à temperatura ambiente e trituração, no qual a amostra foi triturada com auxílio de um liquidificador comum da marca Mondial. O pó resultante foi peneirado, sendo utilizando uma peneira simples de uso doméstico, com a finalidade de

obter um padrão entre os grãos. O resultado de tais processos está exibido na Figura 5.

Figura 5 - Casca do caranguejo pós lavagem e secagem (A); pós trituração (B).



Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.4 Preparo das soluções utilizadas no trabalho

4.3.4.1 Soluções utilizadas na síntese da quitosana

A solução de HCl a 10% foi preparada mediante a diluição de 100mL de HCl em 1L de água. Preparou-se uma solução de NaOH a 10% com concentração 100 g.L^{-1} e NaOH a 40% com concentração 400 g.L^{-1} .

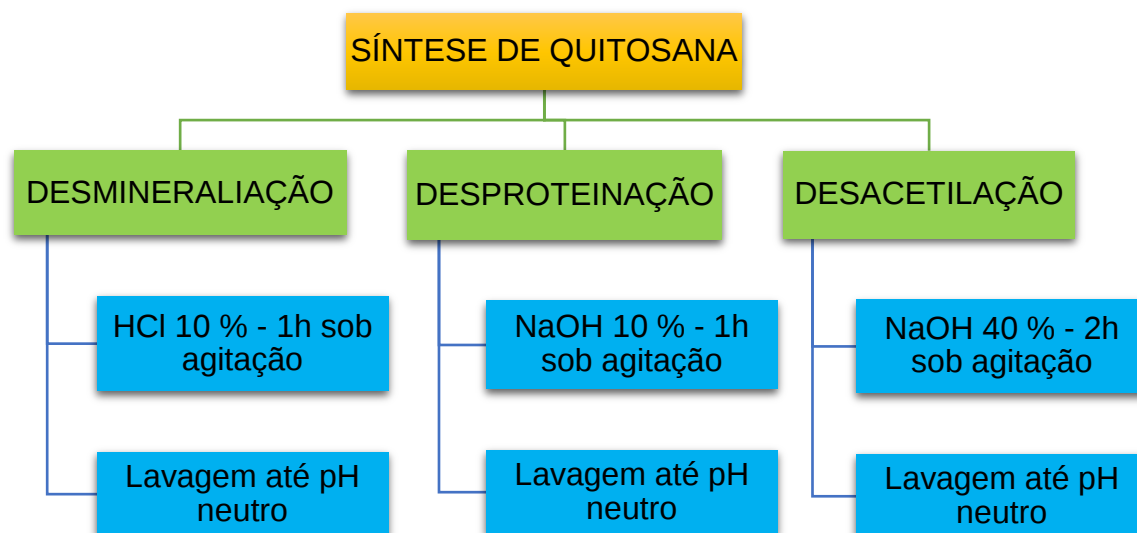
4.3.4.2 Soluções utilizadas na determinação da capacidade de adsorção da quitosana

Preparou-se uma solução de Cu^{2+} com concentração 1 g.L^{-1} a partir do composto Cu_2SO_4 . No preparo do tampão Britton-Robinson (BR), eletrólito suporte, utilizou-se os ácidos bórico (H_3BO_3), acético (CH_3COOH) e fosfórico (H_3PO_4), todos com concentração 0,04 M, obtidos da Merk. Com vistas ao ajuste da força iônica, adicionou-se perclorato de sódio ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 0,1 M ao tampão BR, obtido da Aldrich. Preparou-se uma solução de Vermelho de Alizarina com concentração $0,32 \text{ g.L}^{-1}$.

4.3.5 Síntese do material adsorvente

O processo de síntese de quitosana a seguir é adaptado ao método descrito por Fonseca (2016). O pó obtido a partir da casca do caranguejo foi submetido aos processos de desmineralização, desproteínação e desacetilação conforme exposto no Fluxograma 1.

Fluxograma 1 - Etapas do procedimento de síntese da quitosana.



Fonte: Autoria própria, (2018).

No processo de desmineralização foi utilizada uma proporção de 1:5, ou seja, a cada 20 g utilizou-se 100mL de HCl à 10% durante uma hora sob agitação mecânica, seguido de lavagem até pH neutro. Logo depois, o conteúdo resultante foi levado a estufa com uma temperatura aproximada a 90°C durante uma hora.

Feito isso, a amostra passou para o processo de desproteínação, em que foi submetida a agitação mecânica por uma hora em 250mL de solução de NaOH à 10%, seguido de lavagem até pH neutro. Logo adiante, a amostra resultante foi levada a estufa por quatro horas em uma temperatura aproximada a 90°C, finalizando a extração da quitina.

O conteúdo resultante foi pesado e dividido em duas amostras, as quais foram submetidas ao processo de desacetilação, no qual foram agitadas durante duas horas em 125mL de NaOH à 40%, em temperaturas diferentes, 25° C e 80° C, seguido de lavagem até pH neutro e estufa por oito horas com temperatura aproximada a 90°C.

4.3.6 Caracterização das amostras de quitina e quitosana

As amostras obtidas a partir dos processos de desmineralização, desproteinação e desacetilação foram caracterizadas a partir das técnicas Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sendo avaliados os parâmetros físico-químicos grau de cristalinidade, grau de desacetilação e morfologia, os quais variam de acordo com os métodos de purificação empregados (HATTORI et al., 2015). As técnicas utilizadas na caracterização das amostras estão descritas de forma sucinta nos tópicos a seguir.

4.3.6.1 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras foram caracterizadas morfológicamente mediante a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SuperScan SS-550, exibido na Figura 6, localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí – *Campus Teresina Central*.

Figura 6 – Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SuperScan SS-550.



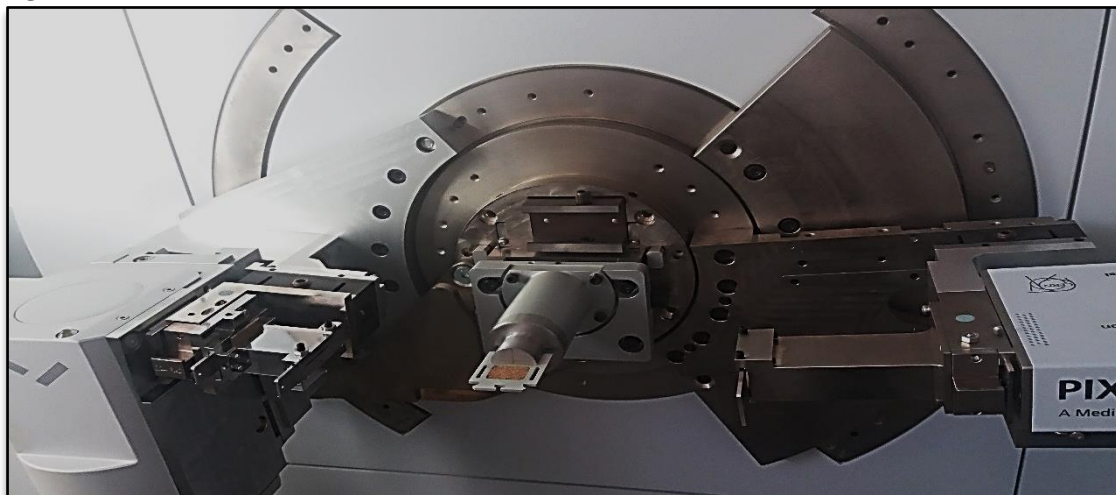
Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.6.2 Determinação do grau médio de cristalinidade por Difração de Raios-X

A estrutura cristalina das amostras de quitina, quitosana à 25° C e 80° C foram analisadas por meio da técnica de Difração de Raios-X. O equipamento utilizado é da marca Siemens D-5000 exibido na Figura 7, operado nas

condições 40 kV e 150 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e taxa de varredura $0,02^\circ/\text{min}$ para um intervalo em 2θ de 15 à 75° , localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí – *Campus* Teresina Central.

Figura 7 - Difratorômetro de Raios-X Siemens D5000.

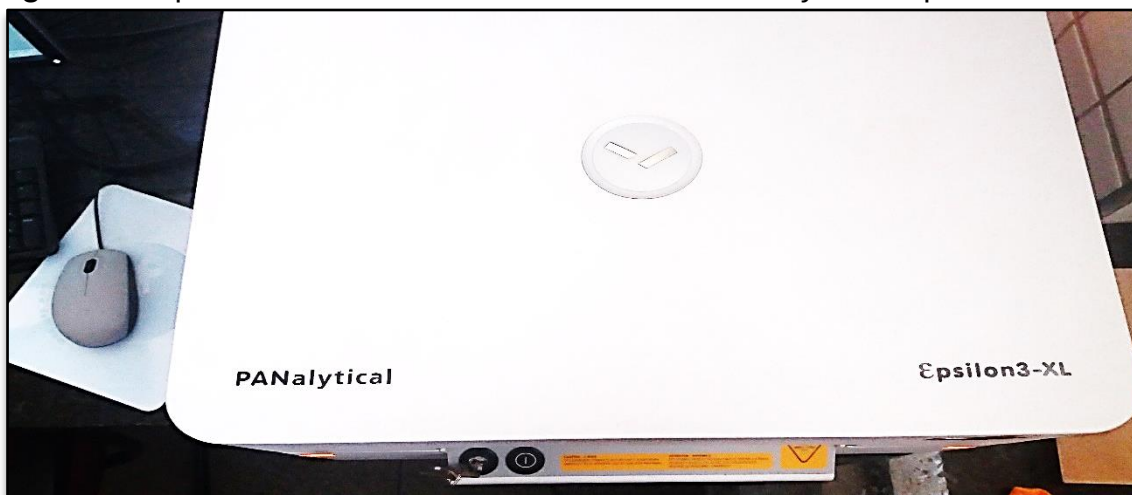


Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.6.3 Análise química das amostras por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X.

A quantificação dos elementos presentes na quitina, bem como na quitosana à 25° C e 80° C foram analisados por intermédio da técnica de Fluorescência de Raios-X utilizando um equipamento da marca PANalytical - Epsilon3-XL exibido na Figura 8, localizado no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí – *Campus* Teresina Central.

