



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI – UNIVATES
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE HIDROGEL A PARTIR DO POLÍMERO NATURAL
QUITOSANA PARA USO NA REMOÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS**

Luma Thais da Rosa

Lajeado/RS, junho de 2021

Luma Thais da Rosa

**OBTENÇÃO DE HIDROGEL A PARTIR DO POLÍMERO NATURAL QUITOSANA
PARA USO NA REMOÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS**

Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química, da Universidade do Vale do Taquari - Univates, como parte da exigência para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luis Catto

Lajeado/RS, junho de 2021

Luma Thais da Rosa

**OBTENÇÃO DE HIDROGEL A PARTIR DO POLÍMERO
NATURAL QUITOSANA PARA USO NA REMOÇÃO DE
METAIS EM ÁGUAS**

A Banca examinadora abaixo aprova a Monografia apresentada na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II, da Universidade do Vale do Taquari – Univates, como parte da exigência para obtenção do grau de Bacharela em Engenharia Química:

Prof. Dr. André Luis Catto – Orientador
Universidade do Vale do Taquari - Univates

Lajeado/RS, junho de 2021

RESUMO

A água é considerada como um bem de importância mundial, com isso tratamentos avançados se tornam essenciais para remoção de metais e outros contaminantes que no tratamento convencional não conseguem ser removidos. Alguns adsorventes são considerados promissores para estes avanços, como é o caso do polissacarídeo quitosana, um polímero natural que está presente no exoesqueleto de crustáceos e pode ser obtido através dos restos destes animais. Devido suas características eficientes de adsorção de metais, o hidrogel obtido através da quitosana surge como uma alternativa para uso em diferentes aplicações. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi extrair a quitosana a partir da quitina presente no camarão e com isso desenvolver um hidrogel biodegradável e atóxico para aplicação em um processo de filtração que visa à remoção de metais em águas. Para se obter a quitosana a partir dos rejeitos de camarão foi utilizado o método de desacetilação, sendo após então produzido o hidrogel. A obtenção da quitina através dos resíduos de camarão foi realizada por meio de diferentes tratamentos químicos, até obtenção do material purificado. Já a reação de desacetilação da quitina foi realizada a partir de uma hidrólise básica, com a adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 42,3 % (m/v), sendo a reação conduzida em um reator batelada fechado com sistema de agitação a 165 rpm e mantido à temperatura de 100 °C por cerca de 2 h. Após o término da reação realizou-se as etapas de lavagem com água para a neutralização do pH e purificação da quitosana. Para a obtenção do hidrogel foi utilizada uma mistura de ácido acético e água junto à quitosana, usando processos mecânicos para a promover a precipitação do hidrogel. Para análise do hidrogel obtido foram avaliadas características físico-químicas e estruturais, por meio de análises físicas, químicas e morfológicas. Como resultados, obteve-se a quitosana com um grau de desacetilação de 81 % e um rendimento de cerca de 2 %, sendo estes valores semelhantes a outros estudos da literatura. Porém, a aplicação do hidrogel de quitosana à 2 % (Hidroquit) ao sistema de filtração de água contaminada com os metais cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) se mostrou ineficiente para a remoção destes metais, mesmo quando em pequenas quantidades, na concentração de 0,010 mg/L de Cd e 0,020 mg/L de Pb e Cu. Contudo, foi possível avaliar a efetividade do processo de obtenção da quitosana através de resíduos da espécie de camarão mais consumido na região sul do Brasil, sendo assim uma possibilidade para desenvolvimento de novas metodologias e estudos na área utilizando este material.

Palavras-chave: Quitosana, Hidrogel, Remoção de Metais, Águas.

ABSTRACT

Water is considered a globally important, with that advanced treatments become essential for the removal of metals and other contaminants that in conventional treatment cannot be removed. Some adsorbents are considered promising for these advances, such as the polysaccharide chitosan, a natural polymer that is present in the crustaceans and can be obtained from the remains of these animals. Its efficient metal adsorption characteristics, the hydrogel obtained through chitosan appears as an alternative for use in different applications. The objective of this research was to extract chitosan from chitin present in shrimp and thus develop a biodegradable and non-toxic hydrogel for application in a filtration process aimed at removing metals from water. To obtain chitosan from shrimp tailings, the deacetylation method was used, after which the hydrogel was produced, the obtainment of chitin through shrimp residues was carried out through different chemical treatments, until obtaining the purified material. The chitin deacetylation reaction was carried out from a basic hydrolysis, with the addition of a solution of sodium hydroxide at a concentration of 42.3 % (m/v), and the reaction was conducted in a batch reactor closed with a stirring system at 165 rpm and kept at a temperature of 100 °C for about 2 h. The steps of washing with water were carried out to neutralize the pH and purify the chitosan. To obtain the hydrogel, a mixture of acetic acid and water together with chitosan was used, using mechanical processes to promote the precipitation of the hydrogel. For analysis of the obtained hydrogel, physicochemical and structural characteristics were evaluated through physical, chemical and morphological analyses. As a result, chitosan was obtained with a degree of deacetylation of 81% and a yield of about 2%, these values being similar to other studies in the literature. However, the application of 2% chitosan hydrogel (Hidroquit) to the filtration system of water contaminated with the metals cadmium (Cd), copper (Cu) and lead (Pb) proved to be inefficient for the removal of these metals, even when in small amounts, at a concentration of 0.010 mg/L of Cd and 0.020 mg/L of Pb and Cu. It was possible to evaluate the effectiveness of the process of obtaining chitosan through residues of the most consumed shrimp species in southern Brazil, thus being a possibility for the development of new methodologies and studies in the area using this material.

Keywords: Chitosan, Hydrogel, Remove metals, Water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de uma estação de tratamento convencional de água para abastecimento público	19
Figura 2 - Estruturas de hidrogéis formados por reações de reticulação e interações químicas.....	23
Figura 3 - Representação de estímulos que podem induzir uma mudança de conformação em hidrogéis	24
Figura 4 - Estrutura molecular primária da quitina	26
Figura 5 - Reação de desacetilação da quitina em quitosana	27
Figura 6 - Reação alcalina para a obtenção de quitosana através da quitina.....	28
Figura 7 - Representação esquemática do cefalotórax e da carapaça do camarão	30
Figura 8 - Exoesqueleto do camarão cinza (a) e do camarão rosa (b).....	32
Figura 9 - Fluxograma de obtenção da quitina através do camarão	33
Figura 10 - Fluxograma da reação da quitina em quitosana e sua purificação.....	35
Figura 11 - Reator batelada utilizado para a hidrólise básica e <i>Software</i> MS TecnoPON	36
Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção do hidrogel de quitosana	40
Figura 13 - Sistema de filtração da água com hidrogel de quitosana	43
Figura 14 - Imagem das cascas e camarão secas (a) e da quitosana em pó obtida (b)	45
Figura 15 - Relação entre o volume titulado versus pH para análise de % GD	49
Figura 16 - Hidrogel de quitosana a 2 % - Hidroquit	50

Figura 17 - Comportamento % GI do Hidroquit em função do tempo	52
Figura 18 - Espectro de FTIR para a amostra de Hidroquit	53
Figura 19 - Curva de TG da amostra Hidroquit	54
Figura 20 - Curva de DTG da amostra Hidroquit.....	56
Figura 21 - Curva de DSC da amostra Hidroquit	57
Figura 22 - Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 300 vezes	58
Figura 23 - Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 1000 vezes	59
Figura 24 - Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 2000 vezes	60
Figura 25 - Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 5000 vezes	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Classificação da água doce conforme a Resolução N°357/2005 CONAMA.....	16
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de metais para lançamento de águas residuais.....	18
Tabela 2 - Principais fontes promissoras para obtenção de quitosana	29
Tabela 3 - Dados obtidos de densidade para análise da massa molar da quitosana	46
Tabela 4 - Resultados de viscosidade, viscosidade intrínseca e massa molar da quitosana	47
Tabela 5 - Dados de padronização da solução de hidróxido de sódio 0,1N usada na análise de % GD	48
Tabela 6 - Valores obtidos da análise de Grau de Desacetilação (GD).....	49
Tabela 7 - Resultados da medição do pH da amostra Hidroquit	51
Tabela 8 - Resultados do Grau de Intumescimento (GI) da amostra Hidroquit	51
Tabela 9 - Bandas características encontradas para o Hidroquit comparadas à literatura...	54
Tabela 10 - Resultados da remoção de metais em água	62

