

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

MARCELA JORCE DE MELO

VANESSA DA COSTA MAGALHÃES

**OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE QUITOSANA
PROVENIENTE DA QUITINA DE CAMARÃO-SETE-
BARBAS E SUA APLICAÇÃO EM COLUNAS DE
ADSORÇÃO**

CAMPINAS/SP
2020

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

MARCELA JORCE DE MELO
VANESSA DA COSTA MAGALHÃES

**OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DE QUITOSANA
PROVENIENTE DA QUITINA DE CAMARÃO-SETE-
BARBAS E SUA APLICAÇÃO EM COLUNAS DE
ADSORÇÃO**

Trabalho de Graduação apresentado por
Marcela Jorce de Melo e Vanessa da Costa
Magalhães, como pré-requisito para a
conclusão do Curso Superior de Tecnologia
em Processos Químicos, da Faculdade de
Tecnologia de Campinas, elaborado sob a
orientação da Profa. Dra. Juliana Canto Duarte
e coorientação da Profa. Dra. Camila Ortulan
Pereira.

CAMPINAS/SP
2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaríamos de agradecer a Deus.

Agradecemos com muito carinho a Prof^a Dra. Juliana Canto e Prof^a Dra. Camila Ortulan, por nos direcionar e orientar neste trabalho. Obrigada por nos mostrar os encantos da pesquisa científica e por toda paciência.

À FATEC Campinas, de modo geral, pela estrutura, pelos serviços e acolhimento.

À bibliotecária Aparecida Stradiotto, pelo carinho e por toda ajuda.

À nossa turma de processos químicos (manhã e noite), em especial; Damaris, Thamires, Fernanda, Giovanna, Maria, Leticia, Lerissa, Sirlene, Adrielly, Vitor, Bruno e Luiz Fernando.

À Caroline Ikuta Pisetta, por contribuir e tornar possível este trabalho.

À nossa família; Dona Silvana, Sr. Luíz, Eduardo, Lucas, Beatriz e Maria Eduarda. Obrigada por todo suporte, pelos conselhos e por cada abraço nos momentos de aflições e desencorajamento, sem o apoio e amor de vocês não seria possível realizar mais essa fase de nossas vidas.

Dedicamos esse trabalho a Dona Silvana,
Sr. Luíz, Eduardo e Maria Eduarda.
Eterna gratidão!

RESUMO

A atividade pesqueira na costa brasileira representa umas das principais fontes de renda e movimentação econômica do país, destacando-se a pesca e o beneficiamento do camarão da espécie *Xiphopenaeus kroyeri*, popularmente conhecido como camarão-sete-barbas, o qual é muito apreciado na culinária. Entretanto, as partes deste crustáceo não consumidas na dieta humana (exoesqueleto e apêndices), geram resíduos oriundos de seu beneficiamento e, quando descartado incorretamente, podem gerar impactos ambientais e problemas de saúde pública. Esse material, descartado como resíduo, possui em sua composição a quitina, segundo polissacarídeo mais abundante na natureza. Adicionalmente, submetendo a quitina, extraída do camarão, a diversos processos químicos, pode-se obter a quitosana, que é um biomaterial muito versátil quanto à sua aplicação. Dada a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, ela pode ser utilizada em diversos setores, como por exemplo, adsorventes no tratamento de água e efluentes. O objetivo deste trabalho foi otimizar o processo de extração da quitina e sua conversão em quitosana, principalmente em relação as variáveis de tempo. Em nosso estudo, os processos de secagem e despigmentação em banho ultrassônico foram reduzidos sem alterar o resultado. A quantificação da quitosana proveniente da quitina, foi determinada pela técnica de titulação potenciométrica e posterior cálculo do Grau de Desacetilação (GD), indicando a presença da quitosana. Os resultados mostraram um GD de 48,35 %. Adicionalmente, devido ao potencial adsorvente, estudos promissores da literatura e nossos resultados positivos, apresentamos ao final, um protocolo para a aplicação da quitosana na adsorção de possíveis contaminantes emergentes.

Palavras-chave: adsorção, camarão-sete-barbas, contaminantes emergentes, quitina, quitosana, resíduo.

ABSTRACT

The fishing activity on the Brazilian coast represents one of the main sources of income and economic movement in the country, with emphasis on fishing and processing of the shrimp of the species *Xiphopenaeus kroyeri*, popularly known as shrimp-seven-beards, which is very appreciated in cooking. However, the parts of this crustacean that are not consumed in the human diet (exoskeleton and appendages), generate residues from their processing and, when disposed of incorrectly, can generate environmental impacts and public health problems. This material, discarded as waste, has chitin in its composition, the second most abundant polysaccharide in nature. Additionally, by subjecting chitin, extracted from shrimp, to various chemical processes, chitosan can be obtained, which is a very versatile biomaterial in terms of its application. Given its biodegradability and biocompatibility, it can be used in several sectors, for example, adsorbents in the treatment of water and effluents. The objective of this work was to optimize the chitin extraction process and its conversion to chitosan, mainly in relation to time variables. In our study, the drying and depigmentation processes in an ultrasonic bath were reduced without altering the result. The quantification of chitosan from chitin was determined by the potentiometric titration technique and subsequent calculation of the Degree of Deacetylation (GD), indicating the presence of chitosan. The results showed a GD of 48.35%. Additionally, due to the adsorbent potential, promising studies in the literature and our positive results, we present at the end, a protocol for the application of chitosan in the adsorption of possible emerging contaminants.

Keywords: adsorption, seven-bearded shrimp, emerging contaminants, chitin, chitosan, residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Foto da espécie de camarão <i>xiphopenaeus kroyeri</i> , popularmente conhecido como camarão-sete-barbas.	18
Figura 2 - Resíduos do camarão-sete-barbas que são descartados cabeça, carapaças e pernas 19	19
Figura 3 - Representação da estrutura primária da quitina.....	20
Figura 4 - Efeito das ondas mecânicas de alta frequência do ultrassom nas amostras.....	22
Figura 5 - Representação da estrutura primária da quitosana.....	22
Figura 6 - Desacetilação: hidrólise dos grupos acetamida (NHCOCH_3) existentes na quitina, gerando grupos amina (NH_2).....	23
Figura 7 - Representação do copolímero que apresenta unidades acetiladas (esquerda) e unidades desacetiladas (direita).	24
Figura 8 - Esquema de titulação potenciométrica para determinação da quitosana.....	25
Figura 9 - Titulação: a) Curva de titulação: variação brusca do pH que indica o ponto final da titulação; b) Curva da primeira derivada: produz uma curva com um valor máximo correspondente ao ponto de inflexão	26
Figura 10 - Exemplo de gráficos m uma titulação potenciométrica: a) Titulação potenciométrica; b) Primeira derivada.....	27
Figura 11 - Representação de adsorção em superfície sólida.....	28
Figura 12 - Esquema dos processos que foram realizados para a obtenção da quitosana neste trabalho	32
Figura 13 - Remoção de sujidades dos resíduos de camarão	33
Figura 14 - Moinho planetário de bolas	34
Figura 15 - Programação do moinho planetário	34
Figura 16 – Amostras moídas: a da esquerda previamente moída a mão; a da direita moída no moinho planetário.	35
Figura 17 - Desmineralização.....	36
Figura 18 - Centrifugação.....	36
Figura 19 - Moagem pós lavagem e secagem	38
Figura 20 - Desproteínação	38
Figura 21 - Amostra decantada.....	39
Figura 22 – Banho ultrassônico	40
Figura 23 - Controle de pH do processo de despigmanetação	40
Figura 24 - Aparelhagem da técnica de titulação potenciométrica utilizada para determinar o grau de desacetilação (GD) da quitosana	42
Figura 25 - Diferentes tamanhos obtidos na moagem	43
Figura 26 - Amostras de quitina do resíduo de camarão após despigmentação com hipoclorito de sódio (amostra A) e álcool absoluto (amostra B).	44
Figura 27 - Sistema de gotejamento com seringa.....	57
Figura 28 - Posicionamento do algodão para montagem da coluna de adsorção em bureta...57	57
Figura 29 - Ilustração de coluna de adsorção em bureta graduada.....	58

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Reagentes químicos para a reticulação da quitosana	31
--	----

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Dados obtidos no processo de titulação potenciométrica.....	45
Tabela 2 - Dados experimentais de adsorção obtidos por Cruz et al.,(2014).	48

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Variação de pH.....	46
Gráfico 2 – Curva primeira derivada.....	46

LISTA DE SÍMBOLOS

(-NH ₂)	Grupo amino
(-NHCOH ₃)	Grupo acetamida
(OH)	Hidroxila
CE	Contaminates emergentes
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GD	Grau de Desacetilação.
PMAP-SP	Projeto de Monitoramento da Atividade Pesqueira no Estado de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	14
1.2 JUSTIFICATIVA	15
1.3 OBJETIVOS	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 O CAMARÃO-SETE-BARBAS.....	18
2.2 QUITINA.....	19
2.3 DESPIGMENTAÇÃO POR BANHO ULTRASSÔNICO	21
2.4 QUITOSANA	22
2.4.1 Quantificação da quitosana	24
2.5 ADSORÇÃO	27
2.6 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 PREPARO	33
3.2 EXTRAÇÃO DA QUITINA	35
3.2.1 Desmineralização.....	35
3.2.2 Desproteinação	38
3.2.3 Despigmentação.....	40
3.3 OBTENÇÃO DA QUITOSANA.....	41
3.3.1 Desacetilação	41
3.3.2 Determinação da quitosana.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA QUITINA E SUA CONVERSÃO EM QUITOSANA	43
4.2 PROPOSTA DE APLICAÇÃO DA QUITOSANA OBTIDA COMO MATERIAL ADSORVENTE	47
CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
ANEXO	55
1 APÊNDICE.....	56
RETICULAÇÃO DA QUITOSANA	56
PREPARO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA	56
PREPARO DA SOLUÇÃO COAGULANTE	56
MICROESFERAS DE QUITOSANA.....	56
COLUNA DE LEITO FIXO.....	57

PREPARO DE EFLUENTE CONTENDO CONTAMINANTE EMERGENTES.	58
PROCESSO DE ADSORÇÃO.	58
ANÁLISE PARA DETERMINAR A PRESENÇA DE CAFÉINA, PÓS ADSORÇÃO.	59

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O Brasil possui uma extensão litorânea correspondente a 8.500 km, onde uma das principais fontes de renda dos locais é a atividade extrativista do pescado. (FERNANDES et.al, 2018). É comum a pesca e comercialização de diversas espécies de camarões, incluindo o camarão da espécie *Xiphopenaeus kroyeri*, popularmente conhecido como camarão-sete-barbas que representa uma das importantes fontes de renda dos habitantes locais. Segundo dados do Instituto de Pesca do Estado de São Paulo (2018), em 2018 a captura total descarregada do camarão-sete-barbas em Ubatuba passou de 160.000 kg (ANEXO A e ANEXO B).

