

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL – PPGQTA**

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA OBTIDA DE
RESÍDUOS DE CAMARÃO PARA AVALIAR A
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS Fe^{3+}**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Elisa Lotici Hennig

**Rio Grande, RS, Brasil
2009**

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA OBTIDA DE RESÍDUOS DE
CAMARÃO PARA AVALIAR A CAPACIDADE DE
ADSORÇÃO DE ÍONS Fe^{3+}**

por

Elisa Lotici Hennig

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Área de concentração de Química Orgânica Tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani

Rio Grande, RS, Brasil

2009

**Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental
– PPGQTA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de
Mestrado

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA OBTIDA DE RESÍDUOS DE
CAMARÃO PARA AVALIAR A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE
ÍONS Fe^{3+}**

elaborada por

ELISA LOTICI HENNIG

como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química
Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

**Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto
(Presidente/Orientador)**

**Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani
(Co-orientador – FURG)**

**Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira
(UFRGS)**

Rio Grande, 08 abril de 2009

***Dedico aos meus pais, Osmar e Aleida,
pela compreensão, amor e estímulo constante.***

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Osmar e Aleida, pela nossa família, pelo amor, estímulo e confiança que depositaram em mim;

Ao meu irmão Gustavo e minha cunhada Viviane, pelas palavras de conhecimento, carinho, incentivo e o apoio sempre;

Ao professor e amigo Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto, pela paciência, compreensão e seus ensinamentos;

Ao professor e amigo Dr. Márcio Raimundo Milani, pelo carinho, apoio e entendimento das minhas dificuldades;

Aos demais professores do curso de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, especialmente, Ednei, Eliana, Joaquín, Marcelo, Rosilene, Silvana e Vanessa, por todas as dúvidas esclarecidas;

Às queridas amigas Adriana, Aline, Carol, Gisele e Sergiane, pelo carinho, amizade. Nunca esquecerei nossas tardes de estudo no sábado, dos nossos risos, choros e nossas divertidas brincadeiras de “alaricas”;

Às demais colegas do curso, pelo carinho;

Aos amigos Arthur e Maurício pela ajuda em algumas análises;

Aos colegas do Laboratório de Operações Unitárias, que me receberam com bastante carinho e por transformar nosso ambiente de trabalho em um lugar mais caloroso;

Aos amigos Elizangela, Guilherme, Jéferson, Lucia, Maurício, Sidney e Valéria, por estarem sempre dispostos em ajudar tanto em trabalhos experimentais como em trabalhos escritos, e pelos nossos divertidos encontros fora do laboratório;

Aos técnicos Jaques e Luiz pela colaboração e amizade;

Às famílias de Marilene Inácio, Ruben Bonato e Vilmar Oliveira, pelo afeto e me receberem carinhosamente em seus lares;

Aos queridos amigos Carol e Rodrigo, pelo tempo que passamos juntos, amizade, carinho e nossos momentos de descontração;

Aos amigos Gisele e Jackson por todo apoio e ajuda, jamais esquecerei os conselhos dados e a atenção que tiveram comigo;

Ao querido amigo Joziel, pelo carinho, ajuda e companheirismo de todas as horas;

À querida amiga Mauren, pela amizade e palavras de carinho;

Ao meu primo e amigo André, pela companhia, amizade e apoio;

À secretária do curso, Suelen, pela atenção e os problemas resolvidos;

Aos Laboratórios: Ciência de Alimentos, Catálise e síntese inorgânica e Hidroquímica pelas análises;

À Universidade Federal do Rio Grande, pela oportunidade de realizar este trabalho.

**“Viver é a coisa mais rara,
a maioria das pessoas apenas existe”**

Oscar Wilde

RESUMO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental –
PGQTA

UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA OBTIDA DE RESÍDUOS DE CAMARÃO PARA AVALIAR A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÍONS Fe^{3+}

AUTORA: Elisa Lotici Hennig

ORIENTADOR: Luiz Antonio de Almeida Pinto

CO-ORIENTADOR: Márcio Raimundo Milani

Rio Grande, 08 de abril de 2009.

A quitosana é produzida através de uma desacetilação alcalina da quitina, a qual é encontrada em exoesqueleto de crustáceos, parede celular de fungos e materiais biológicos. Calcula-se que os resíduos de camarão apresentam de 5 a 7% do seu peso total na forma de quitina, sugerindo que estes sejam utilizados para obtenção do biopolímero. Os processos para obtenção destes biopolímeros consiste nas seguintes etapas: desmineralização, desproteinização e desodorização, obtendo-se assim, a quitina úmida. Após seca, passa por uma desacetilação química para a conversão em quitosana úmida, sendo purificada e posteriormente seca. A quitosana, por apresentar grupamentos amino livres em sua estrutura, é uma molécula capaz de formar complexos estáveis com cátions metálicos. O objetivo geral deste trabalho foi obter quitina a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) com posterior produção de quitosana, e avaliar sua capacidade de complexação com íons Fe^{3+} , em solução. A quitosana produzida foi caracterizada através do grau de desacetilação e da massa molecular viscosimétrica. Para caracterização estrutural das amostras de quitosana, utilizaram-se espectrometria de infravermelho e espectrofotometria UV-Visível, bem como para o complexo formado de quitosana e ferro. Para analisar a eficiência da remoção deste íon, foram feitas análises em espectrometria de absorção atômica em chama e em espectrofotometria UV-Visível. Uma análise estatística foi realizada para avaliar a percentagem de remoção do íon ferro das soluções, sendo utilizado um planejamento fatorial em dois níveis, tendo como variáveis independentes o pH do meio, a quantidade de quitosana adicionada, a granulometria da mesma e o tempo de reação. A quitosana apresentou grau de desacetilação de $87 \pm 2\%$ e massa molecular viscosimétrica de 196 ± 4 kDa, sendo esses valores, comparáveis à quitosana disponível comercialmente. Na melhor região de trabalho definida pela análise estatística, obteve-se uma remoção máxima de 85 % do íon ferro das soluções.

Palavras chave: quitosana; absorção atômica, espectrometria de infravermelho, planejamento fatorial e adsorção de íons Fe^{3+} .

ABSTRACT

FEDERAL UNIVERSITY OF RIO GRANDE – FURG
Post-Graduate Program in Chemistry and Environmental Technology –
PGQTA

UTILIZATION OF CHITOSAN OBTAINED BY SHRIMP WASTE TO EVALUTE THE UPTAKE CAPACITY Fe^{3+} IONS

AUTHOR: Elisa Lotici Hennig

ADVISOR: Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Co-ADVISOR: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani

Rio Grande, April, 8th 2009.

Chitosan is produced by alkalyne deacetylation of chitin, found in exoskeletons of crustaceans, cell walls of some fungi and biological materials. It is estimated the shrimp (*Penaeus brasiliensis*) waste has 5 to 7% of the total weight of chitin, suggesting that they are used to obtain the biopolymer. The procedures for obtaining these biopolymers consists by the following steps: demineralization, deproteinization and deodorization, obtaining thus wet chitin. After dried, the chitin is chemically deacetylated to be converted in to wet chitosan, being purified and dried. Chitosan has free amino groups in its structure, and is a molecule able to form stable complexes with metal ions. The aim of this work was to obtain chitin from shrimp waste with subsequent production of chitosan and evaluate the chitosan uptake capability for Fe^{3+} dissolved. Chitosan produced was physical-chemical analyzed through deacetylation degree and viscosity average molecular weight. For structural characterization of chitosan and Fe-chitosan complex, infrared spectrometry and UV-Vis spectroscopy were used. The removal efficiency of this ion samples were analyzed by atomic absorption spectrometry flame and UV-Vis spectroscopy. The statistical analysis was made of the iron removal percentage from the solutions, which used a factorial design at two levels, with the pH of the medium, amount of chitosan added, the particle size and reaction time. Chitosan produced presented degree deacetylation $87\pm 2\%$ and viscosity average molecular weight 196 ± 4 kDa, these values were comparable to commercially available chitosan. In the best region of this work the removal resulted of 85% of the Fe^{3+} ions from solutions.

Keywords: chitosan; atomic absorption, infrared spectrometry, experimental design, adsorption of Fe^{3+} ions.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da quitosana comercial.....	26
Tabela 2: Fatores e níveis estudados na remoção do íon ferro das soluções ..	41
Tabela 3: Matriz do planejamento experimental utilizada, na forma codificada e valores reais	42
Tabela 4: Cálculo do rendimento na obtenção de quitina e produção de quitosana.....	44
Tabela 5: Percentual de umidade e cinzas analisadas durante o processo de obtenção de quitina e produção de quitosana.....	45
Tabela 6: Percentagem da remoção do íon ferro da solução.....	50
Tabela 7: Percentagem da remoção do íon ferro sem o ajuste inicial do pH das soluções	51
Tabela 8: Balanço de massa da adsorção do íon ferro pela quitosana.....	52
Tabela 9: Quadro de ANOVA para o percentual de íon ferro removido da solução.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da quitina	22
Figura 2: Estrutura da quitosana	25
Figura 3: Reação de produção de quitosana a partir de quitina	35
Figura 4: Reação de purificação da quitosana	35
Figura 5: Gráfico para o cálculo do grau de desacetilação da quitosana	46
Figura 6: Gráfico para o cálculo da massa molecular viscosimétrica da quitosana.....	47
Figura 7: Infravermelho da quitina obtida dos resíduos de camarão.....	48
Figura 8: Infravermelho da quitosana produzida	49
Figura 9: Gráfico de pareto para a resposta do percentual de remoção do íon ferro da solução.....	54
Figura 10: Gráfico de efeitos principais para a resposta do percentual de remoção do íon ferro da solução.....	54
Figura 11: Cubos de respostas para o percentual de remoção do íon ferro utilizando variáveis: (a) granulometria, pH e quitosana; (b) tempo, pH e quitosana..	56
Figura 12: Gráfico de resíduos para o percentual de remoção do íon ferro	57
Figura 13: Varredura na região do visível do complexo formado de quitosana com ferro	58
Figura 14: Varredura na região do visível do complexo de quitosana com ferro na presença de o-fenantrolina.....	59
Figura 15: Infravermelho da adsorção do íon ferro pela quitosana	59
Figura A1: Espectro em UV-Visível do íon ferro.....	70
Figura B1: Espectro em UV-Visível do íon ferro na presença de o-fenantrolina	70
Figura C1: Varredura na região do visível para a solução inicial do íon ferro ...	71
Figura C2: Varredura na região do visível para a solução final do íon ferro.....	71
Figura D1: Varredura em UV-Visível da quitosana produzida	73

LISTA DE ABREVIATURAS

GD	grau de desacetilação
Ø	adimensional
[η]	viscosidade intrínseca
M _v	massa molar viscosimétrica média
K	constante dependente do sistema solvente/polímero (mg g ⁻¹)
a	constante dependente do sistema solvente/polímero (adimensional)

LISTA DE ANEXOS

Anexo A: Espectro de UV-Visível do íon ferro.....	70
Anexo B: Espectro de UV-Visível do íon ferro na presença de o-fenantrolina ..	70
Anexo C: Varredura na região do visível para as soluções inicial e final do íon ferro.....	70

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A: Varredura em UV-Visível da quitosana	73
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Generalidades	18
1.2 Objetivos	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Revisão Bibliográfica	22
2.2 Quitina	22
2.3 Quitosana	24
2.4 Processo de adsorção	26
2.5 Ferro	28
2.6 Adsorção de Fe ³⁺ pela quitosana	28
3 PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1 Matéria-prima	32
3.2 Procedimento experimental	32
3.2.1 Obtenção de quitina	32
3.2.1.1 Pré-tratamento dos resíduos	32
3.2.1.2 Desmineralização	33
3.2.1.3 Desproteínização	33
3.2.1.4 Desodorização	33
3.2.1.5 Secagem da quitina	33
3.2.2 Produção e purificação da quitosana	34
3.2.3 Cálculo de rendimento	36
3.2.4 Utilização de quitosana na remoção de Fe ³⁺ da solução	36
3.3 Análises físico-químicas	37

3.3.1	Análise da composição centesimal	37
3.3.2	Determinação do grau de desacetilação da quitosana.....	37
3.3.3	Determinação da massa molecular média viscosimétrica da quitosana	38
3.4	Análise em infravermelho – FTIR.....	39
3.5	Análise da remoção de Fe ³⁺ pela quitosana.....	39
3.6	Análise em UV-Visível da quitosana	40
3.7	Balanço de massa.....	40
3.8	Análise estatística	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Cálculo do rendimento	44
4.2	Análises físico-químicas.....	44
4.2.1	Análise da composição centesimal	44
4.2.2	Determinação do grau de desacetilação da quitosana.....	45
4.2.3	Determinação da massa molecular média viscosimétrica da quitosana	46
4.3	Análise em infravermelho – FTIR.....	47
4.3.1	FTIR da quitina obtida dos resíduos de camarão.....	47
4.3.2	FTIR da quitosana produzida	49
4.4	Análise da eficiência da remoção de Fe ³⁺ pela quitosana.....	50
4.5	Balanço de massa.....	52
4.6	Análise estatística	52
4.7	Varredura em UV-Visível.....	57
4.8	FTIR do complexo formado entre Fe ³⁺ e a quitosana.....	59
5	CONCLUSÃO	61
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
7	ANEXOS	69
7.1	Anexo A.....	70
7.2	Anexo B.....	70
7.3	Anexo C.....	70
8	APÊNDICE.....	72
8.1	Apêndice A.....	73

1 INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES

A indústria química brasileira vem apresentando crescimento acentuado nos últimos anos, pela expansão da economia nacional. Por outro lado, a questão ambiental que abrange os produtos gerados pelo setor químico vem sendo debatida em nível mundial nos últimos anos. A contaminação desses ambientes naturais por íons metálicos merece atenção especial, pois uma vez que os contaminantes estão na forma de íons, apresentam elevada toxicidade, mesmo quando encontrados em níveis baixos, podendo causar diversas doenças e distúrbios nos seres vivos (JANEGITZ *et al.* 2007). Por exemplo, a deficiência de ferro no organismo causa anemia, enquanto em elevadas concentrações de ferro podem causar a chamada hemocromatose, em que o metal se acumula no cérebro, podendo causar doenças como Parkinson, Alzheimer e outros distúrbios genéticos (CRICHTON *et al.*, 2002). Em vista da crescente exigência da sociedade, especialmente de órgãos de proteção ao meio ambiente, estão sendo desenvolvidos novos métodos para tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos.