Figura 8 – Aparelho de Fluorescência de Raios-X PANalytical - Epsilon3-XL.



Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.6.5 Determinação do grau médio de desacetilação por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas amostras, bem como seu grau de desacetilação (DG) ocorreu mediante a técnica Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV). O espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Shimadzu IRAffinity-1S, exibido na Figura 9, atuou na região 4000-700 nm em modo ATR. Este equipamento está localizado no laboratório de biotecnologia da Universidade Federal do Delta do Parnaíba – UFDPAr.

Figura 9 – Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier.



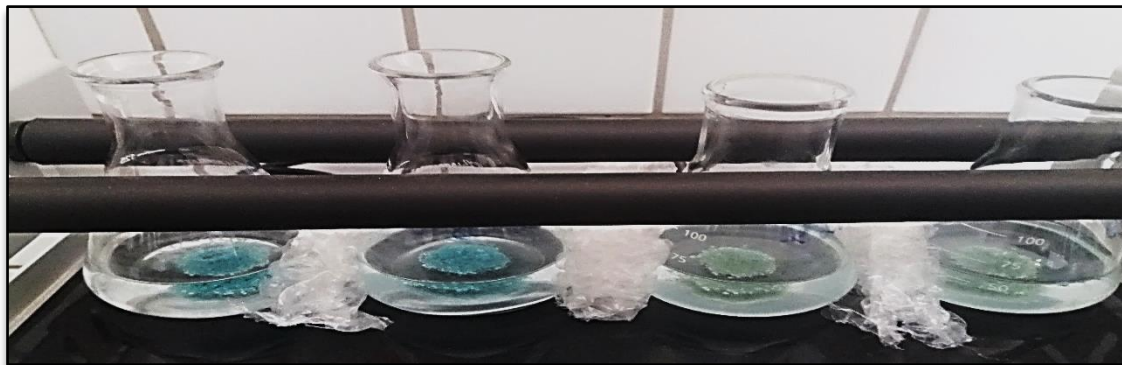
Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.7 Determinação da capacidade de adsorção da quitosana

4.3.7.1 Teste de adsorção mediante Ensaios de Banho Finito

A determinação da capacidade de adsorção foi realizada mediante a técnica de banho finito, o qual foi utilizado um Agitador Shaker (DLAB SK-0330-Pro), exibido na Figura 10. Com auxílio de uma pipeta, adicionou-se 20mL de solução de CuSO_4 à 1 g.L^{-1} em dois erlenmeyers. Logo depois, foi adicionado 0,1 g das amostras de quitosana a 25°C e 80°C em cada um dos erlenmeyers. O conteúdo resultante foi mantido sob agitação mecânica de 200 rpm durante três horas. Em seguida, as amostras foram filtradas e as soluções resultantes foram submetidas a análises para determinação da concentração. As análises foram realizadas em duplicatas conforme exibido na Figura 10.

Figura 10 – Teste de banho finito utilizando Agitador Shaker.



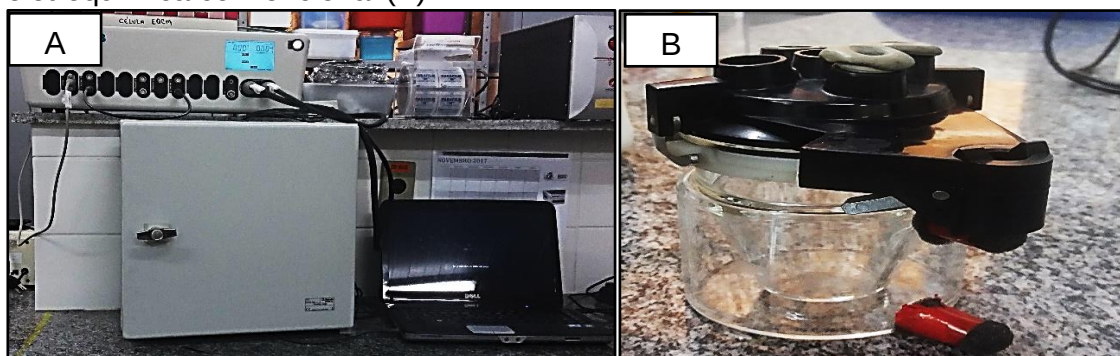
Fonte: Autoria própria, (2018).

4.3.7.2 Determinação do teor de Cu^{2+} por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)

A técnica de voltametria tem por base a medida da corrente de uma célula eletroquímica, sendo a concentração completamente polarizada, na qual a transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo limita sua velocidade de oxidação ou redução (SKOOG et al., 2006). Dessa forma, para a quantificação do conteúdo adsorvido foi utilizada a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD).

As análises eletroquímicas de VPD foram realizadas mediante um equipamento da Metrohm Autolab PGSTAT 128N, bem como uma célula eletroquímica convencional constituída por três eletrodos, sendo eles: o eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), utilizado como eletrodo de referência; uma placa de platina ($A = 2,0 \text{ cm}^2$) como contra eletrodo; e o Eletrodo de Grafite Pirolítico (EGP) modificado com uma monocamada do corante Vermelho de Alizarina S (VAS), o qual foi utilizado como eletrodo de trabalho, como exibido na Figura 11.

Figura 11 – Potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 128N (A) e célula eletroquímica convencional (B).



Fonte: Autoria própria, (2018).

Estimou-se a área eletroativa do EGP em $0,85 \text{ cm}^2$ mediante experimentos de Voltametria Cíclica em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10^{-3}M , solubilizado em KCl $0,1\text{M}$. A detecção e quantificação do Cu^{2+} se dá por meio da formação de um complexo entre VAS e o Cobre (VAS-Cu(II)), mediante o contato do EGP modificado com VAS com uma solução contendo íons Cu^{2+} (Cordeiro et al., 2006). A partir disso, construiu-se uma curva analítica na faixa de interesse para a detecção do metal. Registrou-se voltamogramas em triplicatas das soluções contendo íons Cu^{2+} antes e depois do banho finito, descrito na seção 4.3.7.1. A concentração do metal após etapa do banho finito ocorreu mediante a intercalação na curva analítica do valor de corrente obtido para o seu pico característico. Foram realizados testes de recuperação para a validação da curva analítica, sendo os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) determinados pelas Equações 1 e 2.

$$\text{LD} = 3 \times \text{DP}/b \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{LQ} = 10 \times \text{DP}/b \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo:

Dp – Desvio padrão do branco

b – Coeficiente angular da curva analítica

Os parâmetros otimizados estabelecidos para a determinação do Cu^{2+} por VPD foram: potencial inicial (-0.5 V); potencial final (0.4 V); velocidade de varredura do potencial (10 mV.s^{-1}); modo de varredura do potencial (Pulso Diferencial) e Amplitude do pulso (25 mV).

4.4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

O tratamento de dados ocorreu mediante a utilização de cálculos estatísticos, tais como: variância, desvio padrão, média aritmética e mediana. Os programas e softwares utilizados foram Origin 8.0 para realização dos cálculos estatísticos e o ChemWindow para elaboração estruturas das moléculas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DO MATERIAL ABSORVENTE

A etapa de desmineralização tem por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima e a etapa de desproteínação tem a função de reduzir o teor de nitrogênio proteico. A partir desses processos, os quais foram descritos na seção 4.3.5, obteve-se 7,062g de quitina como ilustra a Figura 12, tendo um rendimento em relação a matéria-prima aproximado de 35%. De acordo com Hajji et al., (2015) o exoesqueleto de crustáceos é constituído em média de 15-50% de proteínas, 30-50% de minerais e 15-30% de quitina. Dessa forma, observa-se que tais processos foram efetivos, haja vista que o rendimento da quitina obtida se aproxima com valor encontrado na literatura. No entanto, percebe-se que não ocorreu inteiramente a sua purificação, uma vez que não foi realizada esta etapa, em que geralmente utiliza-se soluções ácido acético.

Figura 12 – Quitina obtida a partir do exoesqueleto do Caranguejo-uçá.

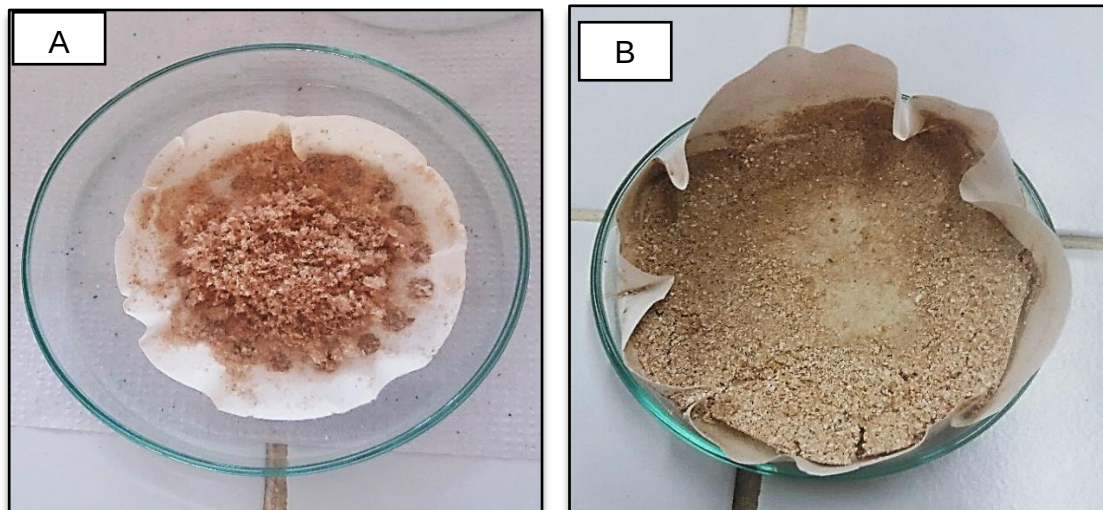


Fonte: Autoria própria, (2018).