O camarão-sete-barbas, tem grande relevância no comércio pesqueiro, devido ao seu valor de mercado e destaque na culinária. Quando processado, 47% de seu peso total é considerado resíduo. Este percentual se refere ao cefalotórax e ao exoesqueleto (cabeça, carapaça e pernas) para os quais, atualmente, há pouco interesse culinário ou comercial (PIANGCHAI, 1994). Este resíduo é basicamente constituído de proteína (25-50%), quitina (25-35%), minerais (15-35%) e pigmentos como os carotenóides, essencialmente astaxantinas (F. SHAHIDI et al., 1999, IBRAHIM et al.,1999, NARGIS et al, 2006). Deste modo, estudos buscam comprovar que os resíduos sólidos provenientes do beneficiamento do camarão podem ser aproveitados e processados quimicamente, com base para fins farmacêuticos e cosméticos, por exemplo, como filtrantes e biofilmes. Estas possibilidades vêm despertando grande interesse no desenvolvimento de alternativas de uso com o fim de gerar produtos com valor agregado (RODDE et al., 2008).

A quitina, um polissacarídeo, é encontrada no exoesqueleto e nos apêndices do camarão, bem como em outros crustáceos. Submetendo a mesma a processos químicos como desmineralização, desproteinação, despigmentação e desacetilação alcalina, obtém-se, como produto derivado, a quitosana, outro polissacarídeo com relevante interesse comercial devido a sua versatilidade e possibilidade de utilização em vários setores da indústria.

A quitosana é um produto natural, renovável e biodegradável de grande importância ambiental e econômica (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Possui uma estrutura molecular quimicamente similar a celulose, diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Os grupos hidroxila (OH^-) estão organizados na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino ($-\text{NH}_2$) para a quitosana (AZEVEDO et al., 2007).

Sua versatilidade permite, por exemplo, aplicações com propriedades adsorventes, despertando assim grande interesse na comunidade industrial e científica (VARMA; DESHPANDE; KENNEDY, 2004).

Essas propriedades adsorventes, podem por exemplo, servir para soluções ambientais, como adsorção de contaminantes emergentes presentes em águas residuais de atividades domésticas ou de processos industriais despejados em corpos d'água (CAMPANA FILHO, et.al., 2007). Tratando-se de derivado de um resíduo proveniente de uma fonte relativamente abundante, a quitosana oferece soluções ambientais muito promissoras.

1.2 JUSTIFICATIVA

A quantidade de resíduos descartados próximos à indústrias de pesca e beneficiamento do camarão é proporcional ao volume do pescado, como não há uma normativa específica, o descarte desses resíduos pode ser feito de forma incorreta levando à contaminação dos mares, de nascentes de rios nas proximidades, morte de animais marinhos e conseqüentemente gerando impacto ambiental, além de problemas de saúde pública devido ao mau-cheiro e proliferação de animais (OLINTO et al, 2012).

Os resíduos oriundos da atividade pesqueira têm uma composição rica em compostos orgânicos e os rejeitos de camarão apresentam uma significativa quantidade de nutrientes como nitrogênio e fósforo. O descarte impróprio dos resíduos de pescado, fornece grande quantidade de matéria orgânica no ambiente aquático, favorecendo o crescimento de bactérias anaeróbias que utilizam o oxigênio para perpetrar a decomposição desses materiais. O consumo desse oxigênio resulta na redução de disponibilidade do mesmo, levando a morte por asfixia de animais marinhos, aumentando assim a disponibilidade de matéria orgânica para ação bacteriana (SUCASAS, 2011). O processo de putrefação da matéria orgânica libera gases malcheirosos e torna o local suscetível à proliferação de microrganismos patogênicos e pragas urbanas como baratas, ratos, moscas e mosquitos (SUCASAS,2011).

Desta maneira, o descarte desse resíduo pode gerar problemas de saúde pública, como a propagação de doenças, e problemas ambientais: ameaçando a qualidade da água dos rios, podendo causar eutrofização e, conseqüentemente ameaças à fauna e flora aquáticas. Permanece ainda, o fato de que esses resíduos são um grande desperdício de um material que possui potencial para transformação e utilização, visto que esses detritos apresentam elevado poder nutricional e ambiental (NOVO, 2018).

Por razões econômicas e, principalmente ambientais, existe a necessidade de estudos e

desenvolvimento de novas técnicas para conferir um destino adequado aos resíduos, convertendo-os em subprodutos valiosos que podem ser reaproveitados.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- I. Aprimorar a metodologia de obtenção de quitina proveniente do camarão da espécie *Xiphopenaeus kroyeri*;
- II. Estudar a conversão da quitina extraída em quitosana;
- III. Estudar a aplicação dessa quitosana como uma alternativa sustentável para a adsorção no tratamento de contaminantes emergentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O CAMARÃO-SETE-BARBAS

Os camarões do gênero *Xiphopenaeus* são representados no Brasil pela espécie *Xiphopenaeus kroyeri*, representado pela Figura 1, popularmente conhecido como camarão-sete-barbas (IBAMA, 2011).

Figura 1 – Foto da espécie de camarão *xiphopenaeus kroyeri*, popularmente conhecido como camarão-sete-barbas.



Fonte: (NOVO, 2018).

O camarão-sete-barbas está entre uma das pescas mais importantes no litoral norte de São Paulo (FAO, 2019; AZEVEDO et. al., 2014). Segundo dados do Projeto de Monitoramento da Atividade Pesqueira no Estado de São Paulo (PMAP-SP), obtido pelo Instituto de Pesca, a produção de crustáceos na cidade de Ubatuba/SP, entre os meses de janeiro e dezembro de 2018, foi de aproximadamente 160.000 kg.

O beneficiamento do camarão-sete-barbas visa a transformação do pescado em um produto com valor final agregado e de interesse econômico, pois é responsável pela limpeza do crustáceo e separação das partes que são efetivamente consumidas na culinária, como o abdômen do organismo das partes que serão descartadas como resíduo (exoesqueleto e apêndices) (Villen, 2001). Entretanto ao passo que seu beneficiamento é processado, gerando o produto de interesse comercial, gera também um volume proporcional de resíduos. Há uma preocupação quanto ao descarte destes resíduos, embora trate-se de matéria orgânica, o descarte incorreto pode ocasionar impactos ambientais significativos no ambiente e problemas

de saúde pública (FREIRE et al.,2000).

O aproveitamento do resíduo do camarão-sete-barbas, diminui significativamente os riscos de contaminação do meio ambiente. A Figura 2 é uma amostra desses resíduos descartados (STEVANATO, 2006 apud DAMACENO et al., 2009). Há aplicações interessantes no reaproveitamento dos resíduos pelas indústrias alimentícias, onde a farinha deste é utilizada como matéria-prima na formulação de produtos alimentícios, como saborizante (DAMASCENO, 2009).

Outros compostos interessantes que pode ser extraído dos resíduos do camarão-sete-barbas são os carotenóides, dentre eles a astaxantina que possui propriedades oxidantes e é bem empregada na indústria alimentícia de salmonídeos intensificar a coloração alaranjada dos peixes (FERREIRA et al., 2014).

Figura 2 - Resíduos do camarão-sete-barbas que são descartados cabeça, carapaças e pernas



Fonte: Próprio autor

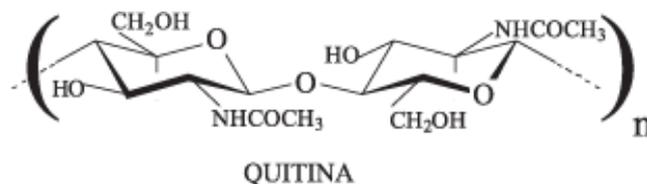
2.2 QUITINA

A quitina, um polímero constituído por monômeros de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, conforme estrutura mostrada na Figura 3, e é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera, ficando atrás somente da celulose. Em termos de reposição, a quitina tem taxas duas vezes maior. Nos organismos, ela atua como invólucro protetor e material de suporte e defesa, e está presente em microalgas diatomáceas, na parede celular de alguns fungos e na estrutura esquelética de invertebrados como celenterados, artrópodes, moluscos e anelídeos (ROBERTS, 1992; BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008; CAMPANA-FILHO et al., 2007).

A quitina foi pela primeira vez isolada no ano de 1881, porém, suas propriedades eram ainda desconhecidas. o que limitou consideravelmente sua aplicação no campo industrial, a qual veio a ocorrer somente por volta de 1970. A partir de então, despertou-se o interesse gradativo em suas propriedades poliméricas, em seus derivados como a quitosana e em seu desenvolvimento (ROBERTS, G. A. F 1992).

A extração da quitina a partir da biomassa envolve o cumprimento de tratamentos químicos em sequência, como desmineralização, desproteínação e despigmentação, com a finalidade de eliminar substâncias indesejadas (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Em seguida, a desacetilação da quitina leva a obtenção da quitosana, cuja composição primária é idêntica à da quitina a não ser pelo fato da quitosana valer-se das unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Figura 3 - Representação da estrutura primária da quitina



Fonte: BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008 (adaptado)

Durante o processo de desmineralização acontece a exclusão de carbonato de magnésio ($MgCO_3$) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$) através do tratamento ácido, podendo-se escolher entre os ácidos clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3), sulfúrico (H_2SO_4), entre outros. Este processo deve ser realizado em temperatura ambiente, a fim de evitar-se a despolimerização rigorosa, para que assim as características da quitina possam ser conservadas ao máximo (CARDOSO, 2008).

A desproteínação é a etapa que objetiva a remoção das proteínas por meio de sua hidrólise, onde podem ser utilizadas soluções diluídas de carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de potássio (K_2CO_3), hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$], sulfito de sódio (Na_2SO_3), bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), bissulfito de cálcio [$Ca(HSO_3)_2$], fosfato trissódico (Na_3PO_4) ou sulfeto de sódio (Na_2S) (ROBERTS, 1992). Sendo o hidróxido de sódio o mais utilizado para este processo, em proporções de 1% a 20% e temperaturas que variam entre 20°C e 100°C. Entretanto, assim como no processo de desmineralização, não deve ser realizada em condições severas e prolongadas, pois pode ocasionar a despolimerização da quitina (CARDOSO, 2008).

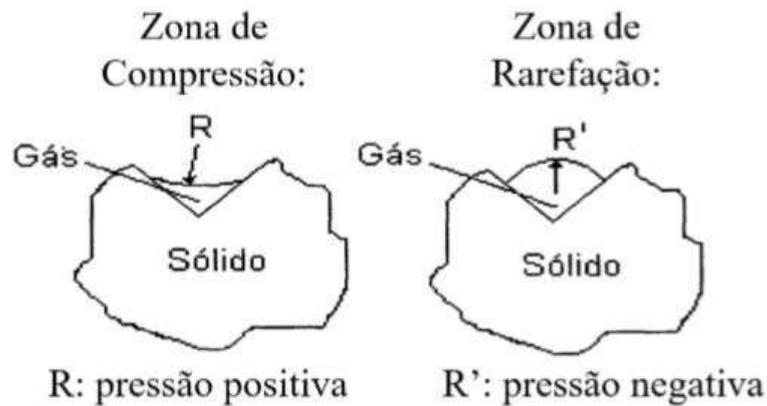
Em seguida vem a despigmentação, que pode ser realizada com agentes oxidantes que realizam branqueamento, como o hipoclorito de sódio (NaClO), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e permanganato de potássio (KMnO₄), ou por meio de extração com a utilização solventes orgânicos, como o etanol (C₂H₅OH), acetona (C₃H₆O) e éter etílico [(C₂H₅)₂O] (ROBERTS, 1992). Dentre esses reagentes, o hipoclorito de sódio (NaClO) e o etanol (C₂H₅OH), são os mais acessíveis comercialmente e economicamente viáveis.