Uma das principais atividades industriais responsável pela contaminação do meio ambiente por ferro é as mineradoras de carvão, devido à geração de efluentes ácidos. Essa característica ácida dos efluentes da mineração está relacionada principalmente, com a presença da pirita (FeS_2), um mineral sulfetado muito comum nos carvões brasileiros. A pirita é rapidamente oxidada e dissociada quando exposta ao ar e à água, liberando Fe^{2+} em solução, que pode ser rapidamente oxidado a Fe^{3+} e precipitado na forma de hidróxidos (Laus, *et al.* 2006). Os cursos d'água que recebem descargas de drenagem ácida apresentam, geralmente, valores de pH na faixa entre 1,5 e 4,0 (Laus, *et al.*, 2006) e a concentração de ferro dissolvido pode variar de 42 (Laus, *et al.*, 2006) a 112 mg L^{-1} (Laus, *et al.*, 2007).

A cidade de Rio Grande/RS é considerada um pólo pesqueiro nacional devido à sua localização geográfica, sendo banhada pelo estuário da Lagoa dos Patos e o Oceano Atlântico. Em função disto, as indústrias processadoras de pescado são atuantes na cidade e responsáveis por uma acentuada produção de resíduos, como os de camarão. A fim de reduzir a agressão ambiental causado por esses resíduos, pesquisas são realizadas com a finalidade de produzir polímeros provenientes dos resíduos de camarão. Segundo Soares, *et al.* (2003), calcula-se que os resíduos do

camarão apresentam 5 a 7% do seu peso total composto por quitina. Esses teores indicam a possibilidade de tais resíduos sejam usados como matéria-prima para a obtenção de produtos com alto valor agregado, destacando-se a quitina. A quitina possui diversas aplicações em indústria têxtil, alimentícia e cosméticos, entretanto, sua maior aplicação é na produção de quitosana (CRAVEIRO, *et al.*, 1999).

Há alguns anos, o Laboratório de Operações Unitárias da Escola de Química e Alimentos da FURG, vem desenvolvendo pesquisas na produção de quitina e quitosana a partir resíduos de camarão. Este processo consiste nas seguintes etapas: desmineralização, desproteinização, desodorização; obtendo-se assim a quitina úmida. Após seca, passa por uma desacetilação química para produção de quitosana úmida, que é então purificada e seca, constituindo assim, o produto final.

O uso da quitosana na recuperação de íons metálicos de efluentes das indústrias químicas tem despertado o interesse de pesquisadores, considerando que o Estado do Rio Grande do Sul possui jazidas de carvão e preocupando-se com eventuais riscos ambientais decorrentes dessa exploração, o Laboratório de Operações Unitárias pretende, por meio desse estudo, contribuir para a possível remoção desses íons com o biopolímero produzido.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é obter quitina a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) da indústria pesqueira, posteriormente produzir quitosana, e estudar a viabilidade de adsorção de íons Fe^{3+} .

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Obter quitina em escala piloto, a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*);

-Converter quitina em quitosana;

-Caracterizar a quitosana produzida;

-Utilizar a quitosana na remoção de íons ferro de soluções aquosas, através do processo de adsorção;

-Estudar os parâmetros que mais contribuem para a remoção do ferro dissolvido, usando a metodologia do planejamento fatorial.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão serão abordadas as características das matérias-primas utilizadas durante o estudo. Bem como, a utilização dessas na complexação de íons Fe^{3+} .

2.2 Quitina

A quitina, denominação usual para o polímero β -(1-4)2-acetamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina), foi descoberta pelo professor francês Henri Braconnot, em 1811, recebendo a denominação inicial de fungina. Seu nome foi dado por Odier em 1823, quando ela foi isolada de insetos. O termo quitina é derivado do grego, da palavra *Chiton*, significando um revestimento protetor para invertebrados (SHAHIDI *et al.*, 1999).

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo que sua estrutura é constituída por uma seqüência linear de açúcares monoméricos possuindo assim estrutura semelhante à fibra vegetal denominada celulose. A diferença estrutural entre as duas fibras se deve aos grupos hidroxilas localizadas na posição 2, que na quitina foram substituídos por grupos acetamino (CRAVEIRO *et al.*, 1999). A estrutura da quitina pode ser observada na Figura 1.

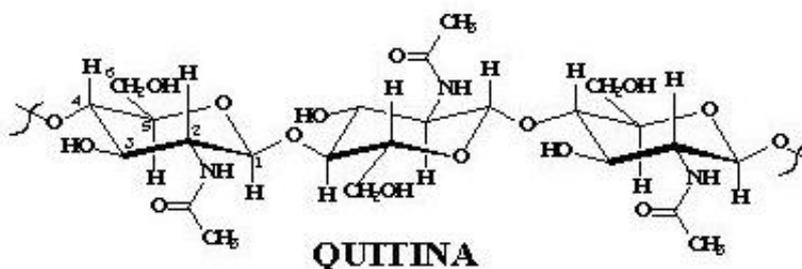


Figura 1: Estrutura da Quitina (CRAVEIRO *et al.*, 1999)

Uma das características da quitina é de ser um sólido cristalino ou amorfo, insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis. Ela dissolve-se em ácidos minerais concentrados com simultânea degradação do biopolímero (FURLAN, 1993).

Este biopolímero pode ser encontrado em três diferentes formas polimórficas, dependendo de sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água; sendo elas descritas como α -quitina, β -quitina e γ -quitina, porém, a forma polimérica natural mais abundante e mais estável é a α -quitina (FURLAN, 1993).

A quitina é, portanto, um copolímero natural encontrado nas carapaças e exoesqueletos de crustáceos, cutículas de muitos invertebrados, parede celular de fungos e algumas algas. Segundo Craveiro *et al.* (1999), a quitina constitui de 1,4% do peso de insetos, e 15 a 20% do peso de carapaças de crustáceos. Este biopolímero apresenta grande variedade de usos, no tratamento de efluentes, nas indústrias têxtil, alimentícia e de cosméticos; porém, sua maior aplicação encontra-se na produção de quitosana (SHAHIDI *et al.*, 1999). Comercialmente, esses biopolímeros (quitina e quitosana) são obtidos a partir de resíduos de camarão (CARVALHO, 2006).

A pesca do camarão é uma atividade primária praticada em ecossistemas marinhos, estuarinos ou de água doce. O Brasil, e em especial a cidade do Rio Grande, devido a sua localização geográfica, possui um vasto litoral e conseqüentemente grande potencial pesqueiro de camarões. Durante o processamento deste crustáceo, especialmente no processo de descasque, são geradas grandes quantidades de resíduos sólidos que correspondem aproximadamente 40% da massa total industrializada (GILDEBERG e STENBERG, 2001). Muitas vezes, este resíduo é descartado no mar ou em rios, causando problemas ambientais. Tendo em vista que este resíduo é constituído por quitina (CRAVEIRO *et al.*, 1999), há um grande interesse em seu reaproveitamento, visando desenvolver produtos de alto valor agregado.

As etapas do processo de obtenção da quitina, segundo Weska *et al.* (2007) são: desmineralização, desproteínização, desodorização/despigmentação e secagem. A desmineralização consiste na agitação dos resíduos com HCl (2,5% p/v), a desproteínização consiste na agitação dos resíduos com NaOH (5%) e a desodorização/despigmentação consiste na agitação com hipoclorito de sódio na

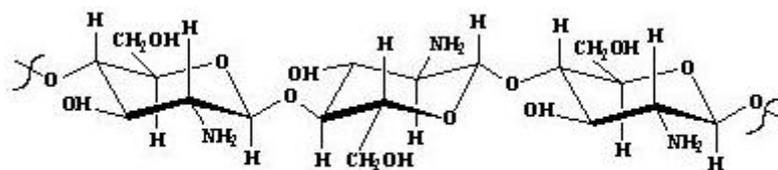
proporção de 1:7. Entre cada uma das etapas de obtenção são feitas sucessivas lavagens para a retirada dos reagentes.

2.3 Quitosana

A quitosana, β -(1-4)-D-glicosamina, é a forma parcialmente desacetilada da quitina, β -(1-4)-N-acetil-D-glicosamina (WESKA *et al.*, 2006).

Quimicamente, a quitosana é um biopolímero de alto peso molecular, sendo uma poliamina na qual os grupos amino estão disponíveis para reações químicas (preparação de derivados) e formação de sais com ácidos. Os grupos hidroxila C-6 (primário) e C-3 (secundário) também podem ser utilizados na preparação de derivados. A diferença entre a quitosana e a quitina é a eliminação do grupamento acetil ligado ao grupo acetamino na posição 2. O monômero de quitosana pode ser observado na Figura 2.

A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado. Embora a hidrólise alcalina dos grupos acetoamido presentes na quitina, que leva à obtenção de quitosana, seja uma reação relativamente simples, esta não ocorre de maneira homogênea e completa ao longo de todas as cadeias (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007). Durante o curso da desacetilação alcalina, parte das ligações N-acetil do biopolímero são rompidas com a formação de unidades de D-glicosamina que contém um grupo amínico livre. Entretanto, a quitosana não apresenta uma entidade química uniforme, mas um grupo de biopolímeros parcialmente desacetilados, dos quais, os que apresentam grau de desacetilação superior a 50%, são considerados quitosana, sendo que as aplicações e características dependem do grau de desacetilação e do tamanho da cadeia do biopolímero (CRAVEIRO *et al.*, 1999).



QUITOSANA

Figura 2: Estrutura da quitosana (CRAVEIRO *et al.*, 1999)

As variações nos métodos de preparação da quitosana resultam em diferenças no seu grau de desacetilação, na distribuição dos grupamentos acetil, na viscosidade e na massa molecular ou grau de polimerização (CHEN & HWA, 1996; BERGER *et al.*, 2005). Estes parâmetros influenciam na solubilidade, atividade antimicrobiana e outras propriedades, sendo que a quitosana comercial possui, geralmente, grau de desacetilação variando de 70 a 95%, com uma massa molecular na faixa de 50 a 2000 kDa (REGE *et al.*, 2003).

Segundo Shahidi *et al.* (1999), em meio ácido, os grupos amino presentes no biopolímero são protonados, resultando em uma carga global positiva ($-NH_3^+$). Sendo esta forma responsável pela atração à outras moléculas para ocorrer a adsorção.

Este biopolímero é insolúvel em água, álcalis, álcool e acetona, porém, sua solubilidade é completa quando adicionada a ácidos orgânicos abaixo de pH 6,0, como ácido acético, fórmico e cítrico (CRAVEIRO *et al.*, 1999).

A quitosana possui diversas aplicações na agricultura, medicina, meio ambiente, alimentos. Podem ser citados como exemplos em indústria de alimentos, a utilização desta como agente clarificante e inibidor do escurecimento enzimático em batatas e em sucos de maçã e pêra, e como antioxidante em salsichas. Também pode ser utilizada como filme antimicrobiano para cobrir frutas e vegetais (DEVLIEGHERE *et al.*, 2004).

Atualmente, no Brasil, duas empresas de pequeno porte produzem quitosana de grau alimentício com o apoio de centros de pesquisas vinculadas à Universidades Federais, que são: Phytomare, localizada em Santa Catarina e a Polymar, localizada no Ceará (CRAVEIRO *et al.*, 1999). O Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC) da Universidade Federal do Ceará possui uma patente da quitosana, comercializando-a de forma pulverizada e encapsulada como fonte de fibra natural solúvel, indicado para a perda de peso e redução de colesterol.

A Tabela 1 apresenta as características da quitosana comercial, segundo o site da Universal Nutriton.

Tabela 1: Características da quitosana comercial

Quitosana	Especificações
Partícula	80 mesh pó ou fatia
Conteúdo de Umidade	< 10,0%
Conteúdo de Cinzas	< 1,0%
Insolubilidade	< 1,0%
Desacetilação	> 85,0%; >90,0%; 95,0%
Viscosidade	30-3000 CPS
Ph	6-7
Empacotamento	10 a 25 kg

Fonte: UNIVERSAL NUTRITON, EUA, 2005.

O processo de produção de quitosana, a partir da quitina, segundo Weska *et al.* (2007), consiste na etapa de desacetilação, que considera a agitação da quitina seca com uma solução de NaOH (42,1% p/v) à temperatura de 130°C, por uma hora e meia. A partir da hidrólise drástica obtém-se então, a quitosana úmida. Esta é seca até atingir umidade comercial (< 10% de base úmida).