As quitosanas (25°C e 80°C) obtidas a partir da quitina supracitada mediante o processo de desacetilação estão exibidas na Figura 13. Foi obtido 1,436g de quitosana 25°C, bem como 1,273g de quitosana 80°C, com rendimento respectivos de 57,44% e 50,92%.

A diferença entre os valores de rendimento entre a quitosana 25°C (57,44%) e quitosana 80°C (50,92%) se dá pela retirada dos grupos acetil, causando uma diminuição da massa, dessa forma, espera-se que a quitosana que apresenta menor rendimento ocorreu o processo de desacetilação mais efetivo.

Figura 13 - Quitosanas obtidas no processo de síntese, Q25 (A) e Q80 (B).



Fonte: Autoria própria, (2018).

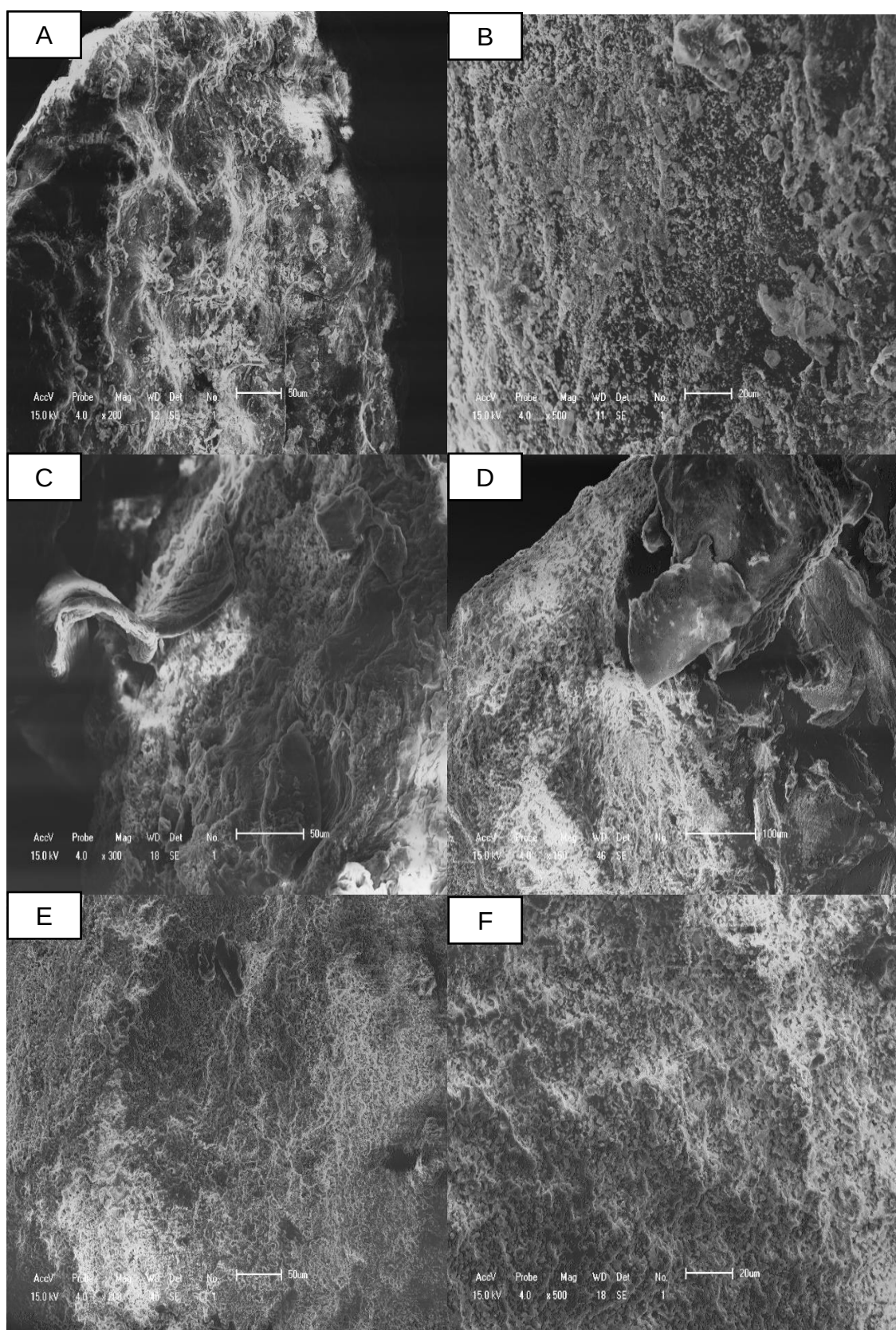
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE QUITINA E QUITOSANA

5.2.1 Análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Antes das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, foi necessário submeter as amostras a um tratamento prévio de metalização com vistas a aumentar sua condutividade elétrica e assim facilitar a análise. O processo de metalização a vácuo consiste na sedimentação física e/ou química no substrato de um vapor de metal, o qual irá se condensar em sua estrutura (BADOTTI, 2003). As amostras foram submetidas a banho de ouro com um metalizador QUICK COATER SC-701 (SANYU ELECTRON).

As micrografias das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C estão exibidas na Figura 14, as quais apresentam estruturas semelhantes, com superfícies irregulares, porosas, rugosas e com poucas fissuras. Segundo Battisti et al., (2008), as diferenças morfológicas entre as amostras de quitosana obtidas em seus estudos ocorreu devido aos tratamentos ácido e básico. A morfologia da quitosana 80°C apresenta uma superfície mais regular e menos rugosa, bem como uma maior quantidade de poros. Já a quitosana 25°C apresenta uma morfologia mais fibrosa e mais rugosa, sendo a variação da temperatura no processo de síntese uma possível causa para a diferença entre as morfologias, uma vez que pode ter ocorrido a potencialização do efeito da solução álcali, e por consequência a deterioração da superfície na quitosana 80°C.

Figura 14 - Micrografias das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Legenda: A – micrografia da quitina 200x; B – micrografia da quitina 500x; C – micrografia da quitosana 25°C 200x; D – micrografia da quitosana 25°C 500x; E – micrografia da quitosana 80°C 300x; F – micrografia da quitosana 80°C 500x.

5.2.2 Análise química das amostras por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

A quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras foi realizada mediante a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X com vistas a obter informações sobre a eficiência dos processos de desmineralização e desproteínação. Na Tabela 6 encontra-se os elementos encontrados nas amostras analisadas.

Tabela 6 – Composição química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.

ELEMENTO	QUITINA	QUITOSANA 25°C	QUITOSANA 80°C
P	4,267%	0,927%	0,554%
Mg	4,311%	19,267%	9,167%
Si	1,284%	3,812%	1,977%
S	0,162%	0,251%	-
Cl	0,476%	0,331%	0,206%
Ca	86,522%	66,413%	80,083%
Fe	6,708%	1,068%	-
Zn	0,108%	-	-
Sr	1,371%	1,223%	0,903%

Fonte: Autoria própria, (2018).

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar a presença de metais na quitina, tais como cálcio, magnésio, ferro, dentre outros, devido a matéria-prima empregada, bem como os processos envolvidos para sua obtenção, principalmente os procedimentos de lavagem após as etapas de desproteínação e desmineralização. Os processos supracitados foram efetivos, uma vez que ocorreu uma diminuição no teor dos elementos identificados, sendo eles fósforo, cloro, cálcio, ferro, zinco e estrôncio. É possível observar ainda que na quitosana 80°C os processos foram mais efetivos, estando em consonância com a discussão da seção 5.1. No entanto, o alto teor de cálcio nas amostras, evidencia que o processo de desmineralização não foi tão eficaz como o esperado. Somado a isso, pode-se atribuir as altas concentrações de cálcio, bem como a presença de silício, magnésio e ferro, a utilização de um backer de vidro no processo de síntese, o qual se fez uso de base diluída, provocando a contaminação das amostras. Confirma Alves et al., (2001), ao

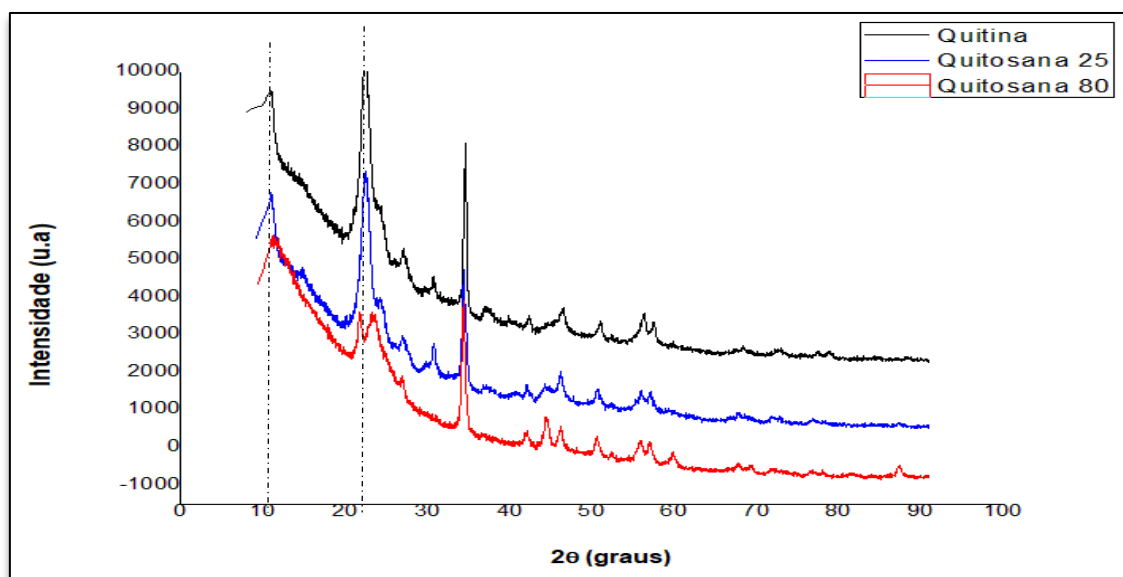
afirmar que a composição do vidro apresenta os elementos silício, boro, fósforo, oxigênio, potássio, sódio, cloro, alumínio, enxofre, ferro, magnésio, dentre outros.