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Espectrômetro de Absorção Atômica
Al	Alumínio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO ₂	Gás carbônico
CONH ₂	Amina
COOH	Ácido Carboxílico
Cu	Cobre
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
ETA	Estação de Tratamento de Água
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
GD	Grau de desacetilação
GI	Grau de intumescimento
g.mol ⁻¹	Gramas por mol
H ⁺	Correspondente ácido da titulação
HCl	Ácido clorídrico
H ₂ O	Água
KBr	Brometo de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mv	Massa molar média

m/v	Massa/Volume
NaOH	Hidróxido de sódio
NHCOCH ₃	Acetamido
N ₂	Nitrogênio
nm	Nanômetro
OH ⁺	Correspondente básico da titulação
OH ⁻	Álcoois
P.A.	Puro para análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
Pb	Chumbo
rpm	Rotação por minuto
SO ₃ H	Ácido Sulfônico
TG	Termogravimetria
v/v	Volume/volume
μm	Micrómetro
Y'	Valores de y da curva de titulação
β	Beta
K	Constante para o polímero quitosana (Equação de Mark - Houwink)
α	Constante para o polímero quitosana (Equação de Mark - Houwink)
η	Viscosidade Intrínseca
η _{esp}	Viscosidade Específica
η _{esp red}	Viscosidade Específica Reduzida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo geral.....	12
1.2 Objetivos específicos.....	13
1.3 Justificativa	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 A água potável.....	14
2.2 Qualidade de água para abastecimento público e uso industrial.....	15
2.3 Tratamento de água para consumo	18
2.4 Hidrogel	21
2.5 Quitina e Quitosana.....	26
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	32
3.1 Processo de extração e obtenção da quitina e quitosana.....	33
3.2 Processo de obtenção do hidrogel de quitosana.....	39
3.3 Sistema de filtração e remoção dos metais	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Obtenção e caracterização da quitosana	45
4.2 Caracterização do hidrogel de quitosana	50
4.3 Avaliação da remoção de metais	61
5 CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Bacias hidrográficas e corpos hídricos são fontes renováveis de água doce e cada vez mais a busca por estes recursos cresce, seja por indústrias ou para o uso em saneamento básico. Além de ser parte de necessidades básicas do dia a dia, a água é utilizada em atividades de lazer, saúde e principalmente na agricultura. O conhecimento da distribuição e sua relação com demandas econômicas e sociais são importantes aliados para progredir com os desafios da sociedade aliados a este recurso. Assim, sua escassez e contaminação potencial pelos seres humanos, com despejos de resíduos indevidos que causam degradação do meio ambiente, faz com que recursos financeiros sejam demandados para restituir a qualidade da água e dos despejos que retorna ao recurso hídrico (SILVA; PEREIRA, 2019).

As indústrias têm o dever de respeitar a legislação do seu país para realizar seu despejo, pois são responsáveis por uma parte significativa de águas residuais que retornam aos recursos hídricos. Estes resíduos são lançados com uma carga orgânica, microrganismos e em muitos casos metais pesados que possam provocar um impacto negativo ao meio ambiente e a saúde, pois mesmo presente em pequenas quantidades, causam acúmulos no organismo e possível contaminação em seres vivos (SANTANA; SANTOS; RESENDE, 2020). A importância de tratamentos avançados eficientes para a remoção de metais em águas e efluentes garante que os despejos de uma indústria originem os menores impactos e danos à saúde e ao ecossistema, para isso estudos desenvolvidos com o uso de adsorventes como a alumina e carvão ativado, óxido de zircônio hidratado e polímeros naturais demonstram-se eficientes, em especial a aplicação de quitosana em hidrogéis como princípio ativo para a remoção do metal cobre (PLONCOSKI, 2009).

Os hidrogéis são considerados como importantes materiais da área da biotecnologia que vem se destacando em diferentes aplicações nas áreas da medicina, agricultura, engenharia e indústria em todo o mundo. Utilizados nas mais variadas aplicações na área médica, ganha um destaque especial como biomaterial responsável pela dispersão controlada de fármacos no corpo humano, já na agricultura auxilia na dispersão de insumos no solo e suas aplicações tecnológicas também estão relacionadas ao uso para tratamento avançado de águas naturais ou residuais visando à remoção de metais pesados. Estes materiais podem ser desenvolvidos com o uso de diversos tipos de polímeros naturais (amido, colágeno e quitosana), com alta resistência física e/ou compatibilidade com o corpo humano, apresentando de acordo com sua composição características como atóxicas, hidrofílicas, adsorventes e altamente dispersivas (SENNAKESAVAN et al., 2020).

A quitosana, um polissacarídeo classificado como um polímero natural pode ser utilizado em uma gama variada de aplicações, tendo destaque na área de alimentos e na área farmacêutica, por possuir propriedades antimicrobianas, baixa imunogenicidade, biocompatibilidade química, biodegradabilidade na natureza e baixa toxicidade para organismos vivos. Além disso, também se destaca em aplicações para o tratamento de resíduos industriais e metais pesados devido sua alta capacidade de absorver elementos químicos. Por ser um polímero natural, pode ser encontrada na natureza em animais, fungos e bactérias ou tecidos vivos, e sua principal fonte de obtenção é através da biomassa do camarão e de fungos da família dos *Marasmiaceae* (GARCIA, 2018).

Neste contexto, o presente trabalho tem o intuito de desenvolver um hidrogel a partir da quitosana natural extraída de resíduos do camarão, visando sua aplicação para a remoção de metais presentes em águas por meio do processo de adsorção. Com isso, busca-se avaliar uma nova alternativa a partir de um material biodegradável para remoção de metais e contaminantes presentes em recursos hídricos.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na obtenção de um hidrogel a partir da quitosana extraída de resíduos de camarão, visando sua aplicação em um sistema de filtração para a remoção de metais em águas.

1.2 Objetivos específicos

- Obter a quitosana através da técnica de desacetilação da quitina presente nos resíduos de camarão;
- Avaliar o grau de desacetilação do material obtido;
- Analisar as propriedades físico-químicas, térmicas e morfológicas do hidrogel de quitosana obtido;
- Desenvolver um sistema de filtração com o hidrogel de quitosana para a remoção por adsorção de metais presentes nas águas;
- Avaliar a eficiência da remoção dos metais.

1.3 Justificativa

Um alimento muito consumido no Brasil é o camarão, principalmente em cidades litorâneas onde sua pesca e comercialização são facilitadas pela localização. Em consequência disso, os resíduos deste crustáceo como cabeça, carapaça e exoesqueleto se torna um acúmulo quando não destinados ao coprocessamento. Um destino a estes rejeitos é a extração da quitina, um polissacarídeo presente em quantidades significativas e de alto valor agregado. Quando submetido à técnica de desacetilação obtém-se a quitosana através da quitina extraída, sendo que este polímero natural pode apresentar formas diversas de aplicação e funcionalidades, dentre as quais está a capacidade de adsorção de metais em águas.

Como os metais presentes em águas afetam sua qualidade e muitas vezes são tóxicos à saúde humana, o estudo e o desenvolvimento de novas alternativas de tratamento destes recursos hídricos vêm crescendo nos últimos anos. Por não ser possível sua remoção em tratamentos convencionais, muitas vezes precisam-se aplicar tratamentos avançados dependendo do destino da água, para que esta se encontre sem contaminações. Com isso, o desenvolvimento de um hidrogel com quitosana se torna uma alternativa para remover metais presentes em águas contaminadas por meio de sua adsorção pela quitosana. Assim, este trabalho busca além de avaliar a remoção de metais presentes na água o reaproveitamento destes resíduos orgânicos que são normalmente descartados sem utilização, dando nova perspectiva de reuso para diversas aplicações.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A água potável

A busca por novas alternativas para agregar benefícios à saúde, ao meio ambiente e a qualidade de vida vem se destacando, onde alimentos saudáveis, um maior consumo de água e práticas de exercícios físicos são essenciais para quem deseja uma melhor qualidade de vida. A hidratação aliada a uma correta alimentação resulta em ganhos ao corpo humano e para que estes benefícios sejam proveitosos ao organismo, à qualidade da água consumida deve apresentar características desejadas dentro da legislação do órgão responsável para cada região. Para que isso aconteça, muitas vezes os corpos hídricos ou águas residuais necessitam de tratamentos avançados em busca da remoção de poluentes prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (SOUZA; PERTEL, 2020).

A água em sua forma natural é uma molécula composta por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio (H₂O), sendo encontrada na natureza em diversas composições, como a água salgada de salinidade superior ou igual a 30 % e a água doce de salinidade igual ou inferior a 0,5 % e sais minerais. Por ser considerada como um bem finito devem-se manter cuidados especiais para o uso e reaproveitamento deste recurso natural, minimizando os desperdícios e conscientizando a população sobre a importância de cuidar e manter o ecossistema estável (BITTENCOURT; PAULA, 2014).

