



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ**  
**IFCE *CAMPUS* FORTALEZA**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

**MARIA ZILLENE FRANKLIN DA SILVA OLIVEIRA**

**REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO *BEADS* DE QUITOSANA**

**FORTALEZA**

**2020**

MARIA ZILLENE FRANKLIN DA SILVA OLIVEIRA

REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO *BEADS* DE QUITOSANA

Dissertação apresentado ao programa de Pós Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus* Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do Título de mestre. Área de concentração: Tratamento e Reúso de Efluentes e Resíduos.

Orientador: Profa. Dra. Teciá Vieira Carvalho.

Coorientadora: Dra. Tatiana Sainara Maia Fernandes

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará – IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O48r      Oliveira, Maria Zillene Franklin da Silva.  
Remoção de BTEX em Solução aquosa usando beads de quitosana / Maria Zillene Franklin da Silva Oliveira. - 2020.  
125 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2020.  
Orientação: Profa. Dra. Tecia Vieira Carvalho.  
Coorientação: Profa. Dra. Tatiana Sainara Maia Fernandes.
1. Quitosana. Biopolímero. Hidrocarbonetos. Adsorção. I. Título.

CDD 628

---

MARIA ZILLENE FRANKLIN DA SILVA OLIVEIRA

REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO *BEADS* DE QUITOSANA

Dissertação apresentado ao curso Programa de Pós-graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - *Campus* Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental. Área de concentração: Tratamento e Reuso de Efluentes e Resíduos.

Aprovado (a) em: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Tecia Vieira Carvalho (Orientadora)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *Campus* Fortaleza

---

Dra. Tatiana Sainara Maia Fernandes (Coorientadora)

Universidade Federal do Ceará LAT – UFC

---

Profa. Dra. Carla Bastos Vidal

UniFanor Wyden

Aos meus pais, Maria Zilmar Silva Franklin e Raimundo Franklin da Silva (*in memoriam*), pelo amor incondicional.

Aos meus irmãos Zildene e Raudene, pelo companherismo.

Ao meu esposo Alan Jones, por todo carinho, atenção e principalmente paciência.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida e por me permitir esta conquista.

A minha família pelo apoio durante toda essa caminhada.

A Profa. Dra. Teciá Vieira Carvalho, pela orientação, incentivo, amizade e principalmente por confiar no meu potencial;

A Dra. Tatiana Sainara Maia Fernandes, pela excelente orientação, paciência, compreensão e também por nunca medir esforços para me ajudar.

A todos os que fazem o Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC).

A Luzara Matos pela amizade e ensinamentos na preparação dos adsorventes.

Ao Laboratório de Análises de Traços do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, na pessoa do Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento e colaboradores, por me acolher tão bem.

Ao Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) em especial ao Vitor Paulo pela disponibilidade e ensinamentos nos procedimentos das análises cromatográficas.

À Empresa Polymar Ciência e Nutrição S/A, pelo o fornecimento de matéria-prima.

Aos que fazem a Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental: Professores, pesquisadores, mestrandos, funcionários e colaboradores, que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização deste trabalho;

Aos companheiros de Mestrado, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas, em especial aos meus amigos: Brena, Nirlania, Jéssica, Ismael, Guilherme e Rovênia por tornarem essa caminhada mais agradável.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa do mestrado.

A todos que passaram pelo meu caminho e de alguma maneira contribuíram para a execução desse trabalho o meu muito obrigada!

“Acredite e não se explique, pois poucos vão entender: só se compreende um sonho se o sonhador for você”.

*(Bráulio Bessa)*

## RESUMO

A contaminação da água por BTEX é um grave problema ambiental e de saúde pública, uma vez que eles são extremamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações tem propriedades mutagênicas e cancerígenas nos seres humanos. A busca por tecnologias para tratamento de matrizes contaminadas pelos referidos compostos é bastante relevante, tendo em vista que estes muitas vezes não conseguem ser totalmente removidos por tratamentos convencionais. A adsorção é um dos métodos que podem ser úteis nesse sentido, no entanto, a eficiência de adsorção é afetada pela natureza e tipo de adsorvente. Neste contexto, a quitosana se insere como um polímero natural com propriedades satisfatórias para adsorção de compostos orgânicos, quando comparado a outros adsorventes. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de *beads* de quitosana na adsorção de BTEX. *Beads* de quitosana pura foram preparados e reticulados com glutaraldeído (GLA) e epicloridrina (ECH), e posteriormente caracterizados por FTIR, DRX, FRX e MEV. Estudos cinéticos e de equilíbrio (isotermas) foram efetuados com soluções padrões de BTEX, cuja quantificação foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). Na cinética de adsorção, foram avaliadas as variáveis: tempo de contato adsorvente-adsorbato (15, 30, 60, 120, 180 e 240 min<sup>-1</sup>). Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Isotermas experimentais foram obtidas. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais. O processo de reticulação promoveu alterações nas características dos *beads*, onde *beads* reticulados com GLA apresentaram coloração marrom. Com o FTIR, DRX foi possível visualizar as ligações formadas entre os grupos funcionais e a cristalinidade do material, respectivamente. Os ensaios realizados neste estudo indicam o potencial do uso de *beads* de quitosana como adsorvente para adsorção de BTEX, onde uma remoção em torno de 29,09%, 63,14%, 29,62%, 32,57% e 62,41 % para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e *m,p*- xilenos respectivamente. O estudo cinético indicou que o equilíbrio de adsorção foi atingindo em 120 min<sup>-1</sup> para a maioria dos compostos e segue a cinética de Pseudo-primeira ordem. Os ajustes aos modelos teóricos para os testes de equilíbrio não apresentaram unanimidade, observando em algumas situações uma correlação adequada para Langmuir e Freundlich.

**Palavras-chave:** Quitosana. Biopolímero. Hidrocarbonetos. Adsorção

## ABSTRACT

The contamination of water by BTEX is a serious environmental and public health problem, since they are extremely toxic, even in low concentrations it has mutagenic and carcinogenic properties in humans. The search for technologies for the treatment of matrices contaminated by the aforementioned compounds is very relevant, considering that they often cannot be completely removed by conventional treatments. Adsorption is one of the methods that can be useful in this regard, however, the adsorption efficiency is affected by the nature and type of adsorbent. In this context, chitosan is inserted as a natural polymer with satisfactory properties for adsorption of organic compounds, when compared to other adsorbents. The objective of this work was to evaluate the use of chitosan beads in the adsorption of BTEX. Initially beads were prepared and cross-linked with GLA and ECH, the beads were characterized by FTIR, DRX, FRX and SEM. Kinetic and balance studies (isotherms) were performed with standard BTEX solutions. Quantification was performed by gas chromatography with a flame ionization detector. In the adsorption kinetics, the variables were evaluated: time of adsorbent-adsorbate contact (15, 30, 60, 120, 180 and 240 min<sup>-1</sup>). The kinetic models of Pseudo-first order and Pseudo-second order were adjusted to the experimental data. Experimental isotherms were obtained. The Langmuir and Freundlich models were adjusted to the experimental results. The cross-linking process promoted changes in the characteristics of the beads, where beads cross-linked with GLA showed brown color. With the FTIR, DRX it was possible to visualize the connections formed between the functional groups and the crystallinity of the material, respectively. The tests carried out in this study indicate the potential of using chitosan beads as an adsorbent for BTEX adsorption, where a removal of around 29.09%, 63.14%, 29.62%, 32.57% and 62.41 % for benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene *m*, *p*-xylenes, respectively. The kinetic study indicated that the adsorption balance reached 120 min<sup>-1</sup> for most compounds and follows the Pseudo-first order kinetics. The adjustments to the theoretical models for the balance tests were not unanimous, observing in some situations an adequate correlation for Langmuir and Freundlich

**Keywords:** Chitosan. Biopolymer. Hydrocarbons. Adsorption

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 — Estrutura molecular dos compostos BTEX.....                                                       | 20 |
| Figura 2 — Estruturas químicas de celulose (a) e quitina (b).....                                            | 30 |
| Figura 3 — Estrutura química da quitosana.....                                                               | 31 |
| Figura 4 — Possível estrutura formada pela reticulação da quitosana usando ECH.....                          | 41 |
| Figura 5 — Possível estrutura formada pela reticulação da quitosana usando GLA.....                          | 42 |
| Figura 6 — Comportamento das isotermas de adsorção.....                                                      | 51 |
| Figura 7 — Evolução anual do número de publicações com base na plataforma <i>Science Direct</i> .....        | 55 |
| Figura 8 — Zonas do globo com estudos ou patentes sobre quitosana.....                                       | 56 |
| Figura 9 — Número de patentes depositadas nos bancos de dados INPI, WIPO e ESPACENET por palavras-chave..... | 57 |
| Figura 10 — Quitosana comercial em pó utilizada na pesquisa .....                                            | 59 |
| Figura 11 — Sistema de gotejamento para produção de <i>beads</i> .....                                       | 64 |
| Figura 12 — Esquema dos testes de adsorção em batelada.....                                                  | 69 |
| Figura 13 — Solução de quitosana em ácido acético a 2% (v/v).....                                            | 73 |
| Figura 14 — <i>Beads</i> úmidos e secos e seus respectivos diâmetros.....                                    | 75 |
| Figura 15 — <i>Beads</i> reticulados com GLA e ECH, figuras A e B respectivamente.....                       | 76 |
| Figura 16 — <i>Beads</i> liofilizados.....                                                                   | 77 |
| Figura 17 — Espectros de FTIR para as <i>beads</i> de quitosana natural, reticuladas.....                    | 78 |
| Figura 18 — Difractogramas de <i>beads</i> de quitosana pura e reticuladas.....                              | 80 |
| Figura 19 — MEV da amostra BQt.....                                                                          | 83 |
| Figura 20 — MEV da amostra BGLA1.....                                                                        | 83 |
| Figura 21 — MEV da amostra BGLA2.....                                                                        | 84 |
| Figura 22 — MEV da amostra BGLA3.....                                                                        | 84 |
| Figura 23 — MEV da amostra BECH1.....                                                                        | 84 |
| Figura 24 — MEV da amostra BECH2.....                                                                        | 85 |
| Figura 25 — Curva dos compostos monoaromáticos (BTEX).....                                                   | 87 |
| Figura 26 — Cinética de adsorção dos BTEX.....                                                               | 93 |
| Figura 27 — Modelo cinético de Pseudo – Primeira Ordem.....                                                  | 94 |
| Figura 28 — Modelo cinético de Pseudo – Segunda Ordem.....                                                   | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 29— Cinética de adsorção do BTEX por <i>beads</i> de quitosana (massa dos <i>beads</i> 0,5g/3 mL, Temperatura ambiente $28 \pm 1$ °C).....                                                                                      | 97  |
| Figura 30— Isoterma de adsorção para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xilenos em <i>beads</i> de quitosana (concentração de <i>beads</i> de quitosana 0,5g/3 mL, C0: 1–15 mg.L-1, Temperatura ambiente $28 \pm 1$ °C)..... | 99  |
| Figura 31— Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xilenos.....                                                                         | 100 |

## LISTA DE TABELAS

|           |                                                                                                                                                           |     |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1  | — Parâmetros físico-químicos importantes na mobilidade de BTEX em água.....                                                                               | 21  |
| Tabela 2  | — Valores aceitáveis de BTEX em diferentes legislações.....                                                                                               | 23  |
| Tabela 3  | — Características dos reticulantes glutaraldeído e epicloridrina.....                                                                                     | 40  |
| Tabela 4  | — Valores limites de $R_L$ para o comportamento do processo de adsorção.....                                                                              | 53  |
| Tabela 5  | — Características físico-químicas da quitosana comercial usada neste trabalho.....                                                                        | 71  |
| Tabela 6  | — FRX quantitativo de <i>beads</i> de quitosana pura e reticulada.....                                                                                    | 81  |
| Tabela 7  | — Absorção de água de <i>beads</i> .....                                                                                                                  | 85  |
| Tabela 8  | — Parâmetros das curvas de calibração.....                                                                                                                | 86  |
| Tabela 9  | — Teste de linearidade das curvas analíticas preparadas na matriz, considerando nível de significância de 95% para o valor de $F_{\text{tabelado}}$ ..... | 88  |
| Tabela 10 | — Resultados do teste estatístico de significância para os parâmetros da curva de calibração.....                                                         | 89  |
| Tabela 11 | — Quantificação da adsorção por batelada no teste de massa.....                                                                                           | 91  |
| Tabela 12 | — Parâmetros das isotermas de adsorção.....                                                                                                               | 101 |
| Tabela 13 | — Comparação entre as capacidades de adsorção experimentais e teóricas.....                                                                               | 102 |
| Tabela 14 | — Valores do fator de separação, $R_L$ , Calculados para os BTEX.....                                                                                     | 103 |

## LISTA DE QUADROS

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 — Aplicações da quitosana em diferentes áreas.....                                           | 34 |
| Quadro 2 — Diferentes aplicações da quitosana e seus derivados no tratamento de água e efluentes..... | 36 |
| Quadro 3 — Especificações da quitosana comercial .....                                                | 54 |
| Quadro 4 — Nomenclatura e avaliação qualitativa dos <i>beads</i> .....                                | 76 |

## LISTA DE SIGLAS

|                 |                                                             |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|
| BTEX            | Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos                      |
| COEMA           | Conselho Estadual do Meio ambiente                          |
| CONAMA          | Conselho Nacional do Meio Ambiente                          |
| COV             | Compostos Orgânicos Voláteis                                |
| DQOI            | Departamento de Química Orgânica e Inorgânica               |
| DRX             | Difração de Raios – X                                       |
| ECH             | Epicloridrina                                               |
| ESPACENET       | <i>European Patent Office</i>                               |
| EUA             | Estados Unidos da América                                   |
| FRX             | Fluorescência de Raios – X                                  |
| FTIR            | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier |
| GA              | Grau de Acetilação                                          |
| GD              | Grau de Desacetilação                                       |
| GLA             | Glutaraldeído                                               |
| HPA             | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos                     |
| IARC            | <i>International Agency for Research on Cancer</i>          |
| INPI            | Instituto Nacional de Propriedade Industrial do Brasil      |
| IUPAC           | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>    |
| KBr             | Brometo de Potássio                                         |
| LBA             | Laboratório de Biotecnologia Ambiental                      |
| MEV             | Microscopia Eletrônica de Varredura                         |
| NH <sub>2</sub> | Aminas                                                      |
| OH              | Hidroxilas                                                  |
| OMS             | Organização Mundial da Saúde                                |
| PADETEC         | Parque de Desenvolvimento Tecnológico                       |
| POAs            | Processos Oxidativos Avançados                              |
| UFC             | Universidade Federal do Ceará                               |
| USEPA           | <i>United States Environmental Protection Agency</i>        |
| WIPO            | <i>World Intellectual Property Organization</i>             |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| $o$             | Orto                |
| $m$             | Meta                |
| $p$             | Para                |
| $\alpha$        | Alfa                |
| $\beta$         | Beta                |
| ng              | Nanograma           |
| $\mu g$         | <i>Micrograma</i>   |
| g               | Gramma              |
| %               | Porcentagem         |
| cm <sup>3</sup> | Centímetro cúbico   |
| cps             | Centpoise           |
| rpm             | Rotação por minutos |
| kDa             | Quilograma Dalton   |
| mL              | Mililitros          |
| °C              | Celsius             |

## SUMÁRIO

|                |                                                    |           |
|----------------|----------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>       | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                             | <b>16</b> |
| <b>2</b>       | <b>OBJETIVOS.....</b>                              | <b>19</b> |
| <b>2.1</b>     | <b>Objetivo geral.....</b>                         | <b>19</b> |
| <b>2.2</b>     | <b>Objetivos Específicos.....</b>                  | <b>19</b> |
| <b>3</b>       | <b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>                    | <b>20</b> |
| <b>3.1</b>     | <b>Hidrocarbonetos Aromáticos.....</b>             | <b>20</b> |
| <b>3.1.1</b>   | <b><i>Benzeno</i>.....</b>                         | <b>24</b> |
| <b>3.1.2</b>   | <b><i>Tolueno</i>.....</b>                         | <b>25</b> |
| <b>3.1.3</b>   | <b><i>Etilbenzeno</i>.....</b>                     | <b>26</b> |
| <b>3.1.4</b>   | <b><i>Xilenos</i>.....</b>                         | <b>27</b> |
| <b>3.2</b>     | <b>Biopolímeros.....</b>                           | <b>28</b> |
| <b>3.3</b>     | <b>Quitina e Quitosana.....</b>                    | <b>30</b> |
| <b>3.4</b>     | <b>Aplicações da Quitosana.....</b>                | <b>32</b> |
| <b>3.5</b>     | <b>Modificação Química da Quitosana.....</b>       | <b>38</b> |
| <b>3.5.1</b>   | <b><i>Reticulação</i>.....</b>                     | <b>39</b> |
| <b>3.5.1.1</b> | <b><i>Reticulação com Epicloridrina</i>.....</b>   | <b>41</b> |
| <b>3.5.1.2</b> | <b><i>Reticulação com Glutaraldeído</i>.....</b>   | <b>42</b> |
| <b>3.6</b>     | <b>Remoção de BTEX em Águas Residuárias.....</b>   | <b>43</b> |
| <b>3.7</b>     | <b>Adsorção.....</b>                               | <b>44</b> |
| <b>3.7.1</b>   | <b><i>Cinética de Adsorção</i>.....</b>            | <b>47</b> |
| <b>3.7.1.1</b> | <b><i>Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem</i>.....</b> | <b>48</b> |
| <b>3.7.1.2</b> | <b><i>Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem</i>.....</b>  | <b>49</b> |
| <b>3.7.2</b>   | <b><i>Equilíbrio de Adsorção</i>.....</b>          | <b>50</b> |
| <b>3.7.2.1</b> | <b><i>Isotermas</i>.....</b>                       | <b>51</b> |
| <b>3.8</b>     | <b>Vigilância tecnológica .....</b>                | <b>54</b> |

|       |                                                                                 |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.8.1 | <i>Benchmark</i> .....                                                          | 54 |
| 4     | <b>MATERIAIS MÉTODOS</b> .....                                                  | 59 |
| 4.1   | <b>Procedimento Experimental</b> .....                                          | 59 |
| 4.1.1 | <i>Identificação da Quitosana Comercial</i> .....                               | 59 |
| 4.2   | <b>Caracterização Físico-Química da Quitosana Comercial</b> .....               | 60 |
| 4.2.1 | <i>Perda por Dessecação</i> .....                                               | 60 |
| 4.2.2 | <i>Determinação do pH</i> .....                                                 | 60 |
| 4.2.3 | <i>Resíduo de Ignição</i> .....                                                 | 60 |
| 4.2.4 | <i>Viscosidade</i> .....                                                        | 61 |
| 4.2.5 | <i>Grau de Desacetilação</i> .....                                              | 61 |
| 4.2.6 | <i>Teor de Material Insolúvel</i> .....                                         | 61 |
| 4.2.7 | <i>Determinação do Peso Molecular por Viscosimetria</i> .....                   | 62 |
| 4.3   | <b>Preparação de Beads de Quitosana</b> .....                                   | 64 |
| 4.3.1 | <i>Reticulação de Beads com Glutaraldeído</i> .....                             | 65 |
| 4.3.2 | <i>Reticulação de Beads com Epícloridrina</i> .....                             | 65 |
| 4.4   | <b>Caracterização dos Biomateriais</b> .....                                    | 65 |
| 4.4.1 | <i>Avaliação Qualitativa</i> .....                                              | 65 |
| 4.4.2 | <i>Difração de Raios – X (DRX)</i> .....                                        | 65 |
| 4.4.3 | <i>Fluorescência de Raios – X (FRX)</i> .....                                   | 66 |
| 4.4.4 | <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> ..... | 66 |
| 4.4.5 | <i>Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....              | 66 |
| 4.4.6 | <i>Absorção de água</i> .....                                                   | 67 |
| 4.5   | <b>Adsorção de BTEX por Beads de quitosa</b> .....                              | 67 |
| 4.5.1 | <i>Preparo das soluções padrão e obtenção das curvas analíticas</i> .....       | 67 |
| 4.5.2 | <i>Adsorção em Batelada</i> .....                                               | 68 |
| 4.5.3 | <i>Efeito da Variação da Massa dos Beads</i> .....                              | 68 |

|       |                                                                      |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.4 | <i>Cinética de Adsorção</i> .....                                    | 70  |
| 4.5.5 | <i>Isoterma de Adsorção</i> .....                                    | 70  |
| 4.6   | <b>Disposição dos resíduos gerados no processo de adsorção</b> ..... | 70  |
| 5     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                  | 71  |
| 5.1   | <b>Caracterização da Quitosana Comercial</b> .....                   | 71  |
| 5.1.1 | <i>Grau de Desacetilação</i> .....                                   | 71  |
| 5.1.2 | <i>Resíduos de Ignição e Perda por Dessecação</i> .....              | 72  |
| 5.1.3 | <i>Viscosidade</i> .....                                             | 72  |
| 5.1.4 | <i>Massa Molar</i> .....                                             | 73  |
| 5.2   | <b>Obtenção dos Biomateriais</b> .....                               | 73  |
| 5.2.1 | <i>Formação de Beads</i> .....                                       | 74  |
| 5.2.2 | <i>Obtenção de Beads com e sem Reticulação</i> .....                 | 76  |
| 5.3   | <b>Caracterização dos Biomateriais</b> .....                         | 77  |
| 5.3.1 | <i>FTIR – Beads</i> .....                                            | 77  |
| 5.3.2 | <i>Difração de Raios (DRX)</i> .....                                 | 79  |
| 5.3.3 | <i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i> .....                          | 81  |
| 5.3.4 | <i>Microscopia Eletronica de varredura (MEV)</i> .....               | 82  |
| 5.4   | <b>Curva de calibração</b> .....                                     | 86  |
| 5.5   | <b>Adsorção de BTEX com beads de quitosana</b> .....                 | 90  |
| 5.5.1 | <i>Efeito da Variação da Massa dos Beads</i> .....                   | 90  |
| 5.5.2 | <i>Cinética de adsorção</i> .....                                    | 92  |
| 5.5.3 | <i>Isotermas de adsorção</i> .....                                   | 98  |
| 6     | <b>CONCLUSÕES</b> .....                                              | 104 |
|       | <b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....                    | 106 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                             | 107 |

## 1 INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de substâncias orgânicas e inorgânicas são continuamente lançadas no ecossistema como resultado das inúmeras atividades humanas, resultando em um aumento considerável da degradação do meio ambiente (FARIAS *et al.*, 2015). Como exemplo temos o petróleo e seus derivados, que até os dias atuais ainda é a fonte de energia mais utilizada no mundo inteiro (MARTINS *et al.*, 2015; MATIARENA, 2016).

A indústria petroquímica se destaca como um dos mais importantes segmentos indústrias do mundo, suas inúmeras utilidades e aplicações impulsionam a economia mundial (CARVALHO, 2006). Em contrapartida essa atividade é responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos, os quais são formados durante diversas etapas de produção, transporte e refino do petróleo (CÂMARA, 2016; FARIAS, 2013; FIRMINO, 2013). Segundo Cerqueira *et al.* (2014) em média, para cada m<sup>3</sup>/dia de petróleo produzido são gerados cerca de 3 a 4 m<sup>3</sup>/dia de efluentes líquidos, podendo chegar a mais de 7 m<sup>3</sup>/dia.

A multiplicidade de processos utilizados e de produtos obtidos na indústria petroquímica nos dá uma visão da complexidade do problema dos efluentes que são gerados nesta atividade (CÂMARA, 2016; SCHULTZ; BENINCÁ, 2016; TAVARES, 2007). Dentre as espécies mais solúveis e tóxicas presentes na água produzida, destacam-se os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno (BTEX) (ANJUM *et al.*, 2019; SIQUEIRA, 2018; WONGBUNMAK *et al.*, 2017).

Os BTEX possuem como característica principal a presença do anel benzênico em sua estrutura molecular, o que os torna compostos bastante estáveis, dificultando assim, sua remoção do meio ambiente (CARNEIRO, 2012; SIQUEIRA, 2018). A contaminação da água com compostos monoaromáticos é um grave problema ambiental e de saúde pública, uma vez que eles são extremamente tóxicos mesmo em baixas concentrações, tem propriedades mutagênicas e cancerígenas nos seres humanos, causando desde dor de cabeça e tonturas a possível indução de neurotoxicidade, se exposto em longos períodos. Os BTEX também afetam o metabolismo da fauna e flora causando danos ao ecossistema, por vezes estes ficam absorvidos nesses organismos podendo chegar ao homem através da cadeia alimentar (GONÇALVES, 2015; LIU *et al.*, 2018; MATIARENA, 2016; OLIVEIRA, 2017; PENG *et al.*, 2015; SIQUEIRA, 2018).

De acordo com a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) todos os BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central (IARC, 2017). Devido aos efeitos sobre

a população afetada, os BTEX têm chamado atenção da vigilância sanitária, se destacando na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA - *United States Environmental Protection Agency*), por isso estes compostos devem ser reduzidos a baixos níveis de concentração antes da descarga (MAKHATHINI; RATHILAL, 2017; SIQUEIRA *et al.*, 2018).

Uma parte fundamental do tratamento de águas residuais para as indústrias petrolífera e química é adequar seus efluentes contendo BTEX dentro dos padrões de lançamento onde os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento, desde que obedeçam aos padrões e condições pré-estabelecidos e não possuam potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos presentes no corpo d'água (MAKHATHINI; RATHILAL, 2017). Embora a legislação imposta por órgãos ambientais nacionais e internacionais venha se tornando cada vez mais restritiva, episódios de contaminação ambiental envolvendo petróleo e derivados continuam bastante frequentes, o que coloca em risco a qualidade de solos, águas superficiais e subterrâneas e, conseqüentemente, a saúde da população (CÂMARA, 2016).

Apesar dos efeitos negativos que representam para a saúde humana, os compostos BTEX permanecem negligenciados e não tratados nos sistemas municipais, aumentando assim o risco de doenças relacionadas à água por meio de sua ingestão (FAYEMIWO; DARAMOLA; MOOTHI, 2017).

A busca por tecnologias para tratamento de matrizes contaminadas por poluentes orgânicos é bastante relevante, tendo em vista que os BTEX muitas vezes não conseguem ser totalmente removidos por tratamentos convencionais, como físico-químicos (coagulação, floculação, filtração, oxidação química) e biológicos (lodos ativados, filtros biológicos), permanecendo dissolvidos no efluente. Assim, os processos de adsorção são considerados como a tecnologia mais econômica e ambientalmente correta no tratamento para remoção de BTEX em meios aquosos, devido ao seu baixo custo operacional, fácil controle e nenhum produto secundário, uma vez que é possível recuperar o adsorvente e o adsorvato (CÂMARA, 2016; FARIA, 2017; FAYEMIWO, 2017; MATIAREMA, 2016; MILHOME, 2006; OH *et al.*, 2019; VIDAL, 2011). No entanto, a eficiência de adsorção é afetada pela natureza e tipo de adsorvente, e tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos podem ser usados como adsorventes para remoção de BTEX (FARIAS *et al.*, 2015; VIDAL, 2011).

A quitosana vem sendo utilizada atualmente na produção de cosméticos, drogas e medicamentos, aditivos alimentícios, membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais (BERNARDI, 2016; LARANJEIRA, FAVERE, 2009), bem como no tratamento

de águas (FABRIS *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2016) e efluentes (BIGOGNO, 2016; SOUZA *et al.*, 2017). Neste contexto, a quitosana se insere como um polímero natural com propriedades satisfatórias para adsorção de compostos orgânicos, quando comparado a outros adsorventes. Tem recebido atenção significativa devido às suas propriedades específicas, tais como cationicidade, alta capacidade de adsorção, baixo custo, alta eficiência na adsorção de vários compostos, estrutura macromolecular, abundância e a possibilidade de uso em diferentes formas e configurações de processos (ETSHINDO *et al.*, 2017; FARIAS *et al.*, 2015; MUZZARELLI *et al.*, 2012).

Como a maioria dos polímeros, a quitosana pode ser solubilizada por técnicas usuais, adquirindo diferentes formas, como *beads*, hidrogéis, membranas, esponjas e fibras (SANTOS, 2017). Uma outra característica importante da quitosana está na possibilidade de modificações estruturais, as cadeias poliméricas da quitosana podem ser modificadas quimicamente com o intuito de conferir-lhes propriedades funcionais adicionais ou melhorar atributos já característicos (TORRES, 2006; MARQUES, 2015). A modificação química da quitosana através da reticulação das cadeias do polímero ajuda a prevenir o inchaço, melhora a sua resistência mecânica, bem como aumenta a sua estabilidade química em soluções ácidas e básicas. Todos esses recursos contribuem para sua alta eficiência de adsorção. A reticulação de quitosana com glutaraldeído (GLA) ou epícloridrina (ECH) são exemplos típicos de modificação estrutural mediada por produtos químicos. Sendo estas reações realizadas para evitar a dissolução do material reticulado em soluções ácidas ou para melhorar as suas propriedades de adsorção (MARQUES *et al.*, 2019; MUZZARELLI *et al.*, 2012).

A proposta de se estudar quitosana está relacionada não só com o seu potencial de aplicações na remoção de poluentes, mas também pela abundância das carapaças de crustáceos (suas principais fontes de obtenção) rejeitados pela indústria pesqueira em consequência da alta produtividade nacional (FONSECA, 2016; OLIVEIRA, 2018). Nesse contexto, a reutilização desse resíduo na produção de quitosana para a remoção de BTEX agrega vantagens econômicas e ecológicas, uma vez que os resíduos terão uma destinação correta e os efluentes se adequaram às exigências legais.

A originalidade desse trabalho constitui basicamente na confecção dos biomateriais (*beads*) e sua modificação química, onde estes produtos são pouco confeccionados no Brasil e menos ainda aplicados na remoção de BTEX. Além do alto grau de inovação, os biomateriais produzidos serão ecologicamente corretos, visto que serão obtidos a partir de subprodutos da carcinicultura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de *beads* à base de quitosana e sua reticulação com GLA e ECH, para aplicação na adsorção de BTEX.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a quitosana comercial obtida a partir da carapaça de camarão;
- Produzir *beads* de quitosana;
- Realizar reticulação dos *beads*;
- Caracterizar por análises físico-químicas os biomateriais desenvolvidos;
- Quantificar a capacidade adsortiva dos biomaterias na remoção BTEX;
- Realizar estudo cinético e de equilíbrio.

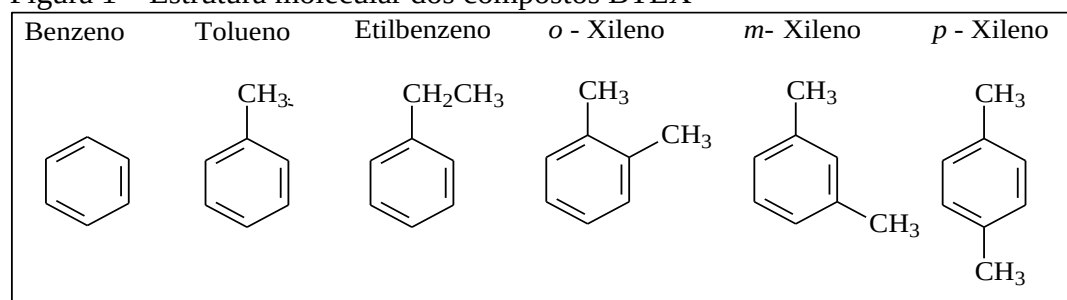
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os hidrocarbonetos são compostos químicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em vários tipos de configurações estruturais, basicamente divididos em dois grupos, os alifáticos e os aromáticos (contendo, geralmente, entre 1 e 6 anéis benzênicos fundidos) (ARAÚJO, 2010; DONAIRE, 2007; WAGENER, *et al.*, 2017).