2.3 DESPIGMENTAÇÃO POR BANHO ULTRASSÔNICO

Ultrassom são ondas mecânicas de alta frequência, sendo um processo que se baseia na criação, ampliação e implosão de vapores e gases, denominado de cavitação, como demonstrado na Figura 4. Essas ondas são propagadas produzindo regiões que se alternam entre compressão e rarefação. As ondas sonoras criadas pelo equipamento formam uma cavitação entre a amostra e o líquido, resultando num aumento na permeabilidade e assim uma maior penetração do solvente utilizado na extração (OLIVEIRA et al., 2016).

NOVO (2018), realizou testes de despigmentação utilizando dois processos: banho ultrassônico e extração com solventes por Soxhlet. Neste trabalho, foi observado que o uso do banho ultrassônico se tornou mais vantajoso, devido ao menor volume de reagentes necessário, a facilidade de manipulação do equipamento comparado ao Soxhlet e na diminuição do tempo gasto durante o processo. Em termos de eficiência de despigmentação, NOVO (2018) mostrou que os tratamentos não apresentaram diferenças significativas. Além disso, a despigmentação por banho ultrassônico é uma forma alternativa para evitar a desprotonação da quitina, (NOVO,2018; CARDOSO, 2008; OLIVEIRA et al., 2016).

Figura 4 - Efeito das ondas mecânicas de alta frequência do ultrassom nas amostras



Fonte: LUZ, 1998 (com modificações).

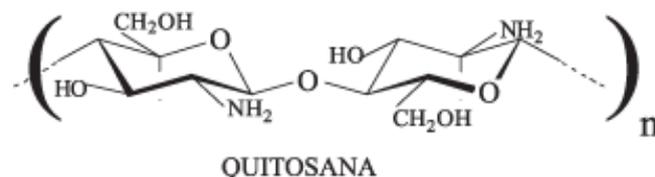
2.4 QUITOSANA

A quitosana é um produto natural, renovável e biodegradável, de grande importância ambiental e econômica (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Possui uma estrutura molecular quimicamente similar a celulose, diferencia-se somente nos grupos funcionais: grupos hidroxila (OH) estão organizados na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino (NH₂) para a quitosana, mostrada na Figura 5 (AZEVEDO et al., 2007).

Em virtude de sua característica de biodegradabilidade, a quitosana torna-se uma alternativa aos polímeros derivados de petróleo, sendo possível a produção de embalagens biodegradáveis (SRINIVASA; THARANATHAN, 2007).

As principais áreas de aplicação da quitosana são: agricultura, tratamento de água, indústria alimentícia, indústria de cosméticos, biofarmacêutica e biomedicina (AZEVEDO et al., 2007).

Figura 5 - Representação da estrutura primária da quitosana

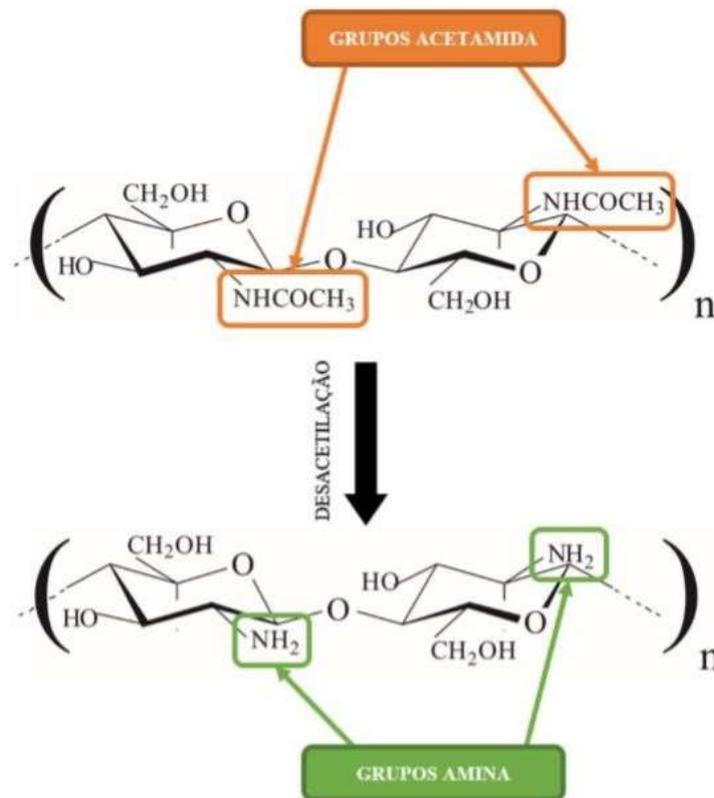


Fonte: BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008 (adaptado)

Normalmente a quitosana é insolúvel em soluções aquosas, com pH superior a 7, porém é altamente solúvel em pH ácido (ácidos fracos diluídos). O biopolímero quitosana pode ser modificado fisicamente em diferentes formas, como: flocos, pós, microesferas e nanopartículas (LARANJEIRA, Mauro C. M. and FAVERE, Valfredo T, 2009). A dissolução da quitosana origina géis, que podem ser aproveitados diretamente ou transformados em outros materiais (SPIN-NETO et al., 2008). Para se obter a quitosana, faz-se a desacetilação da quitina (AZEVEDO et al., 2007; ROBERTS, 1992).

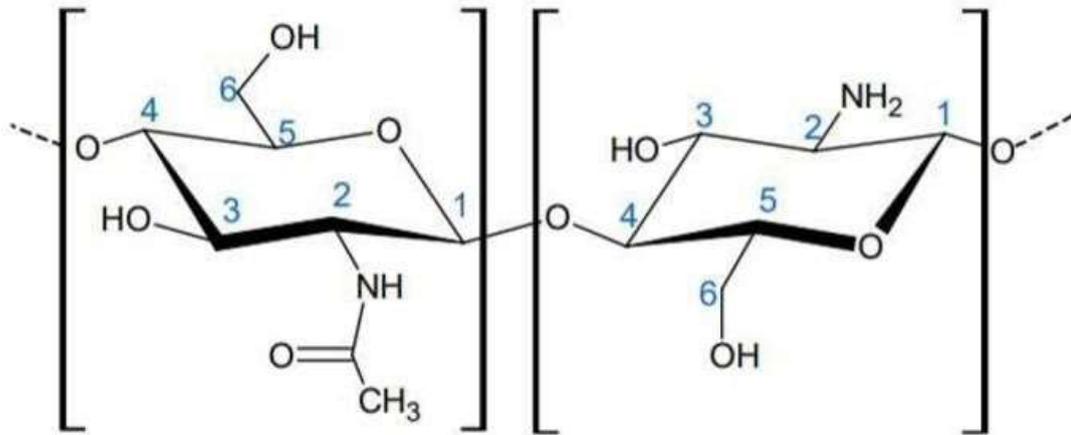
Como demonstra a figura 6, a desacetilação é um processo que consiste na hidrólise dos grupos acetamida (NHCOCH_3) existentes na quitina, gerando grupos amina (R-NH_2). Esse processo geralmente é tido como hidrólise parcial ou desacetilação heterogênea, que resulta em um copolímero qualificado por diferentes conteúdos de unidades acetiladas (2-acetamida-2-deoxi-d-glucopiranosose) e desacetiladas (2-amino-2-deoxi-d-glucopiranosose) conexas a ligações glicosídicas β -(1,4), como indica a figura 7 (ROBERTS, 1992, CARDOSO, 2008, KURITA, 2006).

Figura 6 - Desacetilação: hidrólise dos grupos acetamida (NHCOCH_3) existentes na quitina, gerando grupos amina (NH_2)



Fonte: BATTISTI; CAMPANA-FILHO, 2008 (com modificações).

Figura 7 - Representação do copolímero que apresenta unidades acetiladas (esquerda) e unidades desacetiladas (direita).



Fonte: CARDOSO, 2008.

A hidrólise parcial pode ser realizada pela ação de soluções alcalinas de KOH (hidróxido de potássio) ou NaOH (hidróxido de sódio), em altas temperaturas e intervalos de tempo prolongados (CARDOSO, 2008).

2.4.1 Quantificação da quitosana

A quantificação da quitosana pode ser obtida através do cálculo do Grau de Desacetilação (ANTONINO, 2007) a partir de dados obtidos por análise de titulação potenciométrica e utilizando a **Equação 1** abaixo:

$$GD = \left(\frac{c (V2 - V1) * MNaOH}{m} \right) * 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde: GD é o grau de desacetilação (%);

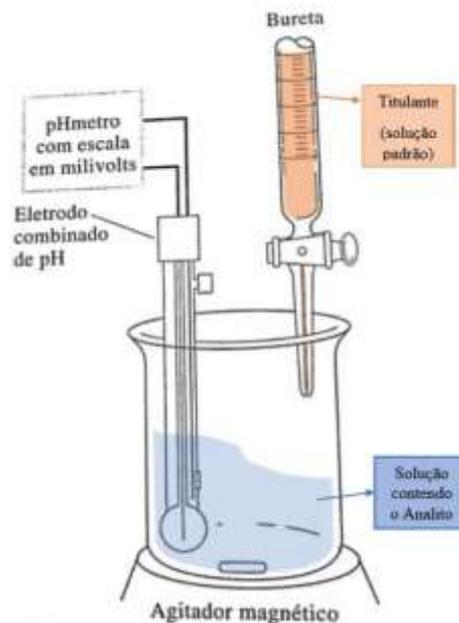
M_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH (mol.L^{-1});

V_2 é o volume de NaOH titulado para neutralizar os grupos amino protonados (mL); V_1 é o volume de NaOH titulado para neutralizar o excesso de HCl na solução (mL); m é a massa de quitosana (mg);

c é a massa molar média da unidade de repetição do polímero ($161,16 \text{ g.mol}^{-1}$).

Conforme citado acima, os parâmetros utilizados para calcular o GD são geralmente obtidos pelo método de titulação potenciométrica, através do qual, é realizada a medição do potencial de um eletrodo indicador em função do volume de solução padrão, como demonstra a Figura 8. A titulação é feita pelo acréscimo lento da solução padrão contida em uma bureta a uma solução de analito, buscando definir o ponto de equivalência, correspondente ao momento da titulação em que a quantidade de reagente padrão é equivalente à quantidade de analito (SKOOG et. al, 2015).

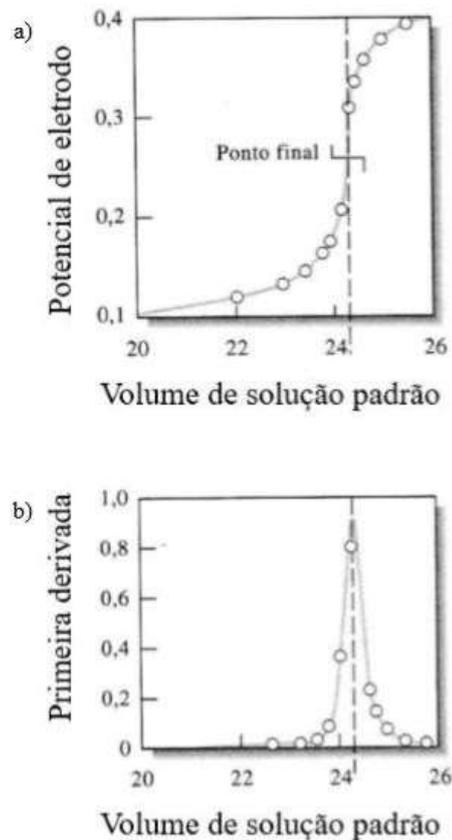
Figura 8 - Esquema de titulação potenciométrica para determinação da quitosana



Fonte: SKOOG et al., 2015 (com modificações)

Porém, não é possível definir esse ponto visualmente durante a análise. Assim o pHmetro é o responsável por sinalizar o momento em que ocorre essa alteração, sendo assinalada por uma variação brusca no pH indicando o ponto final da titulação, como demonstrado na Figura 9 (SKOOG et al., 2015).