Segundo Roberts (1992) a quitosana obtida é passada por um processo de purificação para eliminação de partículas sólidas e possíveis impurezas. De acordo com Rege *et al.* (2003), as etapas de purificação consistem em primeiramente a preparação de um sal de quitosana, com ácido acético (1% v/v). A solução é filtrada para a retirada de impurezas. A quitosana é precipitada com NaOH (10% p/v) e após neutralizada até pH 7,5. A separação é feita por centrifugação, obtendo-se assim, a quitosana purificada úmida.

2.4 Processo de adsorção

A adsorção é um processo efetivo de separação, que, segundo Lima (2005), consiste em aumentar de forma gradativa a quantidade do número de moles adicionados ao sistema até que atinja a saturação dos sítios ativos do material adsorvente. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, sendo uma alternativa importante e viável economicamente em muitos casos.

A adsorção é um fenômeno, onde há transferência de massa por uma superfície de contato entre um sólido e um gás ou um líquido e a concentração de determinado componente deste gás ou deste líquido é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido. O fenômeno depende de fatores experimentais como pH, quantidade de adsorvente, concentração de material solúvel, tamanho da partícula, estrutura química do adsorvente e temperatura (CARVALHO, 2006).

Quando um certo adsorvente é mantido em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto, ocorre a adsorção até atingir o equilíbrio. O equilíbrio é caracterizado por uma certa concentração do soluto no adsorvente e uma associada concentração final do soluto na fase líquida (CARVALHO, 2006).

O principal mecanismo de adsorção envolve a formação de um complexo entre o íon metálico e grupos funcionais presentes na superfície ou no interior da estrutura do biomaterial. O uso de materiais de origem natural de baixo custo, para remoção de metais, inclui polissacarídeos de origem bacteriana (gelatina), de algas (alginato, carragenana, agar, agarose), de animal (quitina e seu derivado quitosana), lignina, rejeito sólido do tratamento de efluentes da indústria de papel e fungos. A quitosana tem mostrado ser um excelente material para remoção de metais de soluções aquosas. A presença de um percentual elevado de grupos amino ($-NH_2$) distribuídos na cadeia polimérica confere ao biopolímero características de uma polibase, capaz de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons de metais em soluções ácidas (LÁZARO *et al.*, 2003). A quitosana em pH ácido interage com espécies químicas carregadas negativamente.

Segundo Bordini (2006), o processo de adsorção da quitosana tem sido atribuído à forma protonada da molécula, no entanto, pode também ser resultado de outras forças existentes entre as moléculas, como força de Van der Waals ou ligações de hidrogênio.

Segundo Carvalho (2006 apud Modesto, 2003), diferentes modelos têm sido propostos para elucidar a formação de complexos da quitosana com metais, dentre

os modelo do pendente, que considera o íon ligado ao grupo amino, como um pendente, e o da ponte, que supõe que o íon está ligado a vários átomos de nitrogênio da mesma ou de cadeias diferentes. Entretanto, a interação dos íons com a quitosana não está totalmente entendida, devido à possibilidade de envolvimento da hidroxila do carbono 3, formando um quelato.

2.5 Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, presente em uma grande variedade de rochas e solos minerais, sendo o segundo metal mais abundante seguido do alumínio. É um metal conhecido desde os tempos pré-históricos, deu origem à denominação de Idade do Ferro, período histórico que sucedeu à Idade do Bronze. O ferro nativo não aparece comumente na natureza em vista da sua fácil corrosão quando exposto ao ar úmido. É mais encontrado em seus minérios como hematita (óxido férrico, Fe_2O_3), magnetita (óxido de ferro – II e III – Fe_3O_4), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a siderita (FeCO_3) o carbono ferroso encontrado em minerais como a pirita (FeS_2) e a calcopirita (FeCuS_2).

É o metal mais usado, com 95% em peso da produção mundial de metal. É indispensável devido ao seu baixo preço e dureza, especialmente empregado em automóveis, barcos e componentes estruturais de edifícios. O aço é a liga metálica de ferro mais conhecida, sendo este o seu uso mais freqüente (Lee, 1999).

Tanto o excesso como a deficiência do ferro podem causar problemas no organismo. Segundo Crichton *et al.* (2002), a deficiência de ferro no organismo causa anemia, e em concentração elevada, pode ser tóxico, chamado de hemocromatose, em que o metal se acumula no cérebro, podendo causar doenças como Parkinson, Alzheimer e outros distúrbios genéticos.

2.6 Adsorção de Fe^{3+} pela quitosana

Os metais quando lançados no meio ambiente sem o devido tratamento são responsáveis pela contaminação dos organismos vivos através da bioacumulação dos poluentes. Estes metais possuem alta toxicidade ao ser humano em concentrações inadequadas, podendo causar diversas doenças e distúrbios (JANEGITZ *et al.*, 2007). Animais e plantas podem concentrar os compostos em níveis maiores que os presentes no ambiente, entretanto, o acúmulo de metais e outros poluentes industriais pelos organismos podem ter efeito bastante abrangente, já que possibilita o transporte dos contaminantes via teia alimentar para diversos níveis tróficos da cadeia alimentar. Portanto, a importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação desses ambientes (BATLEY, 1999).

Os principais métodos utilizados na remoção de íons metálicos tóxicos são: filtração, precipitação, adsorção, eletrodeposição e sistema de membranas, sendo os processos de adsorção os mais viáveis economicamente. (CARVALHO, 2006).

Um material adsorvente deve reunir algumas propriedades importantes, tais como: uma grande área interfacial, ser inerte e possuir centros básicos quando se tratar de adsorção de metais. A quitosana, sob esse ponto de vista, é muito atraente, porque constitui material de rejeito da indústria pesqueira, além de ser biodegradável (LIMA, 2005).

Existem algumas controvérsias de pesquisadores quando se trata da coordenação do íon Fe^{3+} com a quitosana, demonstrando que este processo ainda não está bem elucidado pelos mesmos.

Bordini (2006, apud Nieto *et al.*, 1992), relatou que a formação do complexo de quitosana com Fe^{3+} , ocorre de forma em que o íon se coordena com duas unidades da glucosamina.

Já Gamblin *et al.* (1998), investigaram a estrutura da quitina e da quitosana complexada com ferro, com o objetivo de elucidar a estrutura química e os sítios de ligação dos metais nas moléculas. Concluíram que ambos os grupamentos amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$) participam da coordenação com íons Fe^{3+} e que mais de uma cadeia do polímero estão envolvidas no processo. Bhatia e Ravi (2003), sugeriram através de estudos com infravermelho, que a formação de complexos de Fe^{3+} com quitosana pode ser tanto penta ou hexacoordenados, complexando-se através dos grupos oxigênio e nitrogênio presentes no polímero.

Fagundes (2007), em sua dissertação de mestrado, utilizou o complexo formado de quitosana e ferro como fase estacionária em cromatografia por afinidade na separação de compostos fenólicos em meio orgânico, apresentando grande capacidade de adsorção de cromato, nitrato, cloreto e sulfato. Esses resultados mostram uma forma da utilização dos compostos formados através da adsorção de quitosana com o íon ferro.

Franco *et al.* (2004) em seu trabalho, utilizou 1% p/v de quitosana com grau de desacetilação 72,3% para remoção de íons ferro, obtendo resultados em pH 4 de 52%; pH 5 de 49% e em pH 3 de 52,8%.

Gamage e Shahidi (2007) utilizaram 0,1% p/v de quitosana e grau de desacetilação 86,4% em pH 5, obtendo um percentual de remoção de íon ferro de 15,4%.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada para os ensaios de adsorção foi a quitosana produzida no Laboratório de Operações Unitárias/EQA/FURG.

As soluções contendo íons férricos foram geradas com concentração similar a de um efluente de mineração de carvão. As soluções foram preparadas a partir do sal sulfato férrico amoniacal P.A. ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e água destilada.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Obtenção de quitina

Os resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) utilizados para a extração da quitina foram obtidos de uma indústria pesqueira da cidade do Rio Grande/RS, e armazenados em um freezer até seu processamento. A obtenção do polímero quitina seguiu as etapas conforme descrito por Weska *et al.* (2007): desmineralização, desproteínização, desodorização e secagem.

3.2.1.1 Pré-tratamento dos resíduos

Os resíduos passam por um pré-tratamento feito com lavagem em água corrente tendo como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles material vegetal, porções de tecido e outros materiais que eventualmente possam acompanhar os resíduos (WESKA *et al.*, 2007).

3.2.1.2 Desmineralização

Após a lavagem dos resíduos, estes são demineralizados com ácido clorídrico 2,5% v/v sob agitação, por um período de 2 horas. Em seguida, são feitas lavagens em água totalizando 8 lavagens, atingindo assim, pH neutro. Esta etapa tem por objetivo reduzir o teor de cinzas da matéria-prima (WESKA *et al.*, 2007).

3.2.1.3 Desproteínização

Esta etapa consiste em reduzir o teor de proteínas, adicionando-se à matéria-prima desmineralizada que se encontra em um tanque de agitação, solução de hidróxido de sódio 5%p/v, agitando-se por um período de 2 horas. Em seguida é realizada a lavagem deste material com água, até pH neutro, o que experimentalmente se consegue com oito lavagens (WESKA *et al.*, 2007).

3.2.1.4 Desodorização

A obtenção da quitina segue-se com a etapa de desodorização, adicionando uma solução de hipoclorito de sódio/água 0,36%v/v e agitando-se durante 3 horas. O objetivo desta operação é acentuar a redução de odor proveniente do material e a retirada de pigmentos. São realizadas lavagens com água até pH neutro, o que experimentalmente consegue-se com seis lavagens (WESKA *et al.*, 2007).

3.2.1.5 Secagem de quitina

Após a etapa de desodorização, a quitina encontra-se úmida, tendo assim a necessidade da secagem do material. Esta é realizada em secador de bandejas a

uma temperatura de 80°C por 4 horas, para que a alimentação no reator de desacetilação seja com uma maior massa e para que a umidade de quitina não altere a concentração de solução de NaOH (45° Bé) (WESKA *et al*, 2007).

3.2.2 Produção e purificação da quitosana

A desacetilação consiste na retirada do grupo funcional acetil da molécula da quitina que será substituído pelo grupo funcional amina, dando origem a molécula da quitosana. Para esta etapa, utiliza-se um reator com agitação, aquecimento e refluxo. Através de uma hidrólise drástica com solução de hidróxido de sódio 45° Bé (42,3 %) e temperatura de 130° C, é realizada a conversão da quitina em quitosana, durante o tempo de uma hora e meia. Após o tempo de reação é feita lavagem com água corrente para neutralização do pH do material produzido (Weska *et al*, 2007).

Na purificação de quitosana, há eliminação de partículas sólidas e possíveis impurezas. Partindo-se da quitosana úmida, prepara-se um sal com concentração de quitosana 1 %, em uma solução de 1 % de ácido acético, onde a quitosana se encontra dissolvida, já que esta possui solubilidade em ácidos orgânicos diluídos (até pH de aproximadamente 6,0). A solução é centrifugada a 6650 × g (modelo Sigma 6-15, D-37520, Alemanha), para retirada o material que não foi dissolvido, obtendo-se assim, uma solução com menor quantidade de impurezas. A quitosana é precipitada em solução de NaOH 2 mol L⁻¹ até pH de aproximadamente 12. Posteriormente, neutralizada com ácido acético 0,1 mol L⁻¹ até pH 7,0 (Rege *et al.*, 2003).

A separação é feita por centrifugação a 6650 ×g, e a secagem da quitosana produzida em secador de bandejas, a 60° C por um período de 4,5 horas, até a umidade comercial de 7 a 9% (Batista *et al.*, 2007).

As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, os esquemas das reações de produção de quitosana e sua purificação.

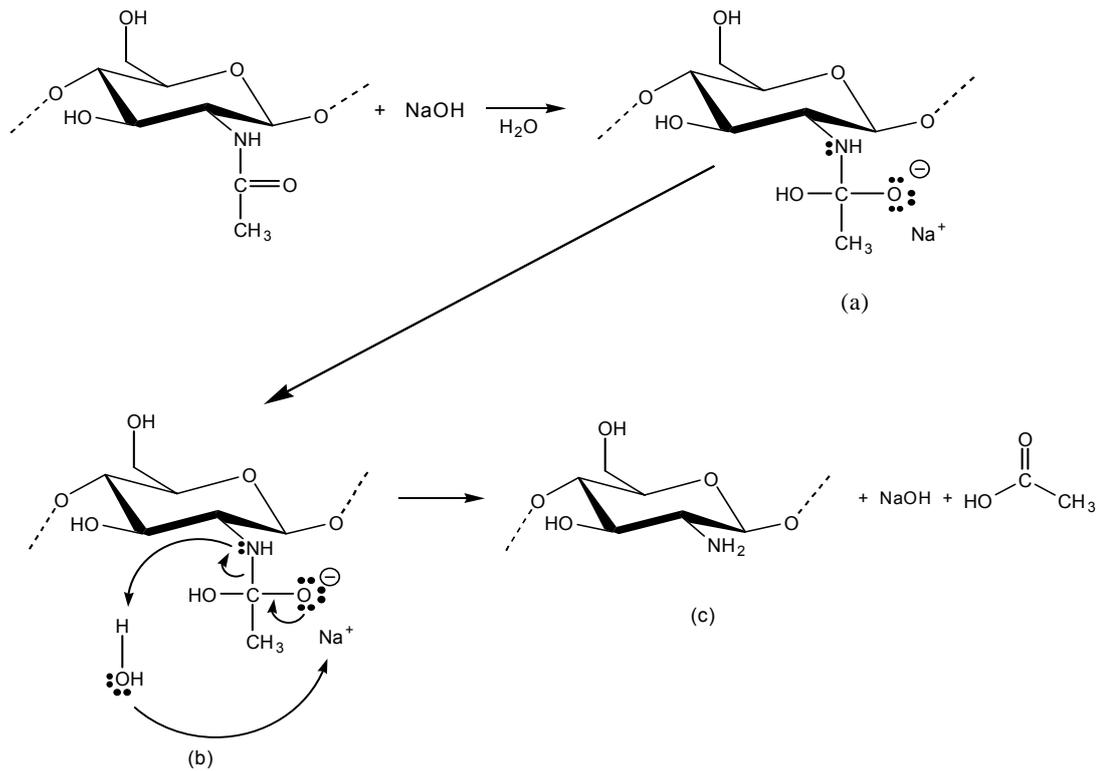


Figura 3: Reação de produção de quitosana a partir da quitina

Na Figura 3 é mostrada a reação de produção da quitosana através da reação da molécula de quitina com NaOH . Trata-se de uma reação de hidrólise básica de amida, em que a hidroxila da base ataca o carbono da acila da amida (a). Como a reação ocorre em meio aquoso, o nitrogênio captura o íon H^+ do meio, quebrando a ligação entre carbono e nitrogênio (b). Assim, forma-se a estrutura da quitosana, hidróxido de sódio e ácido acético (c) (SOLOMONS & FRYHLE, 2006).