Na classificação estrutural dos alifáticos existem quatro classes, que são denominadas alcanos, alcenos, alcinos e cicloalcanos. Os aromáticos são divididos em hidrocarbonetos monoaromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ARAÚJO, 2010; CARNEIRO, 2012; GONÇALVES, 2015). Entre os hidrocarbonetos aromáticos, existe uma classe particular de compostos denominados BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno). Como essas substâncias são geralmente encontradas juntas no ambiente, utiliza-se a expressão BTEX como uma referência conjunta a elas. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos BTEX, que são compostos orgânicos voláteis (COV) facilmente encontrados na composição do petróleo bruto e seus derivados, solventes e intermediários de síntese de compostos orgânicos (DONAIRE, 2007; OTSUKA, 2015; PENG *et al.*, 2015; SIQUEIRA *et al.*, 2018).

Figura 1 – Estrutura molecular dos compostos BTEX



Fonte: Autor (2019).

Os BTEX são os compostos aromáticos mais abundantes nas frações leves do petróleo, como a gasolina e o óleo diesel, sendo os constituintes mais solúveis em água e os que apresentam maior mobilidade, dessa maneira, esses compostos podem ser transportados para locais distantes do ponto de origem. Os BTEX possuem como principais características a presença do anel benzênico em sua estrutura molecular, o caráter volátil e elevada solubilidade em água quando comparado a outros hidrocarbonetos presentes na gasolina, como os alifáticos.

Além disso, eles são os constituintes mais tóxicos e mais móveis da fração da gasolina (ARAÚJO, 2010; CÂMARA, 2016; OLIVEIRA, 2017; OTSUKA, 2015; SIQUEIRA, 2018).

Em virtude da escassez do petróleo e do excesso de monóxido de carbono na atmosfera, principalmente nos grandes centros urbanos, alguns países, entre eles o Brasil, passaram a utilizar como combustível alternativo uma mistura de álcool e gasolina. No Brasil essa mistura corresponde a 22% de etanol e 78% de gasolina. Quando a mistura gasolina-etanol entra em contato com a água, o etanol passa para a fase aquosa aumentando a solubilidade dos BTEX nesta fase. Este processo é denominado de cossolvência, definido como a capacidade de um determinado solvente em aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente. Segundo Fernandes e Corseuil (1996), os BTEX podem ter sua biodegradação dificultada, aumentando sua persistência na água, como consequência do aumento da solubilidade e mobilidade na água e na presença de etanol (FIRMINO *et al.*, 2018; OLIVEIRA, 2017).

Mesmo apresentando número de carbonos iguais aos compostos alifáticos, os hidrocarbonetos aromáticos apresentam maior mobilidade em água, devido a solubilidade em água da ordem de 3 a 5 vezes maior. O baixo coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) (Tabela 1) dos BTEX faz com que os mesmos apresentem alta mobilidade em sistemas solo-água, facilitando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, fazendo com que os BTEX fiquem entre os principais poluentes do solo e das águas subterrâneas (CARNEIRO, 2012; FARIAS, 2013; FIRMINO, 2013; TIBURTIUS, ZAMORA, LEAL 2004).

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos importantes na mobilidade de BTEX em água.

| Composto                | Fórmula Química                | Densidade (g/mL) | Massa Molecular | Solubilidade em água a 25 °C (mg.L <sup>-1</sup> ) | Log $K_{ow}$ * |
|-------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|----------------------------------------------------|----------------|
| <b>Benzeno</b>          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 0,88             | 78,11           | 1785,5                                             | 2,13           |
| <b>Tolueno</b>          | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>  | 0,87             | 92,14           | 532,6                                              | 2,73           |
| <b>Etilbenzeno</b>      | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> | 0,87             | 106,16          | 161,5                                              | 3,15           |
| <b><i>o</i>- Xileno</b> | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> | 0,88             | 106,16          | 171,5                                              | 3,12           |
| <b><i>m</i>- Xileno</b> | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> | 0,86             | 106,16          | 161,5                                              | 3,20           |
| <b><i>p</i>- Xileno</b> | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> | 0,86             | 106,16          | 181,5                                              | 3,15           |

Fonte: Adaptado de Siqueira (2018).

\* $K_{ow}$ : coeficiente de partição octagonal - água.

Os BTEX entram em contato com o meio ambiente por meio da ação antrópica, tais como derramamentos de óleo cru, queima de combustíveis fósseis, vazamentos de tubulações e tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina, derrames acidentais no transporte de produtos petrolíferos, lixiviação de aterros sanitários e lançamento de efluentes, ou de forma natural, como pela fumaça de incêndios florestais e percolação natural de petróleo (FARIAS, 2013; FIRMINO *et al.*, 2018; KHODAEI *et al.*, 2017). Devido a sua elevada volatilidade, os BTEX geralmente se encontram em baixas concentrações ( $\text{ng.L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) em águas superficiais, mas podem estar em uma concentração bem mais elevada nas águas subterrâneas, sendo considerados como contaminantes prioritários a serem avaliados nas análises de água, os quais podem ser fonte de água destinada ao consumo humano (AHMED *et al.*, 2019; CARNEIRO, 2012; GONÇALVES, 2015; MAZZEO, 2009).

Para Fayemiwo *et al.* (2017), por serem menos visíveis nos locais de poluição, os BTEX são frequentemente negligenciados nos esforços de remediação devido à sua natureza incolor na água, em comparação com os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que são mais perceptíveis em locais de poluição, conhecidos por causarem uma degradação notável. Segundo Meire, Azevedo e Torres (2007) uma vez emitidos na atmosfera, os HPAs podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) sobre sistemas aquáticos e terrestres.

Reddy *et al.* (2012) relataram a presença de BTEX em água potável, indicando possíveis riscos à saúde que podem não ser imediatamente evidentes, o estudo destacou que os hidrocarbonetos mais abundantes presentes na água eram os BTEX até  $78 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Dórea *et al.* (2007) relataram que as concentrações dos BTEX na água produzida no Brasil variaram de 96,7 a  $1\,397 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Nas amostras de água potável, Serrano, Galego e Silva (2007) relataram concentrações de benzeno entre 1 e  $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ , que excedem os limites aceitáveis reportados. Camilli *et al.* (2010) rastrearam o transporte de hidrocarbonetos, proveniente de um derramamento de óleo na *Deepwater Horizon*, localizado no Golfo do México, e relataram que a pluma de óleo continua e persistente, com mais de 35 km de comprimento. As amostras obtidas a partir desta pluma de óleo continham altas concentrações de compostos monoaromáticos, incluindo compostos BTEX. Mitra e Roy (2011) relataram que a principal fonte de contaminação por BTEX na água é a liberação de produtos derivados de petróleo, desde gasolina e óleo diesel até o aquecimento de óleo de tanques com vazamento.

A presença do BTEX em meios gasosos e líquidos no ambiente tem sido relatada em diversos estudos (LIU *et al.*, 2018; MITRA; ROY, 2011; REDDY *et al.*, 2012). Esse problema

é agravado pela ampla aplicação desses compostos, por exemplo, o benzeno é empregado na indústria sucroalcooleira para a produção de álcool anidro e também na produção de compostos orgânicos, inseticidas, fumigantes, solventes, borrachas sintéticas, plásticos, nylon e tintas. O tolueno é geralmente usado como agente de diluição de tintas e como solvente na produção de resinas, borracha, colas e óleos. O etilbenzeno, por sua vez, é usado na produção do estireno e acetofenona, polímeros sintéticos, sendo também usado como solvente, constituinte do asfalto e da nafta, em tintas sintéticas, plásticos, pesticidas e gasolina. Os xilenos são usados como solventes em borrachas e no tingimento de couro, além de serem utilizados na produção do anidrido ftálico, bactericidas, herbicidas, óleos lubrificantes e ácido *para*-ftálico (CETESB, 2016; MOHAMED; OUKI, 2011a, 2011b; OLIVEIRA, 2017; TRIGUEROS, 2008).

Os BTEX apresentam um potencial de poluição elevado e representam um sério risco ao meio ambiente e a saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações. De acordo com a USEPA os BTEX se destaca devido ao seu elevado potencial carcinogênico e mutagênico (AHMED *et al.*, 2019; CÂMARA, 2016; KIELING, 2016; OLIVEIRA, 2017). Devido aos sérios riscos causados pelos BTEX ao meio ambiente e à saúde humana as legislações ambientais estabelecem níveis cada vez mais baixos dos parâmetros relacionados aos padrões de lançamento de efluentes e do corpo receptor (Tabela 2). Tanto a USEPA (USEPA, 2001) quanto o Ministério da Saúde (Portaria de consolidação Nº 5/2017 anexo xx) estabelecem limites máximos para a concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno em águas destinadas ao consumo humano.

Tabela 2 – Valores aceitáveis de BTEX em diferentes legislações.

| Poluentes          | Limites aceitáveis para BTEX em água potável |                                               | Limites para lançamento de BTEX em corpos hídricos |                                        |
|--------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|
|                    | USEPA (mg.L <sup>-1</sup> )                  | MS (Portaria Nº 5/2017) (mg.L <sup>-1</sup> ) | CONAMA 430/2011 (mg.L <sup>-1</sup> )              | COEMA Nº 02/2017 (mg.L <sup>-1</sup> ) |
| <b>Benzeno</b>     | 0,005                                        | 0,005                                         | 1,2                                                | 1,2                                    |
| <b>Tolueno</b>     | 1,0                                          | 0,17                                          | 1,2                                                | 1,2                                    |
| <b>Etilbenzeno</b> | 0,7                                          | 0,2                                           | 0,84                                               | 0,84                                   |
| <b>Xilenos</b>     | 10                                           | 0,3                                           | 1,6                                                | 1,6                                    |

Fonte: Autor (2020).

Nos Estados Unidos da América (EUA), as concentrações máximas de BTEX em água potável devem ser menores que 0,005 mg.L<sup>-1</sup>, 1,0 mg.L<sup>-1</sup>, 0,7 mg.L<sup>-1</sup>, e 10 mg.L<sup>-1</sup> para benzeno,

tolueno, etilbenzeno e xilenos respectivamente (USEPA, 2001). Já a legislação brasileira determina que não haja concentração maior que  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,17 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente (BRASIL, 2017). Conforme os valores acima expostos, a Portaria de consolidação Nº 5/2017 anexo xx se mantém mais restritiva quanto aos limites aceitáveis para BTEX em água potável.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) preocupado com a disposição de esgotos industriais, entre os quais são provenientes da indústria do petróleo, criou a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, a qual impõe o limite para o lançamento em corpos hídricos de  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $0,84 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$  para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente (BRASIL, 2011). No estado do Ceará essas concentrações são estabelecidas pelo Conselho Estadual de Meio Ambiente (COEMA) resolução Nº 02/2017, não havendo alterações nos valores citados anteriormente (BRASIL, 2017).

Dentre os BTEX, o benzeno é classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como o elemento mais tóxico, devido a sua maior solubilidade em água e a sua volatilidade. Estudos realizados por diversas agências de saúde também comprovam que o seu caráter tóxico está diretamente ligado ao seu potencial carcinogênico e mutagênico, principalmente alterações cromossômicas na medula óssea (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue) (AMARAL *et al.*, 2017; GONÇALVES, 2015).

Os demais compostos (tolueno, etilbenzeno e xileno) embora também sejam tóxicos, não têm relação direta com o surgimento de câncer, porém exposições crônicas ao tolueno podem acarretar disfunções hepáticas e gastrointestinais, enquanto o etilbenzeno, quando inalado, causa danos ao sistema respiratório, além de provocar irritações nos olhos e tonturas. Já os isômeros dos xilenos afetam o cérebro, podendo causar confusão mental, dores de cabeça, perda de memória e, em elevadas concentrações, pode levar a inconsciência e morte por depressão do sistema nervoso central (AMARAL *et al.*, 2017; HELENO *et al.*, 2010; MOHAMED; OUKI, 2011a).

### **3.1.1 Benzeno**

O benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), a temperatura ambiente, é um composto volátil, incolor, com cheiro característico, densidade de  $0,87 \text{ g.cm}^3$  e ponto de ebulição  $80,1^\circ\text{C}$ . O benzeno é uma molécula não polar, composto por 92,% de carbono e 7,% de hidrogênio, relativamente solúvel em água

1,8 g.L<sup>-1</sup> e solúvel em moléculas polares como clorofórmio, acetona, álcool, e tetracloreto de carbono (CETESB, 2016; MATIARENA, 2016).

O benzeno pode ser formado por meio de processos naturais e antropogênicos. Fontes naturais de benzeno incluem emissões gasosas de vulcões e incêndios florestais, que contribuem para a presença deste composto no meio ambiente. Como fonte antrópica, o benzeno pode ser produzido a partir da destilação do petróleo bruto, da destilação da hulha e produção de coque e por síntese química a partir de hidrocarbonetos lineares, também pode ser emitido em atividades industriais, pois é utilizado na manufatura de alguns produtos químicos como detergentes, explosivos, tintas, pigmentos, etc. (ARAÚJO, 2010; MATIARENA, 2016)

No meio ambiente, ele é encontrado na atmosfera devido, principalmente, à sua presença em gases de exaustão de motores a gasolina, emissões provenientes dos processos na indústria petroquímica, emissões evaporativas no armazenamento e transferência de combustíveis, bem como pelo uso industrial como produto intermediário e nos postos de abastecimento. Na água, ele aparece decorrente de descargas de efluentes industriais ou por vazamentos oriundos de tanques das indústrias petroquímicas e de postos de armazenamento e distribuição de combustíveis (BARATA-SILVA *et al.*, 2015; CÂMARA, 2016; CETESB, 2016; MATIAREMA, 2016; TIBURTIUS, ZAMORA, LEAL 2004).

O benzeno é um composto fundamental da química dos aromáticos, tem sido amplamente utilizado, porém, recentemente, há uma forte pressão em se restringir esse amplo uso, pelas evidências comprovadas das suas características carcinogênicas (CÂMARA, 2016; TIBURTIUS, ZAMORA, LEAL, 2004). Segundo Sakizadeh (2019) o benzeno é conhecido como uma das principais causas de leucemia humana pela produção de alterações cromossômicas e na diferenciação celular. O efeito agudo na via respiratória é de irritação dos brônquios e da laringe, surgindo tosse, rouquidão e edema pulmonar. Já o contato com o benzeno por via oral pode ocorrer de forma direta, pela ingestão de água contaminada, consumo de alimentos irrigados por ela ou que a utilizaram no preparo. A ingestão de benzeno provoca sensação de queimação na mucosa oral, na faringe e no esôfago, tosse e dor (BARATA-SILVA *et al.*, 2015; TAVARES, 2007).

### **3.1.2 Tolueno**

O tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) é o nome usual do metil-benzeno é um líquido incolor, inflamável, com densidade 0,86 g.cm<sup>3</sup>, é estável à temperatura ambiente e sob condições normais de uso.

Apresenta ponto de ebulição de 110,6 °C e é pouco solúvel em água (CÂMARA, 2016; CETESB; 2016).

Este composto pode ser produzido no processo de fabricação de gasolina e outros combustíveis de petróleo bruto e também como um subproduto na produção de estireno. O tolueno é frequentemente utilizado como solvente, especialmente para tintas, gomas, resinas, óleos e como matéria-prima na produção de benzeno, fenol e outros solventes orgânicos, na produção de polímeros e borrachas (ARAÚJO, 2010).

As principais fontes de emissão de tolueno para o ambiente são os combustíveis fósseis. Ele é encontrado principalmente em águas residuais de indústrias de refino de petróleo e fábricas de produtos petroquímicos. Devido aos usos substanciais dos produtos petrolíferos, este composto representa um perigo para a saúde pública (MOHAMED; OUKI, 2011b).

O tolueno é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, pois mesmo em concentrações muito baixas ele apresenta toxicidade crônica. A exposição a este composto pode gerar fadiga, fraqueza e confusão mental, além de ser um depressor do sistema nervoso central (CÂMARA, 2016; MATIARENA, 2016; TIBURTIUS, ZAMORA, LEAL 2004). Apesar disso, grande quantidade de tolueno ainda é introduzida no ambiente anualmente com o uso da gasolina e dos processos de refinamento de petróleo, mostrando a elevada importância em se desenvolver estudos sobre a remediação desse composto (OTSUKA, 2015).

### **3.1.3 Etilbenzeno**

O etilbenzeno ( $C_8H_{10}$ ) é um líquido incolor, inflamável, com densidade 0,867 g/cm<sup>3</sup> e apresenta ponto de ebulição de 136°C, com odor semelhante ao da gasolina, cerca de 95% do etilbenzeno produzido é utilizado principalmente na produção de estireno, e Menos de 1% do composto é empregado como solvente para tintas ou intermediário na fabricação de dietilbenzeno e acetofenona (CÂMARA, 2016).

As fontes primárias de etilbenzeno no ambiente são a indústria do petróleo e a utilização de produtos petrolíferos, podendo ser produzido também por combustão incompleta de materiais naturais, emitido em incêndios florestais e presente na fumaça de cigarro (CETESB, 2016). Os principais usos do etilbenzeno estão na produção de estireno e acetofenona, também é usado como solvente, constituinte de asfalto e nafta, em tintas sintéticas, em sprays de inseticidas etc. (MOHAMED; OUKI, 2011b)

A principal via de exposição humana ao etilbenzeno é a inalação de vapor e/ou névoa, embora possa ocorrer por contato dérmico e por ingestão. A exposição à curto prazo pode irritar os olhos, nariz e vias aéreas superiores, causando vermelhidão e bolhas na pele, fadiga, tontura e falta de coordenação. Na exposição prolongada, é capaz de ocasionar fadiga, cefaléia, irritação dos olhos e das vias aéreas superiores, o contato dérmico repetido pode causar ressecamento e dermatite. A IARC classifica o etilbenzeno como possível cancerígeno humano com base em estudos que evidenciaram aumento na incidência de adenomas em animais expostos por via inalatória (ARAÚJO, 2010; CETESB, 2016; MAZZEO, 2005).

### 3.1.4 Xilenos

O termo xileno ( $C_8H_{10}$ ) refere-se ao conjunto de três isômeros *orto*-xileno, *meta*-xileno e *para*-xileno que diferem em função da posição relativa a grupos metila. O isômero predominantemente encontrado no xileno comercial é o *meta*-xileno, na ordem de 40% a 65%, com *orto* e *para*-xileno presentes em até 20%. Este composto é praticamente insolúvel em água, é um líquido incolor que produz um vapor irritante e inflamável e com odor adocicado, o xileno apresenta ponto de ebulição de 138°C a 144°C, dependendo da sua conformação (ARAÚJO, 2010; CÂMARA, 2016; CETESB, 2016).

Os xilenos são encontrados no petróleo e têm sido amplamente utilizados na produção de fibras de poliéster e resina utilizadas em produtos, tais como tecido, plástico moldado, películas, fabricação de tintas e vernizes também é utilizado como solvente, sendo matéria prima para produção de ácido benzoico, anidrido ftálico e ácido tereftálico (CETESB, 2016).

Os xilenos são liberados para a atmosfera principalmente através de emissões fugitivas, que segundo a (EPA) (2018) são emissões que não passam por dispositivos projetados para direcionar as emissões tais como, chaminés, dutos e outros dispositivos equivalentes. A exemplo de fontes de emissões fugitivas tem-se diferentes indústrias tais como a petroquímica, as fabricas de produtos químicos, nos gases de escape do automóvel, e por volatilização da sua utilização como solvente (CARVALHO; FRANÇA, 2015).

As descargas nos cursos de água são produzidas principalmente pelo derrame, armazenamento e transporte de produtos petrolíferos. Quando os xilenos são liberados nas superfícies de solo ou água eles conseguem se volatilizar na atmosfera, mas baseado na mobilidade dos xilenos no solo, eles podem contaminar a água subterrânea, podendo persistir por meses (MATIAREMA, 2016).

A inalação do xileno pode causar hemorragia, inflamação e edema pulmonar, dependendo do grau de exposição. No entanto, esses sintomas são dificilmente atingidos, pois os xilenos são irritantes e apresentam odor reconhecível (ocasionando o afastamento dos indivíduos expostos) em concentrações muito mais baixas do que aquelas necessárias para produzir o edema. A aspiração do líquido para o interior dos pulmões pode resultar em pneumonia química, podendo ser fatal. Intoxicações agudas por xileno podem acarretar em alterações renais transitórias com elevação da quantidade de ureia no sangue e diminuição da creatina urinária. Os xilenos podem causar ainda transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta, e cefaleia, bem como fadiga, nervosismo, insônia, irritabilidade, náuseas e emagrecimento (TIBURTIUS, ZAMORA, LEAL, 2004).

### 3.2 Biopolímeros

Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades monoméricas repetidas, essas moléculas são ligadas entre si, predominantemente, por ligações covalentes (VICENTINI, 2009). Segundo Farias *et al.* (2016) os polímeros podem ser formados por material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, onde os sintéticos se apresentam baseados no uso de insumos químicos oriundos do petróleo, através de reações em escala laboratorial, enquanto os polímeros naturais são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos, em que sua síntese envolve geralmente reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento, de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos.

Os polímeros advindos de fontes naturais, também chamados de biopolímeros, são polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, dentre outras (BRITO *et al.*, 2011; COSTA FILHO, 2017). São de grande valor no contexto atual na redução de reservas de petróleo e aquecimento global associados ao uso de polímeros sintéticos (KANMANI *et al.*, 2017).

As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo, o qual leva milhares de anos para se formar. Alguns fatores ambientais e socioeconômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros são os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, e a escassez do petróleo e aumento do seu preço (BRITO *et al.*, 2011).

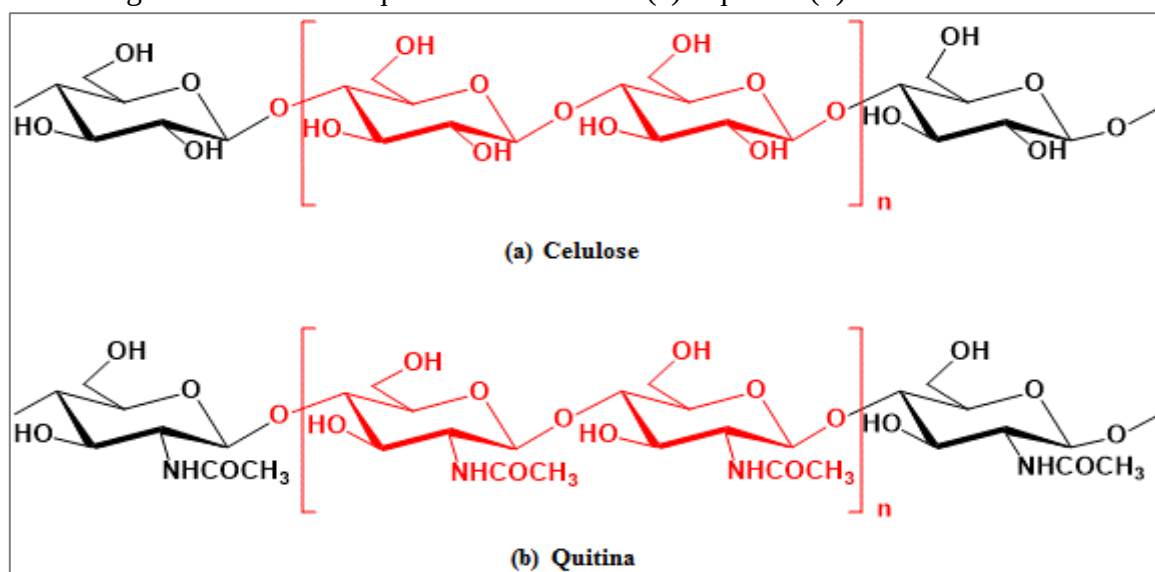
O grande diferencial dos polímeros naturais é sua baixa toxicidade, biodegradabilidade, características filmogênicas, facilidade de derivatização, disponibilidade e baixo custo. Essas propriedades se apresentam como estímulo para a busca e produção de novos materiais poliméricos (FARIAS *et al.*, 2016). A grande preocupação em desenvolver biopolímeros mais eficientes, biodegradáveis e mais seguro intensificou as pesquisas, o que resultou em um grande número de estudo com polímeros naturais, tendo em vista o universo de recursos que podem dar subsídios para essas atividades, entre os biopolímeros, celulose e quitosana, os primeiros e os segundos biopolímeros mais abundantes na terra têm sido preferidos (KANMANI *et al.*, 2017).

### 3.3 Quitina e Quitosana

A quitina e quitosana são polímeros de origem animal de grande disponibilidade, frequentemente é afirmado que a quitina é o segundo polímero mais abundante da terra, ficando atrás apenas da celulose (DIAS; SCHEIDT, 2013). A quitina é largamente encontrada na natureza, principalmente no exoesqueleto de crustáceos (camarão, caranguejo, lagosta), na cutícula dos insetos e na parede celular de alguns fungos e leveduras, já a quitosana também é um polissacarídeo que ocorre naturalmente em alguns fungos, mas que geralmente é obtido pela desacetilação da quitina, a partir do momento que o grau de desacetilação está maior que 50%, a quitina passa a ser chamada de quitosana. A quitosana um polímero natural, atóxico e devido à presença de grupos reativos de aminas ( $\text{NH}_2$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}$ ) na sua estrutura, possui características que lhe conferem uma ampla aplicação (BERGER *et al.*, 2004; KIM; PARK; CHO, 2012; SOUZA, 2017).

A quitina é um polímero de cadeia linear formado por unidades N-acetil-2deoxi-D-glicopirranose unidos por ligações  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) (BERGER *et al.*, 2004; BEZERRA, 2011; COSTA FILHO, 2017; MARQUES *et al.*, 2016; VIEIRA; BEPPU, 2006). Estruturalmente a quitina é semelhante à celulose (Figura 2), porém a quitina apresenta no carbono de posição dois uma substituição da hidroxila por uma acetoamino (BEZERRA, 2011; KANMANI *et al.*, 2017).

Figura 2 - Estruturas químicas de celulose (a) e quitina (b)



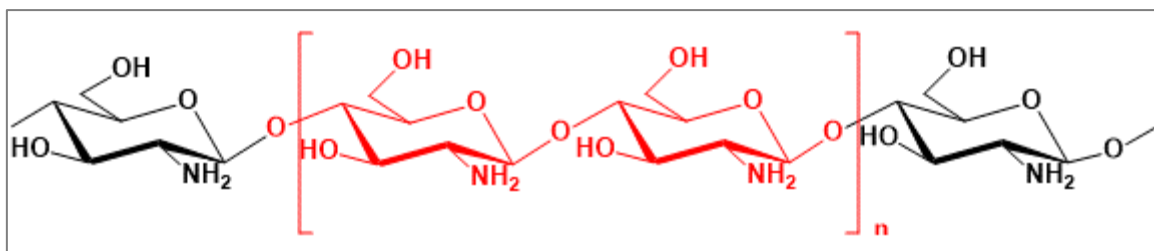
Fonte: Mohammed; Hussain; Haj (2017)

A quitina é um pó amarelado que apresenta estrutura cristalina ou amorfa, altamente hidrofóbica, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, ácidos diluídos e soluções alcalinas. Ela se dissolve em ácidos minerais concentrados, com degradação simultânea da cadeia polimérica (FARIAS, 2017; QUEIROZ JÚNIOR, 2017). Entretanto a solubilidade, a reatividade e o processamento da quitina aumentam consideravelmente com modificações químicas (TORRES, 2006).

A quitosana é um polímero biodegradável, biocompatível e atóxico, encontrado de modo natural em alguns fungos, e de modo mais comum, como um derivado do processo de desacetilação química da quitina, que consiste na transformação parcial dos grupos acetamina ( $R-NHCOCH_3$ ) da quitina em grupos amina ( $R-NH_2$ ). Esse polímero é formado por longas cadeias de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas. Sua estrutura química é formada pelos copolímeros  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)- 2-amino 2-desoxiD-glicose e  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)- 2-acetamida 2-desoxi-D-glicose com a presença de grupos amina e grupos hidroxila primário e secundário (Figura 3) (CUNHA, 2011; DIAS; SCHEIDT, 2013; QUEIROZ JÚNIOR, 2017; KANMANI *et al.*, 2017; LARANJEIRA, FAVERE, 2009; NAZ *et al.*, 2018).

As duas características que melhor diferenciam estes dois polímeros são grau de desacetilação (GD) e massa molar. Para os derivados da quitina serem considerados quitosana, eles devem apresentar um GD superior a 60% (AZEVEDO *et al.*, 2007; BEZERRA, 2011; CHAGAS, 2017). Comercialmente a quitosana apresenta um grau de desacetilação entre 70% e 90 % e a massa molar entre 104 – 106 g.mol<sup>-1</sup> (OLIVEIRA, 2013).

Figura 3 – Estrutura química da quitosana



Fonte: Mohammed; Hussain; Haj (2017)

A quitosana é insolúvel em água, quando em pH alcalino e neutro, porém, é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico e cítrico, além de ácidos inorgânicos como ácido clorídrico diluído e ácido nítrico, resultando em soluções viscosas. Essa característica está relacionada à quantidade de grupos amina que se encontram protonados ( $\text{NH}_3^+$ ) responsáveis pelo processo de repulsão eletrostática entre cadeias, e pelo processo de solvatação em água (BERNARDI, 2016; MARQUES *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2017).

O agrupamento amino da quitosana apresenta valor de pKa de aproximadamente 6,5, a presença desses grupamentos possibilita que o pH modifique a carga e as propriedades da quitosana. Em pH baixo os grupamentos amino são protonados, se tornam carregados positivamente e isto torna a quitosana um polieletrólito catiônico solúvel em água, já com o aumento do pH acima de 6, os grupamentos amino se desprotonam e o polímero também, perdendo sua carga e ficando insolúvel em água (BEZERRA, 2015). Este biopolímero possui três grupos reativos funcionais, um grupo amino na posição C-2, e duas hidroxilas, uma primária e outra secundária, nas posições C-3 e C-6, respectivamente. O grupo amino é o responsável por sua natureza poliacetônica, com a sua protonação quando em contato com soluções ácidas (DIAS *et al.*, 2013; TORRES, 2006).

A quitosana não possui uma estrutura química constante em decorrência de variações que sofre durante o processo de desacetilação, a depender desse processo e da perda do grupo acetil, ela pode apresentar vários graus de acetilação e massa molar, fatores estes que influenciam diretamente na sua forma de aplicação (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; FILHO, 2017).

Os principais fatores que afetam as características das quitosanas obtidas e a eficiência da desacetilação são (BEZERRA, 2011):

- Temperatura e tempo de reação;

- Concentração de álcali;
- Razão quitina/álcali;
- Tamanhos das partículas de quitina;
- Atmosfera de reação e presença de agentes que evitem a despolimerização.

Estes fatores associados às condições empregadas nos tratamentos sequenciais e a natureza da matéria-prima afetam o rendimento do processo, a qualidade do produto e também da quitosana, o derivado mais importante da quitina. De fato, problemas de reprodutibilidade das características de quitina e quitosana comerciais têm sido relatados (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

A quitosana é encontrada comercialmente em forma de pó. Ainda não existe um padrão internacional dos parâmetros físicos e químicos para este biopolímero. Por ser um polímero natural, a procedência da amostra e os tipos de tratamento que foram empregados para sua obtenção acabam por causar alterações no produto final modificando a massa molecular e viscosidade, resultando em diferentes amostras de quitosana, por conta desses fatores, se faz necessária a caracterização deste biopolímero (BEZERRA, 2011; 2015).

A caracterização da quitosana pode ser feita levando-se em consideração as propriedades físicas e químicas. As propriedades físicas incluem: tamanho das partículas, densidade, solubilidade e viscosidade. Já as propriedades químicas são a distribuição de massa molecular, grau de desacetilação, pH, índice de cristalinidade, valor de retenção de água, níveis de metais pesados e proteínas (ABREU, 2013; SANTOS, 2017).

### **3.4 Aplicações da Quitosana**

A quitosana se destaca como um biopolímero, por se tratar de um polissacarídeo com amplo leque de aplicações, decorrente de suas propriedades de não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, bioatividade, capacidade bioadesiva, alta permeabilidade, possuindo ainda ação analgésica, bactericida e fungicida (ASSIS, 2009; BERGER, 2013; DIAS; SCHEIDT, 2013; SOUZA, 2017). Os pesquisadores a consideram como um dos materiais de maior potencial para o futuro próximo (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013; COSTA FILHO, 2017).