Figura 9 - Titulação: a) Curva de titulação: variação brusca do pH que indica o ponto final da titulação; b) Curva da primeira derivada: produz uma curva com um valor máximo correspondente ao ponto de inflexão



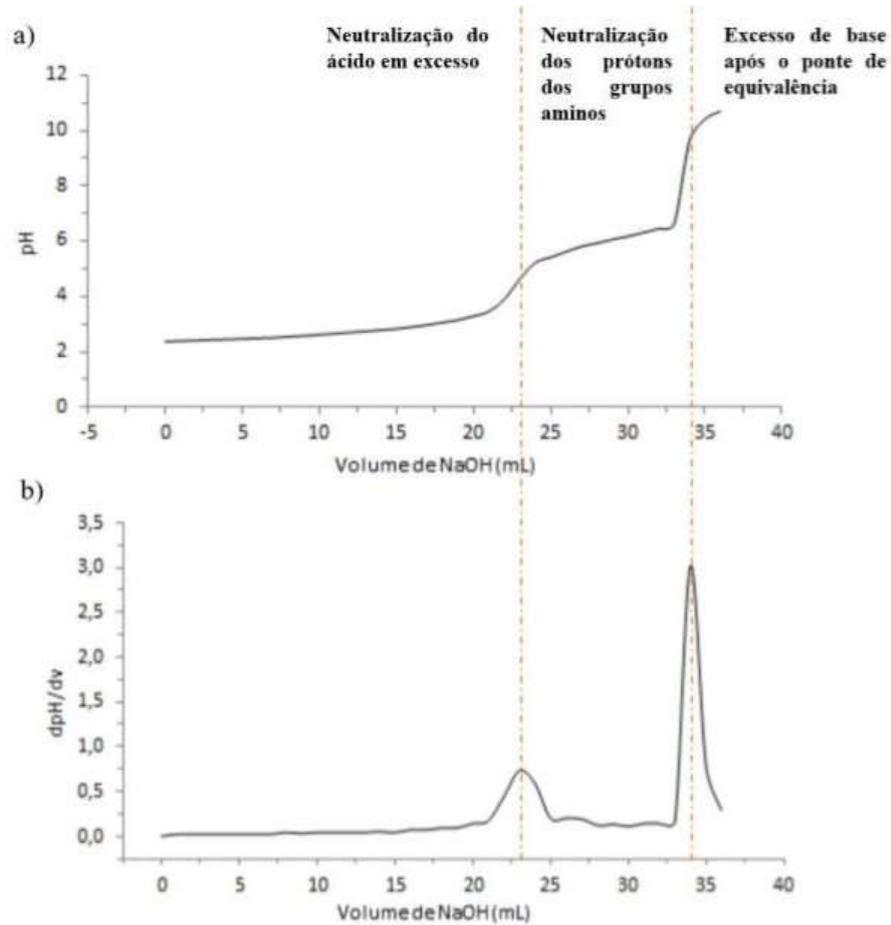
Fonte: SKOOG et. al, 2015 (com modificações)

O GD é apontado pela quantidade de unidades desacetiladas (grupos amino), com relação às unidades acetiladas (grupos acetamida) da cadeia do polímero (SANTOS et al., 2003). A titulação é feita com HCl em excesso acrescida a massa de quitosana, deixadas em agitação por 2 horas, promovendo a protonação dos grupos aminos (BEPPU; ARRUDA; SANTANA, 1999).

Na curva de titulação potenciométrica para a quitosana, precisarão estar aparentes três seções lineares, sendo a primeira indicando da neutralização do ácido presente, a segunda corresponde à neutralização de prótons dos grupos amino da quitosana e a terceira faz referência ao excesso de base, após o ponto de equivalência, como representado na Figura 10 (SKOOG et al., 2015). Dessas três retas originam-se, dois pontos de inflexão: o primeiro, corresponde ao volume de base necessário para neutralizar o excesso de ácido e o segundo, o volume de base

necessário para neutralizar os grupos amino protonados.

Figura 10 - Exemplo de gráficos m uma titulação potenciométrica: a) Titulação potenciométrica; b) Primeira derivada

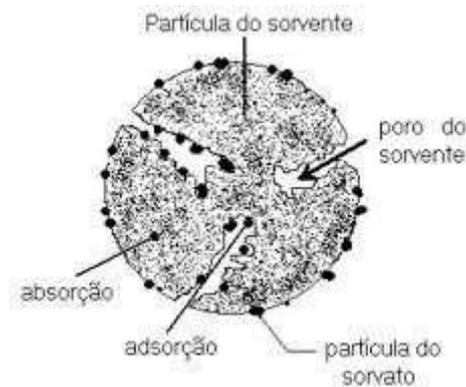


Fonte: ALMEIDA et al., 2015 (com modificações)

2.5 ADSORÇÃO

Segundo Nascimento et al., (2014), a adsorção é uma operação unitária onde há separação de determinada substância (adsorvato) presente em um fluido por meio de uma interação com a superfície de um sólido (adsorvente). A Figura 11 representa uma adsorção em superfície sólida de carvão ativado. Nela podemos ver que as partículas podem ser adsorvidas na superfície da partícula sorvente e no caso do carvão ativado, há também a absorção interna, onde as partículas são retidas nas fissuras da superfície adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 11 - Representação de adsorção em superfície sólida



Fonte: Kehl (2015)

Há dois mecanismos no processo de adsorção: adsorção química ou quimissorção e a adsorção física ou fissorção. A quimissorção dá-se pela partilha ou troca de elétrons e a fissorção envolve as forças de van der Waals, onde há força de tração atuando entre moléculas, íons e átomos. (BORBA et al., 2006 *apud* CARNEIRO, 2014).

Algumas características distinguem estes dois mecanismos, entretanto eles não são totalmente independentes. Desta forma, Nascimento et al., (2014), apresentam algumas diferenças entre a adsorção química e física:

- **Adsorção química:** A adsorção química é altamente específica. Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na adsorção é de 20kcal/mol e ocorre nos sítios ativos (localizada), a velocidade da adsorção pode ser rápida ou lenta de acordo com a energia de ativação. Quando a energia de ativação for de ordem mínima ou nula a adsorção ocorre rapidamente, sendo a energia de ativação elevada a adsorção ocorre lentamente.
- **Adsorção física:** A adsorção física não é específica. Em termos termodinâmicos, a quantidade de calor envolvida na adsorção física de modo geral, está em uma escala abaixo de 10 kcal/mol, ocorre uma condensação/vaporização, ocorrendo em toda superfície do adsorvente (não localizada).

É válido lembrar que há fatores que influenciam o mecanismo de adsorção e que essas forças estão diretamente envolvidas no processo. Sendo elas, a área de contato da superfície, as propriedades e afinidades entre adsorvente e adsorvato, cinética da adsorção, temperatura e pH

do sistema (GERMANO, 2018)

Dentre estes fatores no estudo da adsorção, as isotermas possibilitam relacionar a concentração do adsorvato na fase sólida, junto a sua concentração de equilíbrio na fase aquosa em meio a uma temperatura constante. Essa relação de concentração e temperatura, nos indica parâmetros adequados no processo de adsorção. Deste modo, é possível observar a proporcionalidade da quantidade adsorvida do adsorvato e a concentração em solução, onde poderá ser representada por meio de uma isoterma linear (GERMANO, 2018). No modelo de Langmuir, a adsorção ocorre em sítios específicos na superfície do adsorvente, onde cada um deles limita-se a adsorção de uma única molécula (DOTTO, 2011).

A adsorção é um dos métodos empregados para separação e purificação de fluidos industriais. Comparado ao processo de destilação, a adsorção apresenta uma boa viabilidade no que diz respeito ao ponto de vista econômico e energético. (CARNEIRO, 2014).

Dentre os materiais adsorventes, o carvão ativado tem sido largamente empregado nos processos de separação por dispor de uma superfície de contato alta, boa distribuição dos poros e grupos funcionais na superfície facilitando o processo de adsorção (CARNEIRO, 2014).

Entretanto, outros materiais adsorventes vêm sendo explorados, como por exemplo o estudo de R.R.K SILVA, et al., (2016), explorando as propriedades da quitosana como alternativa sustentável em processo de adsorção, CAMPANA, FILHO et al., (2007), aponta a quitosana como tendo a capacidade de interação com íons metálicos, o que lhe confere a aplicação no tratamento de águas residuais e efluentes dada a sua habilidade em formar quelatos com íons pesados.

Dada a sua estrutura molecular, a quitosana possui grupos aminos e hidroxilas em sua matriz polimérica, o que possibilita modificações químicas em sua estrutura biopolimérica melhorando a sua capacidade de interação com outros compostos (GERMANO, 2018). Entretanto, a quitosana solubiliza em meio ácido, o que dificulta sua recuperação e sem a modificação química e a reticulação da cadeia, a velocidade e a capacidade de adsorção não será eficiente (LUCENA, G et al 2013).

O processo de adsorção pode ser empregado em tratamentos de efluentes, por meio de colunas de adsorção, onde o fluido contendo compostos a serem adsorvidos escorrerá para ser purificado (CARNEIRO 2014).

2.6 CONTAMINANTES EMERGENTES

Águas residuais e industriais possuem compostos classificados como contaminantes emergentes (CE) devido a presença de substâncias que ao serem metabolizados pelos seres vivos, podem causar desordem no ecossistema e atuar como disruptores endócrinos. Podemos citar como exemplos fármacos, drogas ilícitas, cafeína, hormônios endógenos, hormônios sintéticos, anticoncepcionais que são excretados pela urina e produtos de higiene pessoal. A principal fonte de contaminação provém das águas residuais domésticas que são lançadas diariamente em corpos hídricos e que, mesmo após passar por tratamento pelo órgão responsável pela rede de abastecimento e esgoto, não são removidos dada a insuficiência do processo de tratamento (GERMANO, 2018).

Embora a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), aponte padrões, diretrizes e parâmetros no processo de lançamento de efluentes em corpos hídricos, não dispõe de um parágrafo que defina a concentração aceitável de CE despejados nestes corpos receptores. A Resolução CONAMA 357/2005, que trata das diretrizes ambientais e enquadramentos, padrões e condições de lançamento de efluentes em corpos d'água, também não estabelece um padrão específico da qualidade da água para consumo humano em relação as concentrações presentes de CE.

Um dos indicadores de CE em corpos d'água é a cafeína. Canela et al., (2014), apontam estudos onde, 70% da cafeína seja proveniente do consumo de café. Bebida a qual encontra-se em segundo lugar dentre as mais consumidas no mundo. Uma outra fonte de cafeína, se dá pela ingestão de refrigerantes, medicamentos para resfriado, alergias e analgésicos, por exemplo.