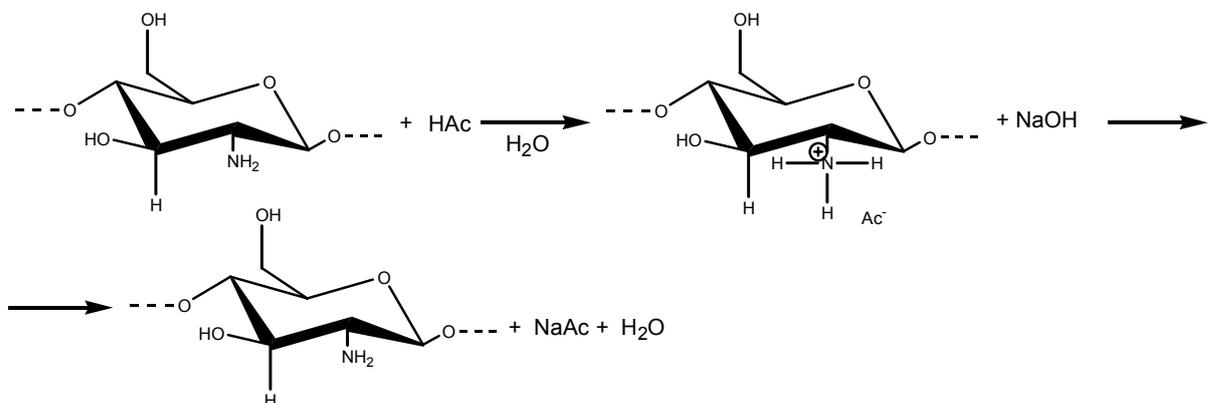


Figura 4: Reação de purificação da quitosana

Na Figura 4 está representada a reação de purificação da quitosana, a qual, segundo Solomons & Fryhle (2006), esta apresenta uma reação de hidrólise ácida, que reage com ácido acético, protonando e formando um sal de quitosana. Uma vez formado o sal, este é reagido com NaOH, formando novamente a estrutura da quitosana, acetato de sódio e água.

3.2.3 Cálculo de rendimento

A partir da massa inicial dos resíduos de camarão, pesa-se os produtos obtidos e calcula-se a percentagem de rendimento do processo.

3.2.4 Utilização de quitosana na remoção de Fe^{3+} da solução

A quitosana é moída utilizando um moinho de facas (*Wiley Mill* – motor 1½ cv – EUA), até a fração retida pela peneira de malha nº 60 e a retida pela malha nº 100 da série Tyler, correspondente a um diâmetro de $0,26 \pm 0,02$ mm e $0,15 \pm 0,02$ mm, respectivamente, sendo que esses tamanhos estão na faixa disponível comercialmente.

As soluções são preparadas através de um modelo piloto conforme descrito por Karthikeyan *et al.*, (2005) utilizando sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), dissolvido em água destilada, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} , conforme descrito por Laus *et al.* (2007), para obter concentração similar de um efluente da operação de mineração de carvão.

As quantidades de quitosana adicionadas foram baseadas em Gamage e Shahidi (2007), e o pH do meio foi ajustado segundo Franco (2004), citando que o melhor valor de pH para adsorção de 2 mmol L^{-1} de Fe^{3+} é 4,0, sendo que a concentração de íons ferro nas soluções analisadas é de $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os testes de adsorção foram realizados em batelada, onde a solução contendo o íon de concentração conhecida é mantida em contato com a quitosana

sob agitação, em um agitador tipo Wagner (marca FANEM 315SE - Brasil), com rotação de 50 rpm por diferentes tempos.

As vidrarias utilizadas nos experimentos e nas análises são todas lavadas por imersão em solução de ácido nítrico 2 mol L^{-1} durante 24 horas.

3.3 Análises físico-química

3.3.1 Análise de composição centesimal

São realizadas análises químicas em todas as etapas do processo (pré-limpeza, desodorização, desmineralização, desproteinização, desacetilação e purificação) para verificação de alterações ocorridas. Os métodos analíticos empregados na caracterização da matéria-prima e dos produtos de cada etapa são: cinzas e umidade. Todas as análises foram realizadas segundo as normas da AOAC (1995).

3.3.2 Determinação do grau de desacetilação da quitosana

A determinação do grau de desacetilação da amostra de quitosana é realizada pelo método de titulação potenciométrica linear, utilizando-se uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como titulante. Esta análise é feita dissolvendo-se 0,25 g de quitosana em 20 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e diluída até 100 mL com água destilada. O pH (MARTE MB-10 – Brasil) das soluções é ajustado em aproximadamente 2,0 com solução inicial de titulação. A titulação prossegue até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente 6,0 (faixa de não protonação da quitosana).

Um valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH utilizado é calculado utilizando a Equação 1:

$$f(x) = \left(\frac{V_0 + V}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (1)$$

onde V_0 é o volume de solução de quitosana (mL); V é o volume de NaOH utilizado na titulação (mL); N_B é a concentração molar do NaOH (mol L^{-1}); $[H^+]$ é a concentração de H^+ (mol L^{-1}); e $[OH^-]$ é a concentração de OH^- (mol L^{-1}).

A curva de titulação linear é obtida graficando $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de NaOH ao fim da titulação, V_e , é calculado extrapolando a curva de titulação linear em função do volume de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra de quitosana é calculado utilizando a Equação 2:

$$GD(\%) = \emptyset / [(W - 161\emptyset) / 204 + \emptyset] \times 100 \quad (2)$$

sendo:

$$\emptyset = (N_A \cdot V_A - N_B \cdot V_e) / 1000 \quad (3)$$

onde: N_A é a concentração de HCl (mol L^{-1}); V_A é o volume de HCl (mL); N_B é a concentração de NaOH (mol L^{-1}); V_e é o volume de NaOH ao fim da titulação (mL), W é a massa de quitosana (g) e 161 corresponde a massa molar da unidade de quitosana em mg mol^{-1} e 204 corresponde a massa molar da unidade de quitina em mg mol^{-1} (TAN *et. al.*, 1998; JIANG *et. al.*, 2003).

3.3.3 Determinação da massa molecular média viscosimétrica da quitosana

As medidas viscosimétricas das amostras de quitosana são realizadas em um Viscosímetro Cannon-Fensk (SCHOTT GERATE, GMBH – D65719 – Alemanha), a uma temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Para estas análises, prepararam-se soluções diluídas do polissacarídeo, utilizando como solvente o sistema aquoso de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções são filtradas antes das determinações de viscosidade que são realizadas às mais baixas velocidades de cisalhamento permitidas dentro do erro experimental e no platô newtoniano. A viscosidade intrínseca $[\eta]$, é obtida segundo Roberts & Domszy (1982), através da extrapolação dos dados de viscosidade à diluição infinita, de acordo com a Equação de Huggins. A massa molar viscosimétrica média, M_v , é determinada através da Equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 4):

$$[\eta] = K.M_v^a \quad (4)$$

onde as constantes referentes ao sistema solvente utilizado são $K = 1,8 \times 10^{-3}$ e $a = 0,93$ (ROBERTS & DOMSZY, 1982).

3.4 Análise em Infravermelho – FTIR

Para avaliar a quitina obtida dos resíduos de camarão, a quitosana produzida e a utilização desta na adsorção do íon ferro, são feitas análises em Espectroscopia de Infravermelho com transformador de Fourier (modelo FTIR Prestige 21 A 210045 – Japão), em que é utilizada a técnica de refletância difusa utilizando pastilhas de KBr.

3.5 Análise da remoção de Fe^{3+} pela quitosana

Uma alíquota de 100 mL da solução contendo o íon ferro é transferida para o frasco do agitador tipo Wagner, ajustando o pH com solução tampão fosfato com o auxílio de um medidor de pH (MARTE MB-10 - Brasil). As massas de quitosana são adicionadas com os diâmetros especificados, e permitida que a reação ocorresse por tempos pré-determinados, que são mostrados na matriz do planejamento fatorial (Tabela 1).

Duas soluções contendo o íon ferro, cujo pH tinha sido ajustado, porém sem a adição de quitosana, são agitadas para determinar a concentração de ferro que permanece solúvel durante o experimento e esses resultados são utilizados como brancos do experimento.

Após os tempos de 4 e 7 horas, as amostras são filtradas em papel filtro Watman nº 40. A eficiência da remoção do íon ferro calculada com base na análise da concentração total do íon ferro, realizado em espectrometria de Absorção Atômica em Chama (modelo CG AA 7000 SBC – Brasil). Também é analisado o pH final da solução após a filtração.

3.6 Análise em UV-Visível da quitosana

A quitosana produzida é dissolvida em ácido clorídrico e feita uma varredura em espectrofotômetro UV-Visível (Marca Varian, Modelo CARY 100 – EUA), na região do UV-Visível (de 200-800 nm). Na melhor região de trabalho determinada pela análise estatística, também é feita varredura da complexação do íon ferro pela quitosana. São realizadas também, análises do complexo formado na presença de o-fenantrolina, bem como das soluções inicial e final.

3.7 Balanço de massa

A fim de quantificar a massa do complexo de quitosana e ferro formado, são feitos balanços de massa, partindo-se de uma solução de ferro com concentração igual a 99,3 mg.L⁻¹.

As análises de balanços de massa são feitas para as variáveis quantidade de quitosana, tempo de reação e pH inicial da solução, utilizando o mesmo procedimento experimental realizado nos testes de adsorção. Após os tempos de reações, as amostras são filtradas em funil de Büchner e papel filtro (Watman n° 40), levadas a estufa por um período de 24h e posteriormente pesadas.

3.8 Análise estatística

Utiliza-se um planejamento experimental do tipo fatorial para determinar os fatores que influenciam de forma significativa na adsorção, como também para verificar os intervalos de valores desses fatores que apresentam os melhores resultados (BOX *et al.*, 1978).

O planejamento fatorial utilizado é do tipo 2^4 , ou seja, envolvendo quatro fatores de estudo e cada um deles presentes em dois níveis de variação, buscando definir a significância dos fatores e a melhor região de trabalho (BOX *et al.*, 1978). Os fatores para análise estatística dos resultados, utilizando a metodologia do planejamento experimental, estão apresentados na Tabela 2. Os experimentos da matriz do planejamento experimental foram realizados em duplicata.

Tabela 2: Fatores e níveis estudados na remoção do íon ferro das soluções

Fatores	-1	+1
pH (inicial)	4,0	4,5
Quitosana (mg)	150	300
Granulometria (mm)	0,15	0,26
Tempo (h)	4	7

A Tabela 3 mostra a matriz do planejamento experimental com os níveis de estudo, na forma codificada e com os valores reais.

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental utilizada, na forma codificada e valores reais

Exp.	pH (inicial)		Quitosana (mg)		Granulometria (mm)		Tempo (h)	
	valor real	X_{pH}	valor real	X_Q	valor real	X_G	valor real	X_T
1	4,0	-1	150	-1	0,26	+1	4	-1
2	4,0	-1	300	+1	0,26	+1	4	-1
3	4,0	-1	150	-1	0,15	-1	4	-1
4	4,0	-1	300	+1	0,15	-1	4	-1
5	4,5	+1	150	-1	0,26	+1	4	-1
6	4,5	+1	300	+1	0,26	+1	4	-1
7	4,5	+1	150	-1	0,15	-1	4	-1
8	4,5	+1	300	+1	0,15	-1	4	-1
9	4,0	-1	150	-1	0,26	+1	7	+1
10	4,0	-1	300	+1	0,26	+1	7	+1
11	4,0	-1	150	-1	0,15	-1	7	+1
12	4,0	-1	300	+1	0,15	-1	7	+1
13	4,5	+1	150	-1	0,26	+1	7	+1
14	4,5	+1	300	+1	0,26	+1	7	+1
15	4,5	+1	150	-1	0,15	-1	7	+1
16	4,5	+1	300	+1	0,15	-1	7	+1

As respostas são determinadas pela percentagem de remoção do íon considerado no presente estudo. Os dados experimentais são analisados com o auxílio de software Statistica 6.0 (Statsoft – EUA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculo de rendimento

A Tabela 4 apresenta o rendimento da obtenção de quitina e produção de quitosana em relação à massa inicial.