Laranjeira e Fávere (2009) descrevem a quitosana como um campo de pesquisa muito atraente, o que tem sido corroborado pelo grande número de publicações científicas e patentes. Autores como Azevedo *et al.* (2007) e Bessa-Junior e Gonçalves (2013) procedem relatando que a quitosana vem sendo foco de pesquisas, visto que é notada a importância da reutilização dessa substância química, principalmente do ponto de vista ambiental e econômico, uma vez que além de eliminar os resíduos da indústria pesqueira, reduz o custo final de produção em até 60%. Os autores destacam ainda que a utilização de polímeros naturais para aplicações diversificadas contribui para os avanços da ciência. Os autores ainda informam que a partir da década de 70 houve um crescimento na produção industrial da quitosana. E assim, novas pesquisas para novas aplicações foram surgindo nas mais diversas áreas, como agricultura, biotecnologia, ciência dos materiais, indústria farmacêutica, indústria alimentícia, terapia genética e proteção ambiental. O Quadro 1 traz algumas das aplicações da quitosana em diferentes áreas (BEZERRA, 2015; CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; COSTA FILHO, 2017).

Quadro 1 - Aplicações da quitosana em diferentes áreas

| Área             | Aplicação                                                                                                                                                                | Referência                                                                                         |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Agricultura      | Nanopartículas de CS como sistema de entrega de agroquímicos <sup>1</sup> ;<br>Proteção e crescimento de Plantas <sup>2</sup> .                                          | 1.Kashyap; Xiang e Heiden, 2015<br>2.Kumaraswamy <i>et al.</i> , 2018                              |
| Biomédica        | Acelerador de processo de cicatrização <sup>1</sup> ;<br>Tratamento de úlceras <sup>2</sup> ,<br>Analgesia de lesões ortopédica <sup>3</sup> ,                           | 1.Chen <i>et al.</i> , 2017<br>2.Escárcega-Galaz, 2017<br>3. Li. <i>et al.</i> , 2017              |
| Alimentícia      | Redutor de absorção lipídica <sup>1</sup> ;<br>Conservante <sup>2</sup> ;<br>Embalagem de alimentos <sup>3</sup> .                                                       | 1.Patti <i>et al.</i> , 2015<br>2. Özdemire Gökmen,2017<br>3. Lin <i>et al.</i> , 2018             |
| Cosmética        | Aplicado em formulações de filtro solar para fixação do efeito protetor <sup>1</sup> ;<br>Agente esfoliante <sup>2</sup> ;<br>Máscaras antienvelhecimento <sup>3</sup> . | 1.Fernandes <i>et al.</i> , 2015<br>2.Libio <i>et al.</i> , 2016<br>3. Afonso <i>et al.</i> , 2019 |
| Indústria têxtil | Agente anti-bactericida <sup>1</sup> ,<br>Melhoria no desempenho têxteis <sup>2</sup> ;                                                                                  | 1.Habeeba, Reshmi e Sujith, 2017<br>2.Naz <i>et al.</i> , 2018                                     |

Fonte: Autor (2019).

O grande potencial da quitosana decorre da possibilidade de obtê-la em grande escala, junto a sua habilidade de poder ser usada em diversas formas, como pós, soluções, géis filmes, fibras, nanocápsulas, *beads* e membranas (BEZERRA, 2015; COSTA FILHO, 2017; SANTOS; 2017). Algumas de suas propriedades físico-químicas e biológicas, descritas abaixo, permitem esse amplo espectro de aplicações.

- Natural;
- Não tóxica;
- Biocompatível;
- Moldável na forma de gel, membrana, fibras, spray e *beads*;
- Capacidade de adsorção;
- Propriedades bioadesivas;
- Propriedades bactericidas.

A aplicação da quitosana no tratamento de água e efluentes tem despertado grande interesse dos pesquisadores, principalmente envolvendo o uso de biomateriais em águas residuárias para remoção de uma grande variedade de poluentes Quadro 2.

Quadro 2 - Diferentes aplicações da quitosana e seus derivados no tratamento de água e efluentes

| Adsorvente                                         | Adsorvato                                                                                    | Referência                          |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| CS (hidrogel)                                      | Óleos, petróleo bruto e diesel                                                               | Li <i>et al.</i> , 2016             |
| CS (membranas)                                     | Metil laranja                                                                                | Huang; Lio e Yang, 2017             |
| CS/Glicerol (membranas)                            | Cu <sup>2+</sup>                                                                             | Chagas, 2017                        |
| CS                                                 | Pd <sup>2+</sup>                                                                             | Nagireddi; Katiyar e Uppaluti, 2017 |
| QT, CS                                             | Cd <sup>2+</sup>                                                                             | Berger, 2013                        |
| CS/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | Amônia                                                                                       | Bernardi, 2016                      |
| CS/C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub> | Cu <sup>2+</sup>                                                                             | Marques <i>et al.</i> , 2019        |
| CS/Aspergillus niger AN 400                        | Al <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup>                                                          | Badawi <i>et al.</i> , 2017         |
| CS (Coagulante)                                    | Metil Paratium                                                                               | Araújo, 2015                        |
| ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CS               | <i>Nejayote</i>                                                                              | Meraz <i>et al.</i> , 2016          |
| GL/CS                                              | DCF                                                                                          | Santos <i>et al.</i> , 2019         |
| BE - CHCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>              | Cu <sup>2+</sup> ; Co <sup>2+</sup> ; Ni <sup>2+</sup> ; Pb <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup> | Jiang <i>et al.</i> , 2019          |
| CS-ECH/CS-GLA                                      | Cr (VI); Corante vermelho congo                                                              | Abukhadra; Adlii; Bakry, 2019       |
| CS                                                 | Fe <sup>2+</sup> ; Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup>                                       | Queiroz Júnior, 2017                |
| CTS-HRP ( <i>beads</i> )                           | RBBR, RB5, CV e CR                                                                           | Bilal <i>et al.</i> , 2016          |
| PU/CS (espuma)                                     | FR17                                                                                         | Schio <i>et al.</i> , 2019          |
| CS/CS+Levedura/CS quaternária ( <i>beads</i> )     | Corante Acid Blue 25                                                                         | Mendes, 2019                        |
| CS + GLA                                           | Pd <sup>2+</sup>                                                                             | Nagireddi; Katiyar; Uppaluri, 2017  |

|                     |         |                          |
|---------------------|---------|--------------------------|
| CS (Coagulante)     | DQO     | Ferrari, 2015            |
| QTS/TAN (Pó)        | NTU     | Nakano, 2016             |
| CS ( <i>beads</i> ) | Cr (VI) | Ren <i>et al.</i> , 2019 |

Fonte: Autor (2019).

Legenda: CS: quitosana; CS/GCC: síntese de quitosana com glutaraldeído; QT: quitina; CS/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: quitosana reticulada com ácido sulfúrico; CS/C<sub>76</sub>H<sub>52</sub>O<sub>46</sub>: Quitosana modificada com ácido tânico; *Nejayote*: água residual com elevado nível de carbono orgânico total; ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CS: Ferrita de zinco com quitosana; DCF: Benzeno ácido acético; GL/CS: Glucano e Quitosana; BE/CHCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Bentonita e quitosana suportado por composto de óxido de cobalto; CS-ECH/CS-GLA: Quitosana reticulada com epiclorigrinalina/Quitosana reticulada com glutaraldeído; CTS-HRP: *beads* de quitosana imobilizada com peróxido de manganês; RBBR: Remazol azul brilhante; RB5: Reativo preto 5; CV: Cristal violeta; CS-EDGE:CS-GLA etileno glicol éter diglicidílico; CR: Congo Vermelho; PU/CS: poliuretano/quitosana; FR17: Food Red17; QTS/TAN: Quitosana e Tanino; NTU: unidades nefelométricas de turbidez.

A quitina e a quitosana tem sido aplicada na remoção dos mais variados poluentes no tratamento de esgoto: remoção de corante (IGNAT; DULMAN; ONOFRI, 2012; VAKILI *et al.*, 2014; KHANDAY; ASIF; HAMEED, 2017) remoção de metais pesados (JAYAKUMAR; TAMURA, 2007); remoção de compostos fenólicos (MILHOME, 2006), tratamento de emulsões de óleo em água (FARIAS *et al.*, 2015); e tratamento de compostos orgânicos voláteis (MOHAMED; OUKI, 2011b). Recentemente, Desbrières e Guibal (2018) motivaram o uso de quitosana para tratamento de efluentes e remoção de poluentes, qualquer que fosse sua natureza. O uso da quitosana na adsorção também tem sido avaliado na remoção de BTEX (MOHAMED; OUKI, 2011a; NAING; LI; LEE, 2016)

A quitosana tem sido extensivamente estudada em relação ao efeito da adsorção, para remoção de metais pesados, tais como chumbo e cobre (CARVALHO, 2006),  $\text{Fe}^{3+}$  (HENNING, 2009) e cádmio de águas residuárias (BERGER, 2013). Milhome (2006), Mohamed e Ouki (2011) e Fayemiwo, Daramola e Moothi (2017) usaram a quitosana como adsorvente na remoção de hidrocarbonetos aromáticos.

### 3.5 Modificação Química da Quitosana

A modificação da estrutura química de biopolímeros, com o intuito de atribuir propriedades funcionais adicionais ou simplesmente melhorar atributos já característicos dos mesmos, é uma atividade de pesquisa bastante explorada (GONSALVES, 2015; ARAÚJO, 2011).

A quitosana é um biopolímero que apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas, o que a insere em um conjunto de biomoléculas de grande interesse para pesquisadores de diversas áreas, onde uma vez modificada a sua estrutura e funcionalização química a variedade de aplicações da quitosana pode ser aumentada consideravelmente (FARIA, 2017).

A natureza polifuncional da quitosana permite sua aplicação como um ligante polimérico não apenas para a recuperação, separação e concentração de íons metálicos, mas também para a fabricação de um amplo espectro de materiais funcionais (filmes, *beads*, fibras etc.). Embora a própria quitosana não modificada seja o único polissacarídeo catiônico com propriedades de complexação muito boas, sua capacidade adsortiva e seletividade podem ser ampliadas e transformadas por modificação química permitindo que esse biopolímero possa remover com maior eficiência certos poluentes indesejáveis que estão presentes no

ambiente. Esse tipo de modificação é de extrema importância, visto que não altera a estrutura fundamental da quitosana, mas traz propriedades novas ou melhora as preexistentes (FARIA, 2017; PESTOV; BRATSKAYA, 2016).

Para modificar quimicamente a quitosana, através da inserção de novos grupos funcionais nas cadeias do polímero, vários métodos têm sido utilizados. Estas modificações químicas visam melhorar características como resistência química e mecânica devido sua característica hidrofílica e facilidade de solubilizar em solução ácida  $\text{pH} < 6,5$ , além de melhorar suas propriedades de adsorção e sua seletividade aos poluentes (SILVA, 2019).

### 3.5.1 Reticulação

A reticulação ou *cross-linking* é um tipo de modificação química (reversível ou não), que visa interligar cadeias poliméricas. Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais do polímero e alguns reagentes reticulantes. No caso da quitosana, os sítios mais reativos são os grupos amino ( $-\text{NH}_2^+$ ) e hidroxila ( $-\text{OH}^-$ ) (BADAWI *et al.*, 2017). Reações de reticulação visam principalmente modificar determinadas propriedades do biopolímero, tais como, estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular (GONSALVES, 2011).

A solubilidade da quitosana é uma preocupação séria no uso deste biopolímero para aplicações em ambientes aquáticos abaixo de  $\text{pH} 6,5$ , visto que ela é solúvel em soluções ácidas, enfraquecendo a estabilidade das películas de quitosana (MARQUES *et al.*, 2019). O processo de reticulação sofre influência tanto de algumas características físicoquímicas da quitosana utilizada quanto das condições reacionais adotadas (LUPATINI, 2016).

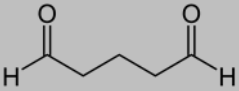
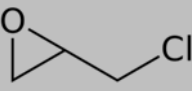
Conforme Faria e Tonello (2018) e Beppu *et al.* (1999) a intensidade do grau de reticulação sofre influência das condições experimentais (temperatura,  $\text{pH}$  e tempo de reação), das características físico-químicas do biopolímero (GD e massa relativa) e do agente reticulador (tipo e concentração). Com a elevação do grau de reticulação, reduz-se a porosidade do material obtido, a permeabilidade à água e a difusão de possíveis substâncias aprisionadas nas redes poliméricas formadas (WAN *et al.*, 2003).

Para tornar a quitosana quimicamente mais inerte ou resistente ao meio, costuma-se bloquear os seus grupos funcionais, adicionando-se um agente modificador. A reação pode

ocorrer de forma homogênea (adicionando o agente modificador na própria solução de quitosana) ou heterogênea (adicionando o agente modificador na quitosana já moldada) (LUPATINI, 2016; MOTAWIE *et al.*, 2014; TORRES, 2006; WAN *et al.*, 2003).

Para as reações de reticulação são utilizados agentes reticulantes monofuncionais ou bifuncionais, tais como, epícloridrina (ECH) e glutaraldeído (GLA) respectivamente, a Tabela 3 traz as características dos reticulantes, estes estão entre os mais utilizados, entretanto, existem inúmeros agentes reticulantes, tais como: éter diglicídico de etileno glicol, glioxal, benzoquinona, ciclodextrina, ácido iminodiacético, ácido nitriloacético, diisocianatos orgânicos, etc. (BADAWI *et al.*, 2017; GONSALVES *et al.*, 2011). Dependendo da natureza do agente reticulante, a quitosana pode ser reticulada covalentemente ou ionicamente. Reticulantes bifuncionais como glutaraldeído, etilenoglicol, genipina e carbodiimida promovem ligações covalentes estáveis através de seus grupos funcionais formando reações de condensação com as cadeias do polissacarídeo (SILVA, 2019).

Tabela 3 – Características dos reticulantes glutaraldeído e epícloridrina

| Característica          | Glutaraldeído                                                                       | Epícloridrina                                                                         |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Forma estrutural</b> |  |  |
| <b>Nome químico</b>     | 1,5 pentanodial                                                                     | Clorometiloxirano                                                                     |
| <b>Fórmula química</b>  | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                                        | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO                                                     |
| <b>Massa Molar</b>      | 100,11 g.mol <sup>-1</sup>                                                          | 92,53 g.mol <sup>-1</sup>                                                             |
| <b>Densidade</b>        | 1,06 g.mL <sup>-1</sup>                                                             | 1,18 g.cm <sup>3</sup>                                                                |

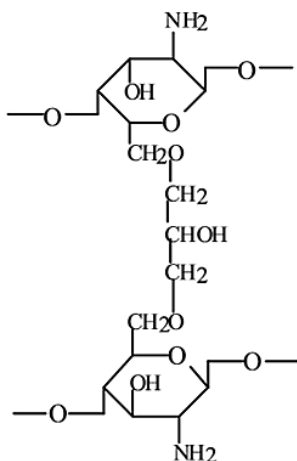
Fonte: Autor (2019).

A reticulação com GLA ocorre através da reação de base de *Schiff* entre as extremidades de aldeído do agente de reticulação e as porções de amina de quitosana para formar grupos funcionais imina. Por outro lado, a reação de reticulação de ECH ocorre principalmente entre o grupo –OH de quitosana e o agente químico reticulante, uma vantagem da reticulação de ECH é que o grupo funcional de amina catiônica da quitosana não é eliminado. Segundo Milhome (2006) as interações dos compostos aromáticos com a quitosana são devido aos grupos aminas. Estudos anteriores mostram que quitosana reticulada apresenta uma maior capacidade adsorptiva, podendo ser explicada pela modificação das características de superfície (porosidade, rugosidade etc.) (FARIAS *et al.*, 2015).

### 3.5.1.1 Reticulação com Epicloridrina

A epicloridrina (ECH) é um intermediário químico abundante que é aplicado em muitos campos. A ECH é uma molécula orgânica de tamanho relativamente pequeno que consiste em um anel oxirano de três membros altamente reativo e heteroátomos de oxigênio e cloro. A ECH é um agente reticulante que pode ser utilizado com o intuito de modificar quimicamente a estrutura físico-química da quitosana (TORRES, 2006; VAKILI *et al.*, 2014). A ECH é comumente referida por muitos pesquisadores como um agente de reticulação adequado para obter quitosana mais estável e mais forte para ser usada como adsorvente (VAKILI *et al.*, 2014). Em comparação com outros reticulantes, a quitosana modificada com ECH apresenta maiores capacidades de adsorção. Isso se deve ao fato de que, a ECH é altamente reativa com as hidroxilas, trazendo a vantagem de não modificar os principais locais de adsorção (grupos amina) da quitosana (Figura 4), não eliminando esses locais durante o processo de reticulação da quitosana, enquanto outros reticuladores interagem com os grupos amina (VAKILI *et al.*, 2014).

Figura 4 – Possível estrutura formada pela reticulação da quitosana usando ECH



Fonte: Vieira *et al.* (2011).

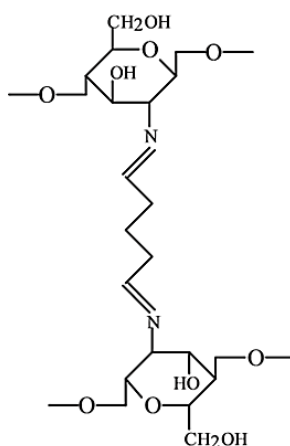
Kim, Park e Cho (2012) analisaram *beads* de quitosana reticulados com ECH na adsorção do corante reativo preto 5 (RB5). Ngah, Ghani e Kamari (2005) também reticularam *beads* de quitosana com ECH, porém com a finalidade de adsorver os íons Fe (II) e Fe (III).

### 3.5.1.2 Reticulação com Glutaraldeído

O glutaraldeído (GLA) também é uma molécula relativamente pequena, que contém dois grupos aldeído separados por uma cadeia flexível de três pontes de metileno, suas propriedades físicas no estado puro formam um líquido incolor oleoso ou de cristais incolores. Este possui baixa viscosidade é solúvel em água e em solventes orgânicos (OLIVEIRA, 2013). O GLA é um agente reticulante que pode ser utilizado para modificar quimicamente a quitosana, com o objetivo de obter estruturas mais estáveis quimicamente; para isso é realizado o bloqueio dos grupos amino presentes na cadeia polimérica por grupos aldeído presentes no agente GLA (NAGIREDDI; KATIYAR; UPPALURI, 2017).

Dentre os diversos reagentes já utilizados para a reticulação do biopolímero, o mais empregado ainda continua sendo o GLA, tendo em vista que ele é utilizado na maioria das publicações relacionadas à reticulação da quitosana (GONSALVES, 2013). Durante a reação da quitosana com o glutaraldeído ocorrem interações intra e intermoleculares através de ligações covalentes entre esses grupos, com a formação da estrutura mostrada (Figura 5). (TORRES, 2006; VAKITI *et al.*, 2014).

Figura 5 – Possível estrutura formada pela reticulação da quitosana usando GLA



Fonte: Vieira *et al.* (2011).

Ao se empregarem aldeídos bifuncionais (GLA) como agentes de entrecruzamento, a reticulação ocorre via adição nucleofílica da amina da quitosana à carbonila dos agentes. A reação de eliminação subsequente produz as correspondentes aldiminas ou bases de *Schiff* (GONSALVES, 2011; OLIVEIRA, 2011). As iminas formam ligações covalentes e resistente a diferentes pHs e temperaturas, além de melhorar a estabilidade à água enquanto mantém a biodegradabilidade (LINS, 2012).

Farias *et al.* (2015) investigaram a viabilidade de *beads* de quitosana pura e reticulados com GLA e ECH como adsorventes na remoção de óleo diesel, sendo que a quantidade máxima de óleo adsorvida nos *beads* reticulados foi de  $1,82 \text{ mg.g}^{-1}$  usando GLA, seguido por  $1,642 \text{ mg.g}^{-1}$  com *beads* reticulados usando ECH e  $1,065 \text{ mg.g}^{-1}$  com quitosana pura. Segundo os autores a maior quantidade adsorvida de *beads* reticulados com GLA pode ser explicado pela modificação das características da superfície (porosidade, rugosidade, etc.) do material após o processo de reticulação. Além disso, a ligação imino formada durante a reação de reticulação com o GLA também pode ser suscetível à adsorção de óleo diesel. Em outro estudo Torres (2006) analisou o uso de *beads* de quitosana reticulados com GLA na adsorção de proteínas BSA e Lisozima, as capacidades máximas de adsorção para as proteínas BSA e lisozima foram de  $9,24 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $11,95 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

Rabelo *et al.* (2012) realizou estudo de adsorção de cobre e mercúrio em membranas de quitosana puras e reticuladas com GLA e ECH. Sendo o máximo de adsorção de cobre (II) obtido através de membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído.

### 3.6 Remoção de BTEX em Águas Residuárias

Grandes volumes de efluentes são gerados por diversos processos industriais, os quais muitas vezes não recebem tratamento adequado, chegando a serem lançados em corpos hídricos, e, conseqüentemente, ocasionando os grandes prejuízos ao meio ambiente. Devido a esse fato, várias ações vêm sendo realizadas no sentido de tratar esses efluentes para que ocorra a diminuição de contaminantes presentes a concentrações aceitáveis (MARQUES, 2010).

A seleção da tecnologia de tratamentos de efluentes depende de fatores como as características do efluente, a qualidade requerida, os custos e viabilidades envolvidos no processo, sendo os aspectos econômicos e técnicos priorizados. No entanto as questões ambientais e sociais também devem ser integradas no processo de tomada de decisão para garantir a sustentabilidade (ARROYO; MOLINOS-SENANTE, 2018; MILHOME, 2006).

A presença de BTEX nos efluentes tem impulsionado uma busca por tecnologias de tratamento que sejam capazes de remover esses compostos de águas e que atendam a uma série de fatores, dentre os quais se podem apontar: a busca por processos mais eficientes, atendimento às exigências ambientais, processos menos onerosos, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com boa eficiência, menor custo de instalação e manutenção (FIRMINO, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2017).

Dentre as alternativas de remoção dos BTEX presentes na água existem a oxidação química, coagulação química, extração por solventes, processos biológicos, membranas e adsorção (CARMONA *et al.*, 2006). Apesar de muito utilizado os processos biológicos são bastante sensíveis aos fatores operacionais, e somente funcionam bem, em efluentes com baixas concentrações de BTEX, usualmente muito menores que 100 mg.L<sup>-1</sup>. Infelizmente, existem vários tipos de efluentes químicos e petroquímicos que contém concentrações de BTEX que excedem de longe esse nível de concentração (TAVARES, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm aparecido como uma boa alternativa de tratamento de esgotos e águas contaminadas, principalmente em razão da sua elevada eficiência de remoção, mesmo para compostos mais resistentes à degradação como os BTEX (CARNEIRO, 2012). Tiburtius *et al.* (2005) avaliaram a remoção dos BTEX por meio de POA (TiO<sub>2</sub>/UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton) e obtiveram remoções acima de 90% para todos os compostos em aproximadamente 5 minutos de contato. Entretanto, os aspectos econômicos ainda são a maior desvantagem de tais processos.

Os métodos tradicionais podem não ser totalmente capazes de alcançar a extensão da purificação exigida para atender às normas rigorosas de descarga ou podem não ser rentáveis e, portanto, economicamente viáveis. Muitos dos processos de tratamentos existentes podem ser realizados usando recursos alternativos, aumentando assim sua aceitabilidade. A adsorção, por exemplo, é amplamente praticada para a remoção de poluentes, como corantes tóxicos, íons metálicos e COV de águas residuais. O carvão ativado comercial por exemplo, por ser oneroso poderia ser substituído por outros adsorventes de baixo custo baseados em biopolímeros (KANMANI *et al.*, 2017).

### 3.7 Adsorção

Adsorção trata-se de um fenômeno de transferência de massa, em que substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos (adsorvato) são transferidos para a superfície de certos sólidos (adsorvente), esse processo possibilita a separação dos componentes desses fluidos (GONÇALVES, 2015; MILHOME, 2006; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define o termo adsorção como o “aumento da concentração de uma substância na interface de um sólido devido a operação de forças superficiais” (VIDAL; MORAES, 2019). Para Kieling (2016) a migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações

entre o adsorbato presente na fase líquida e a superfície do adsorvente, até que ocorra a saturação dos sítios de adsorção. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa do adsorvente, quanto maior for esta área superficial e o tamanho dos poros, maior será a capacidade adsorvativa. (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Dependência da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvente, é possível diferenciar dois tipos de adsorção: Fisissorção (adsorção física) e Quimissorção (adsorção química) (KIELING, 2016; MARQUES, 2015). Na adsorção física ou fisissorção a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Nesse tipo de adsorção nenhuma ligação é feita ou quebrada, sendo assim, a natureza do adsorvato permanece inalterada (BERNARDI, 2016; VIDAL; MORAES, 2019). Na adsorção química ou quimissorção, há a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, e envolve o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e, geralmente é dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente, como resultado, apenas uma única camada molecular ou uma fração de uma monocamada pode ser quimicamente adsorvida. Em muitos casos, a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvente do adsorvato (VIDAL; MORAES, 2019; VIDAL, 2011; WANG; TEONG; HANAFIAH, 2011).

A maioria dos processos de adsorção envolve a combinação entre os dois tipos de forças: física e química (CHAGAS, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dessa forma o processo de adsorção fica dependente de vários fatores, como natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. A eficácia dos adsorventes usados nos processos de adsorção depende principalmente de sua natureza físico-química, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem de características como: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BLEIMAN; MISHAEL, 2010; IRANI; AMJADI; MOUSAVIANI, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em contrapartida, a natureza do adsorvato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem principalmente a temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (BERNARDI, 2016; CARVALHO, 2006).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

Adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregados nas indústrias a fim de reduzir, dos seus efluentes, os níveis de compostos tóxicos lançados no meio ambiente, destacando-se como uma das opções de tratamento proeminentes para a redução de BTEX, uma vez que é possível recuperar o adsorvente e o adsorvato, além de ser um método de baixo custo para o tratamento de efluentes quando utilizado adsorventes naturais (MAKHATHINI; RATHILAL, 2017). Para atender às exigências em termos de sustentabilidade e eficiência é necessário que o material adsorvente utilizado apresente algumas características, tais como: materiais adsorventes de fácil obtenção, grande seletividade aos compostos, fácil operação, *eco-friendly*, reutilizável, produza baixa quantidade de resíduos secundários e que seja de baixo custo (FARIA, 2017; MENDES, 2019; MILHOME, 2006; SILVA; NASCIMENTO; SILVA, 2016)

Para Vakili *et al.* (2014) a adsorção é um método preferível a outras opções porque é rápido e conveniente para contaminantes tóxicos, possuindo baixos custos iniciais, produzindo subprodutos não-tóxicos e bastante simples em termos de projeto e operação da unidade de tratamento. O adsorvente frequentemente utilizado são os carvões ativados devido à sua eficácia, versatilidade, capacidade de adsorção de metais pesados, corantes e outros compostos tóxicos. No entanto, o uso de carvões ativado apresenta alto custo para aplicações em larga escala impulsionando pesquisadores a encontrar alternativas menos onerosas (VAKILI *et al.*, 2014).

A busca por biopolímeros adsorventes para a remoção de compostos orgânicos tem sido crescente, principalmente devido as suas propriedades e características, visto que eles são biodegradáveis, renováveis, estão disponíveis em grandes quantidades e apresentam baixo custo (FARIA, 2017). A aplicação de biopolímeros é uma das realizações proeminentes na adsorção de corantes, íons de metais pesados, COV e outros contaminantes, mesmo em baixas concentrações (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011; SONG *et al.*, 2016).

A quitosana, o mais importante e prático derivado da quitina, é um biopolímero com alta capacidade de ligação, ampla disponibilidade e funcionalidades únicas. A presença de grupos reativos de aminas ( $\text{NH}_2$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}$ ) na sua estrutura a tornam um potencial adsorvente para a remoção dos mais diversos poluentes, atraindo uma atenção progressiva nos

campos de tratamento e purificação (GUIBAL, 2004; KIM; PARK; CHO, 2012; KUMAR, 2000; RINAUDO, 2006; SOUZA, 2017).

A quitosana e seus derivados têm sido usados para preparar adsorventes em diferentes formas, como *beads*, flocos, pós e membranas. Os adsorventes dispersos, tais como *beads*, flocos e pós, embora proporcionem uma área de superfície ativa elevada e melhore o desempenho de tratamento, são problemáticos, uma vez que devem ser separados do produto final após o processo de tratamento. Membranas à base de quitosana são preferidas a outras formas de adsorventes de quitosana devido à facilidade de separação após o processo e por não ser requerida nenhuma filtragem pós-tratamento. Outras vantagens dos adsorventes em forma de membrana são maior capacidade de adsorção, cinética mais rápida, melhor reutilização, facilidade de empilhamento e, aumento de escala (RINAUDO, 2006; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

A adsorção de compostos orgânicos pode dar-se através de sistemas em batelada ou leito fixo. Nos processos em batelada uma massa conhecida do adsorvente é suspensa em certo volume da solução de um soluto com concentração conhecida, após o equilíbrio de adsorção ser alcançado determina-se a concentração final na fase líquida. Realizando balanço de massa do soluto adsorvido no adsorvente, por unidade de massa de adsorvente, obtém-se a capacidade de adsorção do material. Em sistemas de leito fixo, a operação consiste em passar uma solução através de um leito contendo os sólidos adsorventes, todos os componentes da solução, sob esta condição experimental, que não têm afinidade pelo conjunto matriz-ligante passam sem retenção. Neste tipo de sistema, fatores como: altura do leito, fluxo, concentração inicial do soluto e tamanho da partícula adsorvente, influencia na capacidade de adsorção (MILHOME, 2006; VIDAL; MORAES, 2018).

### **3.7.1 Cinética de Adsorção**

Cinética de adsorção apresenta a velocidade do processo, fornecendo o tempo mínimo necessário de contato entre o adsorvato e o adsorvente para se atingir o equilíbrio de adsorção. Para determinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, vários modelos cinéticos são aplicados para interpretar os dados experimentais, onde uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. Assim, o coeficiente angular de cada equação cinética é escolhido para interpretar o mecanismo de adsorção dos analitos na fase sólida (VIDAL, 2011). Vários

modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira-ordem e de pseudo-segunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 3.7.1.1 Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de adsorção em um sistema sólido-líquido, sendo o mais utilizado para determinar a taxa de adsorção de um adsorvato em uma solução líquida, podendo ser representado pela Equação 01 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (01)$$

Onde,  $q_e$  e  $q_t$  são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente,  $k_1$  é a constante de velocidade para pseudo-primeira ordem.

Integrando e aplicando as condições de contorno  $q_t = 0, t = 0$ ; quando  $q_t = q_t, t = t$ , temos a Equação 02 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (02)$$

Sendo:

$q_e$ : quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_t$ : quantidade de adsorvato retido no adsorvente no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>);

$k_1$ : cnstante de velocidade da reação de pseudo-primeira-ordem (min<sup>-1</sup>).

A Equação, que se encontra na forma linearizada, é utilizada para determinar os parâmetros cinéticos  $q_e$  e  $k_1$ . Vale ressaltar que a constante  $k_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$  (CARVALHO; UNGARO; IZIDORO, 2010; BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

Na maioria dos casos, a equação de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem para toda faixa de tempo, sendo geralmente aplicada no estágio inicial do processo de adsorção (CHAGAS, 2017; VIDAL, 2011).