Dada a propriedade adsorvente da quitosana, há um crescente interesse em estudar sua aplicação como bioadsorventes. Fleck et al., (2013), apresenta uma revisão literária de soluções alternativas de bioadsorventes, dentre eles a quitosana, dada a sua abundância (FLECK et al., 2013).

Para que o mecanismo de adsorção na quitosana mostre melhor eficiência, GONSALVES et al., (2011), propõem estratégias de reticulação objetivando modificações em determinadas propriedades de sua estrutura, como por exemplo, estabilidade química, térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular. A reticulação da quitosana também se justifica quanto a sua aplicação com produto adsorvente, uma vez que a fabricação de adsorventes exige um biopolímero de alta resistência em meios extremamente ácidos.

A reticulação da quitosana de modo geral, consiste em uma modificação química envolvendo a união de suas cadeias poliméricas ou ainda, ligar-se a cadeias de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas (GONSALVES et al., 2011). O Quadro 1, apresenta reagentes químicos para a reticulação.

Quadro 1 - Reagentes químicos para a reticulação da quitosana

Ligante de Grupos –NH ₂	Ligante de Grupos –OH	Ligante de Grupos –NH ₂ ou –OH
Formaldeído	Epicloridrina	Etilenoglicol diglicidil éter
Gloxala	Etilenoglicol	Diisocianato de hexametileno
Glutaraldeído	Etilenoglicol dimetacrilato	
Benzoquinona		
1,1,3,3-Tetrametoxipropano		
Ácido nitroacético (NTA)		
Ácido etilenodiaminotetracético		
Ácido dietilenotriaminopentacético		
Acrilato de metila (AM)		
1,2-Etanoditiol		
Genipina		
2-Iminotiolano		
Tripolifosfato		
Pirofosfato		
Fosfato		
Citrato		
Sulfato		

Fonte: GONSALVES et al., 2011

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos para a obtenção da quitosana, foram baseados em Novo (2018) e foram feitos em três etapas, como representado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema dos processos que foram realizados para a obtenção da quitosana neste trabalho



Fonte: Próprio autor

3.1 PREPARO

O procedimento de preparo abrangeu duas etapas: remoção de sujidades e moagem.

As etapas são detalhadas a seguir.

- **Remoção de sujidades:**

Os resíduos de camarão foram lavados em água corrente da torneira, com o auxílio de uma peneira, até a saída de água translúcida.

Esses resíduos foram então colocados em béqueres de 1 L, juntamente com aproximadamente 800 mL de água destilada, e levados ao bico de Bunsen, e deixados sob fervura por 10 minutos, como demonstra a Figura 13. As temperaturas iniciais (T_{inicial}) e final (T_{final}) da fervura foram medidas.

Figura 13 - Remoção de sujidades dos resíduos de camarão



Fonte: próprio autor

Então novamente com o auxílio de uma peneira, foram retirados o excesso de água e armazenamos, os resíduos foram colocados em refratários e levados a estufa (Lucadema Modelo Luca 80/64) a 60°C por 37 horas. Os rejeitos secos foram então pesados.

- **Moagem:**

Os resíduos foram previamente moídos na mão, para agilizar o processo de moagem no moinho. Como demonstra a Figura 16.

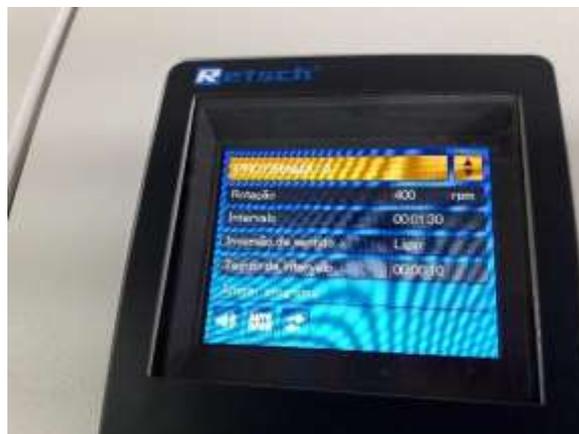
Os resíduos foram moídos em moinho planetário de bolas (Retsch Modelo PM 100), foi realizado utilizando 15 bolas de zircônia em um vaso de zircônia de 50 ml, a uma rotação de 400 RPM por 12 min. com intervalos de 1,5 minuto para inversão de rotação e 10 segundos entre os intervalos. Como mostram as Figuras 14 e 15.

Figura 14 - Moinho planetário de bolas



Fonte: próprio autor

Figura 15 - Programação do moinho planetário



Fonte: próprio autor

Figura 16 – Amostras moídas: a da esquerda previamente moída a mão; a da direita moída no moinho planetário.



Fonte: próprio autor

3.2 EXTRAÇÃO DA QUITINA

A quitina foi extraída dos resíduos de camarão em três etapas: desmineralização, desproteinação e despigmentação. As etapas serão detalhadas abaixo.

3.2.1 Desmineralização

Foram colocadas 20 g da amostra mais fina em dois béqueres de 250 mL, acrescentou-se em cada um 50 mL de HCL 1 mol.L⁻¹, a adição do ácido foi feita de forma lenta, devido a formação de bolhas. Posteriormente, as amostras foram levadas ao agitador magnético (WEA Lab Modelo AA-1012B), durante 2 horas, como demonstra a Figura 17.

Figura 17 - Desmineralização

Fonte: próprio autor

Após as 2 horas de agitação, as amostras foram transferidas para tubos de centrífuga de 15mL e levadas a centrífuga de bancada (Nova Modelo NII810-X) por 10 minutos a uma rotação de 400 RPM. Esse processo está representado pela Figura 18.

Figura 18 - Centrifugação

Fonte: próprio autor

A solução foi retirada com o auxílio de uma pipeta de 5mL e um pipetador de segurança do tipo pera com três vias. A solução mais próxima da parte sólida foi removida com uma pipeta de Pasteur, a fim de se obter uma maior precisão.

A parte sólida foi lavada com água destilada e levada a centrifugar novamente nas mesmas condições citadas anteriormente. Novamente foi realizada a remoção da parte líquida, descartando-a em local adequado para posterior tratamento.

A fim de reduzir as perdas de massa, após a retirada da amostra dos tubos de centrifuga, a massa residual que não pode ser facilmente retirada foi submetida a lavagem em um ciclo de centrifugação de 5 minutos com rotação de 400 RPM, desta forma obtendo um melhor aproveitamento com perdas reduzidas.

As partes sólidas foram colocadas em uma placa de Petri, e levadas a estufa por 18 horas a uma temperatura de 50°C. Após total secagem a massa apresentou-se granulada, a fim de manter um pó fino a mesma foi moída a mão em cadinho apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Moagem pós lavagem e secagem



Fonte: próprio autor

3.2.2 Desproteinação

Em um béquer de 1 L, adicionou-se a massa seca e moída com 165 mL de NaOH. Em seguida a solução foi submetida a agitação em agitador magnético, durante 3 horas controlando a temperatura a cada 10 minutos com o auxílio de um termômetro químico – RIVATERM n° 5236/2015, como ilustra a Figura 20.

Figura 20 - Desproteinação



Fonte: próprio autor

Nos primeiros 10 minutos, a temperatura atingiu 93°C c, a fim de reduzir a temperatura desligou-se o aquecimento, mantemos a agitação e adicionou-se 200 ml de água destilada para baixar a temperatura.

Após tempo de agitação sob aquecimento verificou-se o pH da solução, a qual indicou um pH de 14. A amostra foi reservada na estufa para decantação, como apresentado na Figura 21, por aproximadamente 24h.

Figura 21 - Amostra decantada



Fonte: próprio autor

Após decantação, o líquido foi retirado com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 20 mL, todo o líquido foi retirado mantendo a massa decantada no fundo do béquer. Em seguida, a amostra foi transferida para tubos de centrifuga de 15 ml e levadas a centrífuga de bancada (Nova Modelo NII810-X) em 3 ciclos de 10 minutos cada a uma rotação de 400 RPM.

Posteriormente, descartou-se a parte líquida com auxílio de uma pipeta de Pauster e as parte sólida depositada em uma placa de Petri levada a estufa a 65°C para secar por 24 horas.

3.2.3 Despigmentação

Após tempo de secagem, a amostra foi transferida para um Erlenmeyer de 250 mL solubilizando a amostra em 50 mL de álcool absoluto. A solução foi submetida a banho ultrassônico (SolidSteel Modelo SSD – 3,8 L), (Figura 22), sem aquecimento durante 12 horas e ao final o pH medido foi de 14. Em seguida, a solução foi transferida para tubos de centrífuga de 15 mL e levadas a centrífuga de bancada por 5 ciclos de 10 minutos cada, a uma rotação de 400 RPM até atingir pH 10.

Figura 22 – Banho ultrassônico



Fonte: próprio autor.

A amostra foi novamente transferida para tubos de centrifuga de 15 mL e submetidas a lavagem com água destilada em centrifuga por 3 ciclos de 10 minutos cada a uma rotação de 400 RPM. Posteriormente, descartou-se a parte líquida com auxílio de uma pipeta de Pauster e as parte sólida depositada em uma placa de Petri levada a estufa para secagem por 48 horas. A Figura 23 demonstra o controle de pH realizado durante as lavagens.

Figura 23 - Controle de pH do processo de despigmanetação



Fonte: Próprio autor

3.3 OBTENÇÃO DA QUITOSANA

3.3.1 Desacetilação

A amostra seca foi transferida para um béquer de 600 mL, e adicionou-se 20 mL NaOH a 40%. Em seguida, a amostra foi levada à agitação com aquecimento durante o período de 3 horas, monitorando a temperatura a cada 10 minutos com termômetro químico. Após 20 minutos, adicionou-se água destilada a fim de manter a temperatura próxima de 50 °C. No total, adicionou-se 100 mL de NaOH 40%.

Ao fim do processo, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e o pH apresentou-se na faixa de 14. Após, a amostra foi lavada em água destilada em tubos de centrifuga de 15 mL e levada a centrifugação em 5 ciclos de 10 minutos cada, a uma rotação de 400 RPM. O último ciclo apresentou pH de 11, o sobrenadante foi descartado e a massa sólida levada para estufa para secagem por 48h.

3.3.2 Determinação da quitosana

A amostra seca total do processo foi pesada. Da amostra total de 17,14g, foi retirada uma pequena quantidade de 1g sendo transferida para um béquer de 600 ml com a adição de 20 mL de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e levada a agitação por duas horas. Após este período foram adicionados 75 mL de água destilada. A determinação se deu pelo grau de desacetilação calculado através dos dados obtidos pela titulação potenciométrica segundo a Equação 1.

A solução titulante de NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi adicionada em uma bureta automática (Tirette 50 mL Class A Precision). Em um béquer contendo a amostra, foi montado o sistema de medidor de pH (lucadema Modelo LUCA 2010) e mantido sob agitação em agitador magnético (Nova Modelo NI1103) conforme Figura 24. A solução titulante foi adicionada a cada 0,5 mL, podendo assim observar as variações de pH a cada adição e ao atingir o volume gasto de 10,5 mL observamos que o pH manteve-se, finalizando assim a titulação.