5.2.3 Determinação do grau médio de cristalinidade por Difração de Raios-X

A difração de Raios-X é um dos métodos mais importantes para determinação da estrutura cristalina dos compostos, consistindo na incidência de um feixe de radiação na região de raios-x, de um dado comprimento de onda λ , com um ângulo Θ sob os planos cristalinos do analito com um determinado espaçamento. Os átomos do analito estão dispostos em um retículo cristalino com seu espaçamento regular, sendo que a radiação incidida possui comprimento de onda da mesma ordem, em que ocorrerá interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras (DANCZUK, 2007). Os planos de difração, seus espaçamentos e as densidades dos átomos no retículo cristalino são específicos de cada substância, gerando assim um padrão difratométrico dessa forma, é possível identifica-las (FONSECA, 2016).

Diante disso, buscou-se caracterizar a estrutura cristalina das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C com a técnica Difração de Raios-X, sendo seus difratogramas exibidos no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Difratograma de Raios X das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Segundo Khia et al., (2006) é possível determinar o grau de cristalinidade de um composto de acordo com a Equação 3, em que I_{cr} refere-se ao pico de maior intensidade em 2θ entre $19-22^\circ$ (índice de difração cristalina) e I_{am} refere-se ao pico de maior intensidade em 2θ entre $9-11^\circ$ (índice de difração amorfa):

$$CrI\% = (I_{cr} - I_{am}/I_{cr}) \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

Os difratogramas obtidos das amostras analisadas estão de acordo com descritos na literatura, uma vez que os picos de difração amorfa da quitina, quitosana 25°C e 80°C são respectivamente $10,95^\circ$, $10,95^\circ$ e $11,22^\circ$, bem como seus picos de difração cristalina, $22,90^\circ$, $22,71^\circ$ e $21, 77^\circ$. Os graus de cristalinidade das amostras referidas estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Grau de cristalinidade das amostras de quitina, quitosana 25°C e quitosana 80°C .

AMOSTRA	GRAU DE CRISTALINIDADE %
Quitina	52,18
Quitosana 25°C	51,78
Quitosana 80°C	48,55

Fonte: Autoria própria, (2018).

De acordo com Danczuk (2007), os valores dos picos obtidos nos difratogramas, indicam uma estrutura ordenada semicristalina. Pode-se observar que a intensidade dos picos de difração da quitina e quitosana 25°C assemelham-se. No entanto, difratograma da quitosana 80°C houve um decréscimo na intensidade do pico de difração cristalina, evidenciando uma diminuição na cristalinidade do biomaterial, além do aparecimento de um outro pico em $23,5^\circ$, sendo eu surgimento explicado pela reação de desacetilação, uma vez que ocorrem alterações nos planos cristalinos, devido a mudanças de orientação nas interações entre as cadeias poliméricas.

O pico de difração cristalina $34,64^\circ$ presente na quitosana 80°C , bem os picos presentes na quitina $34,85^\circ$ e na quitosana 25°C $34,46$, são referentes a fase quartzo (SiO_2), devido a contaminação durante o processo de síntese com a utilização de vidrarias já discutidas na seção 5.2.2.

5.2.4 Determinação do grau médio de desacetilação por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) baseia-se na interação das moléculas e átomos com uma radiação eletromagnética nessa ordem, a qual fornece energia aos elétrons presentes, fazendo com os mesmos passem do estado fundamental para um estado de maior energia, liberando energia na no seu processo de relaxamento, liberam energia na forma de vibração no seu processo de relaxamento, fazendo com que os átomos dos compostos vibrem com maior amplitude ao redor das ligações covalentes que permite sua união. Os átomos dos grupos funcionais das moléculas orgânicas possuem um arranjo específico, diante disso, absorção de energia no IV se dá de modo específico para cada molécula, sendo assim possível caracteriza-las (PAIVA et al., 2012).

As propriedades físico-químicas, biológicas, funções quelante, dentre outras características da quitosana se dá pela quantidade de grupos aminos presentes na sua estrutura química. Dessa forma, o grau de desacetilação é um dos parâmetros mais importantes na caracterização desse biomaterial, uma vez que nos dá informações sobre a quantidade média de unidades do grupo amino presentes na cadeia do biopolímero (HUSSAUIN et al., 2013).

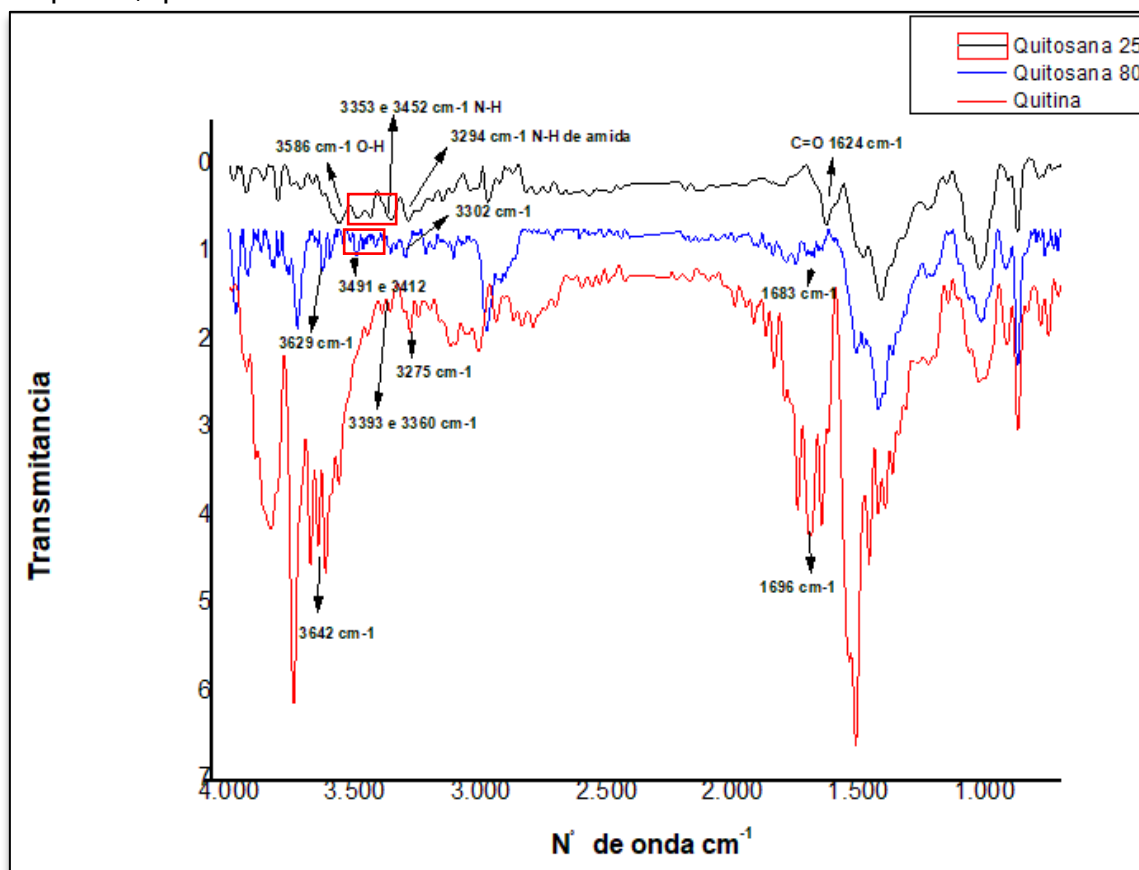
O grau de desacetilação pode ser determinado mediante diversos métodos analíticos, dentre eles, a espectroscopia na região do infravermelho. De acordo com Hussauin et al., (2013) pode-se calcular o grau de desacetilação a partir da relação dos valores de absorção das bandas características do grupo amida e os valores de absorção presente tanto na estrutura da quitina, como na estrutura da quitosana, servindo esta como referência. Dessa forma, pode utilizar a Equação 4 proposta por Roberts e Domszy (1982).

$$GD (\%) = 100 - [(A_{1665}/A_{3450}) \times 100/1,33] \quad \text{Eq. 4}$$

Onde A_{1665} é referente ao valor da absorbância da banda correspondente do grupo C=O da amida, A_{3450} é relativo ao valor da absorbância do grupo O-H e o fator 1,33 está associado a razão A_{1665}/A_{3450} para quitinas totalmente acetiladas.

Diante disso, foram realizadas análises das amostras por espectroscopia na região do infravermelho, com objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nas suas moléculas, bem calcular o grau de desacetilação das amostras de quitosana 25°C e 80°C. A seguir, no Gráfico 2, estão exibidos os espectros dos materiais analisados.

Gráfico 2 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de quitina, quitosana 25°C e 80°C.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Os espectros obtidos evidenciam a presença dos grupos funcionais característicos presentes nas moléculas de quitina e quitosana, sendo importante ressaltar que os valores das bandas estão de acordo com os propostos por Paiva et al., (2012). As bandas 3586 cm^{-1} , 3629 cm^{-1} e 3642 cm^{-1} são referentes ao Estiramento O-H (3650-3600 cm^{-1}), presentes nas moléculas quitosana 25°C, 80°C e quitina, respectivamente. Observa-se que a banda presente na quitina apresenta uma maior intensidade, além de apresentar um ruído, sendo este provocado pela granulometria da amostra.

As bandas 3353 cm^{-1} - 3452 cm^{-1} e 3491 cm^{-1} - 3412 cm^{-1} em destaque no espectro da quitosana 25°C e 80°C, respectivamente, são referentes ao

Estiramento N-H de amins primarias, a qual apresenta duas bandas características na região de $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. É possível observar que as bandas referentes a quitosana 25°C são mais acentuadas em comparação com as bandas da quitosana 80°C . Como o esperado a quitina não apresenta essas bandas, uma vez que não há grupos amino na sua estrutura.