### 3.7.1.2 Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem

A equação de pseudo-segunda-ordem Equação 03 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014) foi descrita por Ho e McKay em 1999. Através dessa equação é possível estudar todo o comportamento do processo de adsorção, não se limitando em tempos curtos. Além disso, esse estudo presume que o processo de adsorção ocorre através da interação química entre o adsorvato e o sítio ativo do adsorvente (quimissorção) (MARQUES, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 2, a Equação 3 pode ser apresentada na forma da Equação 04 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} k_2 t \quad (04)$$

A equação 4 pode ser linearizada, obtendo a Equação 05 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (05)$$

Onde  $k_2$  e  $q_e$  podem ser obtidos do gráfico de  $t / q_t$  versus  $t$ . A variável  $k_2$  é a constante da velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem (g.min/mg);  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 3.7.2 Equilíbrio de Adsorção

A capacidade de um adsorvente interagir com um determinado soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Quando o adsorvente entra em contato com o adsorvato, o processo de adsorção ocorre por um período de tempo até atingir o equilíbrio. Neste processo as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada (MARQUES, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A capacidade de adsorção ( $q$ ) é calculada de acordo com a seguinte equação, podendo ser expressa em  $\text{mol.kg}^{-1}$  ou  $\text{kg.kg}^{-1}$ , como é mostrado na Equação 06 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (06)$$

Onde:

$q$ : Capacidade de adsorção;

$C_o$ : concentração inicial do adsorvato;

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio;

$V$ : volume da solução (L);

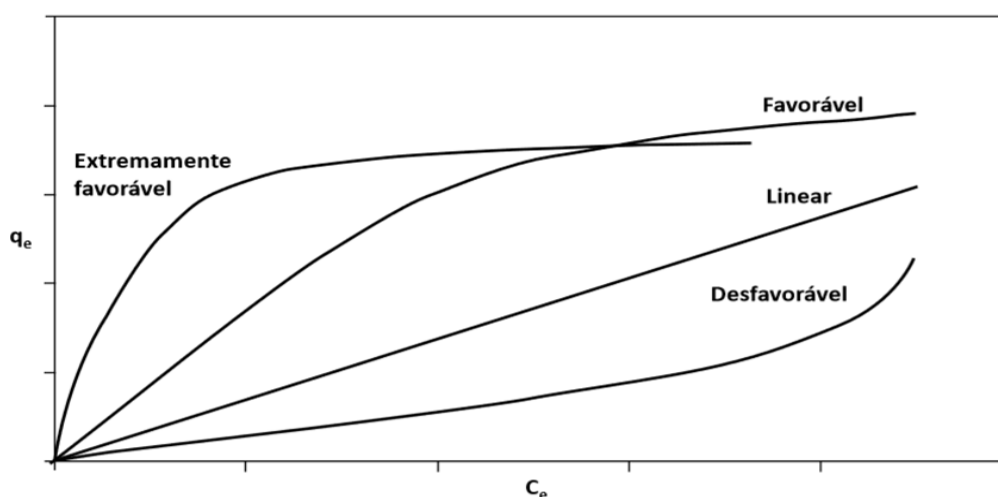
$m$ : massa do adsorvente.

Vale destacar que as unidades para cada variável ( $q$ ,  $C_o$ ,  $C_e$  e  $m$ ) ficam a critério do pesquisador, devendo este somente manter a padronização das mesmas.

Já para se obter concentração residual de adsorvato  $C_e$ , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução, e analisa-se a solução sobrenadante. Esta pode ser determinada por técnicas analíticas tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão ou outros meios adequados (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Após as determinações de  $q$  e  $C_e$ , pode-se traçar uma curva relacionando concentração do soluto na fase sólida a sua concentração de equilíbrio na fase fluída. Essas curvas, traçadas à temperatura constante, são chamadas de isotermas de adsorção (MILHOME, 2006). Segundo Nascimento *et al.* (2014) as isotermas são diagramas que apresentam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Deste modo, os gráficos obtidos podem apresentar-se em diferentes formatos, fornecendo informações relevantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Comportamento das isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Dentre elas, as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para representar o equilíbrio de adsorção de sistemas líquidos sobre a superfície sólida do adsorvente, como o tratamento de efluentes industriais (VIDAL; MORAES, 2018).

### 3.7.2.1 Isotermas

A isoterma de Langmuir foi proposta em 1914 para explicar fenômenos de adsorção homogênea. Ela considera que a adsorção é localizada em sítios energeticamente idênticos ocupados por uma única molécula de uma espécie química, como formação de camada superficial monomolecular e assume que as moléculas adsorvidas não sofrem interação entre si nem com o meio (MOREIRA, 2008).

A equação do modelo de Langmuir Equação 07 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014). É uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (07)$$

Em que:

$q$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L.mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

A equação 07 é frequentemente rearranjada para uma forma linear para determinar os valores de  $K_L$  e  $q_{max}$  equação 08 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (08)$$

A partir da equação 08, a construção do gráfico  $1/q_e$  versus  $1/C_e$  irá produzir uma linha reta com inclinação  $1/(K_L q_{max})$  e interceptação  $1/q_{max}$ . Conhecendo os valores da inclinação e a intercepção, podemos facilmente calcular valores para os dois parâmetros  $K_L$  e  $q_{max}$ .

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de  $R_L$  (Fator de separação). Este poderá ser calculado utilizando os resultados de  $q_{max}$  e  $b$ . O valor de  $R_L$  é obtido através da equação 09 (MOREIRA, 2008). A tabela 4 mostra os limites de valores para  $R_L$  no processo de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (09)$$

Tabela 4- Valores limites de  $R_L$  para o comportamento do processo de adsorção

| $R_L$         | Processo de adsorção |
|---------------|----------------------|
| $> 1$         | Não favorável        |
| $= 1$         | Linear               |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável            |
| $= 0$         | Irreversível         |

Fonte: Moreira (2008)

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (MILHOME, 2006; NASCIMENTO *et al.* 2014).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma Equação 10 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a Equação 11 (KIELING, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$\frac{1}{n}$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$ ).

### 3.8 Vigilância tecnológica

#### 3.8.1 Benchmark

A quitosana vem sendo produzida em grande escala em vários países, o Japão e os Estados Unidos são considerados os principais países produtores e consumidores de quitosana, porém outros países já mostram interesses nesses polímeros e estão desenvolvendo pesquisas e produção de quitosana e derivados. Além do Japão e Estados Unidos, a produção comercial da quitosana esta concentrada na Polônia, Noruega, Índia e Austrália (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES; 2013; FONSECA, 2016; KUMAR, 2000).

Laranjeira e Fávere (2009) afirmam que o mercado mundial da quitosana está distribuído em 53 empresas localizadas nos EUA, no Canadá, no Japão, na Europa, na Ásia-Pacífico e no resto do mundo. Os autores ainda relatam que as empresas que mais têm se destacado são Advanced Biopolymers AS (Noruega), Biothera, Inc. (EUA), CarboMer Inc. (EUA), Dalian Xindie Chitin Co. Ltd. (China), HaloSource, Inc (EUA), Heppe GmbH (Alemanha), Kunpoong Bio Co., Ltd. (Coreia do Sul), Meron Biopolymers (Índia), Navamedic ASA (Noruega), Primex Ehf (Islândia), Taizhou Candorly Sea Biochemical & Health Products Co., Ltd. (China), United Chitotechnologies, Inc. (EUA), V-Labs, Inc. (EUA) e Sonat. Co (Rússia).

No Brasil a *Polymar* no Ceará e a *Phytomare* em Santa Catarina, são as únicas empresas a produzirem quitosana em escala industrial, com apoio aos centros de pesquisas vinculados as universidades.

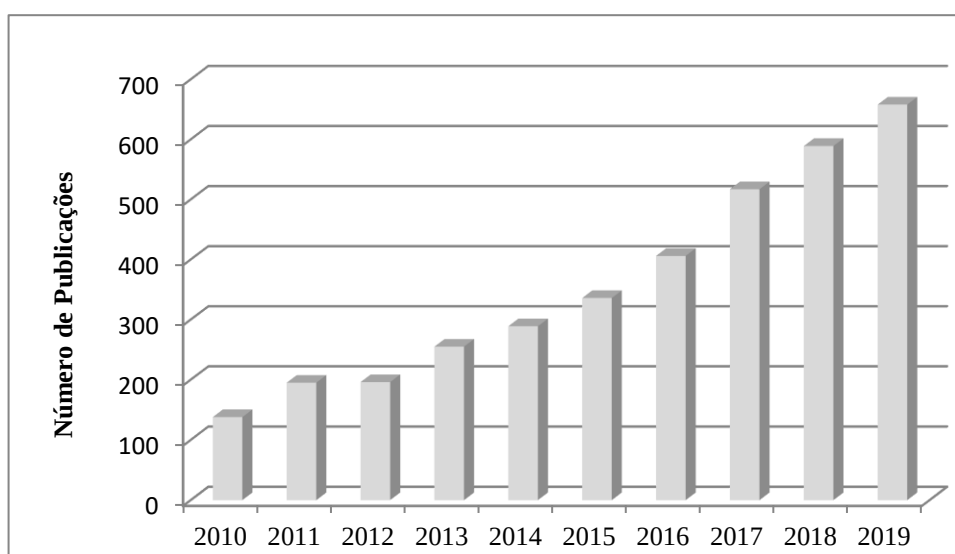
Para Costa Filho (2017) o mercado japonês é o maior produtor de quitina e quitosana do mundo, embora o potencial produtivo do Brasil tenha crescido muito nos últimos anos. O país poderá se tornar um grande produtor mundial de quitosana e concorrer de maneira direta no mercado internacional

Harish, Prashanth e Tharanathan (2007) relatam o mercado mundial de quitina e quitosana cada vez mais relacionado aos segmentos de tratamento de água, cosméticos, alimentos, saúde, agroquímicos, biotecnologia, papel, têxtil etc.

A grande soma de investimento na pesquisa e desenvolvimento científico e tecnológico da quitosana se dá em virtude da grande área de aplicações deste polímero.

Com base na plataforma *Science Direct* que é uma ferramenta de pesquisa editada pela Elsevier as publicações com a temática *Chitosan applied to effluent treatment* só no ano 2019 já foram compilados 658 obras envolvendo artigos, capítulo de livro etc. Observou-se que desde 2010 o crescimento no número de publicações tem ocorrido de forma gradativa conforme demonstrando na Figura 7.

Figura 7 - Evolução anual do número de publicações com base na plataforma *Science Direct*



Fonte: Autor (2020).

Para Dias *et al.* (2013) a aplicação da quitosana no tratamento de efluentes industriais se apresenta como uma alternativa viável para problemas ambientais. O autor ainda destaca que os benefícios obtidos a partir da extração, produção e comercialização devem ser levados em conta e as pesquisas devem aumentar cada dia mais.

Segundo Fonseca (2016) o crescimento do número de trabalhos científicos publicado na última década utilizando quitosana, tem sido consequência da grande preocupação mundial em desenvolver produtos naturais mais eficientes, biodegradáveis e ambientalmente seguros.

A Figura 8 traz as principais zonas do globo com concentração em estudos e patentes sobre o uso da quitosana.

Figura 8 – Zonas do globo com estudos ou patentes sobre quitosana.

Markets & competitors location



Fonte: Autor (2020).

A China concentra o maior numero de Instituições de pesquisa, porém, diversas outras Universidades dos mais diferentes países também tem se destacado nas atuações utilizando a quitosana para remoção dos mais diversos poluentes.

University Jiao Tong Shanghai – China

Institute of Urban Enviroment – China

University of Chineses Academy of Sciences – China

University Hunan - China

University of Kuopio – Finlândia

Aristotle University of Thessaloniki – Grécia

University of Johannesburg - South Africa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Brasil

Universidade Federal do Ceará - Brasil

Consequentemente a China agrega o maior numero de pesquisadores mundiais quando o assunto é tratamento de efluentes utilizando quitosana, quais sejam: Prof. Guangming Zeng (Human University), Prof. Yan Fang (Human University), Prof. Limin Zhang (Nanjing Normal University), Prof. Xuehong Zhang (University Jiao Tong Shanghai), Prof, Hongbo Hu (University Jiao Tong Shanghai), Prof. Yan Li (Institute of Urban Enviroment).

Profissionais de outros países também tem mostrado trabalho ativo nessa área são eles: Prof. George Kyzas (Aristotle University of Thessaloniki) Prof. Mika Sillanpaa (University of Kuopio – Finlândia), Prof. Maryam Mohamed (University of Surrey), Prof. OM Fayemiw (University of Johannesburg). No Brasil os trabalhos da Professora Maria Pereira e

Professor José Luís Cardozo Fonseca tem garantido a Universidade Federal do Rio Grande do Norte um lugar de destaque nessa área.

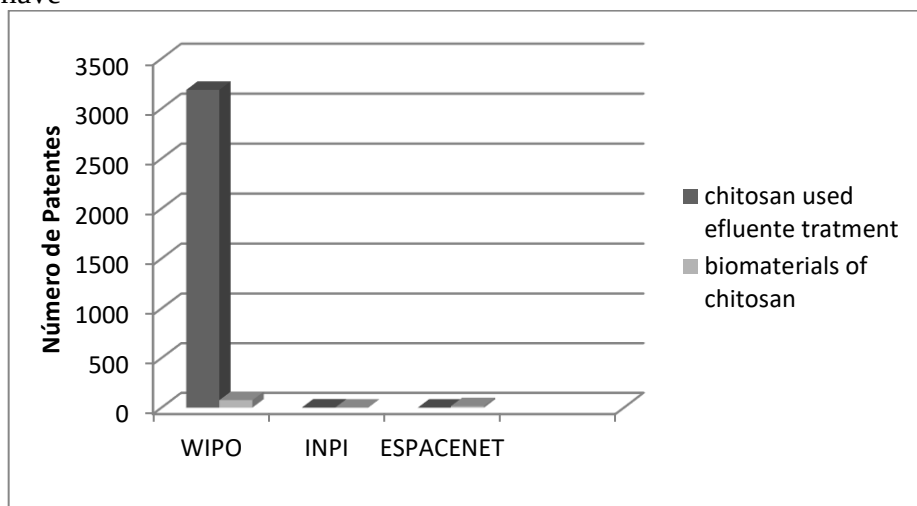
Analisando o número de pedidos de patentes depositados por base de dados conforme as palavras-chave descritas anteriormente.

Na base de dados do WIPO foram encontrados um total de 3.188 registros utilizando o termo “*chitosan used effluente tratment*”. Já na base de dados do INPI foi obtido apenas 2 resultado utilizando a tradução para o português do termo anterior “quitosana utilizada no tratamento de efluentes”, no *Espacenet* nenhum resultado foi encontrado..

Uma das patentes encontradas no INPI tem como autores Alexandre Cabral Craveiro, Afrânio Aragão Craveiro, Tecia Vieira Carvalho, desenvolvido no PADETEC - Parque de Desenvolvimento Tecnológico (BR/CE), Número do registro: PI0404309 e título: "Uso de Quitina, Quitosana e Seus Derivados Na Remoção de Petróleo e Seus Resíduo de água".

Também foi verificado na base de dados do WIPO, INPI e *Espacenet* as patentes relacionadas ao termo “*biomaterials of chitosan*” onde no total foram encontrado 91 registros, dos quais 76 registros do WIPO e 15 do Espacenet e 0 do INPI conforme Figura 9.

Figura 9 – Número de patentes depositadas nos bancos de dados INPI, WIPO e ESPACENET por palavras-chave



Fonte: Autor (2020).

Dentre os registros encontrados estão as patentes: US 20180296724, CA 2967712, IN 201611011100, CN 107162142, US 20170099850, US 20160122444, US 20150306567, US 20150151987, US 20140305868, US 20140275507, US 20140117273, US 20050091940, CN 105506984, WO/2017/087317, WO/2018/122871, WO/2014/171812, MX 20160007284, WO 2013MA00024, estas descrevem procedimentos para elaboração de biomateriais de quitosana e suas aplicações para no tratamento dos mais variados poluentes.

Contudo, destaca-se que quando o termo foi “quitosana aplicada na remoção de BTEX” nenhuma patente foi registrada, como é proposto neste estudo, utilizar os biomateriais a base de quitosana para tratamento de efluentes contendo BTEX, o que confirma a importância dessa pesquisa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Procedimento Experimental

A pesquisa foi realizada no Parque de Desenvolvimento Tecnológico do Ceará (PADETEC), nas dependências do Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LBA), localizado no campus da Universidade Federal do Ceará (UFC). Os experimentos foram realizados em quatro etapas: caracterização da quitosana comercial, produção dos *beads* com e sem *crosslinking*, caracterização dos biomateriais e ensaios de adsorção dos BTEX em batelada.

#### 4.1.1 Identificação da Quitosana Comercial

A quitosana comercial utilizada (Figura 10) na pesquisa foi fornecida pela Empresa *Polymar* sediada em Fortaleza-Ceará. No quadro 3 são apresentadas algumas especificações comerciais da quitosana comercial utilizada.

Figura 10 – Quitosana comercial em pó utilizada na pesquisa



Fonte: Autor (2019).

Quadro 3 – Especificações da quitosana comercial

| Característica       | Especificação                                                     |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Nome Químico         | Poli-2-deoxi-2-amino-glucose                                      |
| Natureza química     | Polímero linear combinado por ligações $\beta$ -(1-4)-glicosídica |
| Fórmula química      | $(C_6H_{11}O_4N)_n$                                               |
| Massa molecular      | Monômero (161 Da); Polímero (60.000 – 300.000 Da)                 |
| Método de fabricação | Desacetilação da quitina                                          |

Fonte: Autor (2019).

## 4.2 Caracterização Físico–Química da Quitosana Comercial

### 4.2.1 Perda por Dessecação

Para determinação da umidade foram pesados aproximadamente 0,500g de quitosana em uma placa previamente seca e tarada. Em seguida, a amostra foi seca em estufa por 3 a 4 horas, a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após retirada da estufa, a mesma passou por resfriamento em um dessecador por 1 hora e pesada. O cálculo da umidade foi realizado a partir Equação 12 (USP 23, 1995).

$$\% = \frac{(P-Q)}{P \times 100} \quad (12)$$

Onde:  $P$  = Peso inicial da quitosana (g) e  $Q$  = Peso da quitosana seca (g)

### 4.2.2 Determinação do pH

Para determinar o pH 1,0 g de quitosana foi pesado e misturado em 100mL de água destilada em um Becker de 250 mL. Essa solução foi homogeneizada por 15 minutos e em seguida medido o pH em potenciômetro *Quimis* Modelo Q400AS calibrado com tampões padrões de pH= 4 e pH= 7 (USP 23, 1995).

### 4.2.3 Resíduo de Ignição

O teor de cinzas foi determinado pensando 1g de quitosana pulverizada em um cadinho previamente calcinado e tarado, e em seguida a amostra foi incinerada em mufla a 500-600 °C durante 3 h. Ao final, a mesma foi colocada em um dessecador durante 1 hora para esfriar e, posteriormente, pesada e o teor de cinzas calculado de acordo com a equação 13 (USP 23, 1995).

$$\% \text{ Cinzas} = \text{Peso inicial} - \text{Peso final} \times 100\% \quad (13)$$

#### 4.2.4 Viscosidade

Para a determinação da viscosidade uma solução de quitosana foi preparada, utilizando 5 g de quitosana e dissolvida em 500 mL de ácido acético 1%, e agitada durante 1 hora em um Becker de 600 mL de forma alta. A viscosidade da solução de quitosana em ácido acético 1% a 25 °C foi determinada com o auxílio de um viscosímetro (USS – DVT4) a 30 RPM (CARVALHO, 2006).

#### 4.2.5 Grau de Desacetilação

O grau de desacetilação da quitosana foi estimado através de titulação potenciométrica. Dessa forma, cerca de 0,5 g de quitosana foram dissolvidas em 30 mL de HCl 0,1 M à temperatura ambiente. A essa solução foram adicionadas algumas gotas de solução de alaranjado de metila a 1%. Em seguida a solução foi titulada em potenciômetro com hidróxido de sódio 0,1N até a viragem do pH para o amarelo (pH = 4,4). O cálculo para se obter o grau de desacetilação foi realizado a partir da equação 14 (DOMARD; RINAUDO, 1983).

$$\%GD = ((C_1 V_1 - C_2 V_2) \times 161 \times 100) / G \quad (14)$$

Onde:

GD = grau médio de desacetilação em %,

C<sub>1</sub> = concentração do HCl (mol/L),

V<sub>1</sub> = Volume de HCl (mL),

C<sub>2</sub> = concentração do NaOH (mol/L),

V<sub>2</sub> = volume de NaOH (mL),

G = peso da amostra de quitosana (mg),

"161" é a massa de uma unidade monomérica da quitosana.

#### 4.2.6 Teor de Material Insolúvel

O teor de material insolúvel associado quitosana foi determinado gravimetricamente, usando 2,5 g de quitosana diluídas em 250 mL de ácido acético 1%. A essa solução foram adicionados 200 mL de água destilada. A solução ficou em agitação mecânica por 1 hora e,

posteriormente, todo conteúdo foi filtrado em funil de placa sinterizada. O funil foi lavado com 200 mL de acetona PA e o conjunto após lavagem foi seco em estufa a 105 °C e finalmente pesado (USP 23, 1995). O teor de matéria de insólúvel (g) foi calculado a partir da diferença entre os pesos inicial e final do funil contendo a quitosana seca antes e após a solubilização/lavagem.

#### **4.2.7 Determinação do Peso Molecular por Viscosimetria**

O peso molecular da quitosana foi estimado por viscosimetria seguindo a metodologia proposta por Reolon (2011). A medida foi feita em uma solução a 0,01% de quitosana em ácido acético 1%, utilizando-se um viscosímetro de *Ubbelohde* (Modelo 0C B806, Cannon Instrument Company, USA). Para reduzir a discrepância nas faixas de massa molar são utilizados critérios de classificação. Seguiu-se os critérios de Wong (2009), que considera de baixa massa molar quitosanas que apresentarem valores de até 150 kDa, de média massa molar de 150 a menos de 700 kDa e alta massa molar de 700 a 1000 kDa.

Inicialmente o viscosímetro foi lavado exaustivamente com água destilada e depois com a solução de ácido acético 1%. Em seguida foi determinada a viscosidade do ácido acético 1%, fazendo-se a leitura do tempo de escoamento em triplicata, para se obter a média aritmética. Foram analisadas cinco soluções de quitosana, variando de 0,005% - 0,01%, preparadas na mesma solução, sempre em triplicata.

Medindo-se o tempo de escoamento das soluções foi possível calcular a viscosidade relativa utilizando a seguinte equação 15 (REOLON, 2011). .

$$\eta_{rel} = \frac{\rho \times t}{\rho_1 \times t_1} \quad (15)$$

Onde:

$\rho$  e  $t$  = densidade e tempo de escoamento da solução, respectivamente e;

$\rho_1$  e  $t_1$  = densidade e tempo de escoamento do solvente.

Para obtenção da densidade mediu-se um volume fixo em pipeta volumétrica (10 mL), e pesou-se em balança analítica.

Tendo a viscosidade relativa, pode-se obter a viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ) aplicando a equação 16 (FONSECA, 2016; REOLON, 2011).

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (16)$$

Quando se divide a equação 17 pela concentração (C) da solução, obtém-se a seguinte relação para a viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) Equação 18 (FONSECA, 2016; REOLON, 2011).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (17)$$

Desta última expressão, podemos obter a viscosidade intrínseca ( $\eta_i$ ) pela aplicação da Equação 18 (FONSECA, 2016; REOLON, 2011).

$$\eta_i = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (18)$$

A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração, e exprime o efeito de uma partícula isolada (sem influências de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente.

O valor da linear é a viscosidade intrínseca a ser utilizada para determinar o peso molecular médio da quitosana através da equação 19 (FONSECA, 2016; REOLON, 2011):

$$\eta_i = K \times (M_v)^a \quad (19)$$

Onde:

$\eta_i$ : viscosidade intrínseca;

$M_v$ : massa molar viscosimétrica média;

$K = 1,81 \times 10^{-3}$  e;

$a = 0,93$  para este solvente.

### 4.3 Preparação de *Beads* de Quitosana

Para preparação dos *beads*, uma solução 2% quitosana foi preparada, dissolvendo a quitosana em solução de ácido acético a 2%. A solução foi mantida em agitação por 12 a 24 horas até total solubilização do polímero. Após esse tempo, a solução foi filtrada várias vezes em funil de nylon para a remoção de alguma impureza. Essa solução foi gotejada sobre uma solução de hidróxido de sódio 8% (p/v), com auxílio de um sistema de gotejamento (Figura 11). Os *beads* permaneceram na solução de hidróxido de sódio 8% (p/v) em agitação mecânica por 24h. Ao final os *beads* foram lavadas com água destilada até pH neutro, seguindo o procedimento descrito por Farias *et al.* (2005).

Figura 11 – Sistema de gotejamento para produção de *beads*



Fonte: Autor (2020).

No sistema experimental de gotejamento a solução de quitosana foi conduzida lentamente ao gotejador através de um tubo de látex por uma bomba peristáltica (Master Flex) com controle sensível de fluxo, o gotejador possuía em sua extremidade uma ponteira de 0,3 mm. O banho coagulante (NaOH 8%) era constituído por um recipiente plástico em agitação constante através de um agitador magnético.

#### **4.3.1 Reticulação de Beads com Glutaraldeído**

Na primeira rota, os *beads* foram reticulados em solução aquosa de GLA nas concentrações de (0,75% 2,5% e 25%) em massa (5 g de *beads* úmidos em 50 mL de solução de GLA), sem agitação, na temperatura ambiente por 2 h. A reticulação foi adaptado dos procedimentos apresentado por Torres (2006), Naing *et al.* (2016), Farias *et al.*, (2015).

#### **4.3.2 Reticulação de Beads com Epicloridrina**

No processo de reticulação com ECH, 5 g de *beads* úmidos foram imersas em solução de ECH na concentração de 0,78% e 1% (v/v). Para a reticulação com 0,78% de ECH seguiu-se o procedimento adotado por Kim *et al.* (2012), onde a solução de ECH foi preparada com 0,1 M de NaOH. O NaOH foi utilizado como catalisador uma vez que a epicloridrina é um agente catalisado por base. Os *beads* foram suspensos em 125 mL da solução agitada por 6 horas a 50 °C. Já a reticulação com 1% de ECH seguiu-se o mesmo procedimento realizado por Farias *et al.* (2015), onde 5 gramas de *beads* foram suspensos em 50 mL da solução, a mistura foi agitada a 40 °C por 4 horas. Os *beads* foram então lavadas com água destilada até pH neutro.

### **4.4 Caracterização dos Biomateriais**

#### **4.4.1 Avaliação Qualitativa**

A avaliação qualitativa foi executada através de observações visuais levando-se em consideração a cor, a rigidez e a flexibilidade dos biomateriais obtidos, além de se verificar a espessura.

#### **4.4.2 Difração de Raios – X (DRX)**

A verificação das fases cristalográficas foi realizada mediante medidas de difração de raios-X, conduzidas em difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert PRO MPD-Panalytical, com spinner e geometria Bragg-Bretano operando em modo contínuo e radiação de CuK $\alpha$  proveniente de tubo de cobre operado com foco linear a 40 kV e 45 mA. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará. A identificação de fases cristalinas foi realizada por meio do software X-Pert HighScore Plus (Panalytical).

A DRX é uma técnica adequada para detectar eventuais mudanças no caráter semi-cristalino da quitosana, possivelmente associadas às alterações das propriedades dos distintos biomateriais

#### **4.4.3 Fluorescência de Raios - X (FRX)**

Foram realizadas análises de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda com o intuito de identificar e determinar os elementos presentes nos biomateriais utilizados neste estudo. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (modelo ZMS Mini II, Rigaku) pelo laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

#### **4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A fim de identificar a presença de grupos químicos funcionais específicos nos *beads* de quitosana pura e reticulados, foi utilizado um espectrômetro FTIR *Perkin Elmer precisely*, modelo *Spectrum*, usando pastilhas de KBr (brometo de potássio), a técnica de pastilha de KBr utilizada para a preparação da amostra contribui para formação de grupo OH decorrente da umidade do KBr, que absorve na mesma região dos grupos funcionais da quitosana. As medidas foram realizadas no laboratório do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI/UFC).

Esta técnica consiste em uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e de microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem as bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (FARIA, 2017; VIDAL, 2011).

#### **4.4.5 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras de *beads* de quitosana com e sem *crosslinking* foram analisados por microscopia eletrônica de varredura - MEV. Para observar a morfologia das superfícies das amostras foi utilizado um microscópio quanta FEG 450-FEI com magnificações de até 10.000 x, utilizando feixe de elétrons com aceleração de 20,0 kV e detectores de elétrons secundários

e de energia dispersiva de raios-X no laboratório da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará-UFC.

#### 4.4.6 Absorção de Água

O coeficiente de absorção de água foi estimado pela razão entre a diferença da massa das membranas e *beads* secas e úmidas. A massa seca inicial da amostra foi determinada pelo tratamento térmico a 60°C por 24 h, posteriormente, os biomateriais foram hidratados a temperatura ambiente (28 °C) por 1 hora, seguida pela remoção do excesso de água e pesagem (LUPATINI, 2016). A equação 20 foi utilizada para determinar o coeficiente de absorção.

$$\Delta M = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (20)$$

Sendo,  $\Delta M$  o coeficiente de absorção de água;  $M_u$  a massa do biomaterial úmida e  $M_s$  a massa do biomaterial seco.

### 4.5 Adsorção de BTEX por *Beads* de quitosana

#### 4.5.1 Preparo das soluções padrão e obtenção das curvas analíticas

Uma solução de padrão analítico de BTEX (2000 mg.L<sup>-1</sup>) foi usada para preparar uma solução de 20 mg.L<sup>-1</sup>, com essa solução foram obtidos outros níveis de padrões analíticos (0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mg.L<sup>-1</sup>) utilizados para a construção da curva de calibração em solvente (metanol). As soluções padrão de trabalho foram armazenadas a 4 °C.

A curva preparada no solvente foi quantificada por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama (CG-FID) da Thermo Focus GC. O gás de arraste usado foi o gás nitrogênio na vazão de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>, coluna BP-20 revestida com Carbowax 20M com dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i. (diâmetro interno) e 0,25 µm de espessura de filme da fase estacionária (Ohio Valley, EUA). O injetor operou no modo *splitless* (sem divisão de fluxo). A temperatura do detector FID foi de 270°C, onde foram injetados 1,0 µL de cada uma das soluções. O perfil do forno do CG foi ajustado para iniciar a 37 °C (mantido por 2 min), depois aumentado para 80 °C a uma taxa de 10 °C/min e seguido para 220 °C (mantido por 1 min),

equivalente a um tempo de corrida de 14,3 minutos. A quantificação dos BTEX foi realizada usando o software *ChromQuest* 4.1 (Thermo Electron, Waltham, MA).