Tabela 4: Cálculo de rendimento na obtenção de quitina e produção de quitosana

Etapas	Massa (g)	% Rendimento
Resíduos	7000	-
Quitina úmida	2877,6	41,1
Quitina seca	375,8	5,3
Quitosana úmida	984,2	14,1
Quitosana seca	174,5	2,5

Os valores encontrados de percentual de rendimento na obtenção de quitina e produção de quitosana, apresentados na Tabela 4, são semelhantes aos encontrados na literatura, descritos por Moura *et al.* (2005). Na Tabela 4, percebe-se uma redução de massa na produção de quitosana, a qual se deve pela retirada do grupo acetil da quitina.

4.2 Análises físico-químicas

4.2.1 Análise da composição centesimal

Durante as etapas do processo de obtenção de quitina e na produção de quitosana, realizam-se análises de cinzas e umidade. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5: Percentual de umidade e cinzas analisadas durante o processo de obtenção de quitina e produção de quitosana

Etapas	% Umidade	% Cinzas
Matéria- prima	69,2±0,1	8,03±0,40
Desmineralização	81,9±0,2	0,81±0,60
Desproteínização	82,9±0,2	0,70±0,03
Desodorização	84,1±1,1	0,70±0,02
Quitina (seca)	6,68±0,3	0,32±0,01
Quitosana (seca)	7,02±0,3	0,31±0,03

Analisando a Tabela 5 observa-se que o percentual de umidade aumentou durante o processo em relação à matéria-prima original, isso se deve à adição de água e soluções diluídas ao longo das etapas. Observa-se também, que houve uma redução considerável no percentual de cinzas, mostrando a eficiência dos tratamentos na etapa de desmineralização.

A quitosana produzida atende os parâmetros das comerciais, pois segundo o site do Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC) da Universidade Federal do Ceará, estas apresentam umidade < 10% e teor de cinzas < 1%.

4.2.2 Determinação do grau de desacetilação da quitosana

O grau de desacetilação é determinado através de uma titulação potenciométrica linear; onde os valores de $f(x)$ foram calculados pela Equação 1. A Figura 5 mostra a curva obtida na análise, que relaciona o volume de NaOH (L) e a função $f(x)$.

A regressão linear da curva de titulação apresentada na Figura 5 forneceu como resultado a Equação 3, com um coeficiente de correlação (R) igual a 0,90.

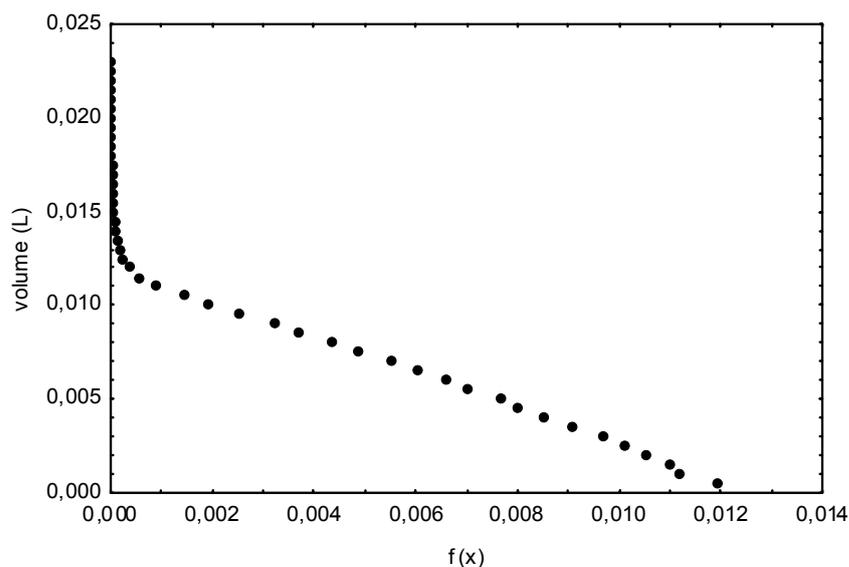


Figura 5: Gráfico para o cálculo do grau de desacetilação da quitosana

O valor do volume da solução de NaOH no fim da titulação foi de 0,0166 L. Após feito o cálculo com a Equação 2, obteve-se um grau de desacetilação (%GD) de 87 %. Este valor foi semelhante aos apresentados na literatura por Weska *et al.* (2007). Além disso, a quitosana produzida possui características comparáveis à quitosanas comerciais, cujo grau de desacetilação varia de 70 a 95% (REGE *et al.*, 2003).

4.2.3 Determinação da massa molecular média viscosimétrica da quitosana

A massa molecular da quitosana é determinada através de sua viscosidade em solução.

A Figura 6 mostra um gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração (g mL^{-1}).

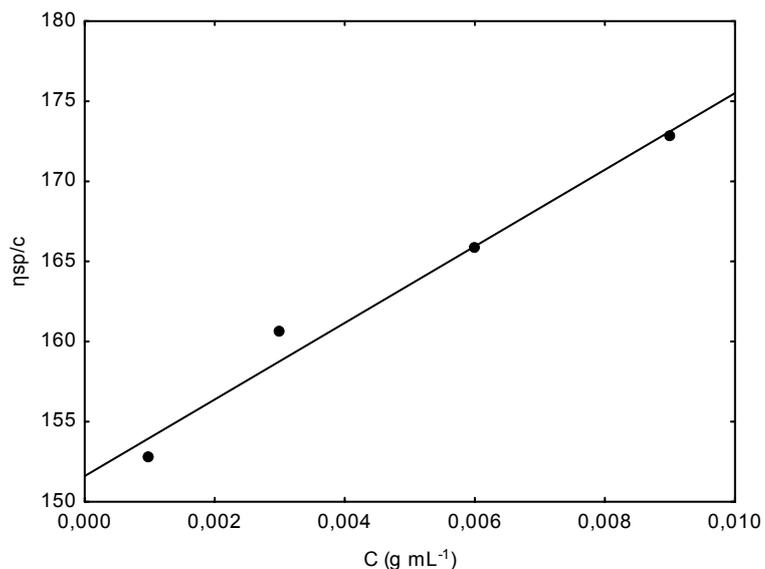


Figura 6: Gráfico para o cálculo da massa molecular viscosimétrica da quitosana

Através da Figura 6, pode-se calcular o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$ de $151,5 \text{ mL g}^{-1}$; e com a Equação 4 calculou-se a massa molecular da quitosana, que forneceu um valor de 196 kDa. O valor obtido foi semelhante ao descrito na literatura por Weska *et al.* (2007); $R^2 = 98\%$.

4.3 Análise de Infravermelho – FTIR

4.3.1 FTIR da quitina obtida dos resíduos de camarão

A Figura 7, mostra o espectro em infravermelho da quitina obtida dos resíduos de camarão.

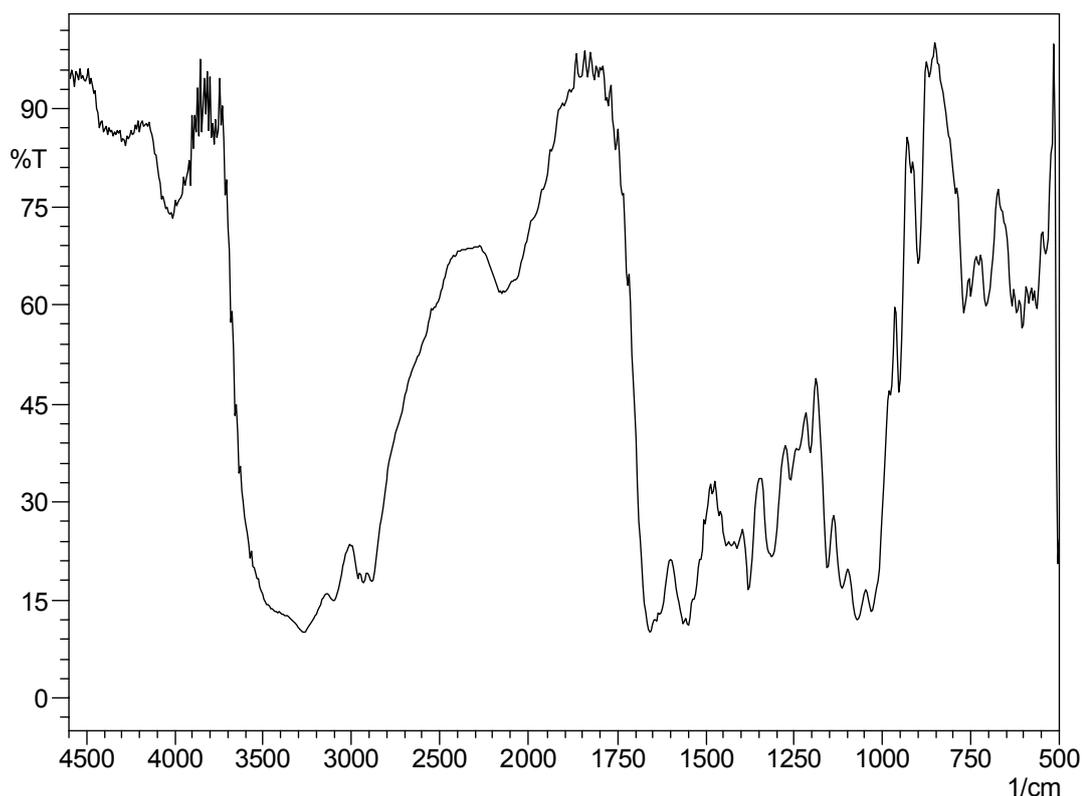


Figura 7: Infravermelho da quitina obtida dos resíduos de camarão

Analisando o espectro da Figura 7, e segundo Silverstein (2007), observa-se a banda de 3259 cm^{-1} , larga e intensa, correspondente a deformação angular da ligação O-H, sobrepondo a banda da ligação N-H que se encontra nessa mesma região. O estiramento da ligação C-H de carbono secundário e terciário, é observado com frequência alta nas bandas de 2958 e 2877 cm^{-1} , respectivamente. A banda intensa de 1656 cm^{-1} representa o estiramento da ligação C=O, sendo uma banda característica de carbonila de amida. Segundo Paulino *et al.* (2006), esta banda de 1656 cm^{-1} relaciona-se ao estado amorfo da quitina, o que ocorre após o biopolímero ser purificado. A banda em 1203 cm^{-1} apresenta o estiramento da ligação C-N. A banda em 1379 cm^{-1} representa a deformação assimétrica da ligação C-H do carbono terciário referente ao grupo acetamido (LAUS, 2006). Em 1070 cm^{-1} é caracterizada o estiramento da ligação C-O-C, presente na ligação dos monômeros do polímero (LIMA, 2005).

4.3.2 FTIR da quitosana produzida

A Figura 8 mostra os espectros em infravermelho da quitosana produzida.

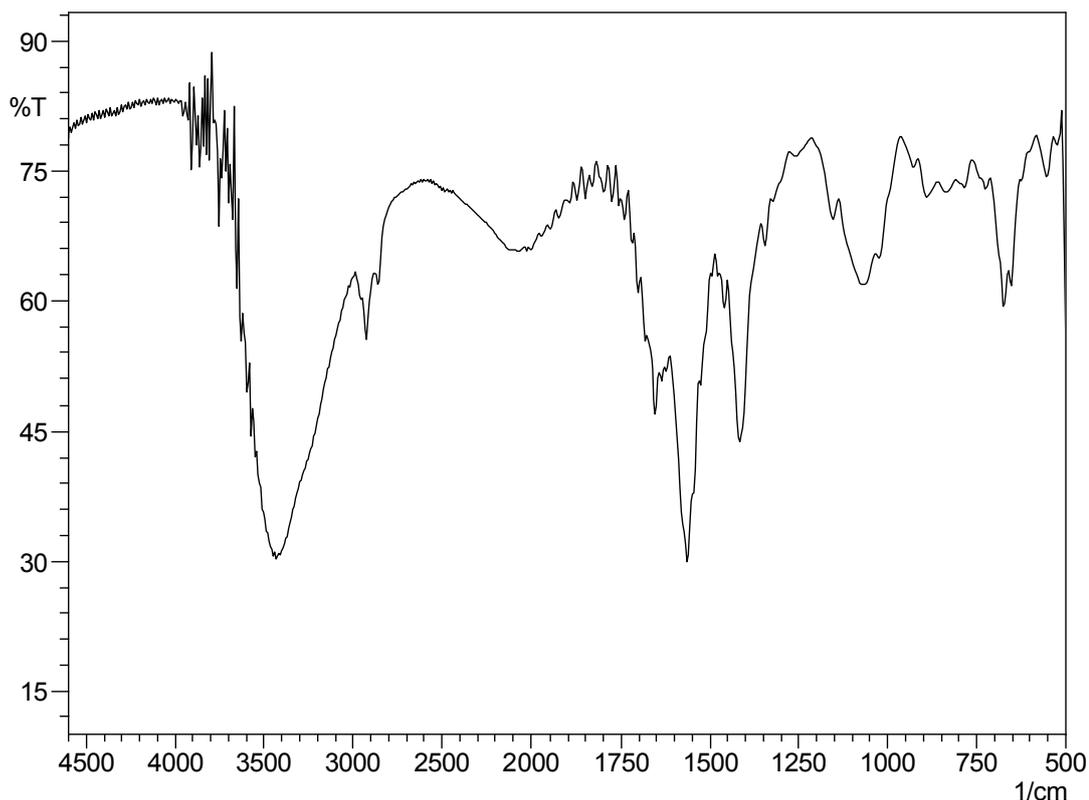


Figura 8: Infravermelho da quitosana produzida

O espectro mostra a banda intensa em 3425 cm^{-1} , correspondente à deformação angular da ligação O-H presente na estrutura de quitosana, sobrepondo as bandas de ligação entre N-H, que se apresentam na mesma região. A banda de 1062 cm^{-1} indica o estiramento da ligação C-O-C presente no ciclo existente na molécula de quitosana (LIMA, 2005). A banda de 1654 cm^{-1} mostra de forma menos intensa, o estiramento da carbonila, proveniente da quitina, demonstrando que a quitosana não foi completamente desacetilada (HERNÁNDEZ *et al.*, 2008). A deformação angular da amina pode ser observada na banda de 1562 cm^{-1} (CARVALHO, 2006).