As bandas 3294 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} e 3275 cm^{-1} das amostras quitosana 25°C , 80°C e quitina respectivamente, são características do Estiramento N-H de amidas secundarias (3300 cm^{-1}). A partir do espectro, nota-se que o pico referente a quitina é mais acentuado, como o esperado. Além disso, é possível observar que o pico referente da quitosana 25°C é mais intenso comparado ao pico da quitosana 80°C . Diante disso, é possível pressupor que o processo de desacetilação da quitina 80°C foi mais efetivo.

As bandas 1624 cm^{-1} , 1683 cm^{-1} e 1696 cm^{-1} são referentes ao Estiramento C=O do grupo amida das amostras de quitosana 25°C , 80°C e quitina, aproximando-se do valor encontrado na literatura ($1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$). De acordo com o esperado, a banda da quitina é bem mais intensa em comparação com as demais amostras, devido a presença dos grupos acetamido em maior quantidade. A quitosana 25°C apresentou um pico mais acentuado em relação a quitosana 80°C , ficando assim evidente que seu processo de desacetilação foi menos efetivo.

De acordo com o espectro da quitosana 25°C , 80°C e quitina, é possível ainda observar as respectivas bandas 1441 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} e 1421 cm^{-1} referentes ao deformação C-O-H ($1440\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$), bem como as bandas 982 cm^{-1} e 825 cm^{-1} relativas a Deformação dos anéis piranosídicos presentes nas suas estruturas, estando de acordo com os valores encontrados na literatura para epóxidos de anéis assimétricos (950 e 815 cm^{-1}).

A partir da identificação dos grupos funcionais nas regiões do espectro, bem como dos valores de absorbância respectivos, foi possível calcular o grau de desacetilação da quitosana 25°C e quitosana 80°C , utilizando os valores de absorção das bandas 1624 cm^{-1} e 1683 cm^{-1} associadas ao estiramento C=O da amida, bem como os valores de absorção 3586 cm^{-1} e 3629 cm^{-1} associados ao estiramento do grupo OH conforme a Equação 4.

Os valores obtidos estão exibidos na Tabela 8, sendo possível observar que o processo de desacetilação na quitosana 80°C foi mais efetivo. A possível

explicação para isso, consiste na diferença de temperatura no processo de desacetilação, quanto maior a temperatura, bem como da concentração da solução álcali, mais efetivo será este processo. Confirmando Fonseca (2016) que há alguns fatores que influenciam nesse processo, sendo eles tempo, concentração álcali e temperatura.

Tabela 8 – Grau de Desacetilação da quitina 25°C e 80°C.

AMOSTRA	GRAU DE DESACETILAÇÃO %
Quitina 25°C	48,26
Quitina 80°C	91,73

Fonte: Autoria própria, 2018.

5.3 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA QUITOSANA

5.3.1 Determinação do teor de Cu^{2+} por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)

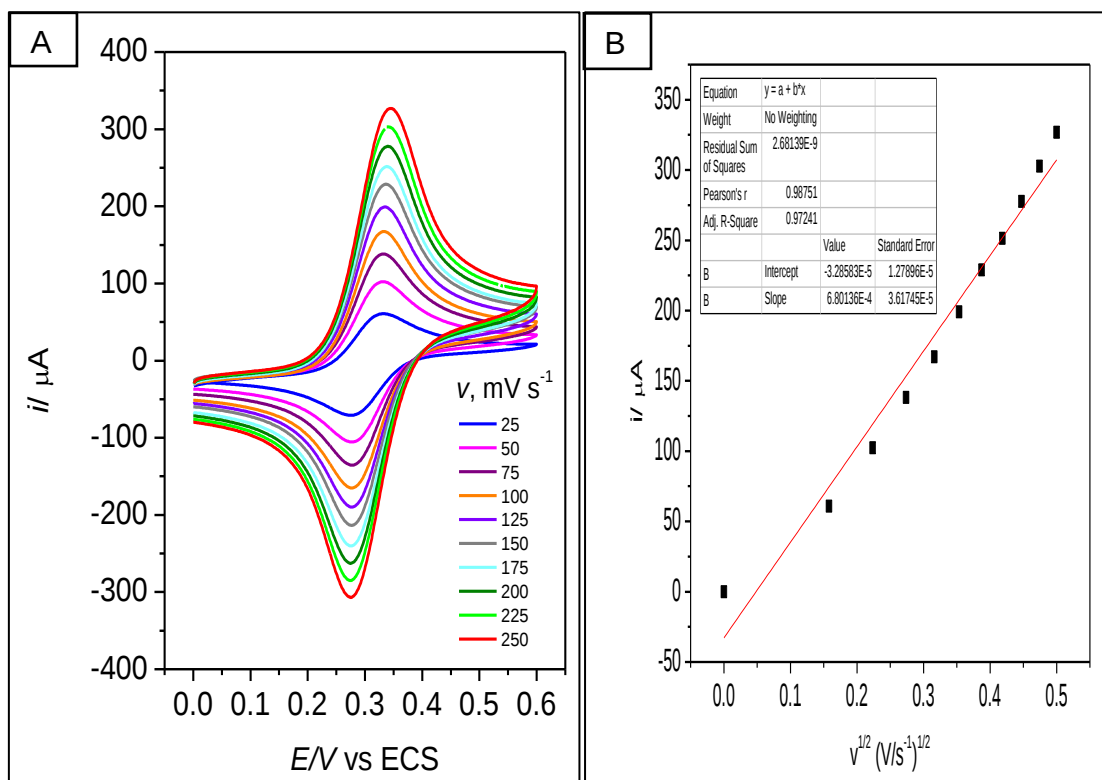
5.3.2.1 Determinação da área eletroativa

Para determinar a área eletroativa do eletrodo utilizou-se voltamogramas cíclicos obtidos a partir da interação do EGP com ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 0,01 M diluída em cloreto de potássio KCl 0,1 M, com velocidades diferentes. Posteriormente, plotou-se um gráfico utilizando os picos de oxidação ou redução, com vistas a obter os dados necessários para equação a de Randles-Sevcik, e dessa forma, calcular o valor da área do eletrodo. No Gráfico 3 estão exibidos o voltamograma cíclico (A), bem como o gráfico da corrente de pico do processo anódico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (B). A Equação de Randles-Sevcik consiste em:

$$I_p = \left(2,687 \times 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \right) \cdot v^{1/2} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde I_p corresponde a corrente de pico em Ampere; n ao número de elétrons envolvidos na reação; A refere-se a área do eletrodo (cm^2); D ao Coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C a concentração da espécie eletroativa em solução (mol/cm^3); e v a velocidade de varredura em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. Sendo possível simplificar a equação a partir do coeficiente angular da reta do Gráfico 3B, obtendo uma área ativa do EGP estimada em $0,85 \text{ cm}^2$.

Gráfico 3 – Voltamogramas utilizados para determinação da área eletroativa.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Legenda: A) Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades para o EGP na presença de ferrocianeto de potássio (0,01M) diluído em KCl (0,1M). B) Gráfico da corrente de pico do processo anódico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura

5.3.2.2 Complexação de íons Cu (II) na superfície do eletrodo de Grafite Pirolítico, quimicamente modificado pelo ligante VAS

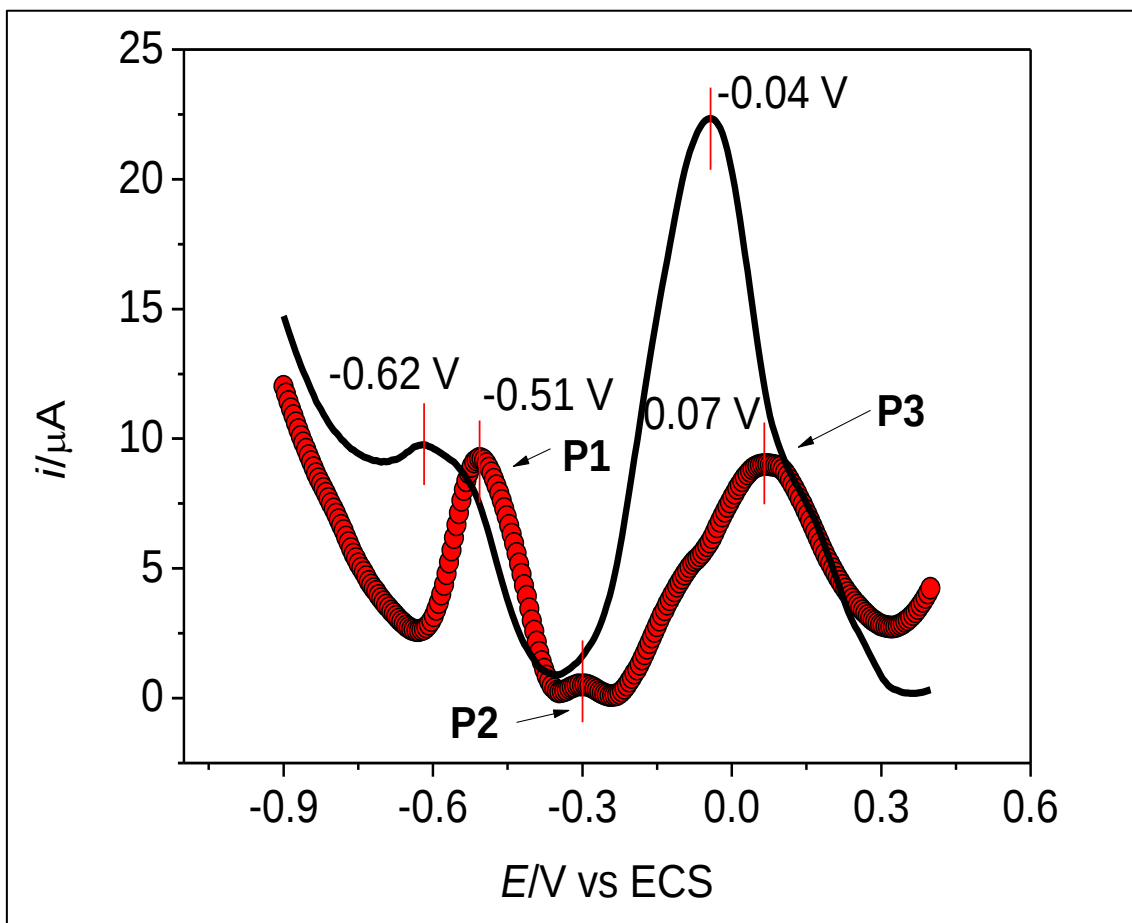
Quando o cobre (II) presente na solução entra em contato com o eletrodo GP modificado com VAS, ocorre a formação do complexo VAS-Cu(II), dessa forma é possível medir seu potencial, bem como obter informações sobre sua quantificação. Para que ocorra a modificação química, o eletrodo de grafite foi polido e posteriormente posto em contato, por alguns segundos, na solução contendo o VAS e em seguida imerso na solução padrão de $CuSO_4$ com concentração de $1g.L^{-1}$. De acordo com Cordeiro et al., (2006), a resposta do complexo é mais evidente entre pH 5 e 6, diante disso, o pH 5,6 foi selecionado.