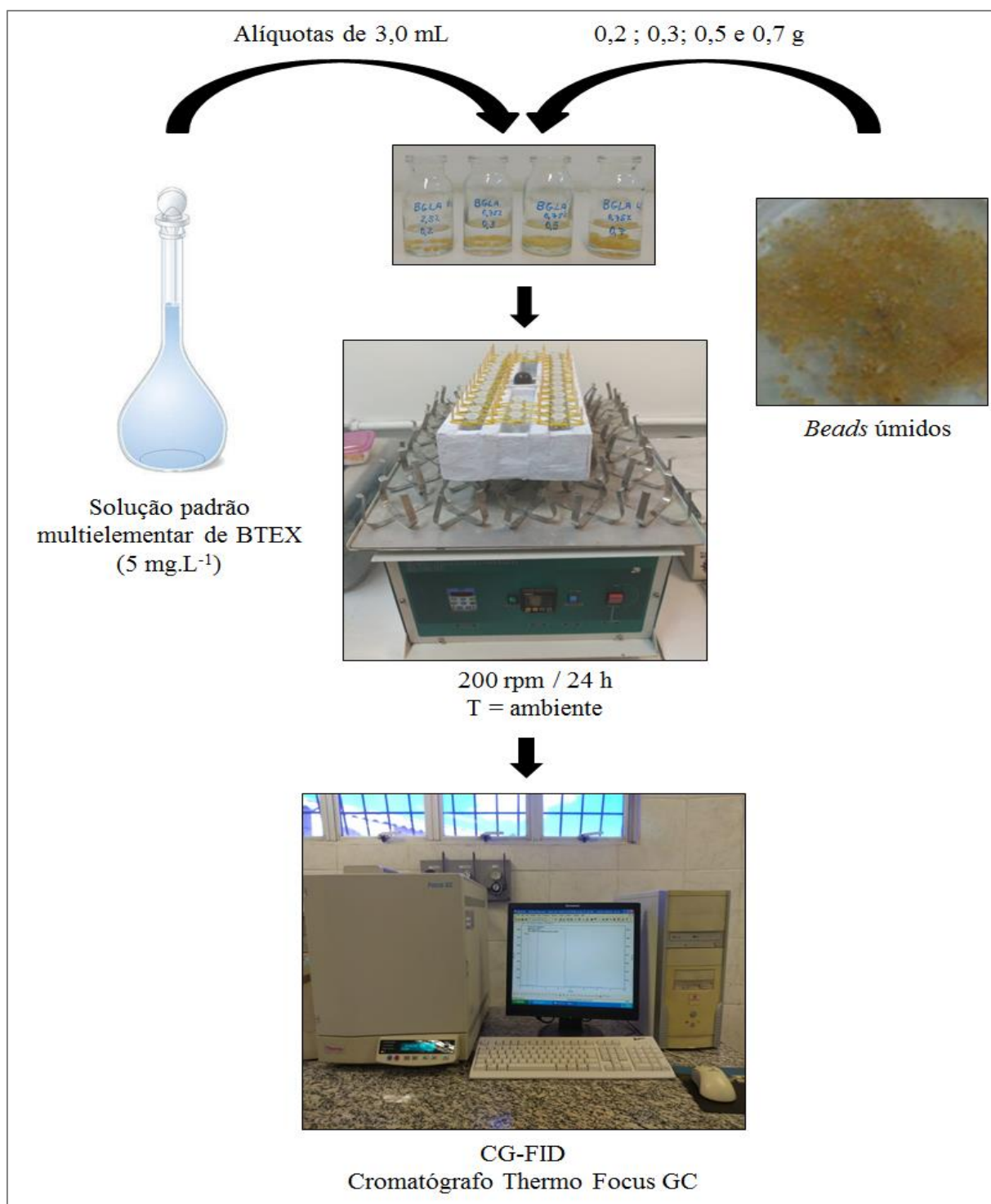
#### **4.5.2 Adsorção em Batelada**

Nos ensaios em batelada uma solução de BTEX de concentração e quantidade conhecida de adsorvente foi tomada em frascos com tampas. Os sistemas foram mantidos em agitação orbital operando a 200 rpm por um período de 24 horas à temperatura ambiente ( $28 \pm 1$  °C). Para determinar uma possível remoção dos BTEX promovida pelas paredes do recipiente, utilizou-se um sistema controle, solução sem adsorvente, foi determinado as concentrações antes e depois do processo de adsorção.

#### **4.5.3 Efeito da Variação da Massa dos Beads**

Pelo método de batelada, foi verificado o efeito da concentração de adsorventes na remoção de BTEX. Em quatro recipientes (frascos com tampas) contendo 3,0 mL de uma de solução aquosa sintética multielementar de BTEX de concentração  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , aos quais foram adicionados, separadamente, as massas de (0,2 0,3; 0,5 e 0,7 g) *beads* úmidos (Figura 12). Os sistemas foram mantidos em agitação orbital operando a 200 rpm por 24 horas à temperatura ambiente ( $28 \pm 1$ °C). As concentrações iniciais e finais foram determinadas por CG-FID. A capacidade de adsorção, foi determinada com base na diferença de concentração usando o balanço de massa de acordo com a equação 06. Esta metodologia foi adaptada de FARIAS *et al.*, 2015 e MOHAMED; OUKI, 2011a.

Figura 12 – Esquema dos testes de adsorção em batelada



Fonte: Autor (2020).

#### **4.5.4 Cinética de Adsorção**

O estudo de cinética de adsorção foi realizado utilizando-se frascos com tampas, onde foi adicionada uma massa do adsorvente (a que apresentou melhor capacidade de adsorção no teste de efeito de massa) e volume da solução aquosa sintética multielementar com concentrações conhecida de BTEX. Os frascos foram mantidos em agitação de 200 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados (15, 30, 60, 120, 180, 240 min) foram retiradas alíquotas e suas concentrações residuais foram determinadas por CG-FID (MOURA, 2012; VIDAL, 2011). Os dados foram aplicados aos modelos cinéticos para determinação das constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$ , obtidas através das equações de pseudo- primeira ordem equação 02 e pseudo-segunda ordem equação 05.

#### **4.5.5 Isoterma de Adsorção**

Nos frascos com tampas contendo uma massa de adsorvente conhecida, foram adicionados 3 mL de solução sintética nas concentrações de 1,0, 3,0, 5,0 e 15,0 mg.L<sup>-1</sup> de BTEX. Os frascos foram mantidos em agitação de 200 rpm à temperatura ambiente ( $\pm 28$  °C) durante 24 h, até atingir o equilíbrio. A concentração residual de BTEX determinada por (GC-FID) (MOHAMED; OUKI, 2011a; MOURA, 2012).

As isotermas de equilíbrio de adsorção do sistema (caracterizadas pela curva de concentração do soluto na fase sólida em função de concentração do soluto na fase líquida) foram estudadas empregando-se as equações linearizadas de Langmuir e de Freundlich (Equações 08 e 11 respectivamente).

#### **4.6 Disposição dos resíduos gerados no processo de adsorção**

Após cada ensaio experimental um determinado volume de solução BTEX residual foi armazenado em frascos de vidro. O resíduo líquido estocado foi devidamente rotulado e identificado para ser entregue a comissão de gerenciamento de resíduos sólidos do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC para posterior escolha de tratamento para recuperação ou aplicação.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da Quitosana Comercial

As características físico-químicas da quitosana comercial estão apresentadas na Tabela 5. Sua caracterização se faz necessário, pois muitos fabricantes nacionais de quitosana não especificam a metodologia para sua obtenção, nem suas condições de processamento.

Tabela 5 - Características físico-químicas da quitosana comercial usada neste trabalho

| Parâmetro                  | Valor       |
|----------------------------|-------------|
| Grau de Desacetilação      | 70,6 %      |
| pH                         | 6,36        |
| Resíduos de Ignição        | 1,8 %       |
| Perdas por dessecação      | 11,1 %      |
| Teor de Material Insolúvel | 0,96 %      |
| Viscosidade                | 161,2 cps   |
| Peso Molecular             | 268, 87 kDa |

Fonte: Autor (2020).

#### 5.1.1 Grau de Desacetilação

Para Araújo (2015) e Bezerra (2011) o grau de desacetilação é uma das características mais importantes da quitosana e pode variar entre 50 e 95%, a depender da metodologia utilizada. A desacetilação consiste na retirada do grupo acetil da molécula da quitina que será substituído pelo grupo funcional amina, dando origem a molécula da quitosana. O grau de desacetilação calculado neste estudo foi de 70,6 % o qual se encontra dentro da faixa relatada por estes autores. O GD da quitosana em estudo apresentou-se superior ao GD observado por Araújo (2015) que foi de 66,6 % nas mesmas condições de estudo.

Segundo He *et al.* (2016) o GD da quitosana é considerado baixo entre 55% e 70%, como médio entre 70% e 80% e elevado entre 85% e 95%. Quitosana com GD 100% é chamada quitosana total que é difícil de produzir em um campo industrial.

Costa Filho (2017) destaca que quando o grau de desacetilação atinge 70% a quitosana é passível de ser solubilizada em soluções aquosas ácidas comportando-se como um polieletrólito catiônico, tornando-se possíveis variadas aplicações, principalmente purificação de águas, processamento de alimentos e na quelação de íons metálicos. Sendo assim, o GD obtido nesse estudo, possui padrões de quitosana para uso comercial.

Lupatini (2016) ressalta também que o grau de acetilação (GA) ou desacetilação (GD) é complementar entre si, ou seja, uma quitosana com 70% de GD implica dizer que esta apresenta 30% de GA. A autora em seu estudo utilizou quitosana comercial com GD de 64,3 % e com GA de 35,7%. O GD é determinante na solubilidade do polímero, onde os grupos livres  $-NH_3$  e  $-OH$  são considerados como sítios reativos dominantes. Assim, quanto maior o GD, maiores serão os grupos amino livres presentes na quitosana e maior será a capacidade de adsorção desse material (ANDRES *et al.* 2007; COSTA FILHO, 2017).

### **5.1.2 Resíduos de Ignição e Perda por Dessecação**

O teor residual de cinzas apresentou-se muito baixo, indicando que a quitosana utilizada nesse trabalho apresenta pureza elevada, podendo ser utilizada para diversas aplicações. Araújo (2015) obteve um teor de cinzas de 1,7% bem semelhante ao encontrado neste estudo.

Os resíduos de ignição medem o grau de impureza presente na quitosana, dessa forma mesmo apresentando baixa concentração, este resultado representa alguma contaminação já existente na matéria prima ou proveniente do processo de obtenção da quitosana. A perda por dessecação está diretamente relacionada com a estabilidade do biomaterial, foram determinados 11,1 %, valores superiores foram encontrados por Araújo (2015) 11,5 %.

### **5.1.3 Viscosidade**

A partir dos valores obtidos no presente trabalho, viscosidade e GD igual a 161,1cps e 70,6 %, respectivamente, e observando os valores encontrados por Silva (2010) viscosidade superior a 200 cps e um GD maior que 85 %, concluiu-se que de modo geral, a viscosidade aumenta com o grau de desacetilação.

Afirma Santos (2017) a viscosidade de uma solução de quitosana aumenta à medida que aumenta a concentração da amostra, a medida que diminui a temperatura e aumenta o grau de desacetilação. A quitosana apresenta estrutura linear e alta massa molecular, logo em pequenas concentrações (2 – 3%) vai conferir viscosidade às soluções em meio ácido com um

comportamento pseudoplástico. Silva (2010) em seu estudo observou que soluções de quitosana abaixo de 1,5% torna difícil a formação de *beads*.

#### 5.1.4 Massa Molar

Por ser um biopolímero, qualquer variação na origem da matéria prima ou nas condições de obtenção altera as propriedades do produto final, o que muitas vezes tornam os resultados não reprodutíveis (FONSECA, 2016). Desse modo, amostras distintas de quitosana podem apresentar massa molar diferente.

Seguindo os critérios de Wong (2009), a massa molar obtida neste estudo foi classificada como sendo de média massa molar. Valores de média massa molar 331 kDa também foi obtido por Freitas (2014) em sua caracterização utilizando quitosana importada. Valores de massa molar obtida por Lupatini (2016) 220,8 kDa, corrobora com valores encontrado neste estudo, vale destacar que ambas as quitosanas são provenientes da carapaça do camarão. A massa molar está diretamente relacionada à solubilidade da quitosana, pois quanto maior a cadeia, maior é sua massa molar, o que favorece as interações entre os segmentos e, conseqüentemente, diminui a solubilidade da quitosana.

### 5.2 Obtenção dos Biomateriais

A formação do gel (Figura 13) a partir da dissolução da quitosana em ácido acético de baixa concentração atende ao primeiro objetivo para a confecção dos biomateriais. A concentração do gel de quitosana é condição fundamental para uma boa formação dos adsorventes.

Figura 13 – Solução de quitosana em ácido acético a 2% (v/v)



Fonte: Autor (2020).

### 5.2.1 Formação dos Beads

Segundo Silva (2010) e Vakili *et al.* (2016) a formação dos *beads* está condicionada ao controle de alguns fatores: Concentração da solução de quitosana, fluxo da solução, viscosidade da solução, solução coagulante, velocidade de agitação, altura apropriada entre o gotejador e o coagulante.

O primeiro problema a ser enfrentado no desenvolvimento dos *beads* de quitosana foi a padronização das mesmas. De maneira geral, observou-se que a formação dos *beads* depende principalmente da concentração da solução de quitosana e sem o ajuste adequado deste parâmetro a formação dos *beads* é prejudicada.

Para Dias *et al.* (2008) a solução de quitosana adequada para sua conversão à forma de *beads* deve ser inicialmente diluída em baixas concentrações (1 – 5% m/v), normalmente em ácido fórmico ou acético. Os autores ainda destacam que a concentração de quitosana seja suficiente para a solução atingir uma viscosidade entre 340-630 cps. Neste estudo trabalhou-se com uma solução de quitosana em uma concentração de 2% diluída em ácido acético, atendendo assim ao percentual estabelecido. Quanto a viscosidade o valor obtido foi de 344 cps, estando à viscosidade também dentro da faixa estabelecida.

Foi observado na literatura que autores como Faria e Tonello (2018), Queiroz, Nascimento e Lima (2017), utilizaram em seus estudos soluções de quitosana com concentrações que variam entre 1–5 % (solução de ácido acético em v/v). Os autores obtiveram materiais como membranas e *beads*, respectivamente.

A uniformidade e esfericidade das partículas de quitosana são conseguidas ajustando-se a altura de queda das gotas, a velocidade de agitação e a densidade da solução de quitosana, que deverá ser ligeiramente superior à da solução coagulante NaOH. Quando a solução coagulante apresenta uma densidade maior que a da solução de quitosana, as gotas de quitosana são deformadas com o choque da queda na superfície da solução alcalina e coagulam no formato de discos. Quando a solução de quitosana apresenta maior densidade que a do coagulante, pode ocorrer uma demora significativa na neutralização do ácido presente nas gotas, aumentando a possibilidade de coagularem unidas ao entrarem em contato entre si, ou de se romperem ao se chocarem nas paredes do sistema e perderem seu formato esférico.

Segundo Carvalho (2006) as soluções de quitosana e do coagulante devem apresentar densidades aproximadamente iguais, assim as gotas de solução de quitosana não encontram resistência suficiente para se deformarem coagulando rapidamente, mantendo a forma esférica.

O mecanismo de formação dos *beads* ocorre da seguinte maneira: quando a quitosana é dissolvida em solução de ácido acético os grupos  $\text{NH}_2$  são protonados formando grupos  $\text{NH}_3^+$ . Quando a gota de quitosana entra em contato com a solução coagulante, ocorre a neutralização dos grupos  $\text{NH}_3^+$  enquanto, as moléculas de água formam interações intermoleculares provocando o intumescimento dos *beads*. Como a solução de quitosana é mais viscosa, devido a sua alta massa molar e entrelaçamento das cadeias do polímero, a gota não se dissolve. Quando os *beads* estão recém-formados, a resistência mecânica da esfera é baixa e por isso a velocidade de agitação deve ser baixa, pois velocidades elevadas podem deformar os *beads*.

Várias tentativas de produção de *beads* de quitosana foram realizadas, preparando as soluções com diferentes concentrações e, em seguida testando-as no sistema. Os resultados observados corroboram com as observações feitas por Dias *et al.* (2008) em que uma solução de baixa viscosidade produz *beads* de quitosana na forma de conchas e com baixa resistência mecânica.

No presente estudo os *beads* mostraram-se consistentes e uniformes, provavelmente devido ao eficiente controle do sistema de gotejamento. Os *beads* apresentaram um diâmetro médio de 3,0 mm, quando intumescidas, figura 14. Após a evaporação do líquido o mesmo é reduzido para 1,3 mm aproximadamente. Ocorreram quase 44% de perda de diâmetro após a secagem.

Figura 14 – *Beads* úmidos e secos e seus respectivos diâmetros



Fonte: Autor (2020).

As contas compostas úmidas eram macias e gelatinosas e de forma esférica como observado na figura 14. Após a secagem, as contas ficaram endurecidas, mas mantiveram suas

formas em certa medida. Estas observações corroboram com os resultados encontrados por Munim *et al.* (2018).

### 5.2.2 Obtenção de Beads com e sem Reticulação

O Quadro 4 traz uma avaliação qualitativa dos *beads* onde as características observadas foram coloração, resistência e aspecto visual. Outras concentrações de reticulante também foram testadas, estando listados na tabela apenas os que apresentaram um melhor aspecto visual.

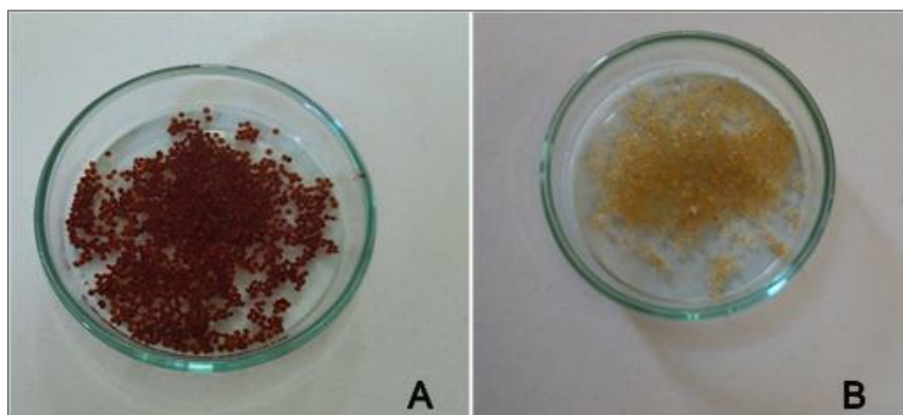
Quadro 4 – Nomenclatura e avaliação qualitativa dos *beads*

| Amostra                                              | Nomenclatura | Observações          |
|------------------------------------------------------|--------------|----------------------|
| <i>Beads</i> de quitosana pura                       | BQt          | Transparente, Rígido |
| <i>Beads</i> de quitosana com 0,75% de glutaraldeído | BGLA1        | Marrom, Rígido       |
| <i>Beads</i> de quitosana com 2,5% de glutaraldeído  | BGLA2        | Marrom, Muito Rígido |
| <i>Beads</i> de quitosana com 25% de glutaraldeído   | BGLA3        | Marrom, Rígido       |
| <i>Beads</i> de quitosana com 1% de epicloridrina    | BECH1        | Amarelo, Rígido      |
| <i>Beads</i> de quitosana com 0,78% de epicloridrina | BECH2        | Amarelo, Rígido      |

Fonte: Autor (2020).

Com o processo de reticulação houve uma alteração da coloração, *beads* reticulados com GLA apresentaram coloração Marrom Figura 15, já os *beads* com ECH apresentam coloração amarela.

Figura 15 – *Beads* reticulados com GLA e ECH, figuras A e B respectivamente



Fonte: Autor (2020).

Com intuito de observar o aspecto dos *beads* após secagem, realizaram-se dois procedimentos, secagem a temperatura ambiente e liofilização. Concluiu-se que o modo de secagem influencia na características final do biomaterial, uma vez que *beads* secos a temperatura ambiente mantiveram sua estrutura esférica e apresetaram-se bastante resistentes às forças físicas, como mostrado na Figura 15. Já os *beads* liofilizados apresentaram fragilidade e deformação na sua estrutura Figura 16.

Figura 16 – *Beads* liofilizados



Fonte: Autor (2020).

Torres (2006) destaca que bioadsorventes obtidos na forma úmida e que passam por processo de liofilização apresentam baixa resistência mecânica, podendo chegar ao rompimento dos poros durante a difusão do gás.

### 5.3 Caracterização dos Biomateriais

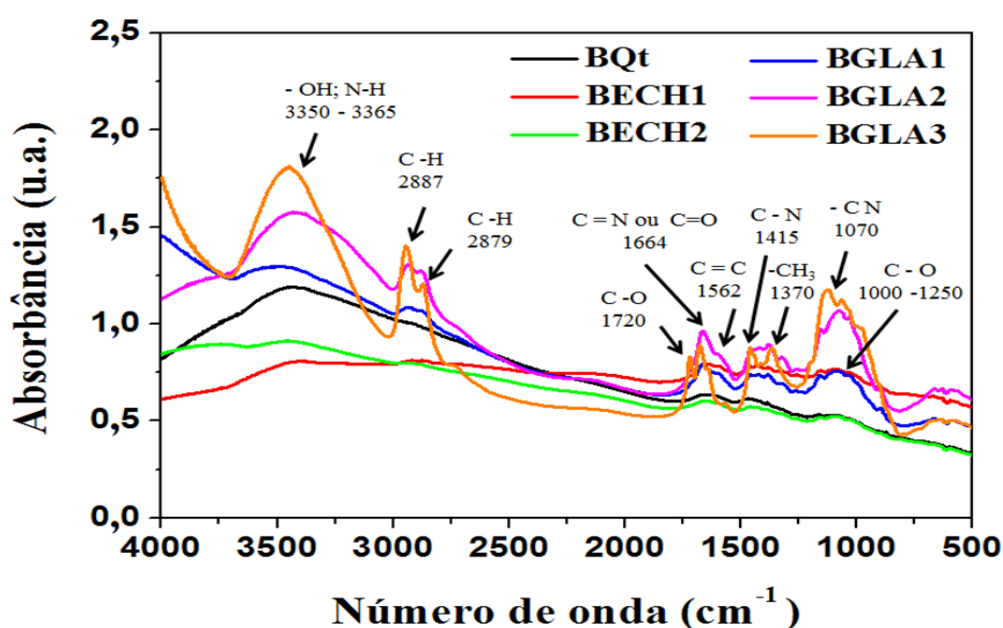
#### 5.3.1 FTIR – *Beads*

A Figura 17 mostra os espectros de absorção para *beads* de quitosana pura e reticulada com GLA e ECH, para verificar se houve modificação no processo de reticulação. Foram observadas bandas próximas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras, as bandas (3365, 3355 e 3350) correspondem ao estiramento de N–H e de OH, para as quitosana pura, reticulada com ECH e com GLA, respectivamente. Nas amostras reticuladas com GLA, uma banda relacionada ao C–H (simétrico) aparece entre  $2870\text{--}2892\text{ cm}^{-1}$ , que também se intensifica com o aumento do GLA (COSTA Jr.; MANSUR; 2008). O pico observado em  $1664\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída a deformação axial do grupo C=O (amida) nos demais grupos acetila ou a ligação imina (C=N). A ligação C=N é formada durante o processo de reticulação com GLA. A reticulação de quitosana com GLA se dá a partir da reação entre os grupos  $\text{--NH}_2$  e  $\text{--OH}$  do biopolímero com

os grupos  $\text{-C=O}$  do reticulante, culminando, dessa forma, na perda de uma molécula de água e na formação de ligação imina ( $\text{C=N}$ ) (FARIA, 2017). O aparecimento de um pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado com a presença de ligação de aldeído livre (grupos de aldeído que não reagiram). O pico observado em  $1562\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à presença de ligação etilênica ( $\text{C=C}$ ). Na banda  $1415\text{ cm}^{-1}$  é observada uma deformação do grupo amida ( $\text{C-N}$ ). Uma deformação também é observada na banda  $1270\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo ( $\text{-CH}_3$ ). As amostras BGLA2 e BGLA1 apresentaram mesma vibração na banda  $1370\text{ cm}^{-1}$  agrupamento amino ( $\text{-CH}_3$ ). Grupos ( $\text{-CN}$ ) nas porções amino aparece em torno de  $1070\text{ cm}^{-1}$ . Também ocorrem picos na região de  $668\text{-}661\text{ cm}^{-1}$  referentes ao surgimento de estruturas poliméricas que possuem anel aromático, fruto da reticulação dessa natureza. Os espectros dos *beads* reticulados com GLA são bastante semelhantes entre si.

Em relação aos *beads* de quitosana reticulados com ECH, observa-se um aumento na intensidade do pico entre  $1000$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  apenas para BECH1, indicando uma ligação  $\text{C-O}$ , típica da reticulação com ECH. Também se observou que a BECH1 apresentou absorvência da banda em  $1654\text{ cm}^{-1}$  mais acentuada, assim como àquela da banda em  $1490\text{ cm}^{-1}$ . Isto sugere o aumento de grupos amida, evidenciando a reação de reticulação. Por não apresentar nenhuma variação em seu espectro conclui-se que não ocorreu modificação para BECH2. Resultados semelhantes pode ser conferido no trabalho de Faria *et al.* (2015).

Figura 17 - Espectros de FTIR para os *beads* de quitosana pura e reticulados



Fonte: Autor (2020).

### 5.3.2 Difração de Raios X (DRX)

O DRX foi utilizado para investigar a mudança da estrutura da quitosana antes e após a reticulação com GLA. A Figura 18 apresenta o difratograma obtido da amostra de *beads* de quitosana pura onde são observados 2 picos característicos o primeiro de alta intensidade em  $2\theta = 20,5^\circ$ , caracterizando a parte cristalina da amostra e um pico mais fraco de difração em  $2\theta = 10^\circ$ . No entanto existe uma ampla faixa abaixo dos picos que caracteriza a fase amorfa da matéria-prima. Segundo Silva, Fideles e Fook (2015) a quitosana possui um perfil semicristalino que está relacionada às fortes interações intra e intermolecular caracterizado pelas ligações de hidrogênio entre os grupos amina, álcool e amida presentes na molécula de quitosana. Essas fortes interações fornecem a esse material uma estrutura cristalina.

Segundo Arantes *et al.*, (2014), os picos característicos da quitosana são observados em aproximadamente  $10^\circ$ , os quais correspondem aos planos (010) atribuídos a cristais de natureza ortorrômbica derivados da estrutura  $\alpha$ -quitina, e em  $20^\circ$  correspondentes aos planos (110) e (020).

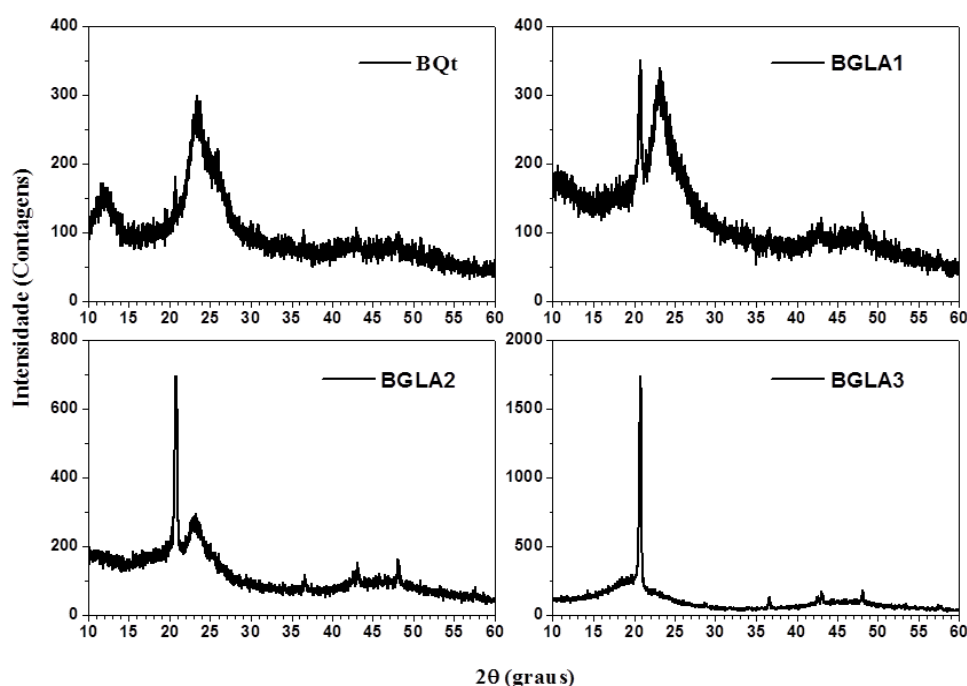
Os *beads* reticulados com GLA mostraram-se semelhante ao difratograma da quitosana pura, porém foi possível observar duas diferenças no difratograma: a primeira é a redução da reflexão em  $2\theta = 10^\circ$  e o segundo é o aumento da intensidade da reflexão  $2\theta = 20,5^\circ$  indicando um aumento da cristalinidade, destacando ainda que a intensidade dos picos foi proporcional ao aumento da concentração de GLA. Este resultado não corrobora com Bin Li *et al.*, (2013) que observou uma redução acentuada na cristalinidade da quitosana reticulada com GLA. Segundo os autores esta condição pode ser atribuída à deformação da forte ligação de hidrogênio na quitosana original devido à substituição dos grupos hidroxila e amino. Esse resultado também difere dos obtidos por Koyama *et al.* (1986) que mostraram uma redução acentuada na cristalinidade por reticulação com glutaraldeído em quitosana. No entanto, as amostras de Koyama estavam na forma não hidratada e em forma de *beads*.

Segundo Okuyama *et al.* (1997), poucos estudos de estruturas complexas formadas entre metal e quitosana na forma hidratada estão disponíveis devido à sua complexidade. Em seu trabalho, foram analisados complexos com quitosana hidratada e eles observaram uma estrutura mais complexa do que a observada para a quitosana não hidratada, avaliada por Yui *et al.* (1994). Essa complexidade corresponde aos cristais hidratados nos quais as moléculas de água podem ou não estar localizadas nas posições cristalograficamente definidas na célula unitária. A forma não hidratada foi considerada a forma polimórfica mais simples que não contém moléculas pequenas, como água e íons metálicos. No entanto, autores como Vieira e

Beppu (2007) também não observaram redução da cristalinidade entre as membranas naturais e reticuladas.

Vários parâmetros, como pH, força iônica, temperatura, concentração de quitosana e grau de reticulação podem contribuir para que não ocorra modificação da estrutura cristalina (BIN LI *et al.*, 2013). Outro fator muito importante são as condições de reticulação. Para Wan *et al.* (2012) em reticulações heterogêneas o biomaterial já está em sua fase sólida, possuindo assim suas próprias estruturas cristalinas antes da reação de reticulação, portanto, nestas condições de reticulação o processo ocorre apenas na superfície ou áreas epidérmicas, e a cristalinidade dos *beads* pode ser diminuída, mas as estruturas cristalinas básicas ainda são mantidas porque as moléculas do agente de reticulação dificilmente podem se difundir do biomaterial.

Figura 18 – Difratogramas de *beads* de quitosana Qt e reticuladas



Fonte: Autor (2020).

### 5.3.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Na Tabela 6 são apresentados os elementos identificados através da análise de FRX para os *beads* de quitosana pura e reticulado. O cálcio foi o elemento analisado que apresentou o

teor mais pronunciado. A presença deste elemento tem relação direta com a etapa de desmineralização das carapaças de camarão cujo objetivo é a remoção de minerais principalmente ( $\text{CaCO}_3$ ), a ineficiência do processo resulta na presença deste e demais minerais na quitosana, a presença do cloro também é consequência da etapa de desmineralização uma vez que se utiliza ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). A presença do Ferro e outros minerais é consequência dos reagentes alcalinos utilizados na neutralização convencional do pH da drenagem ácida ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) produzem um volume considerável de resíduos sólidos ricos em ferro e outros metais. A presença do cádmio e demais elementos é proveniente da contaminação da fonte natural da quitina e do processo de transformação da quitosana (TAOKAEW; OFUCHI; KOBAYASHY, 2019). O próprio cultivo do camarão ou ração utilizada, podem conter metais e causar bioacumulação no sistema digestório do camarão (CAVALHEIRO; CONCEIÇÃO; RIBEIRO, 2016). Por apresenta um grau de pureza de 25%, o glutaraldeído pode ser uma possível fonte de contaminação já que após a reticulação a concentração de P, K e Cl aumentaram.

Tabela 6 – FRX quantitativo dos *beads* de quitosana pura e reticulados

| Elementos | BQt       | BGLA1  | BGLA2  | BGLA3  |
|-----------|-----------|--------|--------|--------|
|           | Massa (%) |        |        |        |
| Si        | 26,517    | ND     | ND     | 5,856  |
| S         | 1,082     | ND     | ND     | ND     |
| K         | 3,711     | 2,413  | ND     | 8,298  |
| Ca        | 47,014    | 57,836 | 62,497 | 73,085 |
| Fe        | 21,677    | 22,312 | 15,827 | ND     |
| Cl        | ND        | 2,454  | 6,692  | ND     |
| Cd        | ND        | 14,985 | ND     | ND     |
| P         | ND        | ND     | 5,8515 | 14,510 |
| Br        | ND        | ND     | ND     | 4,107  |

Fonte: Autor (2020).

Os elementos encontrados neste estudo corroboram com os constituintes detectados por Attia *et al.* (2018), porém em seus trabalhos os elementos mais expressivos foi Si, Fe, Al e Ca. Segundo Ibekwe *et al.*, (2017) o não aparecimento de elementos importantes como C, O, H, e N é consequência da técnica analítica que não permite a avaliação do elemento com número atômico (Z) menor que 11.