4.4 Análise da eficiência da remoção de Fe³⁺ pela quitosana

A Tabela 6 apresenta os resultados da matriz experimental para os testes de adsorção, analisados em espectrometria de Absorção Atômica em chama. Os resultados estão apresentados como percentual de remoção do íon ferro, com relação à concentração inicial e sendo estes considerados na análise estatística. Nos valores apresentados, estão descontados a parte do ferro que permaneceu solúvel na solução, calculado através dos testes realizados como branco do experimento.

Os experimentos foram realizados em duplicata, para a reprodutibilidade dos resultados encontrados.

Tabela 6: Percentagem da remoção do íon ferro da solução

Exp.	% Remoção*
1	48,3±0,8
2	82,0±0,4
3	45,3±0,7
4	77,1±0,3
5	38,3±0,2
6	72,8±0,5
7	34,1±0,6
8	71,3±0,1
9	54,8±0,4
10	85,1±0,5
11	51,4±0,7
12	81,1±0,4
13	41,2±0,7
14	75,3±0,3
15	39,0±0,5
16	73,1±0,6

*, média ± erro padrão (n =2)

Ao final das reações, foi medido o pH das soluções e obtiveram-se valores finais que variaram de 5,0 a 5,5 nas soluções ajustadas em pH 4,0 e de 5,5 a 6,0

nas soluções ajustadas em pH 4,5; ou seja, após a adição de quitosana ocorreu um aumento de pH da solução. O aumento de pH verificado deve-se à complexação do ferro pela quitosana e conseqüente liberação de hidroxilas, conforme pode ser ilustrado pela Equação 5 (Laus *et al.*, 2006; Laus *et al.*, 2007).



A Tabela 7 apresenta os resultados em percentagem, obtidos em testes realizados sem o ajuste inicial de pH.

Tabela 7: Percentagem da remoção do íon ferro sem o ajuste inicial do pH das soluções

Teste	Quitosana	Granulometria	Tempo	% Remoção
1	-1	-1	-1	20,9
2	+1	-1	-1	35,4
3	-1	+1	-1	19,3
4	+1	+1	-1	33,8
5	-1	-1	+1	27,0
6	+1	-1	+1	40,1
7	-1	+1	+1	26,7
8	+1	+1	+1	39,5

Quando as soluções de ferro foram preparadas, o pH do meio assumiu um valor aproximado de 2,8. Logo após a adição de 150 e 300 mg de quitosana, esse valor do pH elevou-se para aproximadamente 4,0 e 5,0 respectivamente. Após os tempos de reação, estes valores se elevaram para aproximadamente 5,0 e 5,5 considerando as quantidades de quitosana 150 e 300 mg. A remoção máxima do íon ferro nesses testes foi de aproximadamente 40% para adição de 300 mg e de 27% para 150 mg, independente da granulometria utilizada, como mostra a Tabela 7. Segundo Ngah *et al.* (2005), a adsorção aumenta com o aumento de pH da solução. Em soluções mais ácidas, maior é a quantidade de H⁺ disponíveis para a protonação dos grupos amino, reduzindo o número de sítios que estão sujeitos para a adsorção

de Fe^{3+} . Quando o pH do meio é mais alto, a adsorção de Fe^{3+} aumenta devido à diminuição inibitória do efeito dos prótons, que diminui com o aumento do pH.

4.5 Balanço de massa

A Tabela 8 apresenta a quantidade inicial de íon ferro na solução, em mg, a quantidade de quitosana adicionada em mg e a massa final do complexo formado, em mg.

Tabela 8: Balanço de massa da adsorção do íon ferro pela quitosana

Massa inicial de ferro (mg)	pH	Tempo (h)	Quitosana (mg)	Massa final (mg)
99,37	4,0	4	150	196,5
99,37	4,0	4	300	380,1
99,37	4,0	7	150	204,0
99,37	4,0	7	300	383,5
99,37	4,5	4	150	187,3
99,37	4,5	4	300	371,7
99,37	4,5	7	150	190,0
99,37	4,5	7	300	373,8

Através da Tabela 8, verifica-se que os valores obtidos em massa (mg) dos complexos formados, apresentam-se levemente menores que os valores obtidos em percentagem da remoção de íon ferro da solução, acredita-se que mesmo a quitosana sendo insolúvel em água, deve-se ter perdido massa devido ao baixo valor de pH.

4.6 Análise estatística

A Tabela 9 mostra o quadro de ANOVA (análise de variância) para as respostas percentuais de remoção do íon ferro das soluções.

Tabela 9: Quadro de ANOVA para o percentual de íon ferro removido da solução

Fator	Soma Quad.	Graus Lib.	Quad. Médio	Teste F	Significância
pH (A)	400,000	1	400,000	644,641	0,000002
Quitosana (B)	4402,323	1	4402,323	7094,799	<0,000001
Granulometria (C)	40,322	1	40,322	64,984	0,000476
Tempo (D)	63,203	1	63,203	101,857	0,000164
AB	12,960	1	12,960	20,886	0,006001
AC	1,690	1	1,690	2,724	0,159786
AD	3,610	1	3,610	5,818	0,060712
BC	0,003	1	0,003	0,004	0,951848
BD	5,062	1	5,062	8,159	0,035558
CD	0,203	1	0,203	0,326	0,592535
Erro	3,102	5	0,620		

$$R^2 = 99,93\%$$

Através da Tabela 9 verifica-se que, para a resposta da remoção do íon ferro, em um nível de 95% (valores de significância menores ou iguais a 0,05), todos os efeitos principais dos fatores estudados foram significantes. Também apresentou significância, a interação entre pH do meio e a quantidade de quitosana adicionada na solução, bem como a interação entre a quantidade de quitosana e o tempo de reação.

A significância dos efeitos principais e suas interações são também mostradas através do gráfico de pareto (Figura 9), que apresenta os efeitos na forma padronizada. Esta figura apresenta o gráfico de pareto para a resposta percentual de remoção do íon ferro da solução. A linha vertical nessa figura representa a significância de 95% ($p < 0,05$).

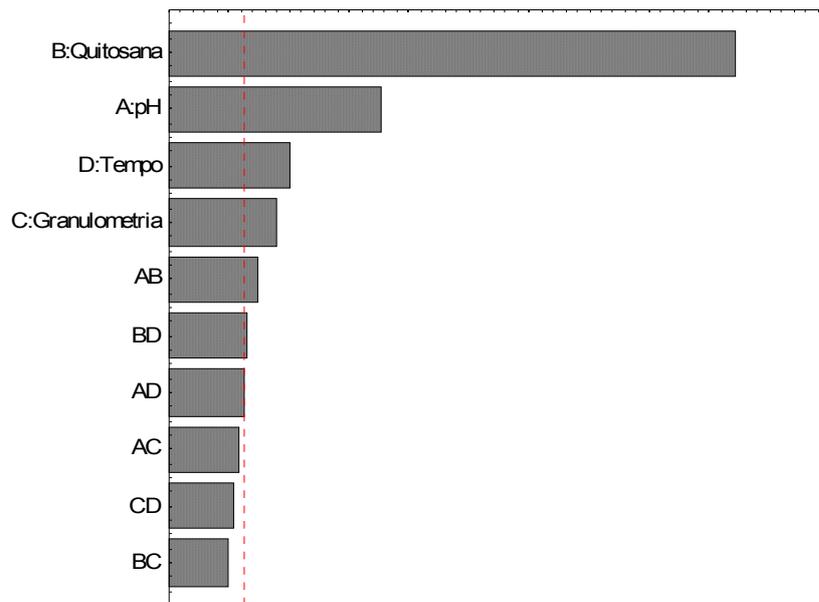


Figura 9: Gráfico de pareto para a resposta do percentual de remoção do íon ferro da solução

A Figura 10 apresenta o gráfico de efeitos principais, em que é possível observar a influência de cada variável na obtenção do resultado final de adsorção do íon ferro pela quitosana.

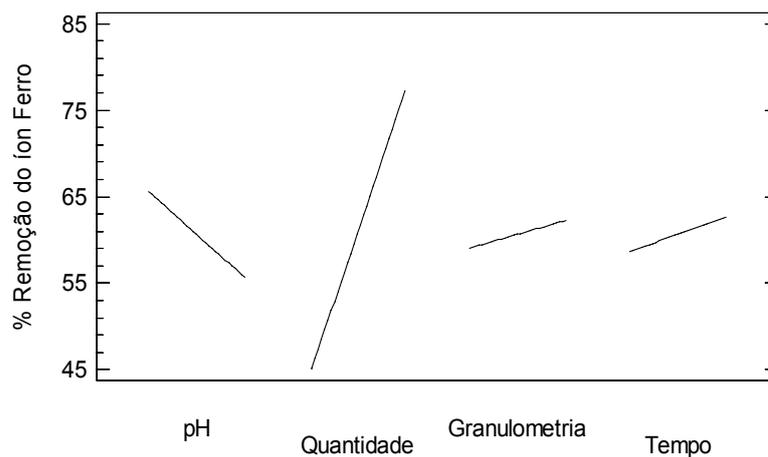


Figura 10 Gráfico de efeitos principais para a resposta do percentual de remoção do íon ferro da solução

A quantidade de quitosana adicionada foi a variável com maior influência nos resultados. Para uma mesma concentração inicial do íon ferro na solução, ocorre

maior remoção do metal quando é adicionada maior quantidade de ligante. Esse fato é justificado pelo aumento da quantidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção.

Levando em consideração ao pH, nota-se que para o intervalo de valores estudados, a melhor resposta ocorre para o menor pH inicial da solução. Sob valores de pH menores, o ferro está presente na forma iônica na solução, permitindo que este seja facilmente complexado pelos grupos amino contidos na estrutura da quitosana. Contudo, à medida que o pH da solução se eleva, o ferro originalmente na forma iônica pode ser convertido a hidróxido (NGAH, *et al.* 2005), permanecendo na solução e reduzindo a capacidade de complexação. Assim, quanto mais ácido o meio, maior é a quantidade de íons ferro estão disponíveis para a coordenação (BORDINI, 2006). No entanto, deve ser considerado que o aumento do pH estabelece uma competitividade entre a formação do hidróxido de ferro, que diminui a capacidade de complexação e a desprotonação dos grupamentos amino que facilitam a complexação. Esse comportamento ficou evidente quando realizaram-se testes sem o ajuste inicial do pH da solução.

O melhor resultado de adsorção foi obtido ajustando primeiramente o pH para 4,0, seguido da adição de 300 mg de quitosana, pois a solução tampão impede a protonação dos grupos amino da quitosana, deixando-os livres para ocorrer a complexação. Segundo Carvalho (2006), soluções com pH muito baixos podem ocasionar a protonação dos grupos amino resultando numa carga reversa e numa diminuição gradativa na habilidade do polímero formar o complexo com o metal.

Os valores dos níveis utilizados no tempo de operação e de granulometria da quitosana não mostraram grandes variações na percentagem do íon adsorvido. Sendo que as granulometrias utilizadas, são as comercialmente disponíveis.

A Equação 6 representa o modelo teórico estatístico na forma codificada obtido para a análise de regressão para a resposta percentual de remoção do íon ferro (Y) em relação à solução original, considerando os efeitos principais e as interações de primeira ordem significantes, com correlação de 99,8%.

$$Y: 60,63 - 5,00 * X_{pH} + 16,58 * X_Q + 1,58 * X_G + 1,98 * X_T + 0,90 * X_{pH}X_Q - 0,56 X_QX_T \quad (6)$$

Os cubos de respostas (Figuras 11a e 11b) permitiram avaliar a melhor região de trabalho para a resposta percentual de remoção de íons ferro da solução. Os fatores de estudo estão representados pelas arestas, tendo nos vértices os valores teóricos do percentual de remoção do íon metálico, determinados pelos modelos teóricos da Equação 6.