O Brasil está regido com o Decreto N° 5.440, de 4 de maio de 2005, que estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água e sistemas de abastecimento, garantindo que o consumidor receba água própria para consumo e todas as

informações a seu respeito. No Brasil, o direito ao saneamento básico deve abranger toda a população, onde a água para consumo humano precisa atender ao padrão de potabilidade para que não ofereça riscos à saúde, chegando às residências de acordo com todos os parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos (BRASIL, 2005).

2.2 Qualidade de água para abastecimento público e uso industrial

A região do Vale do Taquari, que abriga cerca de 36 municípios, está situada no estado do Rio Grande do Sul – Brasil, e conta com a bacia hidrográfica do sistema Taquari-Antas localizada na região nordeste do estado. A água que serve como fonte de saneamento básico para a população destas cidades também é utilizada por indústrias localizadas próximas a estes recursos hídricos. Algumas indústrias de produtos alimentícios, frigoríficos, curtumes entre outras que utilizam água em seus processos produtivos podem ser consideradas como fontes poluidoras do Rio Taquari, pois devolvem seus efluentes tratados ao percurso normal (MULLER, GRANADA E SPEROTTO, 2016). Conforme descrevem os autores Muller, Granada e Sperotto (2016), mesmo com grande volume de despejos de efluentes e outras atividades que possam interferir na sua qualidade o Rio Taquari não apresenta índices de poluição, podendo sua água ser classificada como de boa qualidade.

A Resolução Nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA aborda a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Como critério para a definição da qualidade e classe destes, avalia-se o conjunto de condições e padrões necessários ao atendimento dos usos essenciais da água, atuais ou futuros. Para águas doces encontram-se cinco classificações e suas respectivas aplicações, podendo-se observar no Quadro 1 estes parâmetros e restrições, informando visualmente os aspectos necessários para atender cada classe. Observa-se que nem todos os parâmetros podem ser atendidos para o consumo humano, agricultura ou para a área industrial, não podendo ser aplicados para o mesmo fim, cada caso apresenta suas aplicações e seus padrões de contaminação aceitáveis pelo conselho (BRASIL, 2005).

Quadro 1 - Classificação da água doce conforme a Resolução N° 357/2005 CONAMA

Classificação	Consumo Humano	Agricultura e uso industrial	Pesca/Lazer	Preservação Natural	Harmonia Paisagística e Navegação
Classe Especial	Com desinfecção	Sem restrições	Mantendo a proteção e equilíbrio natural	Mantendo o equilíbrio natural	Sem restrições
Classe I	Com tratamento simplificado	Frutas e hortaliças consumidas sem alterações	Sem restrições	Sem restrições	Sem restrições
Classe II	Com tratamento convencional	Frutas, hortaliças campos e culturas arbóreas.	Sem restrições	Sem restrições	Sem restrições
Classe III	Com tratamento convencional ou avançado	Culturas arbóreas e campos	Sem restrições	Sem restrições	Sem restrições

Fonte: Adaptado de Brasil (2005).

Após cerca de seis anos da Resolução N° 357/2005 entrou em vigor a Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando a Resolução anterior no CONAMA. O uso crescente de recursos naturais fez com que o conselho descrevesse leis e regulamentos mais abrangentes sobre as águas residuais geradas e tratadas e seu retorno ao recurso hídrico. Tal forma é válida, uma vez que a água desviada para uso em indústrias e abastecimento público gera efluentes passíveis de tratamento para retornar em sua qualidade próxima ao natural (BRASIL, 2011).

Grandes empresas e indústrias dependem da disponibilidade de água para o uso em seus processos produtivos, como em operações de fabricação, geração de energia, resfriamento, além do uso doméstico da água, como esgotos, limpeza, banho e higiene de funcionários (saneamento). A busca de adequar a logística de instalação de uma indústria próxima a recursos hídricos é essencial para o bom funcionamento do processo, pois pode facilitar a captação de água de rios ou lençóis subterrâneos garantindo a praticidade e a qualidade desejada. Uma vez que esta prática cresce constantemente em busca de produção, a preocupação com a qualidade deste recurso natural é uma consequência, visto que a mesma

água que abastece uma população é utilizada como produto para a indústria (WILLET et al., 2020).

O tratamento de águas residuais para o retorno ao recurso hídrico é a melhor opção para manter o nível de qualidade e o equilíbrio natural, porém os impactos ambientais negativos e positivos das águas residuais das indústrias muitas vezes ainda não são totalmente percebidos. Algumas vezes o tratamento não se torna efetivo para a remoção completa de todos os contaminantes do processo, que acabam voltando à natureza e impactando no meio ambiente e no ecossistema, mesmo respeitando as leis e regulamentos sobre os parâmetros de despejo de águas residuais (SAIDAN, 2020).

Em alguns casos os tratamentos convencionais da água para consumo humano não são capazes de remover na maioria das vezes metais pesados, sendo que estes elementos acabam, mesmo que em pequenas quantidades, absorvidos por animais ou pelo corpo humano. Metais pesados são elementos químicos que apresentam a capacidade de perder elétrons auxiliando na formação de radicais livres ou outras formas tóxicas ao ambiente. A maior questão atrelada a sua presença na água é em relação à saúde, onde a intoxicação causada por metais pesados não é imediata, porém com o tempo e elevados níveis se torna perceptível por comprometer alguns sistemas do organismo. Atribuições como sua neurotoxicidade e capacidade de atuação como desregulador endócrino e metaloestrógeno já estão comprovadas cientificamente. Metais como alumínio (Al), cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) requerem atenção especial devido à sua capacidade de interferir em hormônios estrogênicos (RODRIGUES; MACHADO; GEHLEN, 2019).

Conforme a Resolução N° 430 de 2005, a permissão para o lançamento direto de efluentes de qualquer fonte poluidora só é permitida no corpo receptor se obedecer a algumas condições e padrões previstos pela legislação. Parâmetros como pH, temperatura, sólidos sedimentáveis, entre outros, devem ser monitorados, mas devem atender padrões de lançamento de águas residuais principalmente em relação à parâmetros orgânicos e inorgânicos. Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros relacionados aos metais permitidos para lançamento aos corpos hídricos (BRASIL, 2005).

Tabela 1 - Padrões de metais para lançamento de águas residuais

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg.L⁻¹)
Arsênio total	0,50
Bário total	5,00
Cádmio total	0,20
Chumbo total	0,50
Cobre dissolvido	1,00
Cromo hexavalente	0,10
Cromo trivalente	1,00
Estanho total	4,00
Ferro dissolvido	15,00
Manganês dissolvido	1,00
Merúrio total	0,01
Níquel total	2,00
Prata total	0,10
Selênio total	0,10
Zinco total	5,00

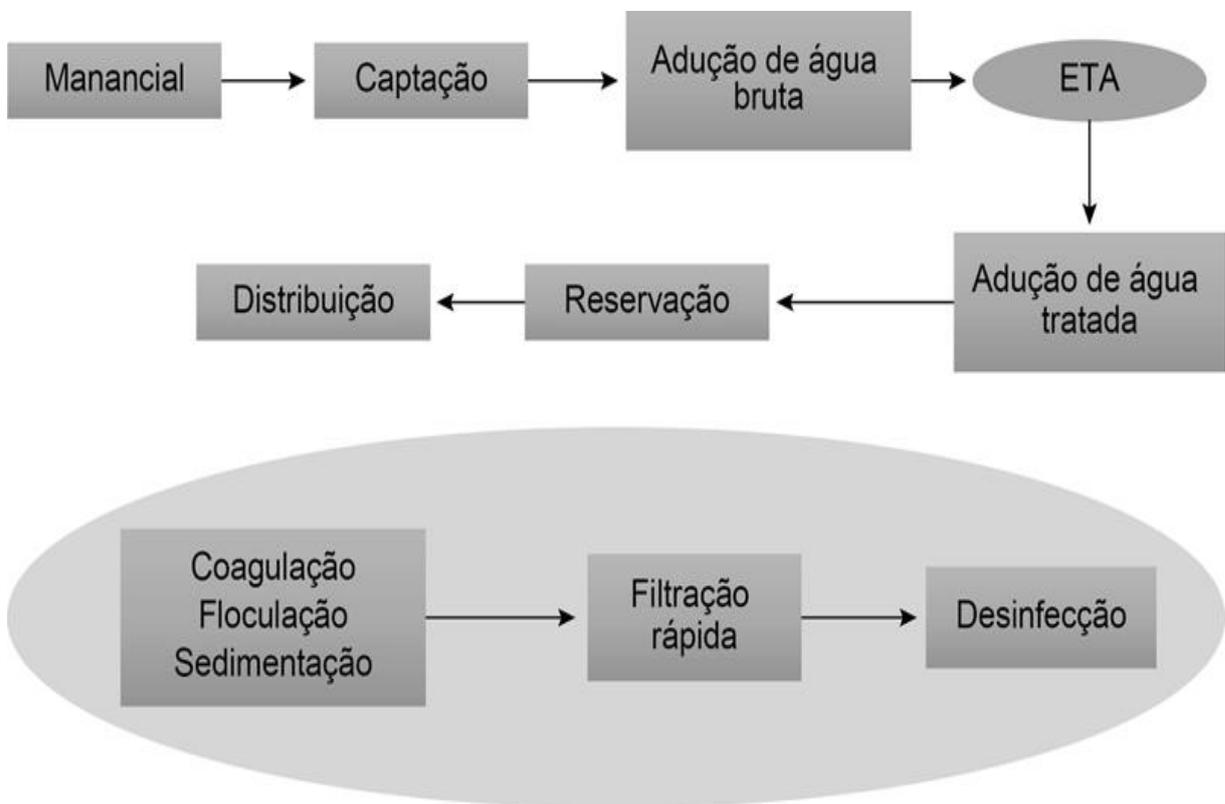
Fonte: Adaptado de Brasil (2005).