#### **5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura - MEV**

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com a finalidade de se analisar a morfologia superficial dos adsorventes. A superfície de um material adsorvente possui grande importância na capacidade de assimilação de um adsorvato, visto que, influencia no acesso das moléculas do soluto aos sítios de adsorção, sendo assim facilitando ou dificultando o processo (MOREIRA *et al.*, 2019). As Figuras 19 a 24 mostram a Microscopia Eletrônica de Varredura de (BQt, BGLA - 0,75%, BGLA - 2,5%, BQt - 25% GLA, BQt - 0,1% ECH, BQt - x% ECH (1mol)).

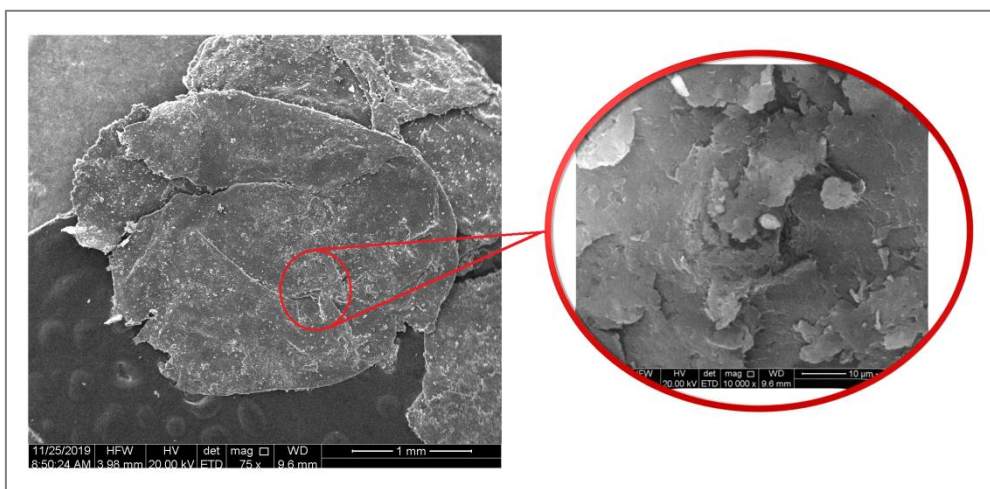
Uma comparação dos materiais reticulados com a quitosana não modificada revela uma mudança acentuada na morfologia dos materiais poliméricos reticulados, de acordo com sua aparência textural. Os *beads* de quitosana pura (Figura 19) apresentam falta de uniformidade na sua superfície, também mostra uma estrutura de poros mínima e segundo Xue e Wilson (2016) isso é consistente com a natureza cristalina e em camadas desse polissacarídeo, enquanto que nos *beads* reticulados com GLA e ECH houve uma alteração significativa na superfície tornando-a mais uniforme. Segundo Naing, Li e Lee (2016) os *beads* reticulados apresentam superfície mais áspera e com aspecto esponjoso que os *beads* não reticulados.

Foi observado que os *beads* reticulados com GLA (Figuras 20 a 22) apresentaram uma superfície mais porosa, sendo esta característica intensificada com o aumento do percentual de reticulante. No entanto é visível que à medida que aumenta o número de poros seu tamanho é reduzido. Suguma *et al.* (2010) observaram em seus estudos que a micrografia eletrônica de varredura dos *beads* de quitosana reticulado com GLA mostraram que a textura dos *beads* parece consistir em orifícios e pequenas aberturas na superfície, corroborando com os resultados observados no presente estudo. Os autores ainda destacam que esses aspectos resultam em um aumento na área de contato, facilitando a difusão durante o processo de adsorção. Resultados semelhantes também foram observados por Munim *et al.* (2018).

Os *beads* reticulados com ECH (Figura 23 e 24) apresentaram uma superfície com menos poros e fissuras, quando comparado os diferentes adsorventes o BQt – 1M- ECH apresentou superfície semelhante ao BQt pura, o que indica um baixo grau de reticulação.

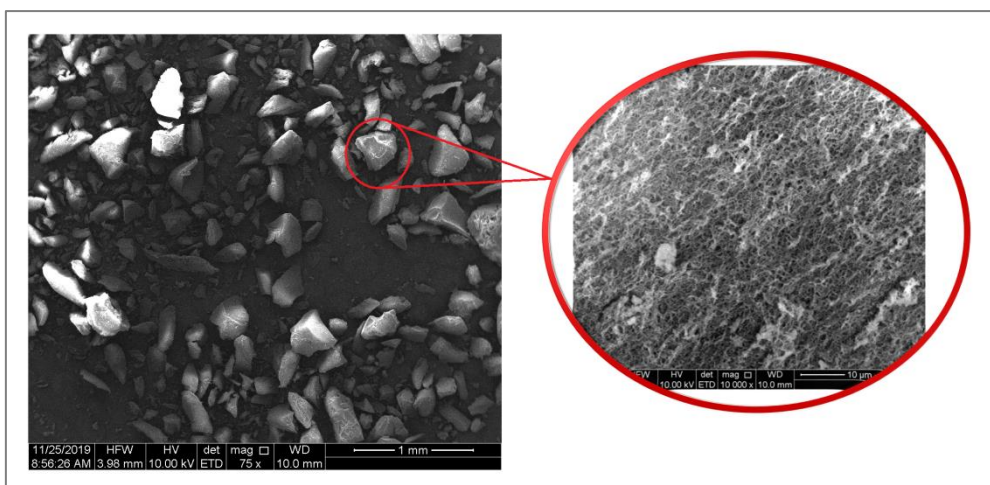
Após a reticulação com a epicloridrina, a superfície do EBCH-0,1% tornou-se mais lisa. Igberase, Ofomaja, Osifo (2019) também observaram que a reticulação com epicloridrina levou à uniformidade da superfície dos *beads*.

Figura 19 – MEV da amostra BQt



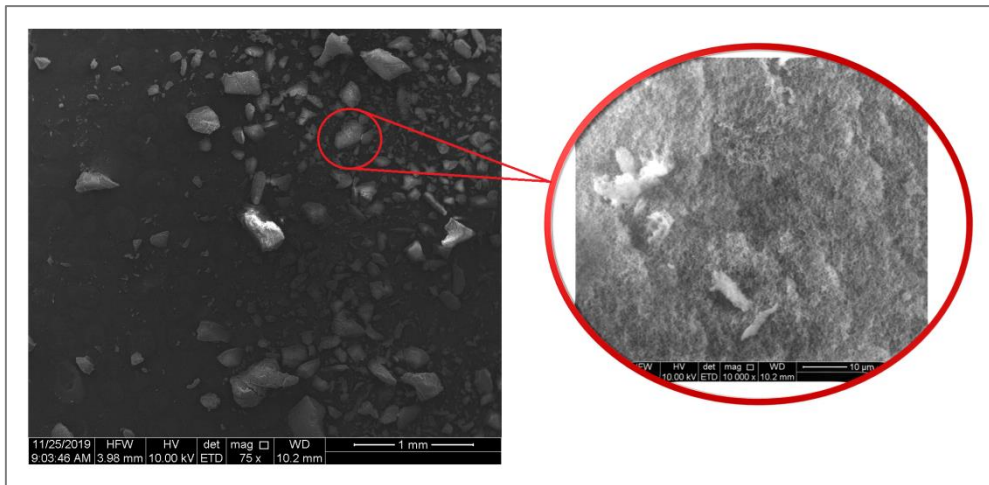
Fonte: Autor (2020)

Figura 20 – MEV da amostra BGLA1



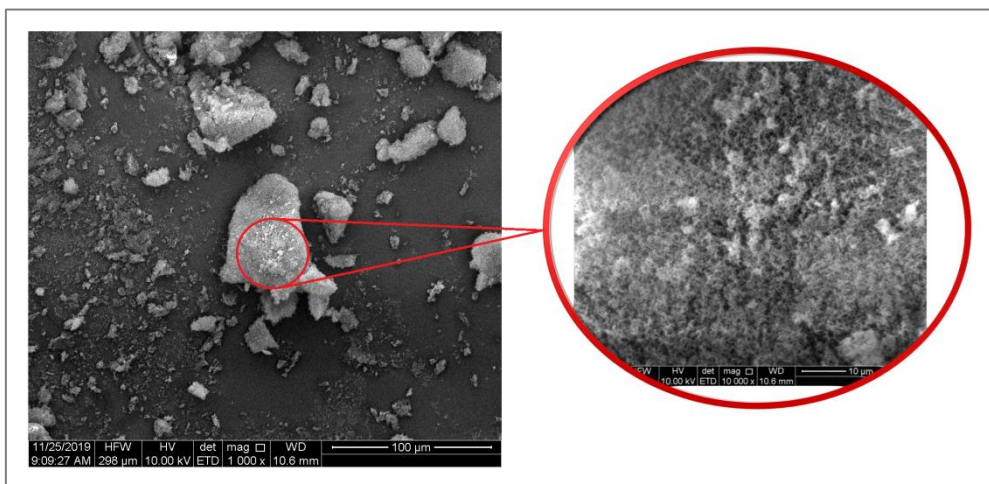
Fonte: Autor (2020)

Figura 21 – MEV da amostra BGLA2



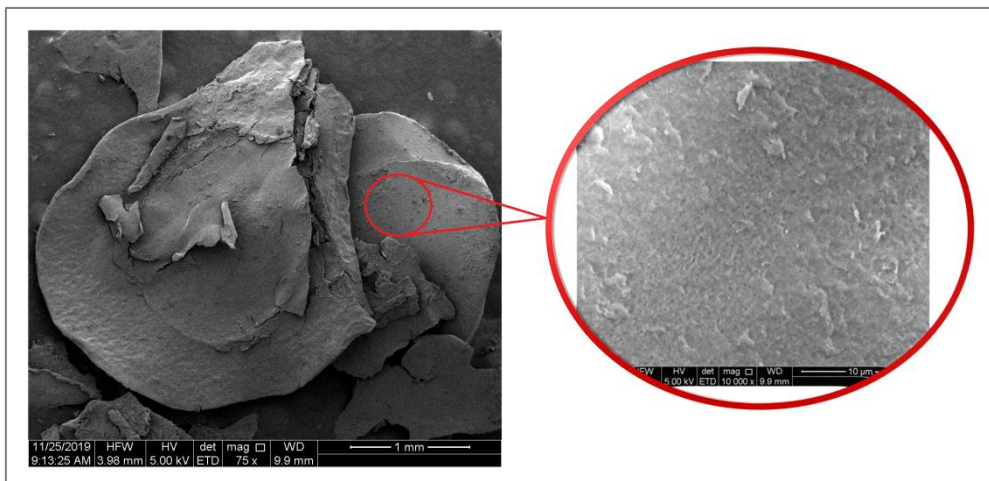
Fonte: Autor (2020).

Figura 22 – MEV da amostra BGLA3



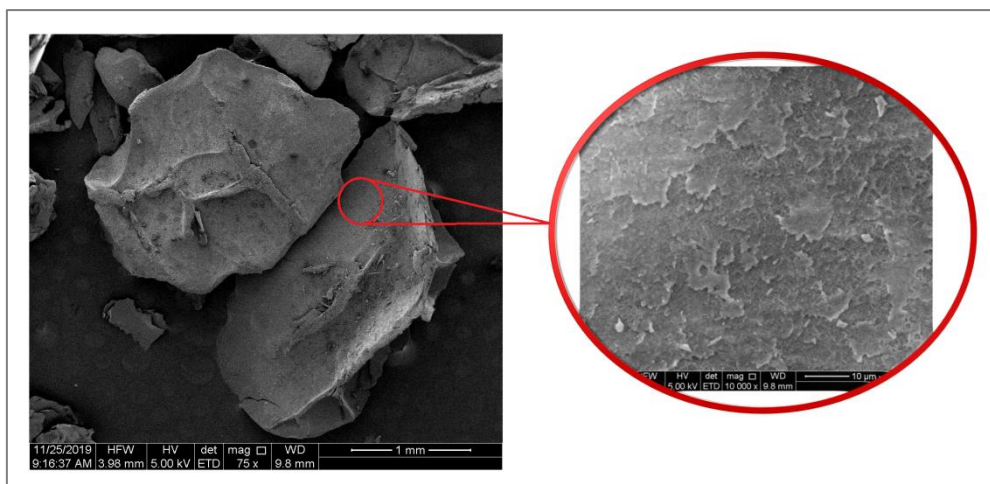
Fonte: Autor (2020).

Figura 23 – MEV da amostra BECH1



Fonte: Autor (2020).

Figura 24 – MEV da amostra BECH2



Fonte: Autor (2020).

### 5.3.5 Absorção de Água

A absorção da água ou grau de intumescimento é uma propriedade indireta que pode ser avaliada quanto ao efeito da reticulação, levando em consideração que os mecanismos de transporte protônico procedem por meio da água. As ligações cruzadas entre as cadeias de quitosana, provenientes da reticulação, podem restringir a entrada das moléculas de água no interior dos *beads* o que pode ser uma vantagem quanto ao menor grau de inchamento do material (LUPATINI, 2016).

Ao analisar a absorção de água dos *beads* na Tabela 7, foi observado que quanto maior a concentração do reticulante menor o coeficiente de absorção.

Tabela 7 – Absorção de água de *beads*

| <b><i>Beads</i></b> | <b>% (<math>\Delta M</math>)</b> | <b>Desvio padrão</b> |
|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| BQt                 | 84,82                            | 4,86                 |
| BGLA1               | 75,65                            | 2,67                 |
| BGLA2               | 72,71                            | 2,89                 |
| BGLA3               | 59,37                            | 1,78                 |
| BECH1               | 78,74                            | 3,42                 |
| BECH2               | 82,63                            | 3,12                 |

Fonte: Autor (2020).

O efeito da reticulação sobre a estrutura da quitosana pode ser notado neste ensaio, pois os entrecruzamentos impediram que os *beads* sofressem grande variação dimensional, devido à entrada de moléculas de água na estrutura. Estas observações corroboram com os resultados de Shaffer (2017). A grande absorção de água ocasionada pelos *beads* é consequência deste material apresentar tanto maior área superficial quanto maior número de poros.

#### 5.4 Curva de calibração

A relação entre a concentração das soluções padrão e área dos picos permitiu a construção das curvas de calibração. A Tabela 8 disponibiliza os dados das curvas de calibração.

Tabela 8 - Parâmetros das curvas de calibração

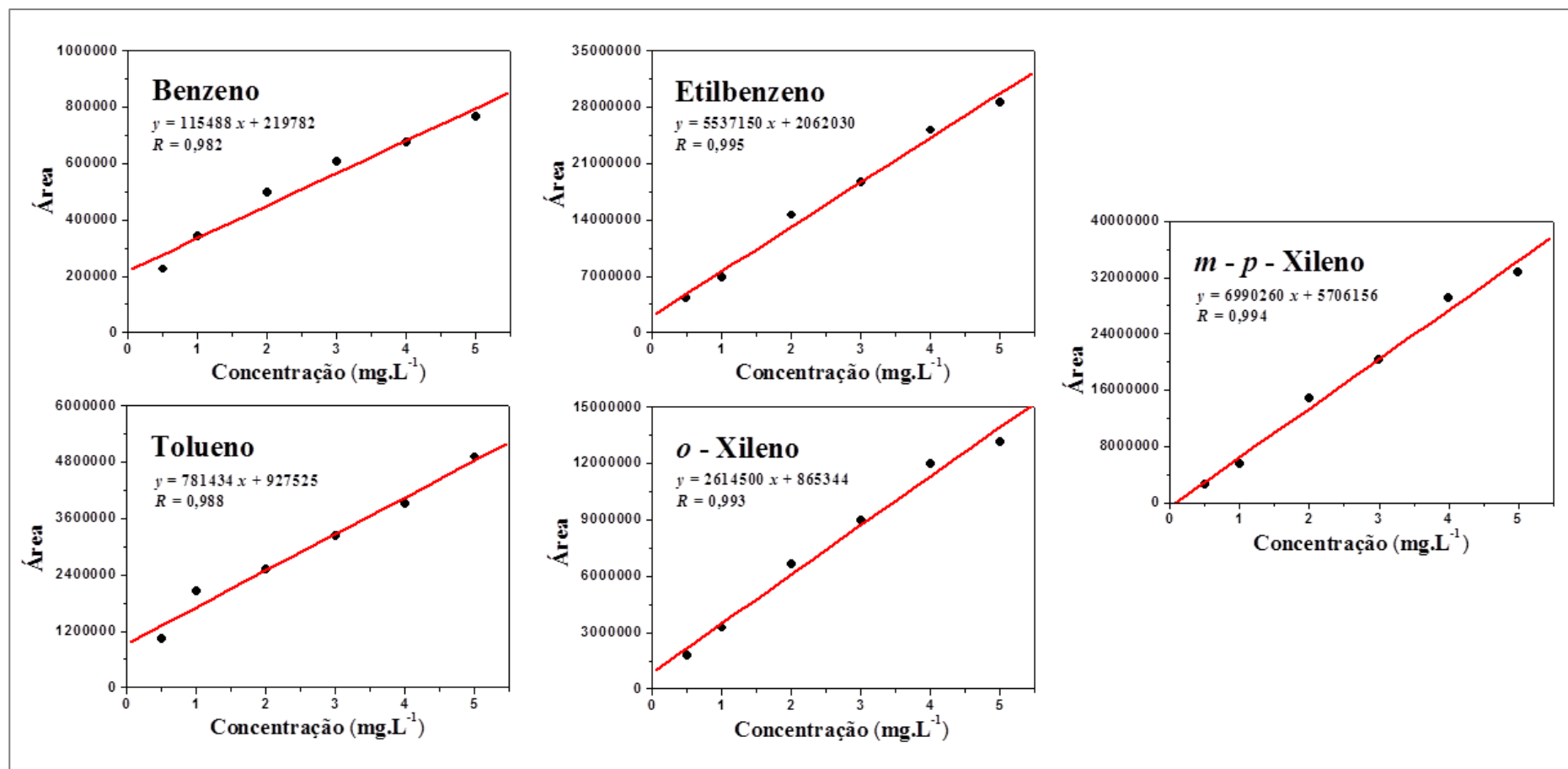
| Composto            | Equação linear         | Coefficiente de correlação (r) | Número de pontos da curva | Faixa de trabalho (mg.L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|
| Benzeno             | $y=115488x + 219782$   | 0,982                          | 6                         | 0,5 – 5                                 |
| Tolueno             | $y=781434x + 927525$   | 0,988                          | 6                         | 0,5 – 5                                 |
| Etilbenzeno         | $y=5537150x + 2062030$ | 0,995                          | 6                         | 0,5 – 5                                 |
| <i>o</i> -Xileno    | $y=2614500x + 865344$  | 0,993                          | 6                         | 0,5 – 5                                 |
| <i>m,p</i> -Xilenos | $y=6990260x - 5706156$ | 0,994                          | 6                         | 0,5 – 5                                 |

Fonte: Autor (2020).

Conforme se observa na tabela 8, as equações das retas das curvas apresentam coeficientes de correlação (R) próximos a unidade, indicando boa linearidade do método para quantificação dos BTEX.

As curvas de calibração dos compostos monoaromaticos podem ser observadas na Figura 25, nesta figura, pode-se perceber que os compostos estudados apresentaram linearidade na faixa de concentração analisada, pois foram observados coeficientes de correlação (r) de 0,982; 0,988; 0,995; 0,993 e 0,994 para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*- xileno e *m,p*-Xilenos e, respectivamente. Embora altos valores de correlação linear sejam indicativos de linearidade, devem ser feitos testes estatísticos de significância da regressão (Teste-*F*) e Teste de significância para os coeficientes de angulares e lineares da equação de regressão linear (Teste *t*), bem como fazer análise dos resíduos para garantir a linearidade do método (INMETRO, 2016).

Figura 25- Curva dos compostos monoaromáticos (BTEX)



Fonte: Autor (2020)

O teste- $F$  foi aplicado para verificar o quanto da variabilidade de  $Y$  pode ser explicada pelas variáveis  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , verificando a veracidade da curva analítica (FERNANDES, 2018). A Tabela 9 mostra os valores referentes ao teste estatístico.

Tabela 9 – Teste de linearidade das curvas analíticas preparadas na matriz, considerando nível de significância de 95% para o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ .

| <b>Composto</b>     | <b><math>F_{\text{calculado}}</math></b> | <b><math>F_{\text{tabelado}}</math></b> | <b>teste-<math>F</math></b> |
|---------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|
| Benzeno             | 107,22                                   | 6,39                                    | Significante                |
| Tolueno             | 164,43                                   | 6,39                                    | Significante                |
| Etilbenzeno         | 366, 95                                  | 6,39                                    | Significante                |
| <i>o</i> -Xileno    | 269,89                                   | 6,39                                    | Significante                |
| <i>m,p</i> -Xilenos | 348,84                                   | 6,39                                    | Significante                |

Fonte: Autor (2020)

Para validar  $R^2$  através do teste- $F$ , é preciso comparar o valor de  $F_{\text{calculado}}$  no modelo com o valor de referência. Este, se refere ao nível de confiança de 95% e pode ser obtido em tabelas apropriadas (GAUDIO; ZANDONADE, 2001). Como o  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$  pode se concluir que existe uma relação linear significativa entre as variáveis  $x$  e  $y$  para todos os compostos (BTEX).

Para eliminar os erros quantitativos da curva de calibração é necessário realizar um ajuste, logo valores negativos para o coeficiente linear ( $b$ ) geralmente indicam reações com os analitos e com um alto valor positivo indicam um processo de contaminação (GOMES *et al.*, 2017). Desse modo, idealiza-se que as linhas de regressão obtidas para a curva de calibração passem pela origem (ponto 0,0). Para avaliar a significância dos parâmetros aplicou-se o teste- $t$  para os coeficientes obtidos na curva, onde os valores de  $t_{\text{calculado}}$  dos parâmetros e o valor crítico tabelado  $t_{\text{crítico}}$ , com nível de confiança de 95%, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados do teste estatístico de significância para os parâmetros da curva de calibração

| <b>Composto</b>     | <b><math>S_a</math></b> | <b><math>t_{calc,a}</math></b> | <b><math>S_b</math></b> | <b><math>t_{calc,b}</math></b> | <b>GL</b> | <b><math>t_{GL;95\%}</math></b> | <b>teste-<math>t</math></b>                              | <b>Curva de calibração corrigida</b> |
|---------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------|---------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Benzeno             | 33844,42                | 6,49                           | 11153,13                | 6,49                           | 4         | 2,78                            | $t_{calc,a} > t_{crítico}$<br>$t_{calc,b} > t_{crítico}$ | $y=115488x + 219782$                 |
| Tolueno             | 184926,22               | 5,02                           | 60940,77                | 5,02                           | 4         | 2,78                            | $t_{calc,a} > t_{crítico}$<br>$t_{calc,b} > t_{crítico}$ | $y=781434x + 927525$                 |
| Etilbenzeno         | 877154,24               | 2,35                           | 289058,30               | 2,35                           | 4         | 2,78                            | $t_{calc,a} > t_{crítico}$<br>$t_{calc,b} < t_{crítico}$ | $y=5537150x$                         |
| o-Xileno            | 159146,11               | 1,79                           | 159146,11               | 1,79                           | 4         | 2,78                            | $t_{calc,a} > t_{crítico}$<br>$t_{calc,b} < t_{crítico}$ | $y=2614500x$                         |
| <i>m,p-Xilenoss</i> | 1135710,00              | 0,50                           | 374263,27               | 0,50                           | 4         | 2,78                            | $t_{calc,a} > t_{crítico}$<br>$t_{calc,b} < t_{crítico}$ | $y=6990260x$                         |

Fonte: Autor (2020)

Como pode ser visto na Tabela 10, os resultados da análise estatística da significância dos parâmetros de regressão mostraram que a curva do benzeno e o tolueno não são significativas ( $t_{\text{calc}, B} < t_{\text{crit}}$ ). Já os compostos etilbenzeno, *o*-Xileno e *m,p*-xilenos todas as inclinações são significativas ( $t_{\text{calc}, A} > t_{\text{crit}}$ ) podendo eliminar o parâmetro *b* da equação ( $y = ax + b$ ) para o cálculo das concentrações dos analitos, proporcionando maior confiabilidade dos resultados (FERNANDES, 2018; GOMES *et al.*, 2017). Portanto, as equações da curva que devem ser usadas nos cálculos das concentrações dos analitos são apresentadas na última coluna da Tabela 9.

## 5.5 Adsorção de BTEX com *beads* de quitosana

### 5.5.1 Efeito da Variação da Massa dos *Beads*

Com a finalidade de verificar a concentração mínima de adsorvente necessária para alcançar a máxima adsorção de BTEX, variou-se a concentração do material em estudo, mantendo fixos o pH, o tempo de contato e a concentração inicial de BTEX. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11, pode ser observado que a uma inconstância na capacidade de adsorção dos materiais, uma vez que a capacidade adsortiva oscila com o aumento da massa de adsorvente, podendo concluir que a variação de massa não é um fator decisivo neste processo adsortivo, no entanto verifica-se que a remoção máxima de BTEX ocorreu em 0,5 g adsorvente/3mL de solução, dos *beads* do tipo BQt, havendo remoção em torno de 30,66 %, 63,14 %, 29,62 %, 32,57 % e 62,41 % para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e *m,p*-xilenos respectivamente.

A pesar dos *beads* reticulados com GLA apresentarem maior porosidade conforme observado nas imagens obtidas no MEV, o que poderia resultar em maior capacidade adsortiva, os estudos de caracterização FTIR mostraram que o BGLA 0,75 e 2,5% respectivamente, possui menos grupos aminas disponíveis. Segundo Faria e Tonello (2018) o GLA reage com o principal grupo de coordenação da quitosana (grupamentos amínicos) para formar as ligações cruzadas, culminando, dessa forma, na perda de uma molécula de água e na formação de ligação imina (C=N), reduzindo assim a adsorção dos BTEX.

Analisando o percentual de remoção dos compostos na mistura, podemos perceber que a ordem decrescente de eficiência dos materiais testados para remoção de BTEX foi a seguinte: BQt > BECH – 1,0% > BGLA - 0,75% > BGLA - 2,5%.

Tabela 11 – Quantificação da adsorção por batelada no teste de massa

|              |                        | <b>Benzeno</b>              |              | <b>Tolueno</b>              |              | <b>Etilbenzeno</b>          |              | <b>o-Xileno</b>             |              | <b>m,p -Xilenos</b>         |             |
|--------------|------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-------------|
|              | <b>m<sub>ads</sub></b> | <b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b> | <b>R (%)</b> | <b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b> | <b>R (%)</b> | <b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b> | <b>R (%)</b> | <b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b> | <b>R (%)</b> | <b>q<sub>t</sub> (mg/g)</b> | <b>R(%)</b> |
| BQt          | 0,2                    | 19,17                       | 25,55        | 25,21                       | 33,61        | 9,83                        | 13,11        | 5,43                        | 7,24         | 33,80                       | 45,07       |
|              | 0,3                    | 8,15                        | 16,29        | 24,08                       | 48,16        | 8,24                        | 16,47        | 5,97                        | 11,95        | 15,60                       | 31,20       |
|              | 0,5                    | 9,20                        | 30,66        | 18,94                       | 63,14        | 8,88                        | 29,62        | 9,77                        | 32,57        | 18,72                       | 62,41       |
|              | 0,7                    | 3,75                        | 17,49        | 7,54                        | 35,18        | 3,96                        | 18,48        | 3,42                        | 15,97        | 6,27                        | 29,28       |
|              |                        |                             |              |                             |              |                             |              |                             |              |                             |             |
| BGLA - 0,75% | 0,2                    | 14,29                       | 19,05        | 23,09                       | 30,78        | 9,22                        | 12,29        | 8,54                        | 11,39        | 18,36                       | 24,48       |
|              | 0,3                    | 7,18                        | 14,36        | 10,85                       | 21,69        | 2,87                        | 5,73         | 0,69                        | 1,38         | 8,13                        | 16,26       |
|              | 0,5                    | 4,44                        | 14,79        | 8,72                        | 29,07        | 1,16                        | 3,88         | 0,99                        | 3,29         | 13,15                       | 43,82       |
|              | 0,7                    | 3,77                        | 17,58        | 5,66                        | 26,43        | 0,94                        | 4,37         | 0,80                        | 3,75         | 8,79                        | 41,01       |
|              |                        |                             |              |                             |              |                             |              |                             |              |                             |             |
| BGLA - 2,5%  | 0,2                    | 14,29                       | 19,05        | 10,23                       | 13,64        | 0,45                        | 0,60         | 2,02                        | 2,69         | 10,17                       | 13,56       |
|              | 0,3                    | 7,18                        | 14,36        | 6,40                        | 12,80        | 1,26                        | 2,51         | 1,62                        | 3,23         | 6,47                        | 12,94       |
|              | 0,5                    | 4,44                        | 14,79        | 4,12                        | 13,73        | 1,01                        | 3,35         | 0,73                        | 2,45         | 3,82                        | 12,75       |
|              | 0,7                    | 3,77                        | 17,58        | 3,18                        | 14,83        | 0,18                        | 0,85         | 0,49                        | 2,30         | 2,99                        | 13,97       |
|              |                        |                             |              |                             |              |                             |              |                             |              |                             |             |
| BECH - 1,0%  | 0,2                    | 19,08                       | 25,44        | 39,79                       | 53,05        | 13,53                       | 18,05        | 8,14                        | 10,86        | 12,15                       | 16,21       |
|              | 0,3                    | 16,99                       | 33,98        | 15,22                       | 30,45        | 7,17                        | 14,33        | 7,93                        | 15,85        | 25,99                       | 51,97       |
|              | 0,5                    | 11,46                       | 38,19        | 17,82                       | 59,40        | 6,91                        | 23,02        | 9,45                        | 31,51        | 18,57                       | 61,91       |
|              | 0,7                    | 7,04                        | 32,85        | 6,88                        | 32,10        | 4,26                        | 19,87        | 3,40                        | 15,85        | 4,59                        | 21,43       |

Fonte: Autor (2020)

Conforme se observa na Tabela 11, os *beads* em geral removeram uma quantidade considerável dos BTEX presente na solução aquosa inicial. Consta-se, porém, que há uma tendência dos *beads* do tipo BQt adsorverem com mais eficiência o Tolueno seguido do *m,p*-xileno. Também pode ser observado que a eficiência de remoção do etilbenzeno e benzeno foram menor em relação aos demais compostos estudados. Para Moura (2012) essa diferença na eficiência de remoção deve estar associado a diferenças de solubilidades que esses compostos apresentam. Sendo o benzeno mais solúvel em água, por efeito competitivo, tendem a permanecer em solução, exibindo maior resistência ao processo de remoção por adsorção que os demais compostos. Para Kieling (2016) a adsorção de BTEX ocorre preferencialmente através do efeito hidrofóbico com uma fração orgânica presente em adsorventes. ´

Uma porcentagem máxima de remoção de 65% de etilbenzeno foi alcançada no estudo de Mohamed e Ouki (2011) usando a quitosana como material adsorvente, em estudo paralelo os autores analisaram a capacidade de adsorção de tolueno obtendo uma eficiência máxima de 58%. Valores superior de adsorção de tolueno foi obtido no presente estudo, podendo a modificação física da quitosana (forma esférica) ter contribuído para uma melhor remoção.

Esse estudo permitiu selecionar o material adsorvente para os demais estudos de adsorção. Assim, todos os experimentos posteriores de adsorção em batelada foram realizados com 0,5 g de *beads* do tipo BQt.