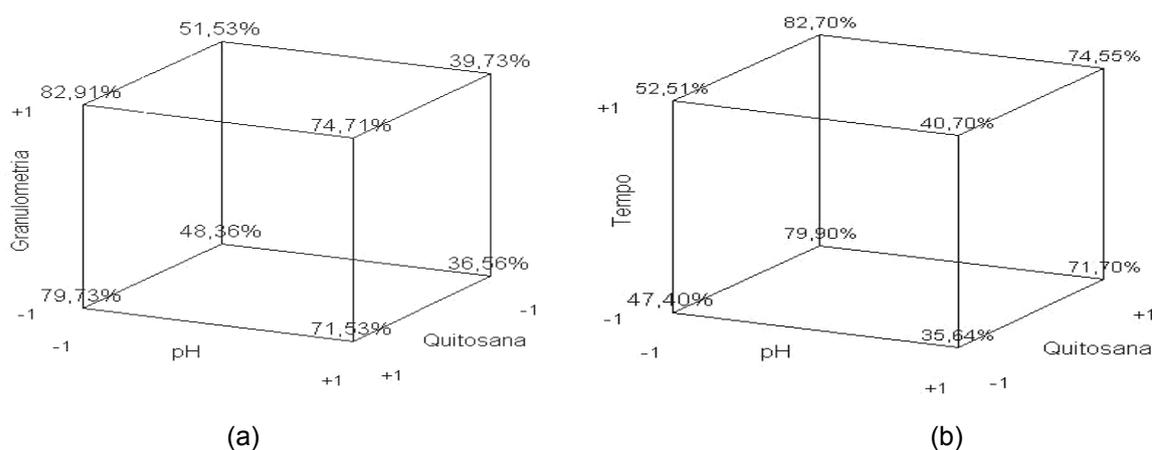


Figura 11: Cubo de respostas para o percentual de remoção do íon ferro utilizando variáveis: (a) granulometria, pH e quitosana e (b) tempo, pH e quitosana

Observa-se através da Figura 11a que o maior percentual de remoção de íon ferro, que foi de 82,91%, encontrou-se quando utilizados valores de +1 (0,26 mm) para a granulometria; -1 (4,0) para o pH e +1 (300 mg) para a quantidade de quitosana. Já na Figura 11b, o maior percentual de remoção, que foi de 82,70%, encontrou-se quando utilizados valores de +1 (7 h) para o tempo de reação; -1 (4) para o pH e +1 (300 mg) para a quantidade de quitosana. Os resultados encontrados através dos cubos de resposta mostraram-se coerentes, pois a necessidade de diminuir o pH (para garantir que o ferro esteja mais lábil para ser complexado) deve ser compensada pelo aumento de massa de quitosana, cujos grupamentos amino encontram-se mais protonados.

A Figura 12 apresenta o gráfico de resíduos da análise estatística para a resposta considerada. A análise estatística realizada, considera-se válida, pois o gráfico apresenta pontos aleatórios em torno do zero.

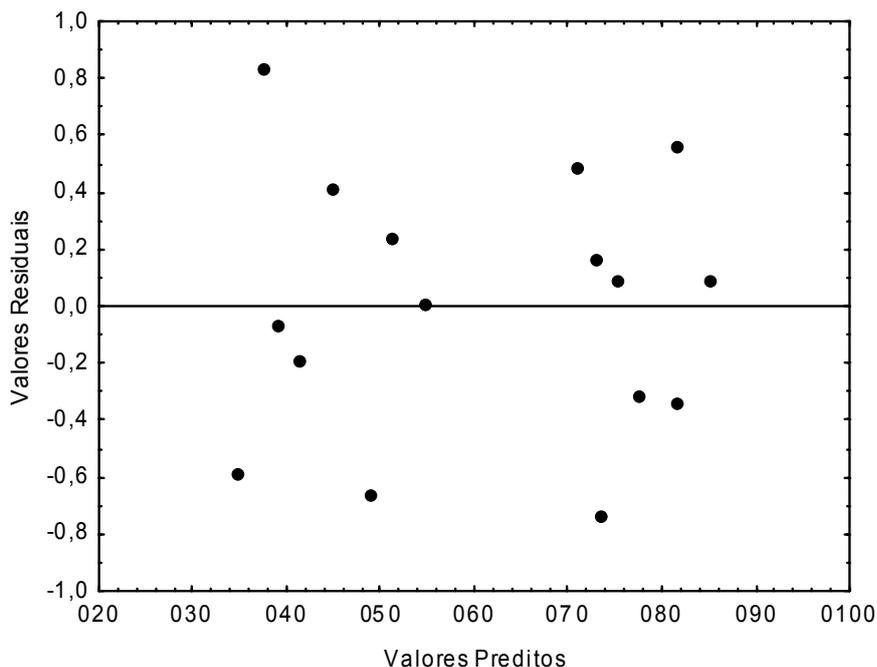


Figura 12: Gráfico de resíduos para o percentual de remoção do íon ferro

4.7 Varredura em UV-Visível

Com a varredura feita em ultravioleta da quitosana não se observou nenhum pico (Apêndice B) devido à sua estrutura molecular não apresentar grupos cromóforos. Segundo Skoog (2002), a absorção de radiação visível e de ultravioleta de maior comprimento de onda está restrita a um número limitado de grupos funcionais (chamados cromóforos, ou seja, com ligações duplas) que contém elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas.

A Figura 13 apresenta o espectro obtido do complexo de quitosana com ferro na região do visível.

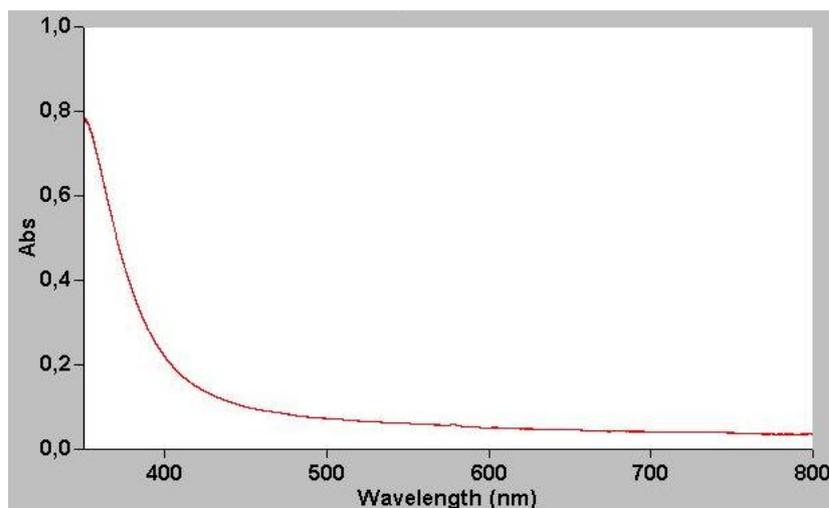


Figura 13: Varredura na região do visível do complexo formado de quitosana com ferro

O espectro da Figura 13 mostra a absorvância do complexo de ferro e quitosana. O gráfico se mostrou bastante semelhante ao encontrado na literatura, apresentado no Anexo A (SKOOG, 2002).

Segundo Skoog (2002), o íon ferro é uma espécie que exibe absorção por transferência de carga, denominado complexo de transferência de carga. Para que um complexo apresente essa característica, é necessário que um dos seus componentes tenha características de doador de elétrons e outro tenha propriedades de receptor de elétrons. A absorção de radiação envolve, então, a transferência de um elétron do doador a um orbital que está essencialmente associado ao receptor. Assim, o complexo de quitosana e ferro foi reagido com *o*-fenantrolina, conforme Standar Methods, e realizou-se uma varredura na região do visível, como mostra a Figura 14. Realizou-se varredura também, da solução inicial e final contendo o íon (anexo C), percebe-se que os gráficos apresentam as mesmas características, mostrando que a quitosana, por não apresentar grupos cromóforos, não apresenta sinal de absorvância.

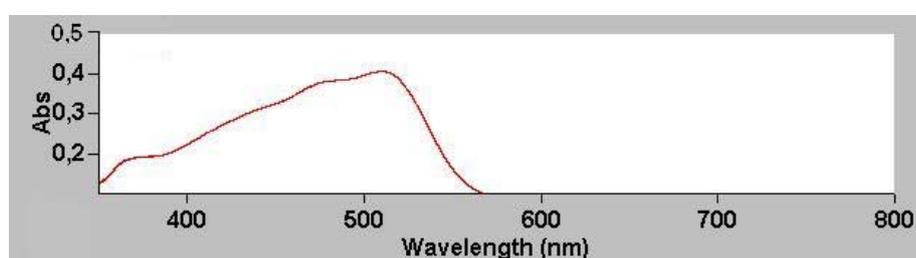


Figura 14: Varredura na região do visível do complexo de quitosana com o íon ferro na presença de o-fenantrolina

4.8 FTIR do complexo formado entre Fe^{3+} e a quitosana

A Figura 15 mostra o espectro da quitosana adsorvida com ferro.

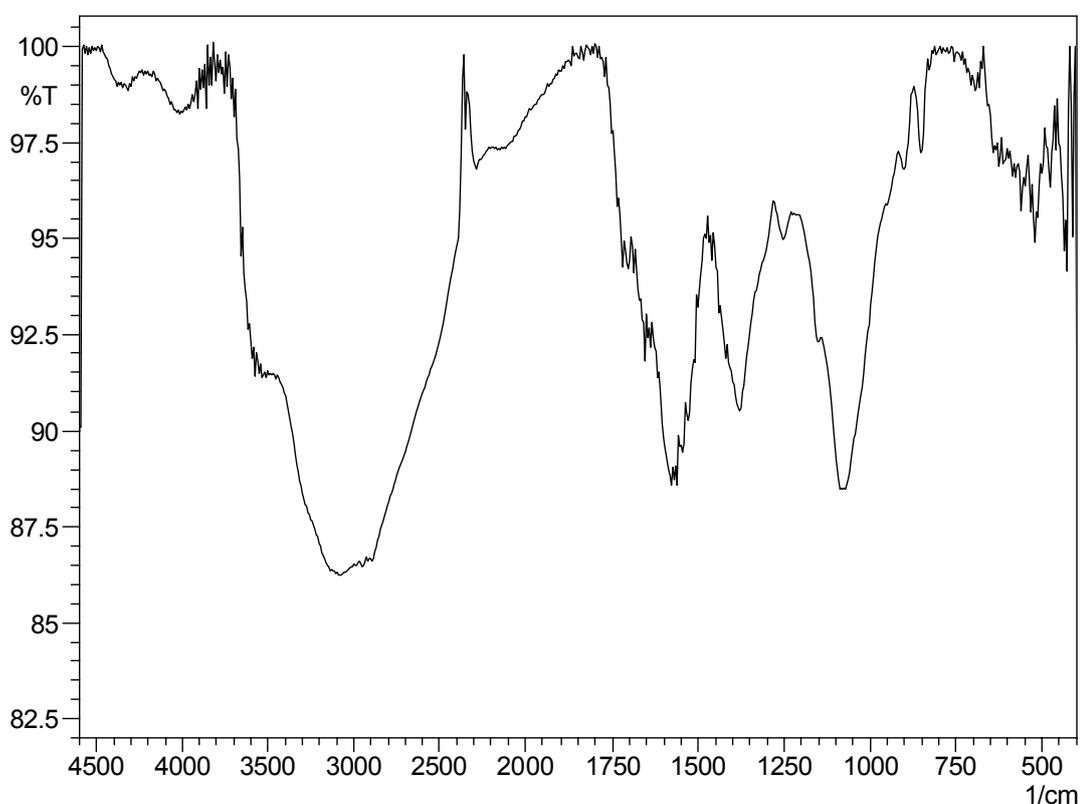


Figura 15: Infravermelho da adsorção do íon ferro pela quitosana

A Figura 15 apresenta a banda intensa e larga do grupo OH sobrepondo o grupo NH_2 da quitosana em 3097 cm^{-1} . Em 2945 cm^{-1} representa a deformação axial da ligação C-H de carbono secundário. (SILVERSTEIN, 2007). Em 1259 cm^{-1} representa a deformação assimetria da ligação C-N. Comparando-se com o infravermelho da quitosana, percebe-se que houve um deslocamento nessa ligação, sugerindo-se que o íon ferro foi complexado com os nitrogênios presentes nas

estruturas. Em 1074 cm^{-1} , a deformação axial da ligação C-O-C (LIMA, 2005). Sendo que, em 1560 cm^{-1} , mostra a deformação angular da amina (CARVALHO, 2006).

Segundo Hernández *et al.* (2008), é possível observar a interação com o ferro devido as seguintes bandas: em 585 cm^{-1} e 474 cm^{-1} há o estiramento equatorial e axial da ligação Fe-N, respectivamente; em 435 cm^{-1} apresenta o estiramento equatorial da ligação Fe-O, indicando que os grupos hidroxilas também participaram da coordenação e em 410 cm^{-1} mostra a água participando da esfera de coordenação do polímero com o íon, o que concorda com outros autores que também encontraram a presença de moléculas de água participando na esfera de coordenação com Fe^{3+} (HERNÁNDEZ *et al.*, 2008; VARMA *et al.*, 2004; BHATIA E RAVI, 2003)

5 CONCLUSÃO

5 Conclusão

Através dos resíduos de camarão, obteve-se quitina, e esta foi transformada em quitosana, com grau de desacetilação de $87\pm 2\%$ e massa molecular média viscosimétrica de 196 ± 4 kDa, sendo esta utilizada nos testes de adsorção de Fe^{3+} das soluções preparadas. Os balanços de massa realizados apresentaram resultados condizentes com a percentagem de remoção do íon ferro das soluções.

Os testes realizados sem o ajuste inicial do pH das soluções, mostraram resultados inferiores aos realizados com o ajuste inicial do pH, demonstrando a importância da utilização de uma solução tampão para assegurar uma efetiva estabilidade de complexação.