2.3 Tratamento de água para consumo

Desde o ano de 1900, após pesquisas e novas descobertas, definiu-se que o tratamento convencional de água para consumo humano deveria ser composto pelas etapas de coagulação química, para auxiliar na remoção de sujidades, floculação, sedimentação e por fim filtração.

No ano de 1908 surgiram os primeiros registros de uso de cloro como agente oxidante para o tratamento efetivo da água e desde então se segue este modelo de tratamento convencional que é adotado nacionalmente por estações de tratamento. Com os primeiros resultados acerca da efetividade do cloro como agente desinfetante, estabeleceu-se a necessidade de que, qualquer que fosse a modalidade de tratamento adotada, a etapa de desinfecção teria de ser necessariamente incorporada. A Figura 1 representa a estrutura de uma estação de tratamento de água para consumo (FILHO, 2017).

Figura 1 - Fluxograma de uma estação de tratamento convencional de água para abastecimento público



Fonte: Filho (2017).

Em alguns casos a água bruta apresenta compostos inorgânicos como metais, compostos orgânicos sintéticos e agrotóxicos indesejados para o consumo, e a remoção destes por tratamento convencional é possível apenas em pequena porcentagem, porém não é considerada eficiente. Quando estes compostos estão presentes e faz-se necessária sua remoção completa da água tratada, investe-se em tratamentos não convencionais, conhecidos como terciários ou avançados (FILHO, 2017). Conforme Filho (2017), sugere-se agregar ao tratamento convencional a adoção de processos de adsorção com carvão ativado, arraste com

ar, processos com membranas, entre outras tecnologias disponíveis no mercado.

Com o avanço da tecnologia muitas formas de tratamentos avançados surgem com a intenção de remover materiais orgânicos e inorgânicos presentes na água, que em certas quantidades são prejudiciais à saúde e ao ecossistema. A adsorção tem destaque especial neste processo, pois sua eficiência e o uso de matérias-primas alternativas para absorver metais são motivos de pesquisas em todo o mundo. Adsorventes como carvão e alumina ativada, óxido de zircônio hidratado, entre outros, apresentam resultados positivos e eficientes (BALAKRISHNAN et al., 2020).

Alguns polímeros naturais oriundos de diversas fontes alternativas podem ser utilizados para obtenção de carvão ativado, como o uso de algas adsorventes e principalmente a quitosana (HENA, 2010) como princípio ativo na remoção de metais por adsorção, demonstrando serem métodos eficientes para a remoção de contaminantes inorgânicos de água bruta ou/e águas residuais tratadas (BALAKRISHNAN et al., 2020).

Para que o carvão ativado alcance a eficiência desejada, muitas vezes é necessário o uso de agentes complexantes, que facilitam seu desempenho na remoção de materiais inorgânicos, bem como as resinas de troca iônica que apresentam resultados muito eficientes, porém com um custo elevado. Guinesi, Esteves e Cavalheiro, (2007) propuseram uma alternativa no uso de materiais adsorventes, onde verificaram um melhor custo benefício, maior eficiência e a possibilidade de utilizar materiais biodegradáveis, conhecidos como bioadsorventes. Em seus estudos os autores utilizaram a quitosana, que quando submetida à adsorção é capaz de causar a remoção de cobre em águas. A capacidade de remoção de metais em água deste material está relacionada aos seus grupos amino e hidroxilas livres presentes.

Conforme pesquisa de Dória e Lima (2020), a aplicação do polímero natural quitosana se mostrou eficiente também para a adsorção do metal zinco (Zn^{+}) em solução aquosa, o que favorece o uso deste polissacarídeo como um bioadsorvente com potencial eficiência. Considerando suas cadeias, os grupos amino e as hidroxilas presentes são promissores à adsorção e remoção dos metais por sua semelhança a uma base de Lewis, tendo assim a propriedade de quelar muitos íons metálicos de transição. Quando modificada fisicamente para sua forma esférica, provoca um aumento na área superficial e um melhor acesso aos sítios ativos de adsorção, facilitando o processo.

2.4 Hidrogel

Definem-se por hidrogéis estruturas tridimensionais reticuladas de homopolímeros ou copolímeros hidrofílicos capazes de formar redes com alta capacidade de absorver fluidos. Estes materiais formam ligações covalentes pela reação de um ou mais monômeros, assim como ligações cruzadas devido ao entrelace das redes poliméricas e ligações de associação incluindo ligações de hidrogênio ou fortes interações de Van der Waals entre as cadeias poliméricas (VLIERBERGHE; DUBRUEL; SCHACHT, 2011).

Segundo Bogarim (2014), estes tipos de ligações favorecem uma grande estabilidade físico-química dos hidrogéis, desenvolvendo longas cadeias que resultam em compostos estruturados e de alta massa molecular. Com isso, os hidrogéis agregam algumas características especiais como a capacidade de intumescer em água e fluido biológicos e uma maior elasticidade, minimizando o atrito entre tecidos e o material, em caso de uso na área médica. Além disso, sua facilidade de obtenção em diferentes formas está entre as características que favorecem sua gama de aplicações (CAVENAGUE et al., 2015).

Este tipo de material classifica-se como um grupo de polímeros absorventes que apresentam grupos funcionais hidrofílicos como álcoois, ácidos carboxílicos, amidas e ácidos sulfônicos, respectivamente (-OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H). Cerca de 20 % da matriz polimérica é constituída por água e quando intumescida pode chegar a 99 % em massa. Considera-se um hidrogel superabsorvente aquele onde a quantidade de água ultrapassar 95 % em sua estrutura. Isso possibilita que as cadeias tridimensionais consigam se intumescer retendo uma quantidade significativa de fluido no interior de suas estruturas, sem se dissolver, mantendo-as estáveis e ao mesmo tempo podendo dispersar estes fluidos continuamente (GARCIA, 2018).

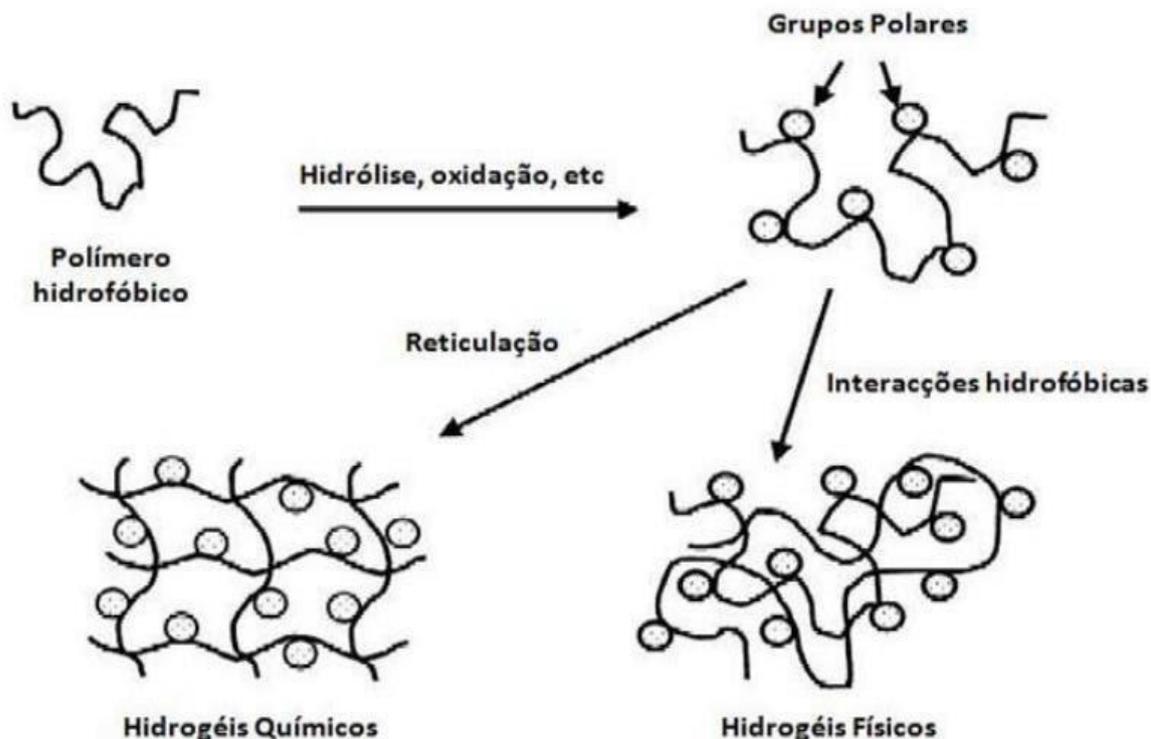
Por apresentar características hidrofílicas, alta compatibilidade e atoxidade, tornando-os quase inertes em algumas situações, os hidrogéis podem ser excelentes biomateriais para aplicações biológicas e biomédicas. Se acrescido de um princípio ativo às redes poliméricas e seus grupos funcionais, os hidrogéis são capazes de responder a estímulos físicos, químicos ou bioquímicos. Quando se altera a reticulação, a formação das redes poliméricas e sua composição com princípios ativos, as propriedades são ajustadas a fim de criar um produto