O Gráfico 4 apresenta a resposta do eletrodo mediante a VPD do VAS e do complexo VAS-Cu(II), sendo possível observar que a curva vermelha, referente ao ligante VAS adsorvido na superfície do eletrodo GP, possui três

processos de oxidação, sendo estes P1 em -0.51, P2 em -0,3 P2 e P3 em +0,07.

Segundo Filho et al., (1999) no primeiro processo (P1) ocorre a adição de dois prótons H^+ e dois e^- no grupo para-quinona da molécula de VAS, o qual se transforma em para-dialcool, seguido de duas ligações duplas, como demonstra a reação exibida na Figura 15 A. De acordo com Schumacher (2011), no processo P2 ocorre a transformação da unidade antraquinona em hidroquinona, localizada no anel central, e no processo P3 o produto resultante da oxidação é uma ortoquinona, com alta capacidade de reação. A Figura 15 B demonstra as possíveis reações para esses processos.

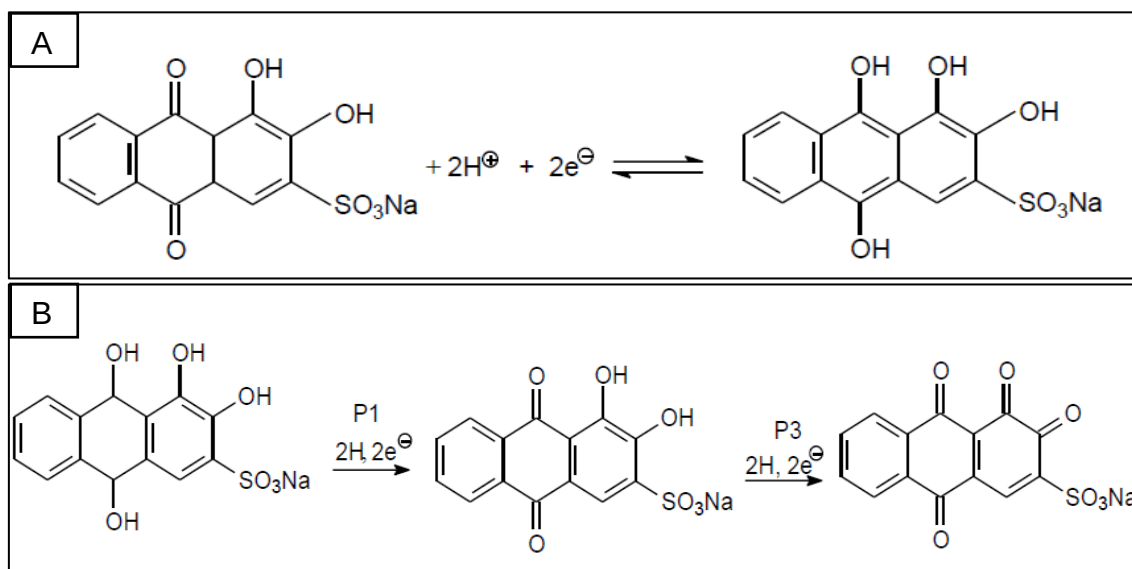
Gráfico 4 – Resposta eletroquímica do VAS e do complexo VAS-Cu(II) registrados em tampão BR pH 5.6 por Voltametria de Pulso Diferencial.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Segundo Filho et al., (1999) a presença dos grupos hidroxila, bem como o grupo carbonila em sua estrutura é o que caracteriza o poder complexação do VAS, dessa forma, os íons do Cu(II) presentes em solução podem se ligar a esses grupos e se complexar, concentrando-se na superfície do eletrodo.

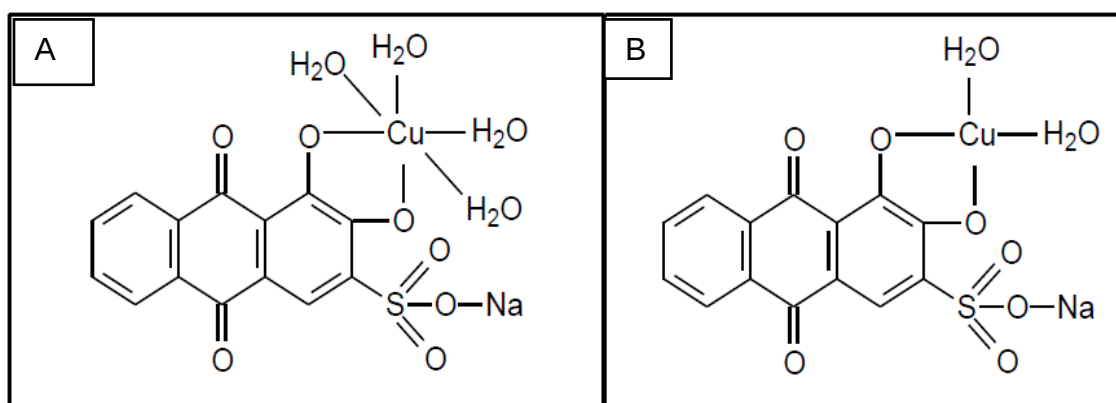
Figura 15 - Possíveis reações para os processos P1 (A), P2 e P3 (B).



Fonte: Adaptado de Filho et al., (1999) e Schumacher (2011).

No Gráfico 4, é possível observar na curva de coloração preta que ocorre o deslocamento do processo P1 de -0,51 V a -0,62 V, sendo esta a resposta eletroquímica do metal logo após o contato com o VAS, evidenciando a formação do complexo Cu(II)-VAS. Os estudos de Cordeiro et al., (2006) comprovam a eficiência do uso do eletrodo modificado quimicamente com VAS na detecção de cobre, uma vez que o ligante pode ser fortemente adsorvido em sua superfície, sendo facilmente coordenado com o cobre, formando um complexo, sendo que o voltamograma apresentou a mesma onda característica do grupo paraquinona, demonstrando que tal grupo não está associado a coordenação do cobre, como ilustra a Figura 16.

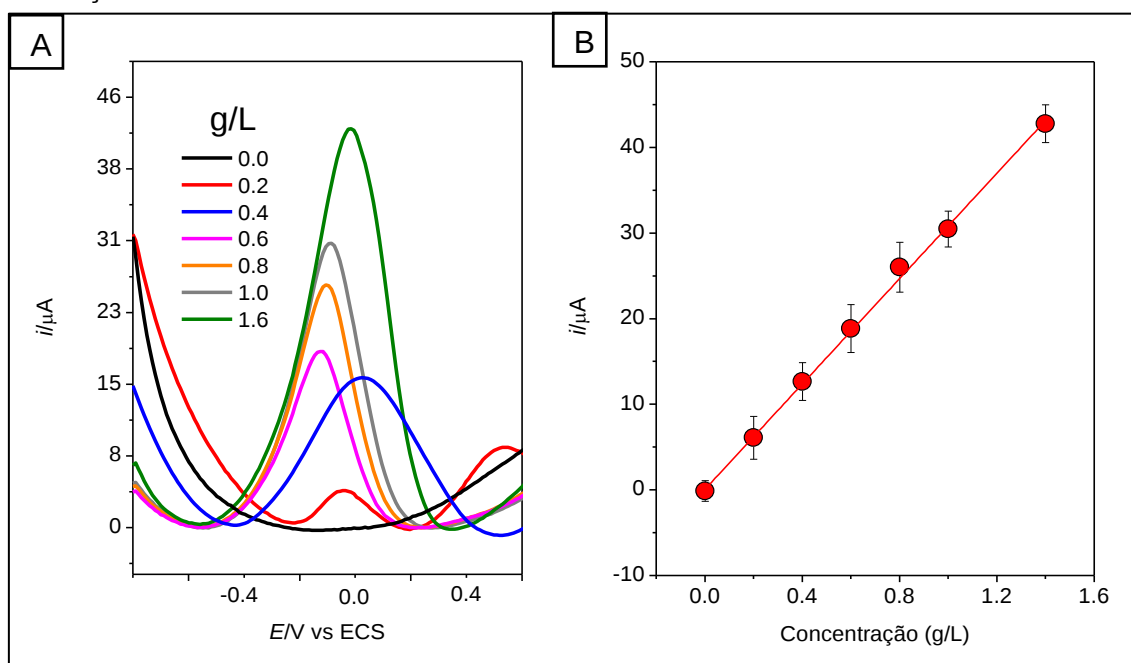
Figura 16 – Possíveis estruturas moleculares para o complexos VAS-Cu(II) – A, e VAS-Cu(I) - B.



Fonte: Adaptado de Cordeiro et al., (2006).

Foi possível ainda observar a formação de um novo processo de oxidação referente ao complexo VAS-Cu(II) próximo de -0,04, em que Filho et al., (1999) salienta que é formado um filme de cobre na superfície do eletrodo, uma vez que os seus átomos movem-se para fora da interface, formando um pico stripping quando redissolvido próximo a 0,0 V. Diante disso, as análises de cobre após o contato com a quitosana 25°C e 80°C foram realizadas mediante este processo de oxidação. Dessa forma, foi construída uma curva analítica no intervalo da concentração desejada para verificar o potencial de adsorção das amostras supracitadas, de acordo com a literatura, sendo esta exibida no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Voltamograma utilizado para determinação do potencial de adsorção das amostras.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Legenda: A) Voltamogramas e B) Curva analítica para o Cu^{2+} . Dados obtidos em tampão BR, pH 5,6.