A análise estatística realizada no presente estudo mostrou que a maior redução de íons ferro na solução (na faixa de 85%) é atingida para as seguintes condições de trabalho: o pH 4, a quantidade de quitosana de 300 mg, a granulometria de 0,26 mm e 7 h como tempo de reação .,

Os espectros em infravermelho puderam caracterizar a forma estrutural dos polímeros e do complexo formado de quitosana e ferro, mostrando que tanto o nitrogênio como o oxigênio participam da complexação da quitosana com o metal. Além disso, o espectro mostrou que moléculas de água também participam da esfera de coordenação, já que os testes são realizados em meio aquoso.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 Referências bibliográficas

Association of Official Analytical Chemists (AOAC). **Official methods of analysis**, Arlington, 16th ed., v.2, 1995.

BERGER, J.; REIST, M.; CHENITE, A.; FELT-BAEYENS, O.; MAYER, J.M.; GURNY, R. Pseudo-thermosetting chitosan hydrogels for biomedical application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 288, p. 197-206, 2005.

BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal of Food Engineering**. v. 81, p. 127-132, 2007.

BATLEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKAR R. M. E.; ADRIAN, D. E. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, 1999.

BHATIA, S. C.; RAVI, N. A magnetic study of Fe-chitosan complex and its relevance to other biomolecules. **Biomacromolecules**, v. 1, n. 3, p. 413-417, 2000.

BHATIA S. C.; RAVI, N. A mössbauer study of the interaction of chitosan and d-glucosamine with iron and its relevance to other metalloenzymes. **Biomacromolecules**, n. 4, p. 723-727, 2003.

BORDINI, C. V. **Caracterização, estabilidade e propriedades magnéticas do polímero quitosana ferro**. Dissertação (mestrado). Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, SC, 2006.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Statistics for experiments. An introduction design, data analysis and model building. **John Wiley & Sons**. New York, 653p., 1978.

CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOSO, M. B.; BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. J.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. L. Extração, estruturas e propriedades de α - e β -quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644-650, 2007.

CARVALHO, T. V. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traço e petróleo**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, 2006.

CHEN R. H.; HWA, H. D. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical and permeability properties of prepared membrane. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 353-358, 1996.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana: a fibra do futuro**. Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC, Fortaleza, Ceará, 1999, 124p.

CRICHTON, R. R.; WILMET, S.; LEGSSYER, R.; WARD, R. J. Molecular and cellular mechanisms of iron homeostasis and toxicity in mammalian cells. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 91, p. 9-18, 2002.

DEVLIEGHIERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**. v. 21, p. 703-714, 2004.

FAGUNDES, T. **Estudo da interação do polímero quitosana-ferro(III)-R com íons inorgânicos em meio aquoso**. Dissertação (mestrado), Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, SC, 2007.

FRANCO, L. O.; MAIA, R. C. C.; PORTO, A. L. F.; MESSIAS, A. S.; KAZUTAKA, F.; TAKAKI, G. M. C. Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from *Conninghamella ellegans* (IFM 46109). **Brazilian Journal of Microbiology**, V. 35, p. 243-247, 2004.

FURLAN, L. **Copolímeros grafitizados de quitina e quitosana com monômeros acrílicos, estudos e adsorção de Ca(II) e aplicações na tecnologia do papel**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1993.

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

GAMBLIN, B. E.; STEVENS, J. G.; WILSON, K. L. Structural investigations of chitin and chitosan complexed with iron or tin. **Hyperfine Interactions**. v. 112, p. 117-122. 1998.

GILDBERG, A.; STENBERG, E. A new process for advanced utilisation of shrimp waste. **Process Biochemistry**. v. 36, p. 809-812. 2001.

HERNÁNDEZ, R. B.; FRANCO, A. P.; YOLA, O. R.; DELGADO, A. L.; FELCMAN, J.; RECIO, M. A. L.; MERCÊ, A. L. R. Coordination study of chitosan and Fe^{3+} . **Journal of Molecular Structure**. V. 877, p. 89-99, 2008.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; PUPETTI, K. O.; FILHO, O. F. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos em águas residuais. **Química Nova**, v. 30, N. 4, p. 879-884, 2007.

JIAN, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. I. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**. v. 54, p. 457-463, 2003.

KARTHIKEYAN, G.; MUTHULAKSHMI, N. A. ANBALAGAN, K. Adsorption studies of iron (III) on chitin. **Journal Chemistry Science**. V. 117, p. 663-672, 2005.

LAUS, R.; GEREMIAS, R.; VASCONCELOS, H. L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Reduction of acidity and removal of metals ions from coal mining effluents using chitosan microspheres. **Journal of Hazardous Materials**. V. 149. p. 471-474. 2007.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**. V. 29. N. 1. p. 34-39. 2006.

LÁZARO, N.; SEVILLA, A. L.; MORALES, M.; MARQUÉS, A. M. Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads. **Water Research**. V. 39. p. 2118-2126. 2003.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa; 1996; tradução da 5ª. edição. Traduzido por Henrique E. Toma; Koiti Araki; Reginaldo C. Rocha. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1999.

LIMA, I. S. **Quitossanas e quitosanas química e morfológicamente modificadas com anidrido succínio: propriedades, adsorção e termodinâmica**. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

MOURA, C.; SCHMIDT, C. G.; ALMEIDA, J.M.; MUSZINSKI, P. **Projeto de uma unidade industrial para a produção de quitina/quitosana a partir de resíduos da**

indústria pesqueira. Projeto de graduação , Universidade Federal do Rio Grande, 2005.

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

PADETEC – Parque de Desenvolvimento Tecnológico. Universidade Federal do Ceará. Disponível em: <http://www.padetec.ufc.br> Acessado em: 12 jun. 2005.

PAULINO, A. T.; SIMIONATO, J. I.; GARCIA, J. C.; NOZAKI, J. Characterization of chitosan an chitin produced from silkworm crysalides. **Carbohydrate Polymers**, v. 64. p. 98-103. 2006.

REGE, P. R.; GARMISE, R. J.; BLOCK, L. H. Spray-dried chitinosans Part I: preparation and characterization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 252, p. 41-51, 2003.

RUDGE, S. R.; KURTZ, T. L.; VESSELEY, C. R.; CATTERALL, L. G.; WILLIAMSON, D. L. Preparation, characterization, and performance of magnetic iron-carbon composite microparticles of chemotherapy. **Biomaterials**. V. 21. p. 1411-1420. 2000.

ROBERTS, G. A. F.; & Domszy, J.G. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. **Internacional Journal of Biological Macromoleculares**. v. 4, p. 374-377, 1982.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K. V.; YOU, J. J. Food applications of chitin and chitosan. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 37, 1999.

SILVERSTEIN, ROBERT M. (Robert Milton), 1916 – **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. ROBERT M. SILVERSTEIN; FRANCIS X. WEBSTER; DAVID J. KIEMLE; tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, Douglas A. **Princípios de análise instrumental**. Douglas A. Skoog, F. James Holler e Timothy A. Nieman; traduzido por Ignez Caracelli, Paulo C. Isolani, Regina H. A. Santos, Regina H. P. Francisco – 5. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOARES, N. M.; MOURA, C.; VASCONCELOS, S.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção e purificação de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto, **Revista Univap**, v. 10, nº18, p. 88-92, 2003.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM, 1934 – **Química Orgânica**, 8ª. ed. v. 2:/ T.W. GRAHAM SOLOMONS, CRAIG B. FRYHALE; tradução de Robson Mendes Matos; revisão técnica Délio Soares Raslan – Rio de Janeiro: LTC. 2006.

Standar Methods for the examination of water and wasterwater. 20th. Edited by Leonore S. Clesceri, Arnold E. Greendberg, Andrew D. Eaton, 1998.

TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. **Talanta**. v. 45, p. 713-719, 1998.

UNIVERSAL NUTRITION. Disponível em: <http://www.saudenarede.com.br> Acessado em: 20 mai. 2005.

VARMA, A. J., DESHPANDE, S. V., KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**. V. 55, p. 77-93, 2004.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of responde surface methodology. **Journal of Food Engineering**, vol. 80, p. 749-753, 2007.

7 ANEXOS

7.1 Anexo A – Espectro de UV-Visível do ferro

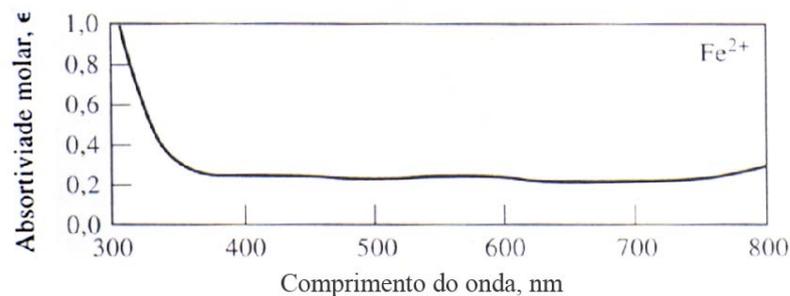


Figura A1: Espectro em UV-Visível do íon ferro (Fonte: SKOOG, 2002)

7.2 Anexo B – Espectro de UV-Visível do íon ferro na presença de o-fenantrolina

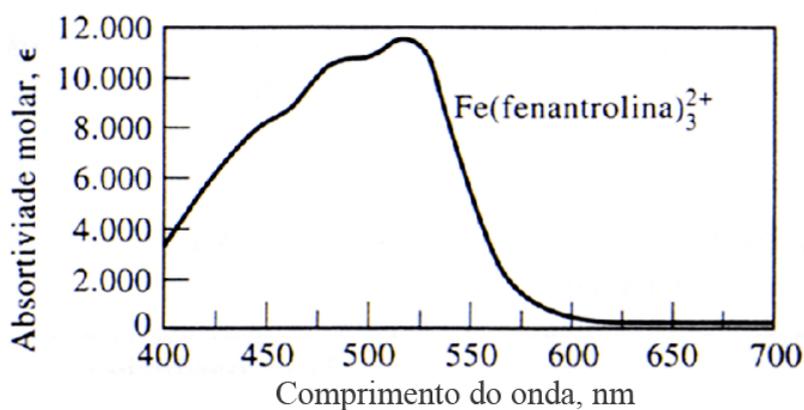


Figura B1: Espectro em UV-Visível do íon ferro na presença de o-fenantrolina (Fonte: SKOOG, 2002)

7.3 Anexo C – Varredura na região do visível para as soluções inicial e final do íon ferro.

As Figuras C1 e C2 mostram os espectros das varreduras na região do visível para as soluções inicial e final do íon ferro, respectivamente.

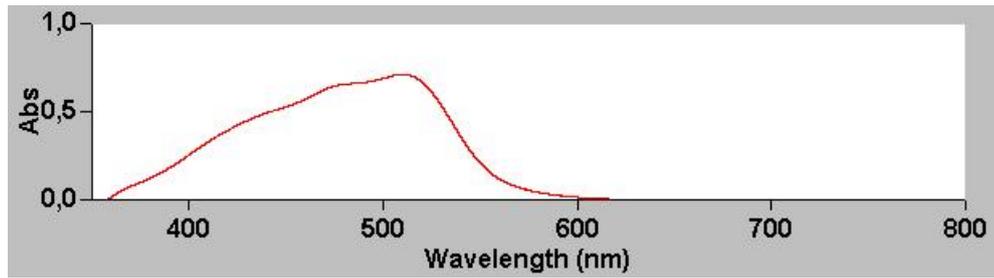


Figura C1: Varredura na região do visível para a solução inicial do íon ferro

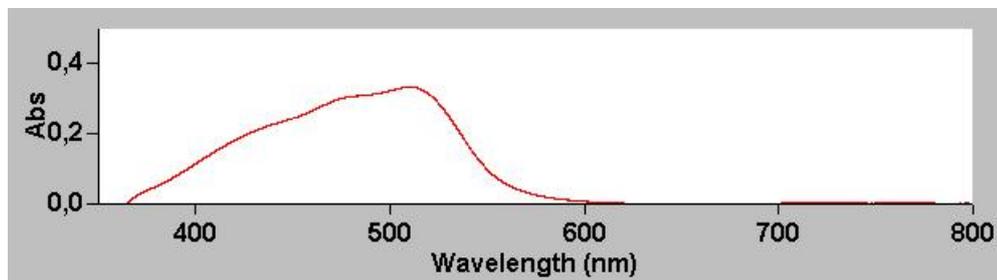


Figura C2: Varredura na região do visível para a solução final do íon ferro

8 APÊNDICES

8.1 Apêndice A – Varredura em UV-Visível da quitosana

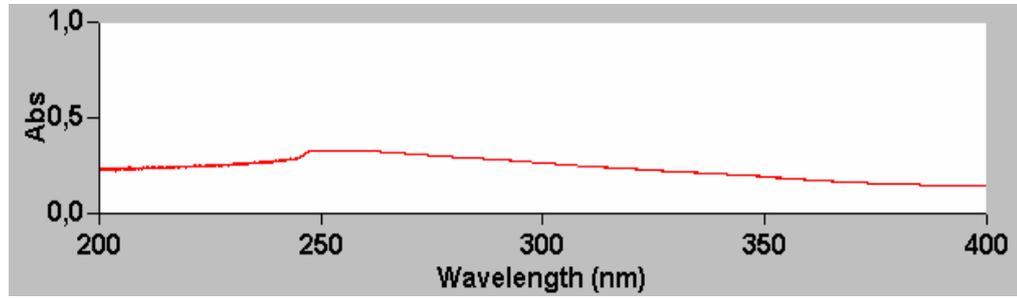


Figura D1: Varredura em UV-Visível da quitosana produzida