com propriedades específicas para o uso desejado (XIANG; SHENA; HONG, 2020)

Os hidrogéis são denominados conforme suas origens naturais, sintéticas ou híbridas. Um hidrogel de origem sintética é resultado da polimerização de monômeros sintéticos, como o ácido metacrílico, acrilamida, entre outros. Entre suas características principais está o fato de que sua estrutura pode ser modificada com o objetivo de conseguir degradabilidade e funcionalidade exigidas apresentando materiais multifuncionais que oferece variadas aplicações na área da saúde. Já os desenvolvidos por polímeros de origens naturais como o ácido hialurônico, alginato, amido e quitosana podem ser usados com ou sem alguma alteração química, sendo hidrogéis que exibem o benefício de serem biocompatíveis e biodegradáveis, porém por outro lado possuem baixas propriedades mecânicas. A classe de hidrogéis híbridos é sintetizada com a combinação de polímeros naturais e sintéticos, tornando-se está, em muitos casos, uma excelente estratégia para melhorar as propriedades do material desejado (GARCIA, 2018).

De acordo com Vieira (2018), as diferentes classificações de hidrogéis alteram também o tipo de estrutura polimérica formada e seus agrupamentos, produzindo géis reversíveis ou físicos e permanentes ou químicos. Os naturais desenvolvem suas estruturas devido a interações intra e intermoleculares como ligações iônicas ou ligações de hidrogênio. Já nos químicos ocorrem ligações covalentes para manter-se suas estruturas, o que os tornam mais rígidos que os demais. Hidrogéis com alta capacidade de retenção híbrida apresentam uma maior reticulação das cadeias poliméricas solúveis em água com outros materiais, podendo ocorrer a conversão de polímeros hidrofóbicos para hidrofílicos que formam suas estruturas de forma a originar redes poliméricas, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Estruturas de hidrogéis formados por reações de reticulação e interações químicas

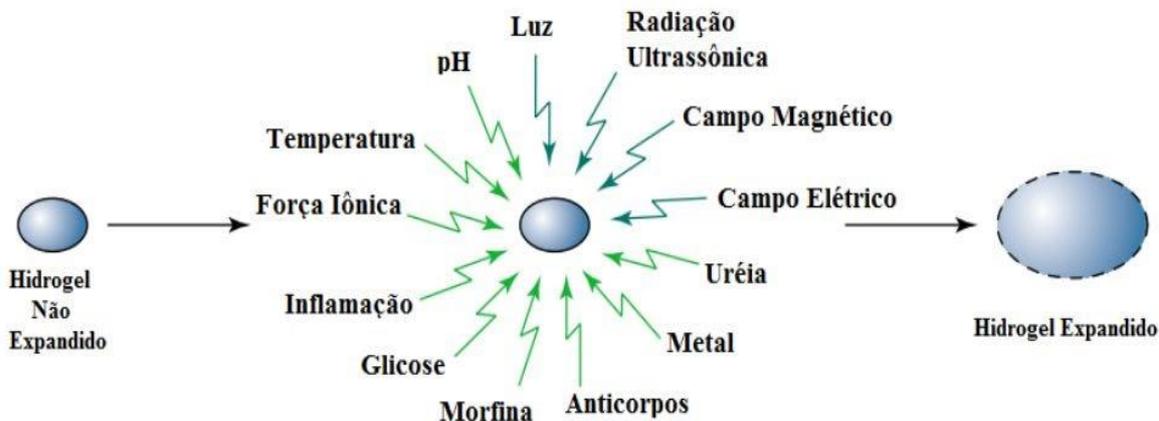


Fonte: Vieira (2018).

Os hidrogéis apresentam uma alta escala de flexibilidade em termos de cinética de reação, expansão e principalmente em suas características de superfícies modificáveis como carga elétrica, funcionalidade, grande área, estrutura controlável de poros, catálise de permeabilidade, estabilidade térmica, hidrofiliicidade e propriedades de ácido/base interessantes para alguns tipos de aplicações (SINHA; CHAKMA, 2019).

Este polímero, mesmo que entumecido em soluções não apresenta características de solubilidade, devido às suas reticulações que aliadas a interações intramoleculares, impedem esse processo fazendo com que o material retenha o fluido, quando estes estão em contato. Isso caracteriza o hidrogel como um gel polimérico expansível em meio aquoso e com alto grau de retenção. Os hidrogéis da categoria responsivos (com capacidade de responder a estímulos do corpo humano ou do meio inserido) foram descobertos em 1978, e sua principal característica é a habilidade de ser sensível a ionização e outros estímulos considerados gatilhos para o movimento e a liberação do material como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Representação de estímulos que podem induzir uma mudança de conformação em hidrogéis



Fonte: Monteiro (2017).

A capacidade hidrofílica deste material polimérico o torna especial, por isso suas aplicações podem ser as mais variadas possíveis. Algumas aplicações destacadas são o seu uso como dispersante de drogas no organismo humano e como um substituto artificial para o tecido corporal. Hidrogéis poliméricos que apresentam algumas variações em suas formas ou tamanhos, ou mesmo em outras características, como a elétrica, o intumescimento e desempenho óptico ou mecânico induzido por estímulos são denominados como hidrogéis inteligentes capazes de exibir memórias para que a dispersão ocorra somente quando necessária ao organismo ou meio em que este esteja aplicado (KORDE; KANDASUBRAMANIANA, 2019).

Para o mercado dos hidrogéis, os avanços tecnológicos crescem de maneira significativa com o desenvolvimento de novas pesquisas. A procura por biomateriais que apresentem características compatíveis, o uso na área de embalagens, encapsulações alimentícias e em cosméticos, assim como sua utilização no meio ambiente sem contaminar ou degradar o solo são algumas áreas de estudos (REIS, 2019). Conforme Reis (2019), a busca de produtos e processos ecologicamente sustentáveis, com uso de fontes renováveis e matérias-primas naturais vem crescendo com os avanços em pesquisas de diversas áreas, com isso a gama de aplicações se tornam cada vez mais variadas e eficientes para o futuro.

A multifuncionalidade do hidrogel permite um amplo campo de aplicações, sendo uma

utilização com grande potencial de crescimento onde seu uso como um adsorvente químico para remoção de metais e outros elementos de águas e efluentes domésticos e industriais. Outras aplicações importantes se dão em sistemas de entrega de medicamentos no corpo humano e na engenharia de tecidos e curativos corporais. Também tem função promissora no uso agrário como um dispersante de umidade em solos arenosos e secos, devido sua capacidade de reter a água e diminuir o estresse hídrico para as vegetações (MENG et al., 2019). Suas aplicações em águas com o objetivo de remoção e contenção de poluentes aquosos orgânicos e inorgânicos como íons metálicos, corantes nocivos e outros micropoluentes farmacêuticos são consideradas eficientes (SINHA; CHAKMA, 2019).