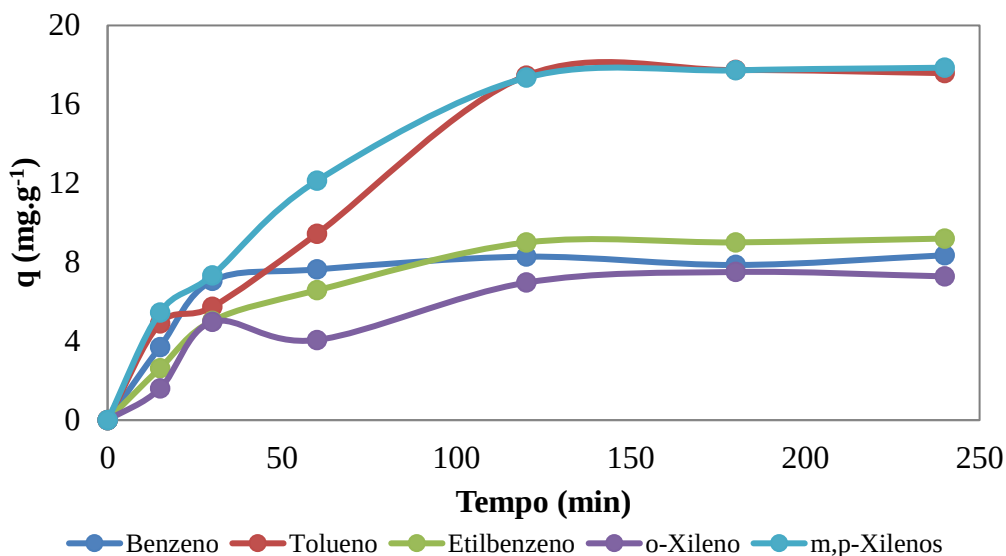
### 5.5.2 Cinética de adsorção

O estudo de cinética de BTEX foi investigado para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. O resultado da cinética de adsorção destes compostos encontra-se ilustrada na Figura 26, observa-se que o tempo de equilíbrio foi de 120 min<sup>-1</sup> para o benzeno, tolueno e etilbenzeno e 180 para *o*-xileno e *m,p*-xilenos.

Kieling (2016) destaca-se que diferentes tempos de contato pode ser observados para sistemas multicomponente, podendo os compostos BTEX apresentar alterações nas suas cinéticas.

As constantes de velocidade  $K_1$ ,  $K_2$  para os diferentes compostos foram calculadas a partir dos coeficientes angular e linear de suas equações de retas (regressão linear). As Figuras 27 e 28, traz um exemplo de modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente. Os valores referentes ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem, são apresentados na Tabela 10.

Figura 26 – Cinética de adsorção dos BTEX

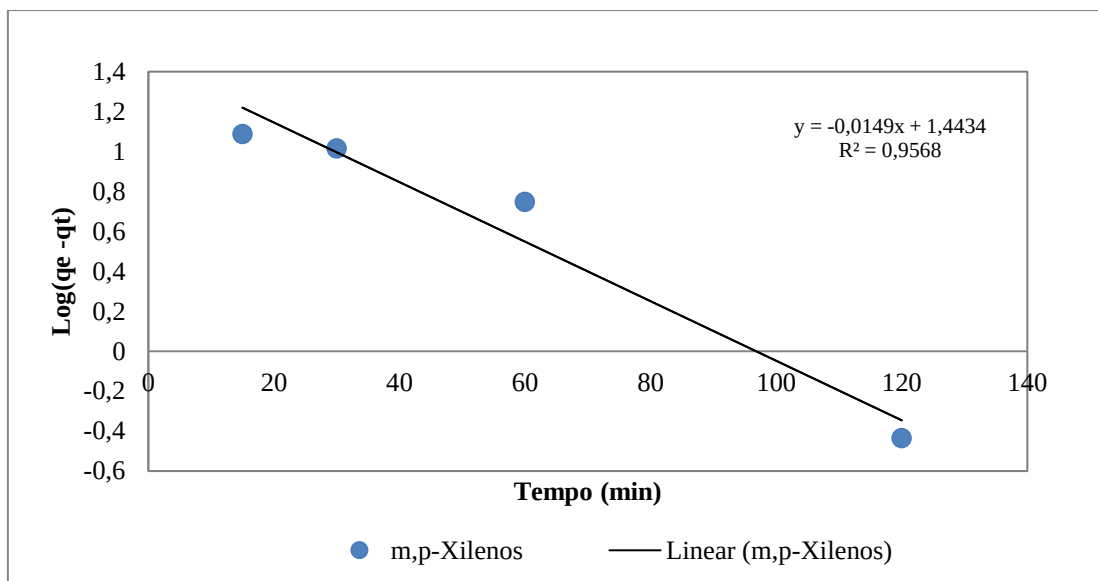


Fonte: Autor (2020)

Os resultados mostram que a adsorção de BTEX em *beads* de quitosana é relativamente rápida durante o estágio inicial de adsorção por até 2h onde é alcançado o estágio de equilíbrio atingido altos valores de adsorção (8,28  $\text{mg.g}^{-1}$ ; 17,45  $\text{mg.g}^{-1}$ ; 9,0  $\text{mg.g}^{-1}$ ; 7,50  $\text{mg.g}^{-1}$  e 17,72  $\text{mg.g}^{-1}$  para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m,p-xilenos, respectivamente) a ordem da capacidade de adsorção ficou m,p-xileno > tolueno > etilbenzeno > benzeno > o-xileno > . Segundo Mohamed e Ouki (2011) a adsorção de BTEX é rápida devido à disponibilidade de um grande número de locais disponíveis na superfície da fase sólida. Decorrido algum tempo, os locais vagos restantes ficam mais difíceis de serem ocupados devido às forças repulsivas que existem entre as moléculas dos compostos na superfície.

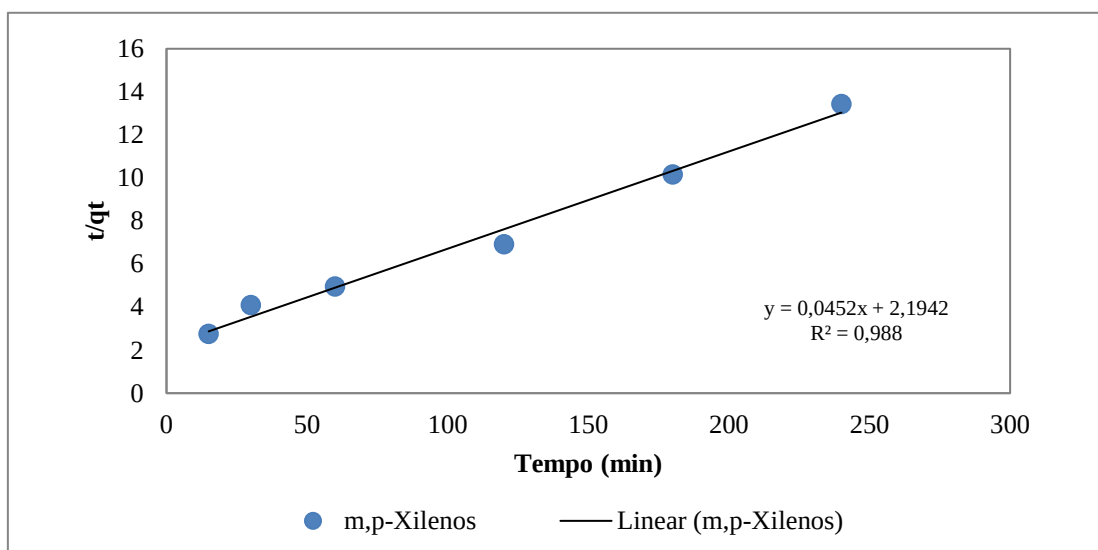
O tempo de equilíbrio encontrado neste estudo 120  $\text{min}^{-1}$  para a maioria dos compostos, corrobora com resultado encontrado por Kielling (2016), onde o autor observou o tempo de contato das cinzas de casca de arroz na adsorção de BTEX. Tempos muito superiores foi obtido por Konggidinata *et al.* (2017) utilizando SBA-15 também na adsorção de BTEX, os autores relatam que o equilíbrio foi alcançado somente com 12 horas.

Figura 27 – Modelo cinético de Pseudo – Primeira Ordem



Fonte: Autor (2020)

Figura 28 - Modelo cinético de Pseudo – Segunda Ordem



Fonte: Autor (2020)

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos para adsorção de BTEX em *beads* de quitosana

| Composto      | Exp                               | Modelo Pseudo-Primeira Ordem |                |                                   | Modelo Pseudo-Segunda Ordem |                |                                   | $h = K_2 q_e^2$ |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------|
|               | $q_e$ (Exp) (mg.g <sup>-1</sup> ) | $K_1$ (min) <sup>-1</sup>    | R <sup>2</sup> | $q_e$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> ) | $K_2$ (min) <sup>-1</sup>   | R <sup>2</sup> | $q_e$ (cal) (mg.g <sup>-1</sup> ) |                 |
| B             | 8,28                              | 0,041                        | 0,860          | 6,33                              | 0,011                       | 0,995          | 7,92                              | 0,665           |
| T             | 17,45                             | 0,010                        | 0,965          | 15,18                             | 0,001                       | 0,947          | 14,87                             | 0,221           |
| E             | 9,0                               | 0,086                        | 0,899          | 61,19                             | 0,004                       | 0,993          | 8,26                              | 0,239           |
| <i>o</i> -X   | 7,51                              | 0,014                        | 0,897          | 5,39                              | 0,003                       | 0,949          | 7,14                              | 0,153           |
| <i>m,p</i> -X | 17,72                             | 0,034                        | 0,957          | 27,76                             | 0,001                       | 0,988          | 17,42                             | 0,425           |

Fonte: Autor (2020)

Os valores das constantes e dos seus respectivos coeficientes de correlação estão descritos na tabela 10, o parâmetro  $K_1$  variou de 0,0104 min<sup>-1</sup> (tolueno) a 0,0405 min<sup>-1</sup> (benzeno) e  $K_2$  variou de 0,0010 min<sup>-1</sup> (tolueno) a 0,0106 min<sup>-1</sup> (benzeno). Os dados de concentração de equilíbrio calculados,  $q_e$ (cal) e experimentais  $q_e$ (exp) foram comparados. Como podem ser observados, os valores de  $q_e$ (cal) pelo modelo cinético da pseudo-primeira ordem e  $q_e$ (exp) divergem significativamente. Esses resultados sugerem que a adsorção de BTEX em *beads* de quitosana não segue o modelo de pseudo-primeira ordem. Vale destacar que o modelo Pseudo-primeira ordem baseia-se no princípio de que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo de contato é proporcional à diferença na concentração da saturação e ao número de sítios ativos no sólido. Neste sentido, o modelo não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável apenas nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (CHAGAS, 2017; KIELING, 2016).

Semelhante ao caso anterior, comparando-se os parâmetros experimentais  $q_e$  (exp) e os calculados  $q_e$  (cal) pelo modelo de pseudo-segunda ordem, constata-se que os valores dos dados experimentais e calculados apresentam pequenas diferenças o qual justifica, portanto, que o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado para descrever os dados experimentais de cinética de adsorção de BTEX por *beads* de quitosana, sugerindo que a adsorção química é a etapa determinante do processo.

O ajuste da pseudo-segunda ordem também apresentou maiores correlações com os dados experimentais. Os valores de R<sup>2</sup> foram superiores a 0,94 para todos os compostos, o que indica que o modelo de pseudo-segunda ordem teve um melhor ajuste aos dados experimentais em relação ao modelo cinético da pseudo-primeira ordem. A cinética de pseudo-segunda ordem

tem sido estudada para descrever o mecanismo de adsorção de BTEX em diferentes matrizes adsorvente (MOURA, 2012).

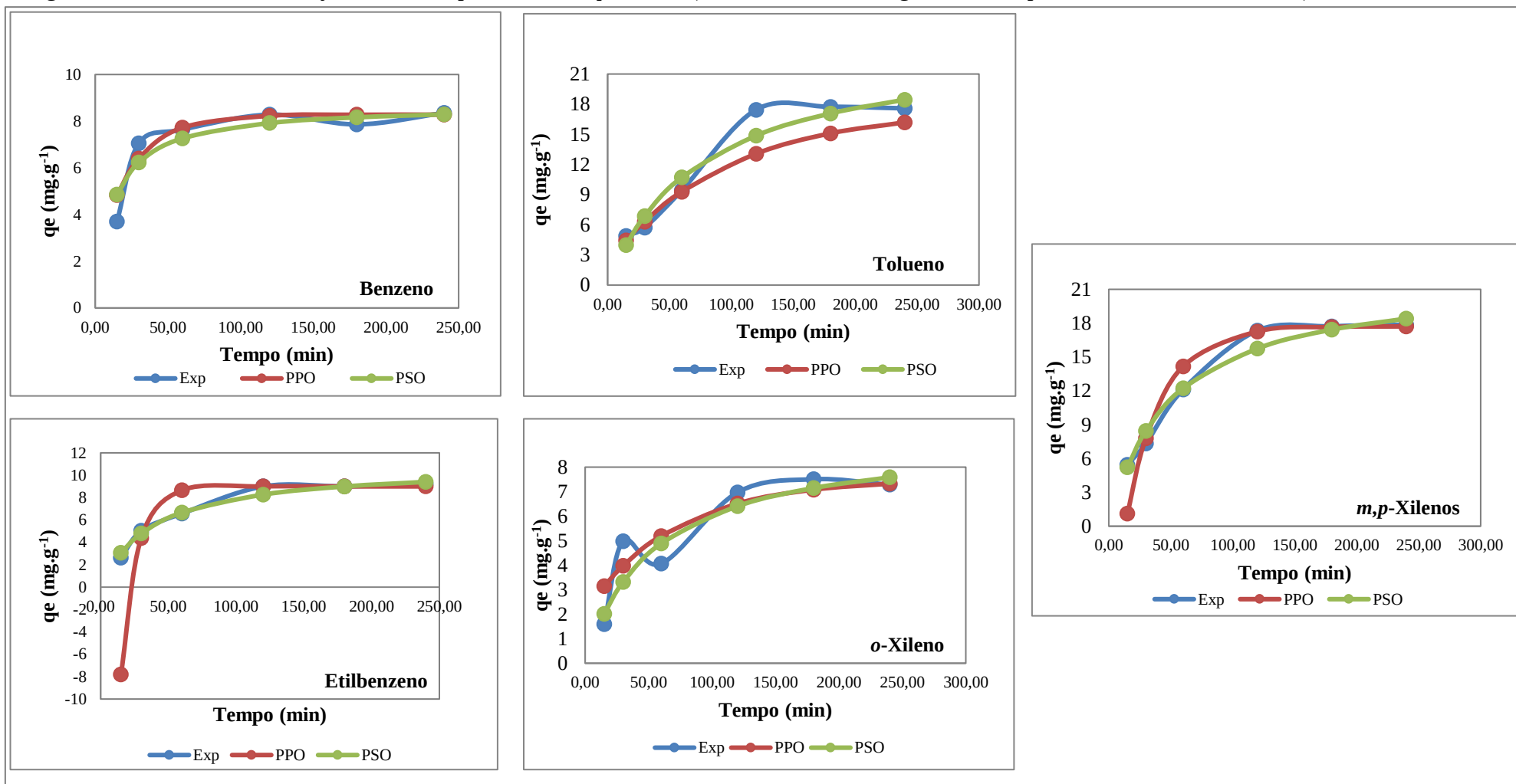
Mohamed e Ouki (2011) observaram o comportamento de tolueno e etilbenzeno usando como adsorvente quitosana em pó, onde o modelo que apresentou o melhor coeficiente de correlação foi pseudo-segunda ordem, corroborando com os resultados obtidos neste estudo.

Mecanismos cinéticos semelhantes foram observados para a adsorção de BTEX em sílica mesoporosa SBA-15 por Konggidinata *et al.* (2017), em organosílica periódica mesoporosa (PMO) por Moura (2012). Seifi *et al.*, 2010 realizaram o estudo da cinética de adsorção dos BTEX usando Zeólita natural nanoparticulada modificada com surfactante e observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem também representou melhor os dados experimentais.

Quanto a velocidade de adsorção, observa-se na tabela 10 que o benzeno foi o composto que apresentou maior velocidade de adsorção, considerando que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção (h).

A Figura 29 apresenta as curvas de cinética de adsorção relacionando a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) *versus* tempo (t) de adsorção com dados experimentais e com base nos modelos usados para interpretação do mecanismo de adsorção. A partir da Figura 29 constata-se que, existe uma menor correlação entre a curva teórica de pseudo-primeira ordem e os dados experimentais, confirmando que esse modelo não é o mais apropriado para descrever o mecanismo de adsorção dos BTEX pelos *beads* de quitosan. Apontando o modelo de pseudo-segunda ordem como mais adequado, principalmente para os compostos etilbenzeno e *m,p*-xilenos.

Figura 29- Cinética de adsorção do BTEX por *beads* de quitosana (massa dos *beads* 0,5g/3 mL, Temperatura ambiente  $28 \pm 1$  °C).



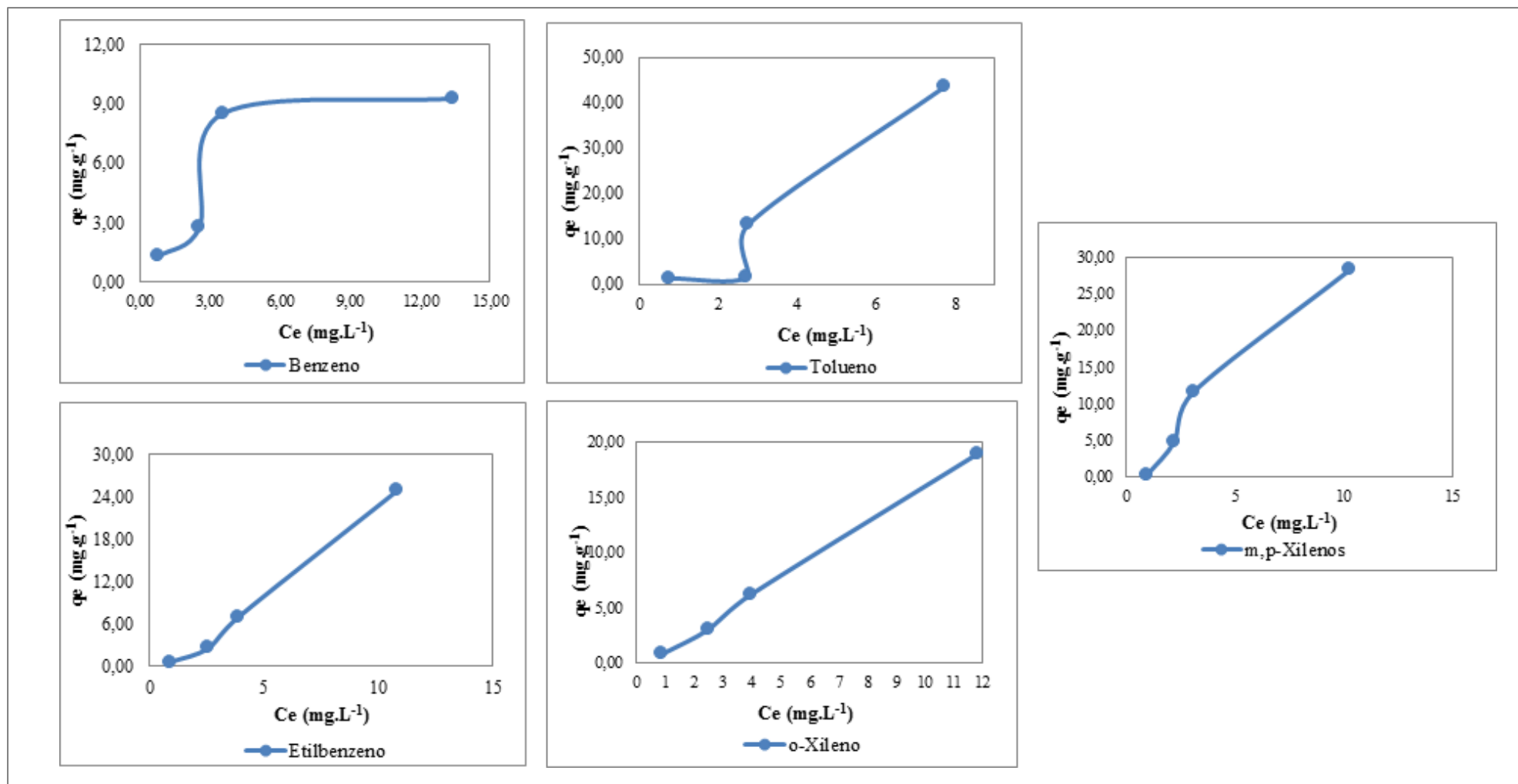
Fonte: Autor (2020)

### 5.5.3 Isotermas de adsorção

O estudo de isoterma de equilíbrio de adsorção é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente (MILHOME, 2006). As isotermas de adsorção dos compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, *m,p*-xilenos) nos *beads* de quitosana foram obtidas relacionando a quantidade de soluto adsorvido ( $q_e$ ) pela concentração de soluto na fase fluida no equilíbrio ( $C_e$ ). Os resultados das isotermas de adsorção são mostrados nas Figura 30. Chiang *et al.* (1996) relata que quando dois ou mais adsorbatos estão presentes em um único sistema podendo ocupar a mesma superfície do adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente o que torna as isotermas mais complexas.

Modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados utilizando os dados das isotermas experimentais, permitindo melhor avaliação teórica do mecanismo de adsorção. Figura 31. Os parâmetros determinados de cada modelo encontram-se na Tabela 12.

Figura 30 - Isoterma de adsorção para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xilenos em *beads* de quitosana (concentração de *beads* de quitosana 0,5g/3 mL,  $C_0$ : 1–15 mg.L<sup>-1</sup>, Temperatura ambiente  $28 \pm 1$  °C).



Fonte: Autor (2020)

Figura 31– Comparação dos modelos teóricos com a isoterma experimental de adsorção para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xilenos

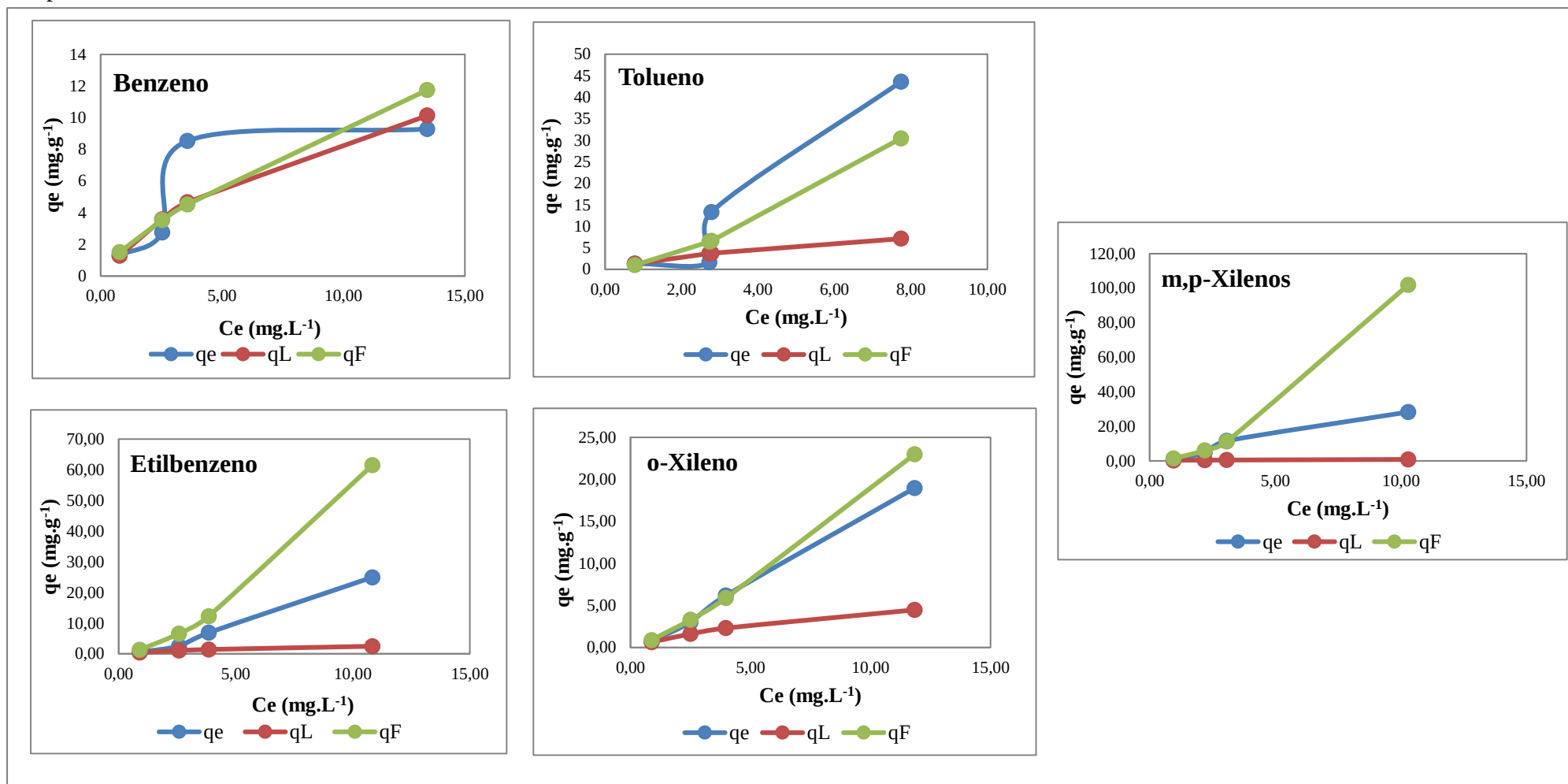


Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção

| Composto            | Langmuir          |       |       | Freundlich |       |       |
|---------------------|-------------------|-------|-------|------------|-------|-------|
|                     | $q_{\max}$ (mg/g) | $K_L$ | $R^2$ | $P$        | $1/n$ | $R^2$ |
| Benzeno             | 17,67             | 0,100 | 0,942 | 1,80       | 0,72  | 0,797 |
| Tolueno             | 14,47             | 0,125 | 0,588 | 1,43       | 1,49  | 0,696 |
| Etilbenzeno         | 4,14              | 0,133 | 0,987 | 1,50       | 1,56  | 0,989 |
| <i>o</i> -Xileno    | 8,48              | 0,094 | 0,992 | 1,05       | 1,25  | 0,993 |
| <i>m,p</i> -Xilenos | 1,16              | 0,237 | 0,896 | 1,44       | 1,83  | 0,856 |

Fonte: Autor (2020)

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela que quando observado o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), ambas as isotermas Langmuir e Freundlich descreve adequadamente o mecanismo de adsorção, no entanto alguns compostos adequaram-se melhor a um modelo em detrimento ao outro. Carvalho (2011) ressalta que não há um modelo com aplicabilidade universal para a adsorção de misturas de componentes, devido à considerável complexidade real destes sistemas.

A isoterma de Langmuir melhor representa os dados experimentais dos compostos benzeno e *m,p*-xilenos, enquanto que o tolueno é melhor representado por Freundlich, já os compostos etilbenzeno e *o*-xileno se ajusta bem a ambos os modelos. Entretanto, qualitativamente, conforme se observa na figura 27, os modelos teóricos ajustaram-se melhor à curva experimental nas concentrações menores. Apartir da figura 27 também é possível observar uma competição pelos sítios ativos do adsorvente entre etilbenzeno/xilenos, sendo este comportamento evidenciado pela semelhança das curvas obtidas. Nourmoradi, Khiadani, Nikaeen (2012) relata que a ordem de adsorção favorável de BTEX é explicada pela menor solubilidade, seguindo este raciocínio é justificável que dentro da competição os compostos *m,p*-xilenos se sobressaissem.

A capacidade de adsorção  $q_{\max}$  dos componentes estudados seguiu a seguinte ordem: benzeno > tolueno > *o*-xileno > etilbenzeno > *m,p*-xilenos. Kieling (2016) usando cinza de casca de arroz e carvão ativado como adsorvente e Vidal (2011) usando zeólita modificada, observaram ordens diferentes para a máxima capacidade de adsorção teórica dos compostos. Podendo assim concluir, que o tipo de adsorvente é de fato o fator que estabelece a ordem preferencial de adsorção.

Moura (2012) estudou a adsorção de BTX em organosílica periódica mesoporosa e obteve resultados similares ao observado neste trabalho, quanto a ordem de adsorção dos compostos, o autor destaca que o modelo de isotermas que melhor representou o processo de adsorção foi Langmuir.

Carvalho *et al.* (2012) também observaram que os dados experimentais de adsorção BTEX em argila de esmectita se encaixava adequadamente a ambos os modelos Langmuir-Freundlich. Konggidinata *et al.* (2017) também afirmou em seu estudo utilizando SBA-15 como adsorvente para BTEX que Langmuir foi o modelo que mais se correlacionou com os resultados obtidos.

Estudos simulando a adsorção de etilbenzeno e tolueno, realizado por Mohamed e Ouki (2011), indicam que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor representou os dados de adsorção do etilbenzeno e tolueno, corroborando parcialmente com resultado obtido nesse estudo. Mohamed e Ouki destaca que o processo de adsorção é favorecido principalmente pela presença dos grupos amina e hidroxila, que atua como sítio ativo na ligação de moléculas de etilbenzeno e tolueno.

De um modo geral, considerando as bases teóricas dos modelos, detém-se que a adsorção dos BTEX nos *beads* ocorre de acordo com as condições assumidas por ambos os modelos, ou seja, que adsorção é um fenômeno de monocamada (modelo de Langmuir), mas com sítios de adsorção ativos (modelo de Freundlich) resultando em diferentes afinidades entre os solutos e o adsorvente.

Os valores experimentais de  $C_e$ , juntamente com os parâmetros de Langmuir ( $q_{\max}$  e  $b$ ) e de Freundlich ( $p$  e  $1/n$ ) foram aplicadas respectivamente às equações 9 e 12 para a determinação dos valores da capacidade de adsorção teóricos de Langmuir ( $q_L$ ) e de Freundlich ( $q_F$ ). Estes foram comparados com as capacidades de adsorção experimentais ( $q_e$ ), como pode ser observado na tabela 13. Os dados mostram uma proximidade entre os valores das capacidades de adsorção experimental e teórica em concentrações menores, principalmente para os compostos benzeno e *o*-xileno, no entanto a medida que a concentração aumenta os valores teóricos se distanciam dos valores experimentais.

Tabela 13 – Comparação entre as capacidades de adsorção experimentais e teóricas

| Compostos   | $C_e$ (mg/L) | $q_e$ (mg/g) | $q_L$ (mg/g) | $q_F$ (mg/g) |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Benzeno     | 0,78         | 1,30         | 1,28         | 1,51         |
|             | 2,54         | 2,75         | 3,58         | 3,53         |
|             | 3,58         | 8,54         | 4,66         | 4,52         |
|             | 13,45        | 9,29         | 10,14        | 11,76        |
| Tolueno     | 0,78         | 1,34         | 1,28         | 0,98         |
|             | 2,73         | 1,63         | 3,69         | 6,42         |
|             | 2,78         | 13,32        | 3,74         | 6,60         |
|             | 7,74         | 43,58        | 7,12         | 30,42        |
| Etilbenzeno | 0,91         | 0,56         | 0,45         | 1,30         |

|             |       |       |      |        |
|-------------|-------|-------|------|--------|
|             | 2,58  | 2,52  | 1,06 | 6,59   |
|             | 3,85  | 6,88  | 1,40 | 12,30  |
|             | 10,84 | 24,96 | 2,45 | 61,54  |
| o-Xileno    | 0,87  | 0,75  | 0,65 | 0,89   |
|             | 2,50  | 3,01  | 1,62 | 3,30   |
|             | 3,97  | 6,18  | 2,31 | 5,88   |
|             | 11,84 | 18,97 | 4,47 | 23,00  |
| m,p-Xilenos | 0,95  | 0,31  | 0,21 | 1,31   |
|             | 2,20  | 4,83  | 0,40 | 6,06   |
|             | 3,07  | 11,59 | 0,49 | 11,17  |
|             | 10,29 | 28,29 | 0,83 | 101,84 |

Fonte: Autor (2020)

De acordo com Moreira (2008) valores de  $R_L$  entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. No presente estudo os valores de  $R_L$  para todos os compostos estudados encontraram-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção dos BTEX em *beads* de quitosana foi favorável, tabela 14. Segundo Nascimento *et al.* (2014) a isoterma favorável nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Tabela 14- Valores do fator de separação,  $R_L$ , Calculados para os BTEX

| Compostos   | Co (mg/L) | $R_L$ |
|-------------|-----------|-------|
| Benzeno     | 1,0       | 0,930 |
|             | 3,0       | 0,797 |
|             | 5,0       | 0,737 |
|             | 15,0      | 0,426 |
| Tolueno     | 1,0       | 0,910 |
|             | 3,0       | 0,745 |
|             | 5,0       | 0,742 |
|             | 15,0      | 0,508 |
| Etilbenzeno | 1,0       | 0,890 |
|             | 3,0       | 0,744 |
|             | 5,0       | 0,661 |
|             | 15,0      | 0,409 |
| o-Xileno    | 1,0       | 0,920 |
|             | 3,0       | 0,828 |
|             | 5,0       | 0,776 |
|             | 15,0      | 0,508 |
| m,p-Xilenos | 1,0       | 0,820 |
|             | 3,0       | 0,657 |
|             | 5,0       | 0,579 |
|             | 15,0      | 0,291 |

Fonte: Autor (2020)

## 6 CONCLUSÕES

Uma das maiores vantagens do uso da quitosa é o aproveitamento dos resíduos industriais da carcinicultura para a produção do mesmo, além do uso inteligente deste resíduo que possibilita um baixo custo em sua produção, o ganho ambiental devido à remoção de toneladas de poluentes gerados. Além disso, a disponibilidade deste polissacarídeo é enorme, facilitando ainda mais sua manipulação. Outro fator importante a ser observado é que em comparação a outros materiais, este polímero apresenta um custo menor de produção, por utilizar materiais menos onerosos e não serem importados.