Figura 24 - Aparelhagem da técnica de titulação potenciometrica utilizada para determinar o grau de desacetilação (GD) da quitosana



Fonte: próprio autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DA QUITINA E SUA CONVERSÃO EM QUITOSANA

Na primeira etapa de preparação da amostra (remoção de sujidades), a massa inicial (úmida) de resíduos de camarão-sete-barbas era de 2 kg, após este processo a massa seca obtida foi de 0,239 kg, o que indica uma perda de massa possivelmente associada a perda de água, de proteínas e pequenas sujidades que não foram removidas na lavagem de preparação da amostra.

Durante a moagem obteve-se três diferentes tamanhos visíveis, suas massas foram separadas e pesadas, como apresenta a Figura 25. Para a realização do procedimento experimental foi escolhida a amostra mais fina devido a sua homogeneidade. Dependendo do aplicação final da quitosana obtida, pode-se seguir as etapas somando-se os três tamanhos, para o máximo aproveitamento, ou selecionando um determinado tamanho.

Figura 25 - Diferentes tamanhos obtidos na moagem



Fonte: próprio autor

O pH foi medido em cada processo sempre com o objetivo de conseguir o pH mais próximo de neutro (7,0), assim como descrito na literatura. Entretanto, as etapas de desproteínação e despigmentação ainda requerem aprimoramento na lavagem para que se obtenha o valor desejado.

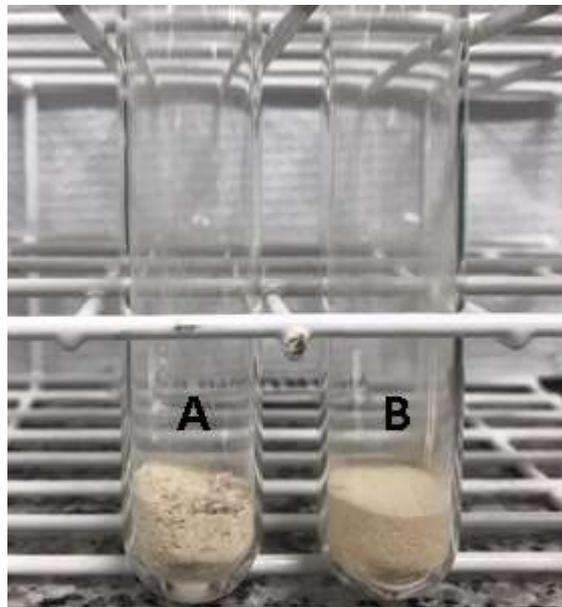
Uma das etapas modificadas nesse estudo a partir do método utilizado por Novo (2018) e com o fim de otimizar a metodologia, foi a despigmentação através de banho ultrassônico. Inicialmente esta durava cerca de 12 horas e utilizava álcool absoluto como solvente. Para otimizarmos esse processo, reduzimos o tempo para 6 horas e testamos um outro solvente , o

hipoclorito de sódio, a fim de verificar a eficiência de ambos para a remoção dos pigmentos.

Como resultado desses testes, as amostras com o álcool absoluto apresentaram uma leve coloração alaranjada indicando que ainda existiam pigmentos a serem retirados, e para o hipoclorito de sódio as amostras encontravam-se com uma coloração branca-amarelada, indicando que aparentemente uma maior quantidade de pigmentos foi retirada. Porém, esses resultados são qualitativos, uma vez que a quantificação dos pigmentos totais não foi realizada.

Ambos os solventes, álcool absoluto e hipoclorito de sódio, possuem vantagens e desvantagens Figura 26.

Figura 26 - Amostras de quitina do resíduo de camarão após despigmentação com hipoclorito de sódio (amostra A) e álcool absoluto (amostra B).



Fonte: Próprio autor

Os dados obtidos durante a etapa de desacetilação tratados no Microsoft Excel[®], para que fosse possível realizarmos os cálculos de GD. Previamente, foi necessário realizar os cálculos da primeira derivada, onde utilizamos a seguinte equação: $y' = \Delta \text{pH} / \Delta V \text{ NaOH}$. Como demonstra a Tabela 1.

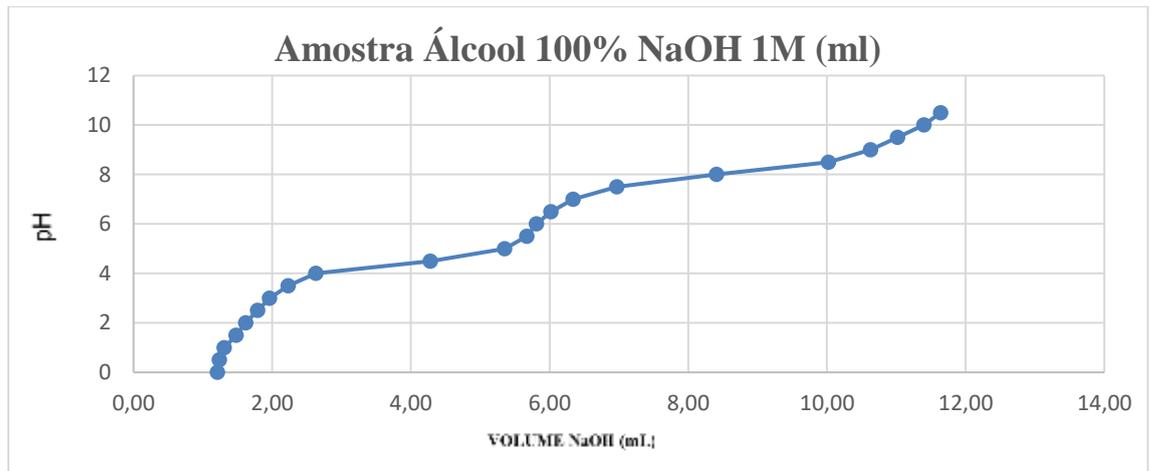
Tabela 1- Dados obtidos no processo de titulação potenciométrica

Amostra Álcool absoluto (~100%)		
pH	NaOH 1M (mL)	$y'=\Delta\text{pH}/\Delta V\text{NaOH}$
1,21	0	
1,24	0,05	0,6
1,31	1	0,14
1,48	1,5	0,34
1,62	2	0,28
1,79	2,5	0,34
1,96	3	0,34
2,23	3,5	0,54
2,63	4	0,8
4,28	4,5	3,3
5,35	5	2,14
5,67	5,5	0,64
5,81	6	0,28
6,02	6,5	0,42
6,34	7	0,64
6,97	7,5	1,26
8,41	8	2,88
10,02	8,5	3,22
10,63	9	1,22
11,02	9,5	0,78
11,4	10	0,76
11,64	10,5	0,48

Fonte: próprio autor.

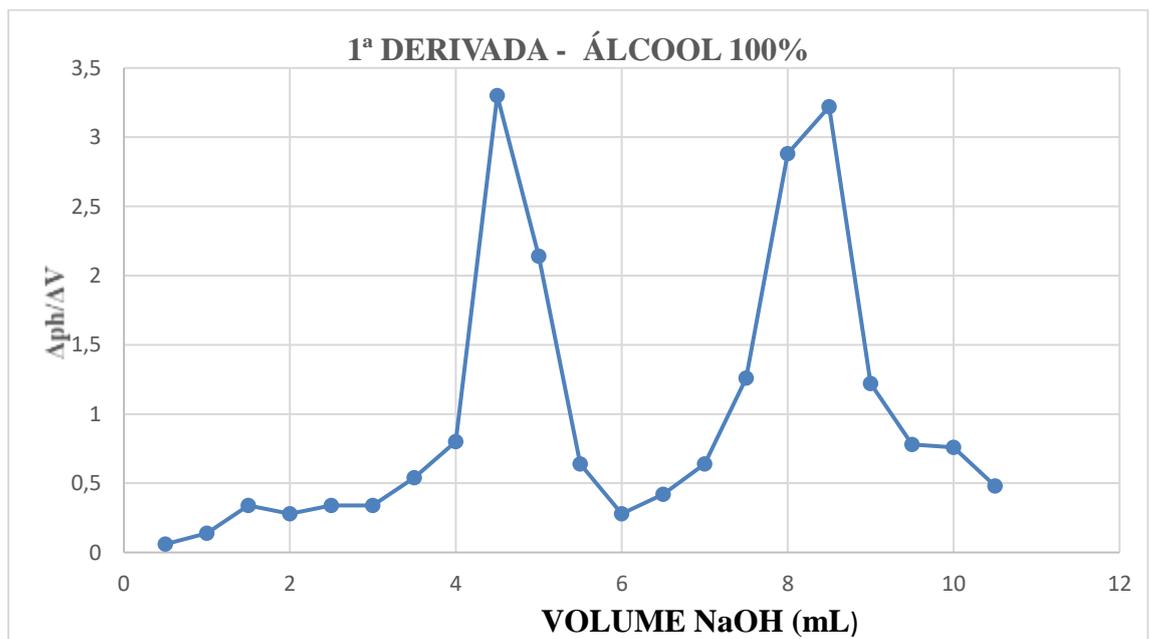
Baseado nos dados da Tabela 1, foram construídos os Gráficos 1 e 2. Onde o Gráfico 1 apresenta uma variação brusca de pH, mas que como já mencionado anteriormente por Skoog et al., (2015), a visualização do ponto de equivalência da titulação é difícil. Por este motivo é necessário calcular a primeira derivada. O Gráfico 2, apresenta a curva da primeira derivada, onde é possível observarmos dois pontos, o primeiro corresponde a neutralização dos prótons dos grupos aminos e o segundo corresponde ao excesso de base após o ponto de equivalência, tornado possível calcularmos o GD.

Gráfico 1 – Variação de pH



Fonte: próprio autor

Gráfico 2 – Curva primeira derivada.



Fonte: próprio autor.

O GD obtido foi de 48,35%, ou seja, está abaixo do indicado pela literatura, onde Almeida et al. (2015) obtiveram 83,52%, Antonino (2007) alcançou valores entre 82,80 e 95,40% e Novo (2018) obteve valores entre, 59,68% e 63,83%. Um dos possíveis problemas com relação ao baixo grau de desacetilação obtido com relação a literatura pode ter ocorrido após a desproteínação, onde não foi possível abaixar o pH para neutro, devido ao tempo do processo, temperatura, velocidade de agitação ou até mesmo a concentração da solução de

NaOH.

Após a desacetilação, as amostras adquiriram um pH básico (pH 10). Provavelmente porque a hidrólise dos grupos acetamida foi parcial. Segundo Roberts (1992) e Novo (2018), a hidrólise parcial já era esperada, pois ela pode ocorrer por meio da ação de soluções alcalinas (como a solução de NaOH), durante um período de tempo e sob altas temperaturas.

Em geral, foi possível observar que os métodos que estão sendo utilizados, apesar de eficientes, precisam ser melhorados para uma maior eficácia na obtenção da quitosana, demonstrado através do GD e, como consequência, melhorar seu rendimento.

4.2 PROPOSTA DE APLICAÇÃO DA QUITOSANA OBTIDA COMO MATERIAL ADSORVENTE

Cruz et al., (2014) e Dias et al., (2018) apresentam estudos na aplicação de quitosana modificada para sistemas de adsorção de CE, porém, não encontramos estudos específicos para a adsorção da cafeína. Desta forma, o foco deste trabalho foi sugerir um processo voltado especificamente para esta adsorção e contribuir com futuros estudos.