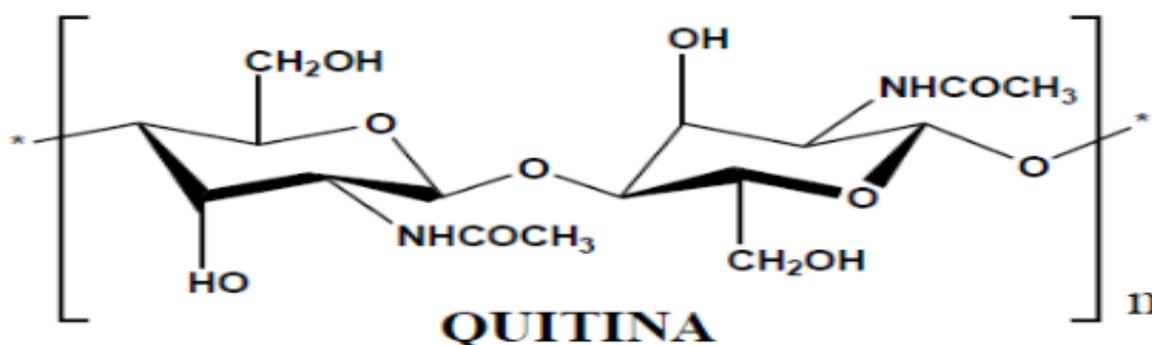
O uso de hidrogéis como dispersantes de fármacos ou de hormônios no corpo humano podem ser realizados por meio de adesivos que em contato com o meio, dispersam controladamente a quantidade necessária dosada para o sistema nervoso. Seu uso como curativo para feridas ou reconstrução do tecido também são interessantes, porém alguns empecilhos podem ser encontrados. De acordo com os autores, a resistência mecânica, alguns parâmetros farmacocinéticos e a dispersão de drogas contida no hidrogel devem ser otimizadas para obtenção de melhores resultados. Assim, pesquisas investindo na exploração de métodos reticulados, projetos de estruturas únicas e dispersão energética prometem expandir ainda mais as aplicações do hidrogel (XIANG; SHENA; HONG, 2020).

Já na área de tratamento de águas, as pesquisas no uso de hidrogéis vêm crescendo de forma significativa nos últimos anos, sendo considerado como um tratamento avançado, devido suas características de não agredir o meio ambiente e utilizar matérias-primas renováveis (PLONCOSKI, 2009). Em estudo de Ploncoski (2009) aplicou-se o hidrogel com princípio ativo de quitosana em remoção de cobre de águas residuais e obtiveram-se resultados satisfatórios para esta aplicação. Já em trabalho de Queirós (2018) buscou-se remover o corante catiônico azul de metileno de águas residuais usando hidrogéis à base de acrilamida, acrilato e bentonita, demonstrando ser um método eficiente para a remoção de corantes de estações de tratamento de efluentes de indústrias antes de retornar aos recursos hídricos.

2.5 Quitina e Quitosana

A quitina (2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose) se classifica como um copolímero bifuncional de cadeia linear e foi descoberta no ano de 1811 por Bradconnot. Unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), é considerado o segundo polímero natural mais abundante na Terra e encontra-se principalmente em animais como crustáceos e frutos do mar ou também em cadeias vegetais como fungos e leveduras. Sua estrutura molecular está representada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura molecular primária da quitina



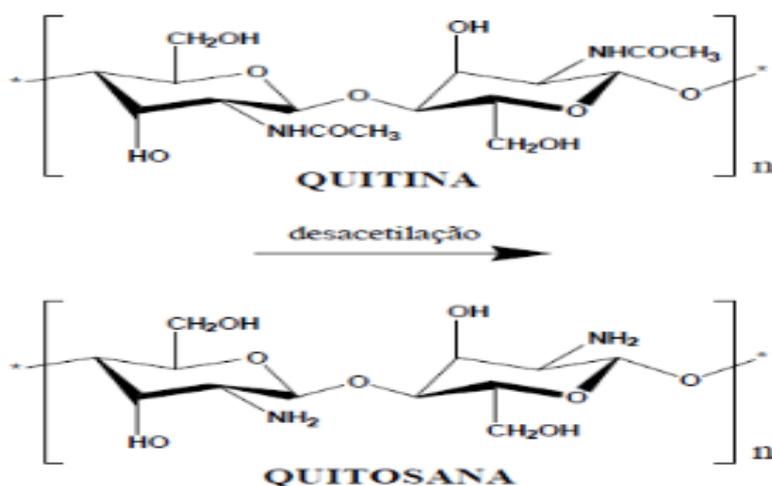
Fonte: Ladeira (2020).

Este polissacarídeo apresenta características estruturais próximas às encontradas na matriz extracelular humana e animal e com isso pode ser extraída principalmente do exoesqueleto de artrópodes como crustáceos, frutos do mar e nas paredes celulares de alguns fungos. A quitina está localizada principalmente nas fibras da pele de crustáceos misturada com alguns sais minerais como o carbonato de cálcio, assim como proteínas, pigmentos e lipídios. Apresenta um papel essencial para as estruturas exoesqueléticas destes animais e para a construção das paredes celulares (PEERS; MONTEBAULT; LADAVIÈRE, 2020).

Alguns animais marinhos como o camarão apresentam de 5 a 7 % de quitina na sua biomassa residual, já o siri apresenta cerca de 15 a 20 % de quitina presente em seus resíduos não aproveitados pela indústria, se tornando então alternativas promissoras para agregar valor econômico a estes rejeitos. Segundo os autores, o processamento alternativo da biomassa de indústrias pesqueiras para a extração da quitina aumenta significativamente o seu valor nutricional e agregado ao destino final quando comparado com a destinação para a produção de farináceos (BESSA-JUNIOR E GONÇALVES, 2013).

Conforme Ladeira (2020), quando extraída em sua forma natural a quitina apresenta características especiais que dificultam suas aplicações, como a insolubilidade em água. Para melhorar estes aspectos e conseguir usufruir de todos seus benefícios, realiza-se uma reação para a obtenção da quitosana. A reação de desacetilação por mecanismos enzimáticos ou rotas sintéticas é responsável por converter os grupos acetanilida (-NHCOCH₃) em grupos aminos através do processo de hidrólise, assim quando se atinge o grau de 60 % ou mais da reação pode ser obtida a quitosana, de acordo com a reação apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Reação de desacetilação da quitina em quitosana



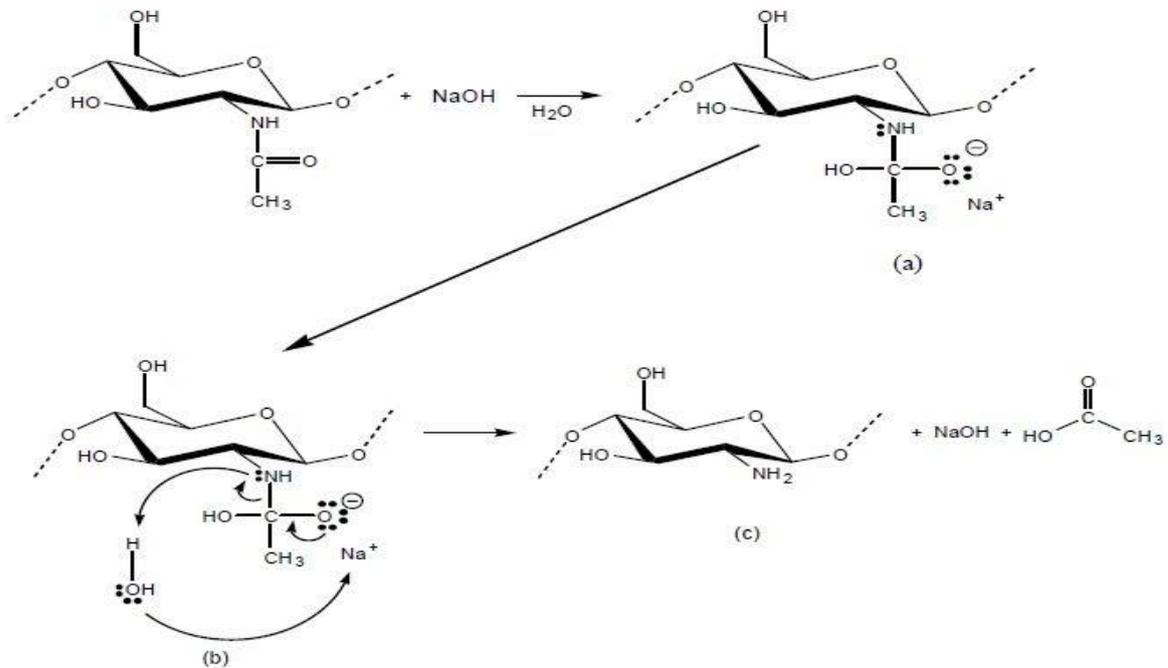
Fonte: Ladeira (2020).

A quitosana por sua vez, é um polissacarídeo que apresenta compostos de N-acetilglucosamina e glucosaminas unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1→4). Esta molécula apenas é solúvel em meio ácido (pH < 6), ou seja, quando se dá a protonação de seus grupos aminos ocorre o carregamento positivo e assim há a desintegração das interligações entre as cadeias onde em solução podem formar ligações fracas fáceis de serem rompidas. Comercialmente, encontra-se disponível a quitosana com um grau de desacetilação 70 a 95 % com um baixíssimo peso molecular, de $4,15 \times 10^{-20}$ a $3,32 \times 10^{-18}$ g.mol⁻¹, além das cargas positivas para a agregação de uma membrana gelificada. (RIBEIRO, 2009).