A partir disso, foi possível obter os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) mediante a seguinte equação:

$$\text{Concentração (g.L}^{-1}\text{)} = (\text{corrente em } \mu A \text{ } 0,505) / 30,312 \quad \text{Eq. 4}$$

$$\text{LD} = 0,0096 \text{ g.L}^{-1} \text{ (ou } 9,6 \text{ mg.L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{LQ} = 32 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$\text{Faixa linear } 0,032 \text{ a } 1,4 \text{ g.L}^{-1}$$

Com vistas a obter informações sobre a validade da técnica, realizou-se o teste de adição e recuperação, com diferentes concentrações, sendo primeiramente utilizado uma concentração perto do limite de detecção, uma intermediária e outra mais alta. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 9.

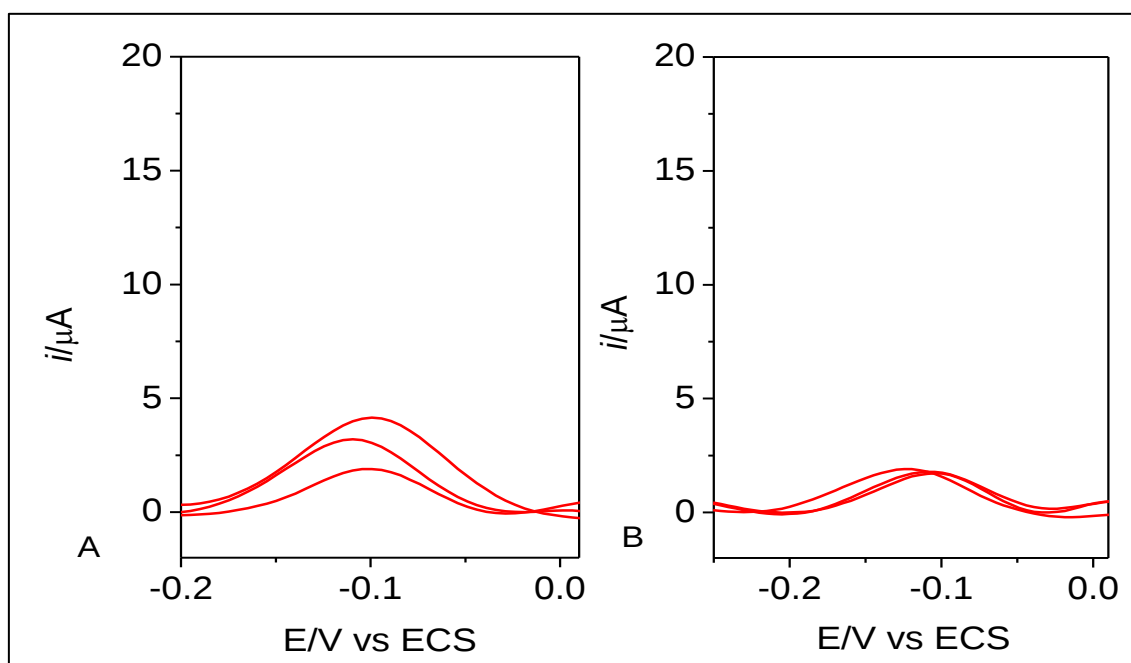
Tabela 9 - Resultados obtidos para o teste de adição e recuperação de Cu(II) em tampão BR 0,04 mol.L⁻¹, pH 5,6.

ADICIONADO (G/L)	RECUPERADO (G/L)	RECUPERADO (%)
0,040	0,038	95.0
0,450	0,441	98.0
1,000	0,997	99.7

Fonte: Autoria própria, (2018).

De acordo com a Tabela 9, foi possível constatar a validação do método para a quantificação do cobre, uma vez que os resultados foram satisfatórios, com recuperações acima de 90%. Feito isso, foram realizadas as análises das amostras de quitosana 25°C e 80°C por VPD em triplicata, logo após banho finito, sendo assim possível obter as concentrações de cobre (II) resultante utilizando o valor de corrente máximo do pico. Os voltamogramas encontram-se no Gráfico 6.

Gráfico 6 – Voltamogramas utilizados para quantificação dos íons Cu²⁺.



Fonte: Autoria própria, (2018).

Legenda: Voltamograma da quitosana 25°C (A) - quitosana 80°C (B).

De acordo com Lucena et al., (2015), a equação utilizada para determinar a capacidade de adsorção das amostras de quitosana 25°C e 80°C é dada por:

$$\% \text{ remoção} = (C_o - C_f / C_o) \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Em que **C_o** está associado a concentração inicial de íons metálicos (mg.L⁻¹) na solução, antes do contato com o biomaterial **C_f** é referente a concentração final de íons metálicos (mg.L⁻¹) na solução após o contato com o bioissorvente. Já a quantificação dos íons metálicos adsorvidos, **q** (mg.g⁻¹), pode ser calculada mediante a Equação 06:

$$q = (C_o - C_f) \times V/M \quad \text{Eq. 6}$$

Em que **V** se refere ao volume da solução (L) e **M** a quantidade de bioissorvente em g.

Na Tabela 10 encontra-se os valores das concentrações de Cu²⁺ antes e depois do banho finito, bem a capacidade de adsorção das amostras de quitosana 25°C e 80°C.

Tabela 10 – Concentrações da solução de Cu antes e após o contato com as amostras, bem como suas respectivas capacidades de adsorção.

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COBRE (g.L ⁻¹)	CONCENTRAÇÃO DE COBRE APÓS BANHO FINITO (g.L ⁻¹)	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (%)	QUANTIFICAÇÃO DOS ÍONS ADSORVIDOS (mg.g ⁻¹)
Quitosana 25°C	1,0	0,067 ± 0,030	93,30%	186
Quitosana 80°C	1,0	0,042 ± 0,002	95,80%	191

Fonte: Autoria própria, (2018).

De acordo com a Tabela 10, é possível observar que o bioadsorvente analisado apresenta uma alta capacidade de adsorção, sendo superior a 90%, demonstrando um resultado satisfatório. Tal capacidade de quelação pode ser explicado pela a presença dos grupos amino em sua estrutura, os quais se ligam facilmente com outras espécies (Fonseca, 2016). Como o esperado, a quitosana 80°C apresentou maior capacidade de adsorção com 95,80%, bem

como maior quantidade de íons adsorvidos (191 mg.g^{-1}) em relação a quitosana 25°C com capacidade de adsorção de 93,3% e quantidade de íons adsorvidos (186 mg.g^{-1}), sendo este fato explicado pela a variável temperatura, uma vez que seu processo de desacetilação foi mais efetivo. No entanto, a diferença de temperatura não influenciou tanto, sendo perceptível apenas uma diferença de 2,5 %.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas em busca de produtos naturais mais eficientes, biodegradáveis e ambientalmente seguras, intensificando-se os estudos sobre quitosana, uma vez que possui propriedades como biofuncionalidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, alto poder de quelação e complexação, dentre outras. Dessa forma, o presente estudo visou contribuir para o conhecimento científico sobre este biomaterial, bem como propor uma possível aplicabilidade.

Com vistas nos resultados obtidos, foi possível verificar que a síntese da quitosana foi efetiva, constatando a influência da temperatura na sua obtenção, demonstrando que quanto mais elevada for a temperatura, mais eficaz será o processo de desacetilação, influenciando diretamente em seus parâmetros físico-químicos, bem como na sua massa. Dessa forma, as análises da quitosana sintetizada a 80°C demonstraram uma síntese mais eficaz em comparação a quitosana sintetizada 25°C, com rendimento respectivos de 50,92% e 57,44%, evidenciando que a quitosana 80°C apresentou um melhor processo de desacetilação, uma vez que apresentou obteve menor rendimento, constatando que houve a retirada dos grupos acetil.

A morfologia da quitosana 80°C apresentou uma superfície mais regular e menos rugosa, bem como uma maior quantidade de poros, já a quitosana 25°C apresentou uma morfologia mais fibrosa e mais rugosa. O grau de cristalinidade da quitosana 25°C e da quitosana 80°C foram respectivamente 51,78 % e 48,55%, as quais apresentaram estrutura ordenada semicristalina. A quitosana 80°C apresentou maior grau de desacetilação com 91,73%, já quitosana 25°C apresentou 48,26%.

As técnicas utilizadas se mostraram eficazes, tanto para caracterização das amostras, na determinação dos parâmetros físico-químicos já mencionados, como para verificar a eficiência dos processos de obtenção desses biomateriais, podendo ser utilizadas em escala industrial, bem como em laboratórios de pesquisa, uma vez que tais informações são fundamentais para selecionar as possíveis aplicações de quitina e quitosana, haja vista que estes influenciam diretamente nas suas propriedades.

Foi possível ainda determinar a capacidade de adsorção das quitosanas sintetizadas em adsorver Cu^{2+} em solução aquosa, bem como a quantificação destes íons, sendo possível constatar a eficiência deste biomaterial. A técnica de Voltametria de Pulso Diferencial se mostrou eficiente para a realização de tais análises. A quitosana 80°C apresentou maior capacidade de adsorção com 95,80%, bem como maior quantidade de íons adsorvidos (191 mg.g^{-1}) em relação a quitosana 25°C com capacidade de adsorção de 93,3% e quantidade de íons adsorvidos (186 mg.g^{-1}).