Com o intuito de cumprir o terceiro objetivo desse trabalho, estudou-se uma aplicação da quitosana que é obtida a partir dos processos acima descritos. Uma alternativa é a utilização dela como um material sustentável para a adsorção no tratamento de contaminantes emergentes, como a cafeína. Para tanto, um procedimento experimental foi elaborado como sugestão e encontra-se no Apêndice 1.

Neste método proposto, a quitosana é preparada com uma solução de ácido acético 5%, modificada quimicamente em um processo de reticulação, onde a quitosana será transformada em microesferas por meio de gotejamento em solução de hidróxido de sódio 8%. O sistema de coluna de absorção é montado com o auxílio de uma bureta, onde as microesferas serão empacotadas e o fluido contendo a solução adsorvente escorrerá.

Como sugerido por DIAS et al., (2018), um dos fatores determinantes para a obtenção de microesferas de quitosana, é que a quitosana apresente um GD superior a 80%. Deve-se ainda, realizar sua diluição em baixas concentrações de ácido acético e que após a diluição, apresente uma boa viscosidade, onde está última, terá efeito direto no formato das esferas.

Outro fator determinante para a uniformidade das microesferas é a altura do sistema de gotejamento e como proposto no experimento de Dias et al., (2018), deve-se realizar agitação mecânica lenta ao processo de gotejamento na solução coagulante. Em seu experimento, Dias et al., (2018) utilizou quitosana com 93% de GD, solução de ácido acético para o preparo da quitosana e solução de hidróxido de sódio de grau analítico. Devido ao método simplificado, o

baixo custo dos reagentes e resultados positivos na adsorção de CE, o experimento de Dias et al., (2018), mostra-se promissor e acessível dada ao uso de equipamentos.

Ainda no experimento de Dias et al., (2018), utilizou-se outros sais como coagulante: cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e acetato de sódio. Entretanto o acetato de sódio mostrou-se mais eficiente na correção de densidade das microesferas, além de possuir baixo custo. Na literatura também é possível encontrar reagentes como ácido fórmico para o preparo da solução (DIAS et al., 2018). Sugere-se para experimentos futuros o uso de acetato de sódio, embora sua aquisição venha a ser regulada, o baixo custo do reagente apresenta concordância com a proposta deste trabalho, que é otimizar o processo em relação a tempo e custo.

Cruz et al., (2014), apresenta resultados promissores na adsorção de solução contendo íons metálicos, onde os adsorventes utilizados foram 2 tipos de quitosana modificada com diferentes densidades e carvão ativado. Cruz et al., (2014) observou que a capacidade de adsorção nos três processos teve uma pequena variação devido a porosidade das superfícies, como podemos observar na Tabela 2 .

Tabela 2 - Dados experimentais de adsorção obtidos por Cruz et al.,(2014).

Adsorvente	Adsorção inicial*	Adsorção Final*
Carvão ativo	0,324 ± 0,033	0,308 ± 0,009
Quitosana I	0,321 ± 0,123	0,305 ± 0,006
Quitosana II	0,319 ± 0,073	0,310 ± 0,007

Fonte: Cruz (2014).

Como já discutido anteriormente, a quitosana possui grupos amino com boa capacidade de interação com íons metálicos logo, os resultados apresentados por Cruz et al., (2014) confirmam este fato. Em seus resultados (Tabela 2), Cruz et al., (2014) realizou o processo de adsorção de cobre Cu^{2+} , em Carvão Ativo, Quitosana Modificada I (sem acetato de sódio) e Quitosana Modificada II (com adição de acetato de sódio).

A Quitosana I, não contém a adição de acetato de sódio e a sua capacidade de adsorção se aproximou do carvão ativado, onde pode-se justificar a interação dos íons metálicos com os sítios quelante (grupo amino) na superfície da quitosana. Já a Quitosana II possui em sua composição a adição acetato de sódio para regular a densidade, o que lhe conferiu uma baixa

capacidade de adsorção, podendo ser justificada pela adição em excesso de acetato de sódio, o que possivelmente contribui com a diminuição dos sítios de interação com Cu^{2+} . Desta forma é importante realizar pequenas amostras em triplicata para ajustar e determinar a quantidade de cada reagente a fim de obter bons resultados.

De modo geral e com base nos estudos encontrados na literatura, conclui-se que a quitosana mostra-se promissora na aplicação de alternativas para adsorção devido a grande disponibilidade na natureza, a sua versatilidade e sua estrutura molecular apta a modificações químicas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dado a sua abundância e versatilidade em aplicações, a quitosana mostra-se interessante economicamente viável e uma excelente alternativa para soluções ambientais. Dentre as suas aplicações, a quitosana possui propriedades em sua estrutura que permite a sua transformação que eleva sua capacidade de adsorção. Dessa forma, há a necessidade de otimizar o processo de obtenção da quitosana principalmente em relação ao tempo de processo e grau de desacetilação e assim, fazer uso desta quitosana para fins sustentáveis.

A metodologia aplicada, apresentou pontos relevantes para otimizar o processo. Em relação da moagem, para otimizá-la, sugerimos para futuros experimentos realizar uma pré moagem com auxílio de um mixer/liquidificador (caseiro) para reduzir o tempo de moagem do moinho.

Um outro ponto importante no processo é a lavagem da amostra em centrifuga, além do tempo empregado para regular o pH, a perda de massa é significativa. Para minimizar essa perda, sugere-se ao fim do processo, realizar uma última lavagem com o resíduo de amostra contido no cone d centrifuga, para desta formar retirar toda a amostra e diminuir essa perda.

Sendo o tempo um dos principais fatores a serem melhorados no processo, notamos que o tempo de secagem nas etapas de desmineralização, desproteinação e despigmentação podem ser reduzidos, uma vez que após cada processo citado a amostra será adicionada uma solução aquosa no processo seguinte. Ainda em relação ao tempo empregado no processo, a despigmentação pode ter seu tempo reduzido pela metade sem que o resultado venha a ser alterado.

Para o preparo da solução de quitosana a ser reticulada, sugere-se que o experimento venha a ser feito, no mínimo, em duplicata e que a adição acetato de sódio tenha diferentes concentrações para obter uma boa viscosidade e que no processo de transformação da solução em microesferas, estas venham a ter um formato de ovalado a circular, o que será interessante no processo de adsorção aumentando assim a superfície de contato.

Por fim, a quitosana mostra-se um composto com aplicações muito promissoras, com grande potencial econômico e como uma boa solução ambiental no caso do uso de resíduos no pescado. Com boas propriedades adsorventes, a metodologia proposta neste trabalho para a reticulação e transformação da quitosana, é sugerida com base em estudos. Para futuros experimentos, recomendamos testes experimentais para confirmar os resultados apresentados com base nos estudos de referência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, L. P. et al. **Extração de quitina, síntese e caracterização de quitosana obtida através de resíduos de camarão** (*Macrobrachium amazonicum*). *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 3, p. 2272-2278, 2015.

ANTONINO, N. A. **Otimização do Processo de Obtenção de Quitina e Quitosana de Exoesqueleto de Camarões Oriundos da Indústria Pesqueira Paraibana**. João Pessoa, 2007. 88p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

AZEVEDO, V. G.; ÁVILA-DA-SILVA, A. O.; ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B. **Estudo da Frota Direcionada à Pesca do Camarão-Sete-Barbas, no Litoral Norte do Estado de São Paulo**. *Boletim do Instituto de Pesca, São Paulo*, v. 40, n. 2, p. 179–194, 2014.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: Aplicações como Biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 3, p. 27–34, 2007.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e Caracterização de α -Quitina e Quitosanas de Cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. *Quimica Nova*, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 4, p. 163–169, 1999.

BORBA C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, março de 2006.

Campana-Filho, S., De Britto, D., Curti, E., Abreu, F., Cardoso, M., Battisti, M., . . . Lavall, R. (2007). Extração, estruturas e propriedades de α - e β -quitina. *Quimica Nova*.

CARNEIRO, Elisa França. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. 2014.

CANELA, Maria Cristina et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas-INCTAA, Editora Cubo, São Carlos, 96p, 2014.

CARDOSO, M. B. **Contribuição ao Estudo da Reação de Desacetilação de Quitina: Estudos da Desacetilação Assistida por Ultra-Som de Alta Potência**. São Carlos, 2008. 102p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 13 set.2019

CRUZ, FS de O.; VIEIRA, F. T.; DOS REIS, A. B. **Obtenção De Esferas De Quitosana**

Para Estudo Do Comportamento Em Águas Poluídas Artificialmente Com Metais Pesados. COBEQ, 12 a 22 de outubro de 2014. Florianópolis/SC.

DIAS, Francisco S. et al. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 160-163, 2008.

DAMASCENO, K., Andrade, S., & Stamford, T. (2009). **Aproveitamento do resíduo de camarão. Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos.**

DOTTO, Guilherme Luiz et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture.** Roma: FAO, 2018. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/i9540en/I9540EN.pdf>>. Acesso em: 13 set. 2019.

FERREIRA, M. M.; ZAMITH, H. P. S.; ABRANTES, S. Astaxantina: seu uso como corante natural alimentício. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 73, n.1, p. 1-8, 2014.

FERNANDES, Laís Pinho; KEUNECKE, Karina Annes; DI BENEDITTO, Ana Paula Madeira. Production and socioeconomics of the artisanal fishing of the sea-bob shrimp in northern Rio de Janeiro State. **Boletim do Instituto de Pesca**, [S.l.], v. 40, n. 4, p. 541-555, nov. 2018. ISSN 1678-2305. Available at: <<https://www.pesca.sp.gov.br/boletim/index.php/bip/article/view/1060>>. Acesso em: 13 set. 2019.

Fleck, L., Tavares, M., & Eyng, E. (2013). **Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão.** REVISTA EIXO.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quim. Nova**, v.23, n. 4, p. 504-511, 2000.

F. Shahidi, J.K.V. Arachchi, Y.J. Jeon Food applications of chitin and chitosans **Trends Food Sci. Technol.**, 10 (1999), pp. 37-51

GERMANO, Carlos Alberto (2018). **Preparação, caracterização e estudos de equilíbrio de adsorção de contaminantes emergentes por quitosana modificada com cinamaldeído.** Disponível em : <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/192047>>. Acesso em: 19 maio 2020.

GONSALVES, Arlan de Assis et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

IBAMA. Proposta de Plano Nacional de Gestão para o uso Sustentável de Camarões Marinhos no Brasil. **Plano de Gestão de Recursos Pesqueiros**, p. 242, 2011.

IBRAHIM, H. M.; SALAMA, M. F.; EL-BANNA, H. A. Shrimp's waste: chemical composition, nutritional value and utilization. **Nahrung**, v.43, n.6, p. 418 - 423, 1999.

KEHL, Cibele Cristina Pinto Lauxen. **Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado.** 2015.

KURITA, K. **Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans**. *Marine Biotechnology*, v. 8, n. 3, p. 203–226, 2006.

LARANJEIRA, Mauro C. M.; FÁVERE, Valfredo T. de. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico**. *Química Nova*, Florianópolis, v. 32, n. 3, p.672-678, 02 abr. 2009. Disponível em: <http://www.quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol32No3_672_10-QN09069.pdf>. Acesso em: 04 abr. 19.

LUCENA, Guilherme Leocárdio et al. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. *Revista Ambiente & Água*, v. 8, n. 1, p. 144-154, 2013.