Conforme demonstrado por Pinto (2014), após as etapas de pré-tratamento da biomassa do camarão ocorre o processo de hidrólise alcalina, uma reação simples dos grupos acetoaminas presentes na quitina levando à obtenção da quitosana. Porém nem sempre a reação é completa ao longo de toda a cadeia. Para isso realiza-se o processo de desacetilação,

deixando para trás grupos aminos e facilitando a reação completa de todos os grupos presentes para a obtenção da quitosana, como observa-se na Figura 6.

Figura 6 - Reação alcalina para a obtenção de quitosana através da quitina



Fonte: Pinto (2014).

A diferença entre a quitosana e outros polissacarídeos naturais está na característica da molécula de possuir muitos grupos aminos reativos tornando-se poliônica, ou seja, com carga elétrica líquida positiva. Quando ocorre a reação de desacetilação da quitina os grupos N-acetil são hidrolisados e liberados deixando para trás grupos aminos e consequentemente a quitosana formada será solúvel (CORTEZ, 2018).

Por ser um polissacarídeo classificado como um polímero natural sua forma de obtenção pode ser encontrada nas mais variadas fontes de quitina presente no ambiente natural e seres vivos. Os grupos com maior abundância na natureza são os artrópodes (crustáceos, insetos, aracnídeos entre outros), moluscos, algas e fungos podendo-se encontrar também em alguns anelídeos e tardígrados. A obtenção da quitosana segue o mesmo processo para qualquer uma das fontes, onde ocorre a extração da quitina transformada em quitosana através da reação de desacetilação (CORTEZ, 2018). Conforme descrito por Cortez (2018), a pesquisa com fungos para esta aplicação vem crescendo significativamente, visto que são passíveis de serem cultivados e suas diversidades de espécies já estão empregadas em diferentes processos industriais consolidados.

No Brasil a principal fonte de obtenção da quitosana se refere à biomassa de pescados e crustáceos, devido ao benefício deste coprocessamento. Contudo, quando se compara este método com a obtenção da quitosana através de fungos, estes apresentam um grande potencial de crescimento. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre o uso de crustáceos e algumas espécies promissoras de fungos para a obtenção de quitosana (CORTEZ, 2018).

Tabela 2 – Principais fontes promissoras para obtenção de quitosana

	Fonte	Grau de Desacetilação (%)	Peso Molecular (kDa)
Crustáceos	Caranguejo	71-93	$0,7-5,6 \times 10^5$
	Camarão (Pleocyemata)	67-84	$1,6-5,7 \times 10^5$
	Lagosta	82	$2,4-7,9 \times 10^5$
	Camarão (Dendrobranchiata)	60-69	$4,5-5,1 \times 10^5$
Fungos Ascomycota	<i>Aspergillus niger</i>	90	$1,4 \times 10^5$
	<i>Aspergillus terreus</i>	83	$1,5 \times 10^4$
	<i>Candida albicans</i>	84	$1,1 \times 10^5$
	<i>Zygosaccharomyces rouxii</i>	85	$2,7 \times 10^4$
Fungos Basidiomycota	<i>Lentinus edodes</i>	87	$1,9 \times 10^5$
	<i>Pleurotus sajo-caju</i>	84	$1,1 \times 10^5$
Fungos Mucoromycota (Mucorales)	<i>Absidia butleri</i>	84-92	$0,5-2,6 \times 10^5$
	<i>Cunninghamella elegans</i>	82-85	$0,5-2,7 \times 10^4$
	<i>Cunninghamella sp.</i>	82-90	$0,5-3,6 \times 10^5$
	<i>Gongronella butleri</i>	87	$2,0-7,0 \times 10^4$
	<i>Mucor rouxii</i>	83-95	$0,2-1,9 \times 10^5$
	<i>Mucor circinelloides</i>	83	$2,7 \times 10^4$
	<i>Mucor sp.</i>	83-89	$0,5-2,1 \times 10^5$
<i>Rhizopus sp.</i>	83-90	$0,6-2,3 \times 10^5$	

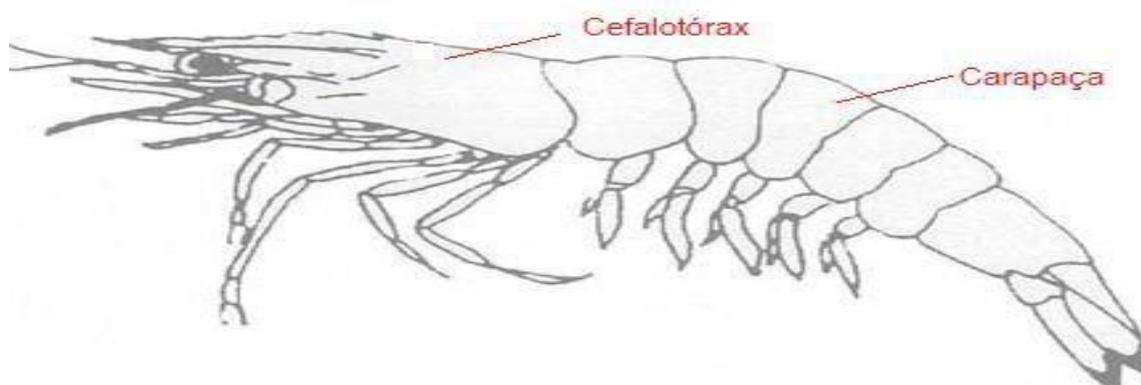
Fonte: Adaptado de Cortez (2018).

A quitosana comercial pode ser encontrada facilmente na forma de pó, porém de acordo com a obtenção pode apresentar outras variações e ser também encontrada na forma de flocos, microesferas, membranas e filmes biopoliméricos. Quando em forma de pó, esta pode ser obtida através da extração natural, passando em seguida por um processo de secagem para a formação do produto e remoção da umidade (FARIAS, 2019).

Os bioresíduos de mariscos e crustáceos, em alguns casos, são considerados fontes de poluição devido aos seus elevados volumes geradas durante o processamento. Ricos em quitina e sendo potenciais fontes para extração da quitosana, busca-se a valorização destes resíduos, utilizando-os para novas aplicações mais nobres (BOUDOUAIA; BENGHAREZ; JELLALI, 2019). Conforme Boudouaia, Bengharez e Jellali (2019), a valorização de recursos para a produção de quitina e quitosana através desta biomassa possui grande potencial, visto que a quitosana é o segundo composto orgânico mais abundante na natureza, ficando atrás apenas da celulose.

A quitosana está presente nas estruturas exoesqueléticas do camarão, ou seja, nas partes denominadas como carapaça e no cefalotórax, conforme mostrado na Figura 7. Para a obtenção da quitosana a partir destes animais devem-se respeitar as etapas de desmineralização, pois a quantidade de minerais presentes na estrutura do camarão é consideravelmente alta, principalmente de carbonato de cálcio, que pode ser removido com uso de ácido clorídrico. A desproteínização é a extração da proteína com soluções alcalis e a despigmentação, com o auxílio do hipoclorito de sódio, remove os carotenóides como a astaxantina do processo (PINTO, 2014).

Figura 7 - Representação esquemática do cefalotórax e da carapaça do camarão



Fonte: Pinto (2014).

Para que as reações ocorram de maneira eficiente, sem prejudicar o produto final e suas formas de aplicação, mais uma vez a etapa de desacetilação alcalina se faz necessária com o objetivo de romper as ligações de N-acetil do biopolímero para obter as ligações de D-glicosamina responsáveis por grupos aminos livres, que são os principais responsáveis pelas características de aplicações tecnológicas da quitosana. Assim por ser um polímero estável, filmogênico, moldável e atóxico a saúde e ao meio ambiente, traz ainda outros importantes benefícios, como ser biodegradável, apresentar uma boa biocompatibilidade, mucoadesividade e ser quelante de metais (PINTO, 2014).

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para o presente estudo visando à obtenção da quitosana utilizou-se os resíduos como a casca e a carapaça (cabeça) do camarão da espécie *Penaeus brasiliensis*, popularmente denominado de camarão rosa e a espécie *Litopenaeus Vannamei*, conhecida como camarão cinza, demonstradas na Figura 8.

Figura 8 – Exoesqueleto do camarão cinza (a) e do camarão rosa (b)



a) Exoesqueleto e corpo do camarão cinza.

b) Exoesqueleto da cabeça do camarão rosa.