Também foi possível concluir que embora a quantidade de dados disponíveis na literatura para a aplicação de quitosana no tratamento de água e esgoto esteja aumentando a um ritmo acelerado, ainda há várias lacunas que precisam ser preenchidas.

Pode-se perceber que a quitosana utilizada na pesquisa apresentou um bom GD, massa molar e viscosidade, podendo ser utilizada para diversas aplicações. O estudo da metodologia de preparação de *beads* de quitosana mostrou-se adequado, uma vez que apresentou resultados semelhantes ao encontrado na literatura. Os resultados da análise de FTIR indicaram que a reação de reticulação entre quitosana e GLA ou ECH ocorre preferencialmente nos grupos amino e hidroxila, respectivamente. Os resultados de DRX e MEV mostraram que o GLA aumentou a cristalinidade e pososidade dos *beads* de quitosana respectivamente, sendo estas características intensificadas com o aumento do grau de reticulação.

Os ensaios realizados neste estudo indicam o potencial do uso de *beads* de quitosana como adsorvente para adsorção de BTEX, visto que os valores de remoção foram satisfatórios. Em ordem decrescente de eficiência dos materiais testados para remoção de BTEX foi a seguinte: BQt > BECH – 1,0% > BGLA - 0,75% > BGLA - 2,5%.

No estudo de vriação de massa verificou-se que a remoção máxima de BTEX ocorreu em 0,5 g adsorvente/3mL de solução, dos *beads* do tipo BQt, obtendo uma remoção em torno de 30,66 %, 63,14 %, 29,62 %, 32,57 % e 62,41 % para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno e *m,p*- xilenos respectivamente.

A cinética de adsorção mostrou que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 120 min<sup>-1</sup> para os compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno, e 180 min<sup>-1</sup> para *o*-xileno e *m,p*-xilenos, e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem,

levando em consideração os valores de  $R^2$ , concluindo, assim, que a adsorção química é a etapa determinante do processo

As isotermas obtidas apresentaram comportamento favorável para adsorção de BTEX, os experimentos de equilíbrio de adsorção indicam que ambos os modelos Langmuir e Freundlich são favoráveis. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) dos compostos estudados seguiu a seguinte ordem: benzeno > tolueno > *o*-xileno > etilbenzeno > *m,p*- xilenos.

## RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a contribuição para a realização de pesquisas posteriores relacionadas a uso de quitosana para remoção de BTEX são apresentadas as seguintes sugestões:

- Avaliar a capacidade de adsorção de BTEX em diferentes biomateriais de quitosana (membranas, filmes, pó);
- Testar outros reticulantes na modificação química dos *beads*;
- Realizar estudo em coluna de leito fixo;
- Aplicar outros modelos de equilíbrio de adsorção aos dados das isothermas experimentais, para melhor compreensão do mecanismo de adsorção;
- Testar adsorção de BTEX em efluentes reais;
- Realizar estudos de dessorção.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S. *et al.* Propriedades e características da quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejo-uçá utilizando radiação de microondas. **Polímeros**, v. 23, n. 5, p. 630-635, 2013.
- ABUKHANDRA, M. R.; ADLII, A.; BAKRY, B. M. Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of congo red dye and Cr (VI) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 402-413, 2019.
- ANDRES, Y. *et al.* Antibacterial effects of chitosan powder: Mechanisms of action, **Environmental Technology**. v. 28, p. 1357 – 1363, 2007.
- AFONSO, C. R. *et al.* Biodegradable antioxidant chitosan films useful as an anti-aging skin mask. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1262-1273, 2019.
- AHMED, N. *et al.* Assessment of benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene (BTEX) toxicity in soil using sulfur-oxidizing bacterial (SOB) bioassay. **Chemosphere**, v. 220, p. 651-657, 2019.
- AMARAL, I. C. C. *et al.* Avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. **Rev. Bras. Saúde Ocup.**, v. 42, p. 1-14, 2017.
- ANJOS, F. F. **Preparo e caracterização de membranas de quitosana com incorporação do extrato hidroalcoólico liofilizado do *chenopodium ambrosioides* para aplicação como biomaterial.** 2017. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Federal do Piauí, Teresina, 2017.
- ANJUM, H. *et al.* A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEX) from wastewater using carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 1005-1025, 2019.
- ARANTES, M. K. *et al.* Influence of the Drying Route on the Depolymerization and Properties of Chitosan. **Polymer engineering and science**, 2014.
- ARAÚJO, D. O. **Quitosana como suporte para imobilização de *aspergillus niger* visando biodegradação de águas residuárias contaminadas com metilparation.** 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Fortaleza, Fortaleza, 2015.
- ARAÚJO, P. B. *et al.* Matrizes de quitosana/gelatina para liberação de Etonogestrel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 2, p. 138–145, 2017.

ARAÚJO, K. C. N. **Degradação de hidrocarbonetos por fungos filamentosos**. 2010. 62 f. Monografia (Especialização em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ARROYO, P.; MOLINOS-SENANTE, M. Selecting appropriate wastewater treatment technologies using a choosing-by-advantages approach. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 819–827, 2018.

ASSIS, A. S. **Produção e caracterização do biofilme de quitosana como envoltório protetor em morangos**. 2009. 89 f. Tese (Doutorado em Nutrição) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

ATTIA, A. A. M. *et al.* Fixed-bed column studies for the removal of congo red using *Simmondsia chinensis* (Jojoba) and coated with chitosan. **Indones. J. Chem.**, v. 18, n. 2, p. 294-305, 2018.

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.

BADAWI, M. A. *et al.* Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 99, p. 465–476, 2017.

BARATA-SILVA, C. *et al.* Benzeno: reflexos sobre a saúde pública, presença ambiental e indicadores biológicos utilizados para a determinação da exposição. **Cad. Saúde Colet.**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 4, p. 329-342, 2014.

BERGER, J. *et al.* Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, v. 57, n. 1, p. 19-34, jan, 2004.

BERGER, L. R. R. **Produção e caracterização de quitina e quitosana por *Rhizopus arrhizus* e *Cunninghamella elegans* e aplicação em membranas na remoção de cádmio**. 2013. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

BERNARDI, F. **Eficiência de quitinas e quitosanas na remoção de amônia total de efluentes aquícolas**. 2016. 80 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável) – Departamento Zootecnia, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2016.

BEPPU, M. M. **estudo da calcificação in vitro de quitosana**. 1999. 137f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Faculdade de engenharia Química, Campinas-SP, 1999.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. **3<sup>rd</sup> International Workshop/Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2011.

BESSA-JUNIOR, A. P.; GONÇALVES, A. A. Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. **Acta Fish. Aquat. Res.**, v. 1, n. 1, p. 13-28, 2013.

BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular**. 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BEZERRA, A. M. **Prospecção quantitativa e qualitativa de uma fonte renovável de quitosana**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

\_\_\_\_\_. **Prospecção quantitativa e qualitativa de uma nova fonte renovável de quitosana**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

BIGOGNO, R. G. **Quitosana quaternizada para o tratamento de turbidez em efluentes**. 2016. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2016.

BILAL, M. *et al.* Chitosan beads immobilized manganese peroxidase catalytic potential for detoxification and decolorization of textile effluent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 181-189, 2016.

BIN LI, *et al.* Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyd. **Marine Drugs**, v. 11, p. 1534-1552, 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 20 ago. 2019.

\_\_\_\_\_. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida---o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2019.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CÂMARA, J. M. D. A. **Análise da biorremediação de compostos monoaromáticos em água através da *Pseudomonas aeruginosa***. 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CAMILLI, R. et al. Tracking hydrocarbon plume transport and biodegradation at deepwater horizon. **American Association for the Advancement of Science**, v. 330, n. 6001, p. 201–204, 2010.

CAMPANA-FILHO, S. P. *et al.* Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$ - e  $\beta$ -Quitina. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 644-650, 2007.

CARNEIRO, P. M. **Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CARVALHO, A.; FRANÇA, S. Controle de emissões fugitivas de compostos orgânicos voláteis em componentes de linhas de processo. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO, 11., Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2015.

CARVALHO, T. V. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo**. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

CARVALHO, E.M. T.; FUNGARO, A. D.; IZIDORO, J. DE C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–362, 2010.

CARVALHO, M.N. **Processo de remoção de compostos BTEX e fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas**. 2011. 148f Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

CARVALHO, M. N. *et al.* Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption smectite organoclay. **Journal of Hazardous Materials**. v.239-240, p. 95- 101, 2012.

CAVALHEIRO, T.B.; CONCEIÇÃO, M. M.; RIBEIRO, T. T. B. C. Crescimento do camarão *lipopenaeus vannamei* em viveiros e tanques utilizando efluente do processo de dessalinização, *Gaia Scientia*, v. 10, p. 319 -337, 2016.

CEARÁ. CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 2, de 02 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre os padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, revoga as Portarias SEMACE nº 154, de 22 de julho de 2002 e nº 111, de 05 de abril de 2011, e altera a Portaria SEMACE nº 151, de 25 de novembro de 2002.

CERQUEIRA, A. A. *et al.* Tratamento eletrolítico da água de produção da indústria de petróleo: sustentabilidade ambiental e pensamento complexo. **Rev. Virtual Quim.**, v. 6, n. 2, p. 235-243, 2014.

CHAGAS, J. A. O. **Membranas de quitosana com glicerol para aplicação em tratamento de águas residuais**. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.

CHEN, H.; *et al.* Covalently antibacterial alginate-chitosan hydrogel dressing integrated gelatin microspheres containing tetracycline hydrochloride for wound healing. **Materials Science and Engineering**. v.70, p. 287-95, 2017.

CHIANG, A. S. T., LEE, C. K., WU, F. Y. Theory of adsorbed solutions: analysis of onedimensional systems. **Journal American Chemical Engineering**, v. 42, n.8, p. 2155-2161, 1996

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Avaliação de Benzeno; Tolueno; o-Xileno; m, p-Xileno e Etilbenzeno na atmosfera da Estação de Monitoramento de Pinheiros – Município de São Paulo – SP 2013 – 2014**. 2016. 19 p.

COSTA FILHO, C. F. B. **Produção de quitosana a partir de exoesqueleto de camarão (*Litopenaeus vannamei*) em diferentes tamanhos de partículas avaliando a atividade antibacteriana em bactérias gram positivas e gram negativas**. 2017. 77 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2017.

COSTA Jr. E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**. v. 31, n. 6, p. 1460 – 1466, 2008.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana: a fibra do futuro**. Fortaleza: PADETEC, 1999. 122 p.

CUNHA, A. M. M. V. **Desenvolvimento de filmes de quitosana com atividade antioxidante**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

DIAS, K. B. *et al.* Chitin and chitosan: characteristic, uses and production current perspectives. **J. Biotec. Biodivers.**, v. 4, n. 3, p. 184-191, ago., 2013.

DIAS, K. B.; SCHEIDT, G. N. Produção e caracterização da quitosana extraída de *Cunninghamella elegans*. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9., Palmas. **Anais...** Palmas, PR, 2013.

DIAS, F. S. *et al.* Um sistema simples para preparação de Microesferas de Quitosana. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 160-163, 2007.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. 2007. 93 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

DÓREA, H. S. *et al.* Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 234-238, 2007.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Implementing EPA's 2015 Ozone Air Quality Standards. **Congressional Research Service**, 2018.

ESCÁRCEGA-GALAZ, *et al.* Chitosan treatment for skin ulcers associated with diabetes. Saudi. **Journal of Biological Sciences**. 2017.

ETSHINDO, L. A. *et al.* Aplicações da quitosana no tratamento de efluentes têxteis. In: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 14., Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas, 2017.

FABRIS, R.; CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M. Evaluation of chitosan as a natural coagulant for drinking water treatment. **Water Sci Technol**, v. 61, n. 8, p. 2119-2128, 2010.

FAYEMIWO, O. M.; DARAMOLA, M. O.; MOOTHI, K. BTEX compounds in water – future trends and directions for water treatment. **Water SA**, v. 43, n. 4, p. 602-613, out., 2017.

FARIA, C. C.; TONELLO, P. S.; Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas. **RBCIAMB**. n. 47, p 101-115, 2018.

FARIA, C. C. **Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas**. 2017. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2017.

FARIAS, P. V. S. *et al.* Natural and cross-linked chitosan spheres as adsorbents for diesel oil removal. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 9, p. 783-792, 2015.

FARIAS, R. S. **Avaliação de diferentes estratégias de remoção de BTEX em condições anaeróbias**. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

FERRARI, C. T. R. R. **Uso de coagulantes naturais no tratamento de efluente da indústria de alimentos**. 2015. 64 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2015.

FERNANDES, T. S. M. **Uso das técnicas QuEChers e CG-EM na gestão ambiental para monitoramento de resíduos de agrotóxicos organofosforados em pimentão**. 2018, 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

FERNANDES, S.C. *et al.* Exploiting mycosporines as natural molecular sunscreens for the fabrication of UV-absorbing green materials. **ACS applied materials & interfaces**. v.7, n. 30, p. 16558-64, 2015.

FIRMINO, P. I. M. **Tratamento anaeróbio e microaeróbio de águas sintéticas contaminadas com BTEX**. 2013. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) –

Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

FIRMINO, P. I. M. *et al.* Applicability of microaerobic technology to enhance BTEX Removal from Contaminated Waters. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 184, n. 4, p. 1187–1199, 2018.

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. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.

FRÁGUAS, R. M., *et al.* Chemical characterization and healing effect of chitosan with low molar mass and acetylation degree in skin lesions. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 205-211, 2015.

FREITAS, A. R. S. **Determinação da massa molar de quitosanas comerciais para uso farmacêutico.** 2014. 26f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Farmácia) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 2014.

GAUDIO, A. C.; ZANDONADE, E. Proposição, validação e análise dos modelos que correlacionam estrutura química e atividade biológica. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 658 – 671, 2001.

GOMES, C. L. *et al.* Allergenic Fragrances Analysis in Brazilian Perfumes by Headspace Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Detector (HS-SPME-GC-MS). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 2136-2145, 2017.

GONÇALVES, P. S. **Biossorção de tolueno na presença de estirpe *Rhodococcus opacus*.** 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

GONÇALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R. M. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

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

HABEEBA, A. A. U.; RESHMI, C. R.; SUJITH, A. Chitosan immobilized cotton fibres for antibacterial textile material. *Polymers from Renewable Resources*, v. 8, n. 2, p. 61-70, 2017.

HELENO, F. F. *et al.* Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por *Headspace* e microextração em fase sólida. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 329-336, 2010.

HENNING, E. L. **Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons  $\text{Fe}^{3+}$** . 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2009.

HUANG, R. *et al.* Adsorption of methyl orange onto protonated crosslinked chitosan. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 24-32, 2017.

IGBERASE, E.; OFOMAJA, A.; OSIFO, P. O. Enhanced heavy metal ions adsorption by 4-aminobenzoic acid grafted on chitosan/epichlorohydrin composite: kinetics, isotherms, thermodynamics and desorption studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 664 – 676, 2019.

IGNAT, M.-E.; DULMAN, V.; ONOFREI, T. Reactive red 3 and brown 95 dyes adsorption onto chitosan. **Cellulose Chem. Technol.**, v. 46, p. 357-367, 2012.

INMETRO, Orientação sobre validação de métodos analíticos Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Revisão 05 – Agosto 2016.

JAYAKUMAR, R.; TAMURA, H. Synthesis, characterization and thermal properties of chitin-g-poly ( $\epsilon$ -caprolactone) copolymers by using chitin gel. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 43, p. 32-36, jul., 2008.

JIANG, C. *et al.* Adsorption performance of a polysaccharide composite hydrogel based on crosslinked glucan/ chitosan for heavy metal ions. **Composites Part B**, v. 169, p. 45-54, 2019.

KANMANI, P. *et al.* Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: a comprehensive outlook. **Bioresource Technology**, v. 242, p. 295-303, 2017.

KASHYAP, P. L.; XIANG, X.; HEIDEN, P. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 77, p. 36-51, 2015.

KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Cross-linked beads of activated oil palm ash zeolite/chitosan composite as a bio-adsorbent for the removal of methylene blue and acid blue 29 dyes. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 95, p. 895-902, 2017.

KHODAEI, K. *et al.* BTEX biodegradation in contaminated groundwater using a novel strain (*Pseudomonas* sp. BTEX-30). **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 116, p. 234-242, 2017.

KIELING, A. G. **Adsorção de BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno – em cinza de casca de arroz e carvão ativado**. 2016. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

KIM, T.; PARK, S.; CHO, S. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 18, p. 1458–1464, 2012.

KONGGIDINATA, M. I. *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for adsorption of BTEX onto Ordered Mesoporous Carbon (OMC). **Journal of Hazardous Materials**. v. 336, p. 249 – 259, 2017.

KUMAR, M. N. V. R.; A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**. v. 46 p. 1-27, 2000.

KUMARASWAMY, R. V. *et al.* Engineered chitosan based nanomaterials: bioactivities, mechanisms and perspectives in plant protection and growth. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 494-506, 2018.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.

LI, X.-Q. *et al.* Filmes bucais mucoadesivos de tramadol para o controle eficaz da dor. **Rev. Bras. Anestesiol**, v. 67, n. 3, p. 231-272, 2017.

LI, A.; LIN, *et al.* An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. **Carbohydrate polymers**.v. 148, p. 272-80, Set. 2016.

LIBIO, I.C, *et al.* Films based on neutralized chitosan citrate as innovative composition for cosmetic application. **Materials Science and Engineering**. v.67, p.115-24, 2016.

LIN, L. *et al.* Preparation of  $\epsilon$ -polylysine/chitosan nanofibers for food packaging against *Salmonella* on chicken. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, p. 134-141, 2018.

LINS, L. C. V. **Micropartículas compostas de phb / cetoprofeno recobertas com quitosana controlada do fármaco**. 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

LIU, A. *et al.* Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment. **Science of the Total Environment**, v. 619, p. 938-945, 2018.

LUPATINI, K. N. **Desenvolvimento de membranas de quitosana para aplicação em células a combustível**. 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, 2016.

MAKHATHINI, T.; RATHILAL, S. Investigation of BTEX compounds adsorption onto polystyrenic resin. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 71-80, 2017.

MARQUES, J. S. **Uso de membranas de quitosana na remoção de cobre em águas residuais**. 2015. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

- MARQUES, J. S. *et al.* Comparing homogeneous and heterogeneous routes for ionic crosslinking of chitosan membranes. **Reactive and Functional Polymers**, v. 103, p. 156-161, 2016.
- MARQUES, J. S. *et al.* Removal of aqueous copper(II) by using crosslinked chitosan films. **Reactive and Functional Polymers**, v. 134, p. 31-39, 2019.
- MARTINS, S. S. S. *et al.* Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **HOLOS**, v. 6, n. 31, p. 54-76, 2015.
- MATIARENA, M. J. S. **Avaliação da degradação bacteriana do BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos) na presença de MTBE (Metil Ter Butil Eter) e Etanol.** 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- MAZZEO, D. E. C. **Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do BTEX, antes e após o processo de biorremediação por microrganismos, utilizando os sistemas teste de *Allium cepa* e cultura de células de mamífero.** 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.
- MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecol. Bras.**, v. 11, n. 2, p. 188-201, 2007.
- MENDES, C. R. **Avaliação de esferas de quitosana como adsorvente do corante acid blue 25.** 2019. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2019.
- MERAZ, K. A. S. *et al.* Eco-friendly innovation for *nejayote* coagulation-flocculation process using chitosan: evaluation through zeta potential measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 536-542, 2016.
- MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo.** 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- MITRA, S.; ROY, P. BTEX: a serious ground-water contaminant. **Research Journal of Environmental Sciences**, v. 5, n. 5, p. 394-398, 2011.
- MOHAMED, M.; OUKI, S. K. Removal mechanisms of toluene from aqueous solutions by chitin and chitosan. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 9557-9563, 2011a.
- MOHAMED, M.; OUKI, S. K. Kinetic and removal mechanisms of ethylbenzene from contaminated solutions by chitin and chitosan. **Water Air Soil Pollut**, v. 220, p. 131-140, 2011b.
- MOHAMMED, M.; HUSSAIN, K.; HAJ, N. Preparation and bioactivity assessment of chitosan-1-acetic acid-5-fluorouracil conjugates as cancer prodrugs. **Molecules**, v. 22, n. 11, 2017.

MOTAWIE, A. M. *et al.* Preparation of chitosan from the shrimp shells and its application for pre-concentration of uranium after cross-linking with epichlorohydrin. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 23, n. 2, p. 221–228, 2014.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOURA, C. P. **Estudo do Benzeno, Tolueno, p- xileno e o – xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporosa**. 2012. 116f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MUNIM, S. A. *et al.* Preparation and physico-chemical characterization of  $\beta$  – Cyclodextrin incorporated chitosan biosorbent beads with potencial environmental appications. **Materials Research Express**. v. 5, 2018.

MUZZARELLI, R. A. A. R. *et al.* Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. **Carbohydrate polymers**. v. 87, p. 995-1012, 2012.

NAGIREDDI, S.; KATIYAR, V.; UPPALURI, R. International Journal of Biological Macromolecules Pd (II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 94, p. 72–84, 2017.

NAING, N. N.; LI, S. F. Y.; LEE, H. K. Application of porous membrane-protected chitosan microspheres to determine benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and styrene in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1448, p. 42-48, 2016.

NAKANO, F. P. **Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos de casca de *Eucalyptus urogrnadis* para utilização piloto na tratabilidade físico-químico de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2016.

NASCIMENTO, R.F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Editora UFC, 2014.

NAZ, F. *et al.* Synthesis and characterization of chitosan-based waterborne polyurethane for textile finishes. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 54-62, 2018.

NGAH, W. S. W.; GHANI, S. A.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 443-450, 2005.

NGAH, W. S.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, V. 83, P. 1446-1456, 2011.

NOORMORADI, H.; KHIADANI, M.; NIKAEEN, M. Multi-component adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene e xylene from aqueous solutions by Montmorillonite modified with tetradecyl trimethyl ammonium bromide. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-10, 2012.

OH, J.-Y. *et al.* Adsorption characteristics of benzene on resin-based activated carbon under humid conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 242-249, 2019.

OKUYAMA, K. *et al.* Molecular and crystal structure of hydrated chitosan, **Macromolecules** v. 30, n. 19, p. 5849–5855, 1997.

OLIVEIRA, A. P. R. **Desenvolvimento de membranas de gelatina/quitosana e o estudo do processo de reticulação**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

OLIVEIRA, L. **Avaliação da capacidade de biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno por bactérias isoladas da área contaminada**. 2017. 88 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

OLIVEIRA, T. V. **Aproveitamento do Resíduo de Camarão sete – barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) do Município de Pirambu/SE para obtenção da astaxantina utilizando técnica de extração com óleos vegetais**. 2018. 106 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2018.

OTSUKA, A. A. **Avaliação da biodegradação de tolueno por fungos isolados de ambientes associados ao petróleo**. 2015. 81 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2015.

ÖZDEMİR, K.S.; GÖKMEN, V. Extending the shelf-life of pomegranate arils with chitosan-ascorbic acid coating. **LWT-Food Science and Technology**. 2017.

PATTI, A.M. *et al.* Nutraceuticals in lipid-lowering treatment: a narrative review on the role of chitosan. **Angiology**. v. 66, n. 5, p. 416-21, 2015.

PEDROZO, M. F. M. *et al.* **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p.

PENG, C. *et al.* Toxic effects of individual and combined effects of BTEX on *Euglena gracilis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 10-18, 2015.

PESTOV, A.; BRATSKAYA, S. Chitosan and its derivatives as highly efficient polymer ligands. **Molecules**, v. 21, p. 1-35, 2016.

PICELI, P. C.; LISBOA, H. M. Quantificação do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes internos. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 22, n. 3, p. 527-534, maio/jun., 2018.

QUEIROZ JÚNIOR, H. F. D. Q. **Utilização da membrana de quitosana como alternativa para tratamento de efluentes com metais pesados**, 2017. 38f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal - RN, 2017.

RABELO, R. B. *et al.* Adsorption of copper (II) Ions onto Chemically – modified chitosan membranes: Equilibrium and kinetic properties. **Adsorption Science & Technology**. v.30, n. 1, 2012.

REOLON, T. N. Determinação da viscosidade do biopolímero produzido pelo fungo nativo *botryosphaeria rhodina* MMPI. 2011, 33f. Monografia (Bacharel em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco – PA, 2011.

REDDY, C. M. *et al.* Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill. **PNAS**, v. 109, n. 50, p. 20229-20234, dez., 2012.

REN, L. *et al.* Preparation and characterization of porous chitosan microspheres and adsorption performance for hexavalent chromium. **International Journal of Biological Macromolecule**, v. 135, p. 898-906, 2019.

RODRIGUES, K. *et al.* Remoção de BTEX por fungos em reator aeróbio de escoamento contínuo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 809–820, 2017.

SANTOS, J. E. **Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre**. 2004. 112 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2004.

SANTOS, V. P. **Processos de obtenção de quitosana a partir de exoesqueleto de camarão (*Litopenaeus vannamei*) e aplicação biotecnológica**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento em Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2017.

SAKIZADEH, M. Spatiotemporal variations and characterization of the chronic cancer risk associated with benzene exposure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 182, p. 1-11, 2019.

SCHIO, R. R. *et al.* Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 373-380, 2019.

SCHULTZ, D. C. A.; BENINCÁ, C. Identificação de aspectos e impactos ambientais da indústria petroquímica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 5., Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves, 2016. p. 1-7.

SEIFI, L., *et al.* Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles. **Clean – Soil, Air, Water**. v. 39, p.939 – 948, 2010.

SERRANO, A.; GALLEGOS, M.; SILVA, M. Enhancing sensitivity in heaspace-mass spectrometric determination of BTEX in drinking water. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 7, p. 2997-3002, 2007.

SILVA, S. L. **Elaboração e avaliação das propriedades de membranas a base de quitosana contendo agente antifúngico**. 2019. 57f. Relatório de estágio – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

SILVA, M. C.; FIDELES, T. B.; FOOK, M. V. L. Esferas de quitosana e quitosana/curcumina pelo método de gelificação ionotrópica: influência da incorporação do fármaco. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 1, p. 21-28, 2015.

SILVA, J. N. Esferas de alumina funcionalizadas com nanopartículas de ouro e prata obtidos a partir do biopolímero quitosana. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2010.

SIQUEIRA, J. P. S. **Estudo da biorremediação ex situ de águas doces e salobras contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos por meio de reatores microaeróbios**. 2018. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

SIQUEIRA, J. P. S. *et al.* Process bioengineering applied to BTEX degradation in microaerobic treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 223, n. April, p. 426–432, 2018.

SONG, J.; *et al.* J. Photocatalytic enhancement of floating photocatalyst: Layer-by-layer hybrid carbonized chitosan and Fe-N-codoped TiO<sub>2</sub> on fly ash cenospheres. **Applied Surface Science**. v. 391, p. 236-50, Jan, 2017

SOUZA, J. R. **Estudo da desacetilação da quitosana e obtenção de suas nanopartículas para aplicação em Engenharia de Tecidos**. 2017. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

SOUZA, K. V. *et al.* Utilização de biopolímero no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por Processo Oxidativo Avançado. **Sci. For.**, Piracicaba, v. 45, n. 114, p. 363-372, jun., 2017.

SUGUNA, M., *et al.* Biosorption of Manganese (II) Ions from aqueous solution by glutaraldehyde cross- linked chitosan beads: Equilibrium and kinetic studies. **Adsorption Science & Technology**. v. 28, n. 3, p. 213- 228, 2010.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TAOKAEW, S.; OFUCHI, M.; KOBAYASHI, T. Size distribution and characteristics of chitin microgels prepared via emulsified reverse – micelle. **Materials**. v. 12, 2019.

TIBURTIUS, E. R.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**. v. 27, n. 3, p. 441 – 446, 2004.

TORRES, M. A. **Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção das proteínas BSA e Lisozima**. 2006. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno (BTEX) e fenol**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2008.

UNITED STATES PHARMACOPEIA USP 23, p. 1746, 1995.

UNITED STATES PHARMACOPEIA USP 23, p. 1801, 1995.

UNITED STATES PHARMACOPEIA USP 23, p. 1819, 1995.

UNITED STATES PHARMACOPEIA USP 23, p. 1840, 1995.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. A Citizen's Guide to Air Stripping, Setember 2012. Disponível em: [https://clu.in.org/download/Citizens/a\\_citizens\\_guide\\_to\\_air\\_stripping.pdf](https://clu.in.org/download/Citizens/a_citizens_guide_to_air_stripping.pdf).

VAKILI, M. *et al.* Application of chitosan and its derivates as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.

VICENTINI, D. S. **Efeito da incorporação de peneiras moleculares, poli (vinil álcool), montmorilonitas e dióxido de titânio em membranas de quitosana**. 2009. 98 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

VIDAL, R. R. L.; MORAES, J. S. Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature review *International Journal of Environmental Science and Technology*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1741-1754, 2018.

VIDAL, C. B. **Remoção de BTEX em solução aquosa por adsorção usando zeólita sintética modificada**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

VIEIRA, R. S. *et al.* Copper, Mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: an XPS investigation of mechanism. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 374, p. 108 -104, 2011.

VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg (II) ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 279, p. 196-207, 2006.

WAGENER, A. L. R. *et al.* Avaliação de contaminantes orgânicos em águas superficiais da bacia de campos. In: FALCÃO, A. P. C.; WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S. (Ed.) **Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste**. Rio de Janeiro: Elsevier. Habitats, 2017, p. 157-178.

WAKE, H. Oil refineries : a review of their ecological impacts on the aquatic environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 62, p. 131–140, 2005

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

WAN, Y. *et al.* Ionic conductivity and related properties of crosslinked chitosan membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 306-317, 2003.

WONG, T. W. Chitosan and its uses in desing of insulin delivery system. **Recents Patents on Drug Delivery & Formulation**, v. 3, p. 8 - 25, 2009.

WONGBUNMAK, A. *et al.* BTEX – and naphthalene – degrading bacterium *Microbacterium esteraromaticum* strain SBS1-7 isolated from estuarine sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 339, p. 82-90, 2017.

XUE, C.; WILSON, L. D. Kinetic study on urea uptake with chitosan based materials. **Carbohydrate Polymers**. v. 135, p. 180 – 186, 2016.

Yui, T. *et al.* Molecular and crystal structure of the anhydrous form of chitosan, **Macromolecules** v. 27, p.7601–7605, 1994.

ZENG, L.; CHEN, Y.; ZHANG, Q. Adsorption of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nanohybrid composite microspheres. **Carbohydrate polymers**. v. 130, p. 333-43, 2016.