LUZ, L. P. **Estudo do Ultrassom como Técnica de Extração de Carvões e Caracterização dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

NARGIS, A.; AHMED K. N.; AHMED, G. M.; HOSSAIN, M. A.; RAHMAN M. Nutritional Value and Use of Shrimp Head Waste as Fish Meal. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 41, n.1-2, p. 63-66, 2006.

NOVO, Verônica Pizzolatto Duarte. **Extração De Quitina E Quitosana A Partir De Resíduos De Camarão–Sete–Barbas (Xiphopenaeus kroyeri)**. 2018 1112 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Processos Químicos, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza Faculdade de Tecnologia de Campinas, Campinas, 2018.)

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

OLIVEIRA, R. S. et al. **Aplicação de Processo Ultrassom na Extração de Catequinas dos Resíduos de Chá Verde**. *Brazilian Journal of Food Research*, Campo Mourão, v. 7, n. 3, p. 29–40, 2016.

OLINTO, Francisco Ariclenes et al. Compostagem de resíduos sólidos. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 7, n. 5, p. 39, 2012.

PIANGCHAI, H. (1994). A study on utilization of shrimp wastes products. **Thesis (Master)** - Kasetsart University.

R R. K. Silva, R.Ladachumananadasivam, J.H.O. Nascimento, K. (2016). **Quitosana Como Um Adsorvente Natural De Íons Metálicos E Corantes: Uma Revisão**. *Cebcimat* 2016.

ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. 1 ed. Londres: The Macmillan Press LTD, 1992.

RODDE., EINBU, A., VARUM, K. A. seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp (*Pandalus borealis*). **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 388–393, 2008.

SANTOS, J.E., Dockal, E.R., Campana Filho, S.P. & Cavalheiro, E.T.G. (2003). Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13(4): 242-249.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 9 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SPIN-NETO, Rubens et al. **Biomateriais à base de quitosana com aplicação médica e odontológica: revisão de literatura**. Revista de Odontologia da Unesp, Araraquara, v. 2, n. 37, p.155-161, abr. 2008.

SRINIVASA, P. C.; THARANATHAN, R. N. Chitin/Chitosan – Safe, Ecofriendly Packaging Materials with Multiple Potential Uses. **Food Reviews International**, v. 23, n. 1, p. 53–72.

STEVANATO, Flávia Braidotti. Aproveitamento de cabeças de tilápias de cativeiro na forma de farinha como alimento para merenda escolar. **Master's Dissertation**, 2006.

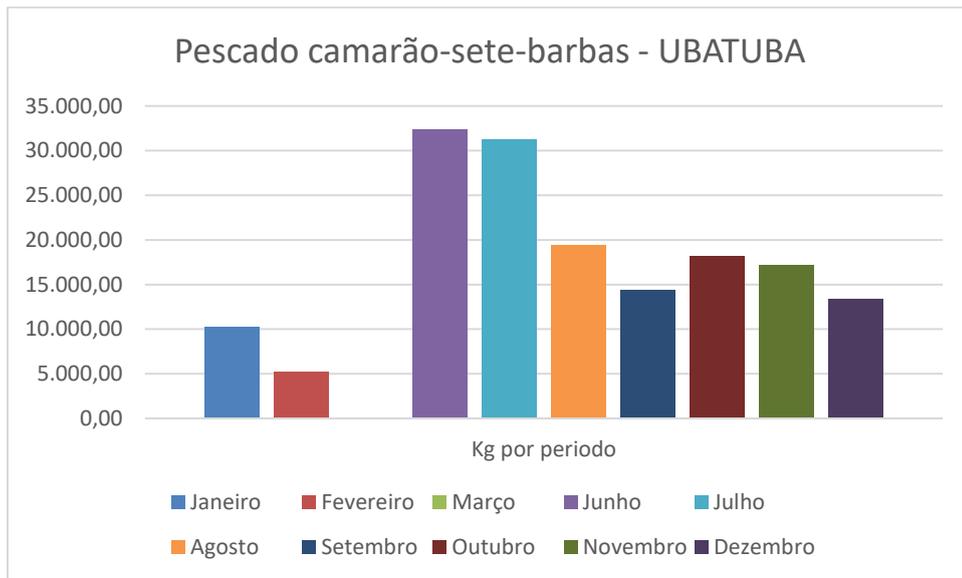
SUCASAS, L. F. A. **Avaliação do Resíduo do Processamento de Pescado e Desenvolvimento de Co-Produtos Visando o Incremento da Sustentabilidade na Cadeia Produtiva**. 164p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

VARMA, AJ; DESHPANDE, SV; KENNEDY, JF Complexação de metais por quitosana e seus derivados: uma revisão. **Polímeros de carboidratos** , v. 55, n. 1, p. 77-93, 2004.

VILLEN, R.A. Tratamento biológico de efluentes. In: LIMA, U. de A.; AQUARONE, E.; BORZANE, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 3.

ANEXO

ANEXO A – Representação gráfica do kg pescado de camarão-sete-barbas na cidade de Ubatuba/SP no período de 2018.



Fonte: IP - Instituto de pesca (adaptado).

ANEXO B – Quadro do kg pescado de camarão-sete-barbas na cidade de Ubatuba/SP no período de 2018.

Ano	Mês	Município	Pescado	kg no Período
2018	Janeiro	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	10.275,50
2018	Fevereiro	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	5.183,00
2018	Março	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	110,00
2018	Junho	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	32.285,00
2018	Julho	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	31.241,00
2018	Agosto	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	19.344,90
2018	Setembro	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	14.311,30
2018	Outubro	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	18.134,00
2018	Novembro	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	17.162,00
2018	Dezembro	Ubatuba	Camarão-sete-barbas	13.387,50
TOTAL				161.434,20

Fonte: IP - Instituto de pesca (adaptado).

1 APÊNDICE

RETICULAÇÃO DA QUITOSANA

PREPARO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA

Inicialmente deve-se preparar a solução de quitosana para reticulação, onde em um béquer de 1 L, dissolver 4 g da quitosana obtida no processo de desacetilação anterior em 1 L de solução de ácido acético (5 %) contendo acetato de sódio na mesma proporção de quitosana, ou seja, 1:1. Dias et al (2018) após dissolução, realiza o processo de filtração da solução em uma tela de aço inox 40 mm de abertura, já Cruz et al (2014), não realiza o processo de filtração, logo como sugestão para futuro experimento e para obter bons resultados recomenda-se realizar a filtração na modelagem do processo de Dias et al (2018), uma vez que trata-se de um processo simples ao qual pode ser feito com o auxílio de uma peneira de inox de malha fina (doméstica).

Em seguida a solução deverá ser submetida a agitação pelo período de 1 hora em mesa agitadora para garantir total solubilidade.

PREPARO DA SOLUÇÃO COAGULANTE

Com a solução da quitosana preparada, segue-se para a produção das esferas, onde prepara-se a solução de 500ml (volume sugerido) de hidróxido de sódio 8% em lentilhas em um béquer de 1L, onde a solução de quitosana será gotejada.

MICROESFERAS DE QUITOSANA

O processo empregado para a produção das esferas de quitosana será por meio de gotejamento, tal processo pode ser realizado por meio de uma seringa onde o gotejamento será controlado manualmente como realizado por Cruz et al (2014) como ilustra a Figura 27, ou ainda, como sugestão, utilizar uma bureta, montada em suporte controlando o gotejamento na torneira. Para qualquer que seja o processo adotado, recomenda-se manter uma distância entre gotejamento e solução coagulante entre 10 e 13 cm.

Ao fim do gotejamento, as esferas deverão permanecer em repouso na solução coagulante por 16 horas, conforme procedimento realizado por Dias et al (2018) e Cruz et al (2014). Após período em repouso, as esferas deveram ser lavadas com água destilada até pH = 7,0 e posteriormente secas em estufa à 40°C por 24horas conforme metodologia utilizada por Germano (2018).

Figura 27 - Sistema de gotejamento com seringa

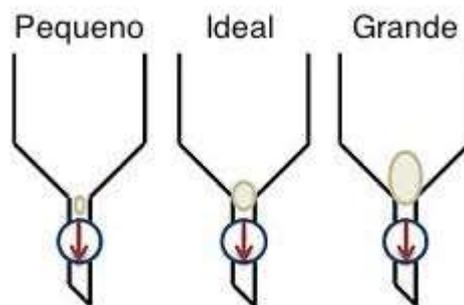


Fonte: Cruz et al., (2014).

COLUNA DE LEITO FIXO

Na literatura é possível encontrar estudos sobre adsorção de contaminantes emergentes em um sistema de coluna com a quitosana como adsorvente, como GERMANO (2018). Como proposta, sugere-se simular uma coluna de adsorção com uma bureta graduada de 20ml. Desta forma, o empacotamento poderá ser feito com um pequeno chumaço de algodão na base da pipeta, conforme ilustrada da Figura 28.

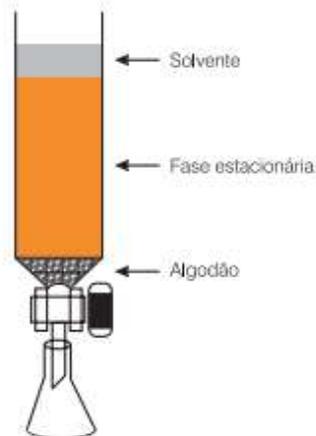
Figura 28 - Posicionamento do algodão para montagem da coluna de adsorção em bureta.



Fonte: Brondani (2016)

Em seguida deve-se adicionar as esferas de quitosana, empacotando na bureta onde seu volume deve ocupar 1/3 de sua escala total, em seguida montar o sistema em suporte universal como um sistema de titulação. A Figura 29, ilustra a montagem da coluna.

Figura 29 - Ilustração de coluna de adsorção em bureta graduada



Fonte: Degani (1998).

PREPARO DE EFLUENTE CONTENDO CONTAMINANTE EMERGENTES.

Estudos como o de CANELA et. al., (2014), apontam a cafeína como indicador de contaminantes emergentes.

Para o preparo das soluções contendo possíveis contaminantes, sugere-se o uso do pó de café, medicamento contraceptivo e azul de metileno.

Para o preparo da solução adsorvente (CE), pesar 5g de pó de café em um béquer de 200ml e adicionar 100ml de água destilada para dissolução. Transferir a solução para tubos de centrifuga de 15 mL e levá-la à centrifuga de bancada (Nova Modelo NII810-X) por 20 minutos a uma rotação de 400 RPM.

Reservar uma pequena amostra para posterior determinação da presença de cafeína com a solução que será adsorvida, chamada de amostra A.

PROCESSO DE ADSORÇÃO.

Com o auxílio de uma pipeta de pasteur, transferir o sobrenadante para um béquer de 200ml. Verter o sobrenadante na coluna empacotada, deixar todo o líquido preencher o espaço dentro da bureta, permitindo assim o contato do adsorvato e do adsorvente. Em seguida regular a abertura da torneira com vazão de gotejamento médio e constante em um béquer de 200ml até esgotamento total da bureta. A solução contida no béquer após adsorção será denominada, amostra B.

ANÁLISE PARA DETERMINAR A PRESENÇA DE CAFÉINA, PÓS ADSORÇÃO.

Para quantificar a presença de cafeína, a amostra A e B, poderá ser analisada por Líquida de Alta eficiência.