Diante do exposto, é possível constatar o potencial de adsorção de cobre(II) da quitosana sintetizada a partir da quitina extraída das cascas do Caranguejo-uçá oriundas dos resíduos provenientes da indústria pesqueira, sendo uma alternativa viável para o tratamento de efluentes industriais, contribuindo para amenização da poluição causada tanto por estas espécies químicas, como pelos rejeitos dos pescados.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Com vistas a dar continuidade a pesquisa, bem como sua otimização, buscando maior confiabilidade e credibilidade, pretende-se:

- Avaliar a influência de parâmetros, tais como pH, tamanho da partícula, concentração da solução alcali e temperatura;
- Determinar o grau de acetilação por Titulação Condutimétrica;
- Determinar a massa molar por Viscosimetria Capilar.
- Testar a eficiência da quitosana sintetizada na adsorção de outras espécies químicas;
- Determinar o teor de metal adsorvido utilizando a técnica Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA);
- Utilizar o biomaterial para o tratamento de efluentes reais de indústrias metalúrgicas;
- Verificar se os contaminantes influenciam no processo de adsorção das espécies.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. O. M. S. et al. Propriedades e características da quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejo-uçá utilizando radiação de micro-ondas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 23, n. 5, p. 630-635, 2013.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química nova na escola**, p. 1-9, 2001. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf. Acesso em: 26 nov, 2018.

ANDRADE, S. M. B.; LANDCHUMANANANDASIVAM, R., NASCIMNETO, R. M. Extração e caracterização de quitina e quitosana e a sua utilização na fabricação de nanofibras. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, Campina Grande, 2010. Disponível em; <http://docplayer.com.br/58832665>. Acesso em: 28 jan. 2018.

ASSAD, L. T. et al. Industrialização do Caranguejo-uçá do Delta do Parnaíba. Codevasf: IABS, Brasília, 2012.

ASSIS, O. B. G.; BRITO, D. Processo básico de extração de quitina e produção de quitosana a partir de resíduos da carnicultura. **Agrociência**, vol. 14, n. 1, p. 91-100, 2008.

BADOTTI, A. V. B. **Avaliação do processo de metalização superficial aplicado à peças obtidas por estereolitografia**. (dissertação) Universidade Federal de Santa Catarina programa de pós-graduação em engenharia mecânica, f. 149, Florianópolis, 2003.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, vol.6, n.1, p.01-15, 2017.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii* (camarão da Malásia). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p, 2014-2019, k 2008.

BESSA-JÚNIOR, A. P.; GONÇALVES, A. A. Análise econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. **Acts of Fisheries and Aquatic Resources**, vol. 1, n.1, p. 13 – 28, 2013.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. 2006.145f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2006. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/267400/1/Borba_CarlosEduardo_M.pdf. Acesso em: 21 jan. 2018.

BRASIL - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO; INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR. **CONSUMO SUSTENTÁVEL: Manual de educação**. Brasília, 160 p. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

CALFA, B. A. & TOREM, M. L. **Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados**. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica, Rio de Janeiro 2007. Disponível em: http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo2007/relatorios/dcmmdcm_bruno_alfeu_clfas.pdf. Acesso em: 18 jun. 2018.

CORDEIRO, C. R. B.; MARQUES, A. L. B.; MARQUES, E. P.; CARDOSO, W. S.; ZHANG, J. Ultra Trace Copper Determination by Catalytic-Adsorptive Stripping Voltammetry Using an Alizarin Red S modified Graphite Electrode. V.1, 343-353, 2006.

DANCZUK, M. **Eletrolitos sólidos poliméricos a base de quitosana**. 2007.126f. Dissertação (Ciências na área de físico-química) Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2007.

DA SILVA, K. M. D. et al. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2013.

ENNIYA, L.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy** V.7, P. 9-16, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352554117300724> Acesso em: 08 out, 2018.

FILHO, V. E. M.; MARQUES, A. L. B.; ZHANG, J. J.; CHIERICE, G. B. Surface Complexation of Copper(II) with Alizarin Red S Adsorbed on a Graphite Electrode and Its Possible Application in Electroanalysis. *Electroanalysis*, V. 11, N. 15, P. 1130-1136, 1999.

FONSECA, A. C. M. **Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extraídas dos rejeitos da indústria pesqueira da região de Cananéia – SP**. 2016. 113f. Dissertação (mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Ana%20Carolina%20Moreira%20Fonseca_M.pdf. Acesso em: 21 jun. 2018.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** p. 13–28, n. 84 2009. Disponível em: <https://www.sbmicrobiologia.org.br/PDF/Biosorption.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2018.

GIL, A. C. **Como Elaborar um Projeto de Pesquisa**. 4ªed. São Paulo: Atlas, 2002.

HAJJI, S.; GHORBEL-BELLAAJ, O.; YOUNES, I.; JELLOULI, K.; NASRI, M.; Chitin extraction from crab shells by *Bacillus* bacteria. Biological activities of fermented crab supernatants, **International Journal of Biological Macromolecules**. V.79, p. 167–173, 2015.

HATTORI, H.; ISHIHARA, M. Changes in blood aggregation with differences in molecular weight and degree of deacetylation of chitosan. **Biomedical Materials**, v. 10, p. 1-7, 2015.

HUSSAIN, M. R.; IMAN, M.; MAJI, T. K. Determination of degree of deacetylation of chitosan and their effect on the release behavior of essential oil from chitosan and chitosan-gelatin complex microcapsules. **International Journal of Advanced Applications**, v. 2, n. 4, p. 4-12, 2013.

IBAMA. Relatório da reunião do grupo permanente de estudos do caranguejo-uçá. São Luís: CEPENE. 1994.

JANKOWSKY, M.; J.S.R. PIRES & N. NORDI. 2006. Contribuição ao manejo participativo do Caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (L., 1763), em Cananéia, SP. Boletim do Instituto de Pesca 32 (2): 221-228.

KHIAR, A. S. A.; PUTEH, R.; AROF, A. K. Conductivity studies of a chitosan-based Polymer electrolyte. **Physica B**. v. 373, p. 23-27, 2006.

LACERDA, C. S.; CÂNDIDO, G. A. Modelos de indicadores de sustentabilidade para gestão de recursos hídricos. In.: LIRA, W. S.; CÂNDIDO, G. A. *Gestão Sustentável dos Recursos Naturais: Uma abordagem Participativa*. Campina Grande: EDUEPB, 2013. Disponível em: <http://books.scielo.org/id/bxj5n/pdf/lira-9788578792824.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2018.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2000.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONORIO, L. M.; SANTOS, V. D. Avaliação da Capacidade de Adsorção da Quitosana Quaternizada na Remoção de Íons Cu^{2+} e Cr^{3+} . *Rev. Virtual Química*, n.7, v. 6, p. 2166-2179, 2015.

MELO, G.A.S. Manual de identificação dos Brachyura (caranguejos e siris) do litoral brasileiro. Ed. São Paulo: Plêiade/FAPESP, 1996.

MELQUIADES, A. F. S. **Uso do osso bovino na remoção de metais pesados na água**. 2014. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (monografia) - Faculdade de Educação e Artes, Paraíba, 2014.

MOREIRA, A. L. S. L. et al. Bifunctionalized chitosan: A versatile adsorbent for removal of Cu (II) and Cr (VI) from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers** v. 201, p. 218–227, 2018. Disponível em: <https://ac.els->

cdn.com/S0144861718309536/1-s2.0-S0144861718309536-main.pdf?_tid=d1721c95-0bf5-408b-9de2-202e0e22dd5a&acdnt=1539016504_a5fbbda0272ddcb90a1d02085b031edf
Acesso em: 08 out. 2018.

MOURA, M. C. P. A., **Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos**. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRN, Natal/RN, 2001. Disponível em: ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/MariaCPAM_Tese.pdf. Acesso em: 28 jan. 2018.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais** - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 29 jan. 2018.

OLIVEIRA, S.; PASQUAL, A. Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol.9, n. 3, p. 240-249, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v9n3/v9n3a10>. Acesso em: 28 jan. 2018.

PANDEY, N.; SHARMA, C. P. Effect of heavy Co^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} on growth and metabolism of cabbage. **Plant Science**, v. 163, p. 753-758, 2002.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª ed. Cengage Learning, São Paulo, 2012.

ROBERTS, G. A. F.; DOMSZY, J. G. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, p. 374-377, 1982.

ROCHA, A. F. Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública. 2009. 63f. Monografia (Ciências da nutrição), Universidade do Porto, Porto, 2009.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, Vol. 34, Nº 3, p. 161-162, AGOSTO 2012.

SCHUMACHER, S.; NAGEL, T.; SCHELLER, F. W.; GAJOVIC-EICHELMANN, Alizarin Red S as an electrochemical indicator for saccharide recognition. **Electrochimica Acta**, V. 56, P. 6607– 6611, 2011.

SHAHIDI, F.; GAMAGE, A. Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water. **Food Chemistry**. n. 104, p. 989–996, 2007.

SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A.; MAMBA, B. B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, p. 46-58, 2013.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 101 f. Tese (Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidad Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12767/1/RobertaPS_TESE.pdf. Acesso em: 28 jan. 2018.

SILVA, H. S. R. C.; SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776, 2006.

SIOTTO, M.; SQUITTI, R. Copper imbalance in Alzheimer's disease: Overview of the exchangeable copper component in plasma and the intriguing role albumin plays. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 371, p. 86-95, 2018.

SIYAL, A. A. et al. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, V. 224, P.327-339, 2018.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Thomson Learning, São Paulo, 2006.

TUCCI, C. E. M. **Gestão das águas pluviais urbanas**. Ministério das cidades, Brasília – Unesco, 2005. Disponível em: <https://labgeologiaambiental.jatai.ufg.br>. Acesso em: 30 jan. 2018.

THOMPSON, L. J. Chapter 26 - Copper. In: GUPTA, R. C. Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles. p. 425 – 427, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012811410000026X>. Acesso em: 21 jan. 2018.

YAO, D. et al. Amyloidogenesis induced by diet cholesterol and copper in a model mouse for Alzheimer's disease and protection effects of zinc and fluvastatin. **Brain Research Bulletin**, n.143, p. 1-8, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 07 out. 2018.

YANG, X. et al. One-step fabrication of chitosan-Fe(OH)₃ beads for efficient adsorption of anionic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**. V.117, P. 30-41, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018313242> Acesso em: 08 out. 018.