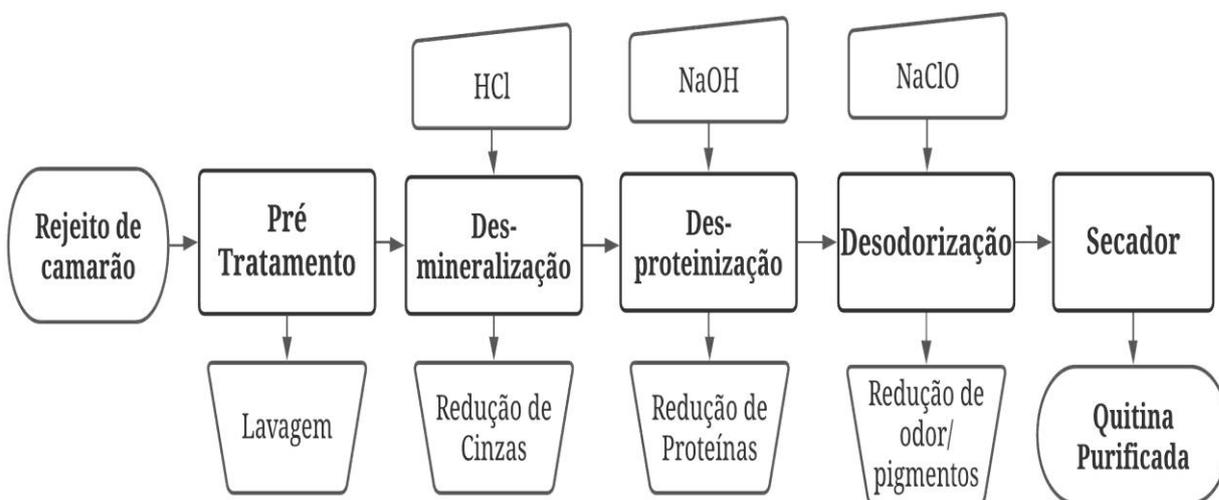
Fonte: Da Autora (2021).

Cultivados na região sul do Brasil, os resíduos do camarão rosa foram obtidos de uma vila de pescadores da cidade de Laguna – SC, já os resíduos do camarão cinza originaram-se do cultivo em cativeiro na cidade de Rio Grande – RS. Estes resíduos foram os principais materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho. Além disso, utilizaram-se alguns reagentes químicos de grau analítico puro para análise (P.A.) conforme descritos no decorrer da metodologia.

3.1 Processo de extração e obtenção da quitina e quitosana

A metodologia utilizada foi adaptada de Bessa-Júnior e Gonçalves (2013), Rodrigues et al. (2020) e Santos (2020), onde buscou-se a obtenção da quitosana a partir da quitina natural presente nos resíduos de camarão. Com isso através do método de desacetilação obteve-se a quitosana na forma de pó para a posterior aplicação. O processo para a obtenção quitina através do camarão foi realizado conforme o fluxograma mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma de obtenção da quitina através do camarão



Fonte: Adaptado de Bessa Junior; Gonçalves (2013).

Para a primeira etapa realizou-se o pré-tratamento da amostra, onde a biomassa passou por uma lavagem com água purificada corrente e com o auxílio de pinças foi realizada a remoção de resíduos orgânicos não desejados e sujidades. Desta forma, seguiu-se para o processo de moagem em liquidificador tradicional (Arno, 500W) para atingir uma menor granulometria e assim facilitar as próximas etapas do processo. Cerca de 50 g desta biomassa moída com densidade de $0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ seguiu para a etapa de desmineralização.

A desmineralização, segunda etapa do processo consistiu em hidrolisar a amostra com uma solução de HCl na concentração de 5 % (v/v) preparada com ácido clorídrico P.A. da marca Química Moderna, fato que dependeu diretamente do tipo de crustáceo a ser desmineralizado, neste caso o camarão. Adicionou-se ao processo o HCl 5 % na proporção de 20 vezes o volume da massa da amostra (5 L), mantendo-o em chapa de agitação magnética da marca Velp por 24 horas. A reação do ácido clorídrico (HCl) com o carbonato de cálcio

(CaCO₃) presente no exoesqueleto libera gás carbônico (CO₂) e forma cloreto de cálcio (CaCl₂) e água (H₂O), conforme mostrado na Equação 1.



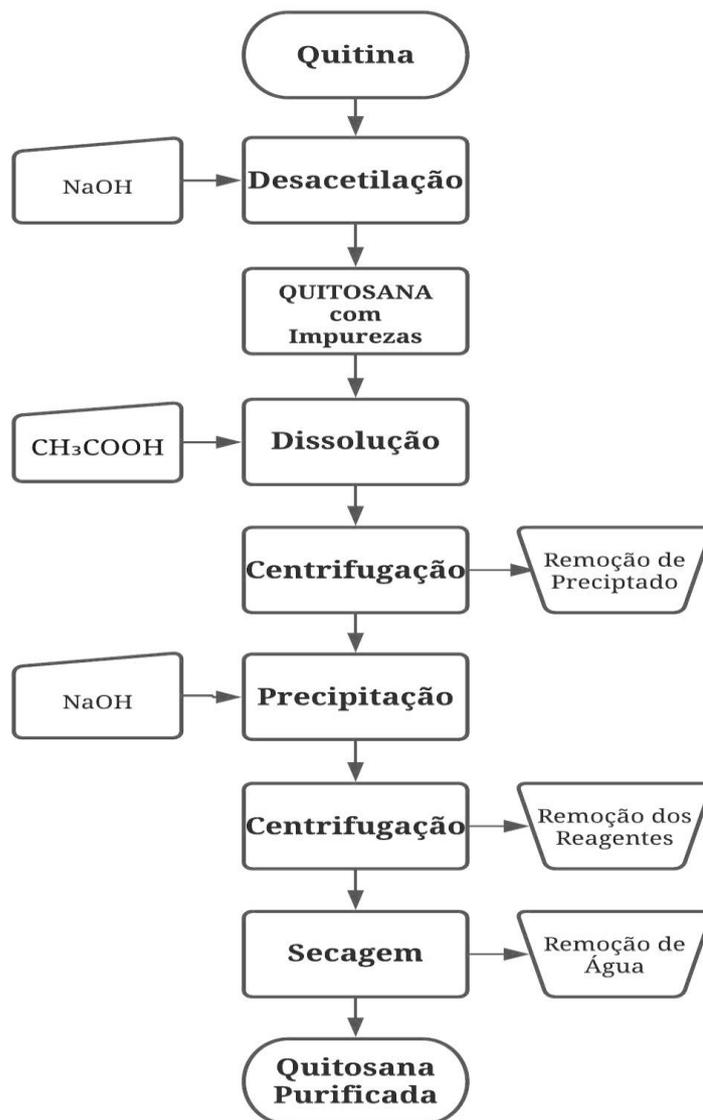
Após a reação de hidrólise ácida realizou-se o processo de filtração à vácuo. Com o auxílio de papel filtro qualitativo com 9,0 cm de diâmetro e 14 µm de poro da marca J. Prolab e um funil de Buchner 3-90 acoplado em um Kitasato e bomba de vácuo da marca Marconi, realizou-se a separação sólido-líquido através da filtração, descartando-se o resíduo líquido. O sólido que permaneceu retido no filtro do funil foi neutralizado com adição de água destilada até obter a indicação de pH 7 na fita de pH da marca Merck. A amostra então foi seca em estufa de circulação de ar da marca Biomatic a 80 °C por 4 horas.

A etapa de desproteíntização consistiu na solubilização do filtrado em uma solução de hidróxido de sódio 5 % (m/v), preparada com o reagente P.A. da marca Synth e água destilada, correspondendo ao volume de 20 vezes o volume da amostra (5 L). A solução e as cascas desmineralizadas ficaram sob agitação magnética na chapa da marca Velp por 24 horas e após ocorrer a desproteíntização foram filtradas e novamente lavadas com água até obter pH neutro como na etapa anterior. Nesta etapa também se fez necessário secar o filtrado para seguir ao processo.

A proteína solubilizada em hidróxido de sódio foi descartada, seguindo apenas com a quitina ao processo de desodorização. Dispersou-se a quitina em uma solução de hipoclorito de sódio da marca Neon a 0,36 % (v/v), sob agitação magnética na chapa da marca Velp por 30 min para reduzir odores e a coloração característica dos crustáceos, eliminando os pigmentos. O processo de filtração e lavagem até pH neutro seguiu conforme às etapas de desmineralização e desproteíntização. Após realizou-se a secagem final a 80 °C por 4 horas em estufa da marca Biomatic obtendo-se assim a quitina natural.

A quitina natural então foi submetida ao processo de desacetilação para obtenção da quitosana e em seguida o processo de purificação, ambos adaptados das metodologias descritas por Bessa-Junior e Gonçalves (2013) e Rodrigues et al. (2020), apresentadas no fluxograma da Figura 10.

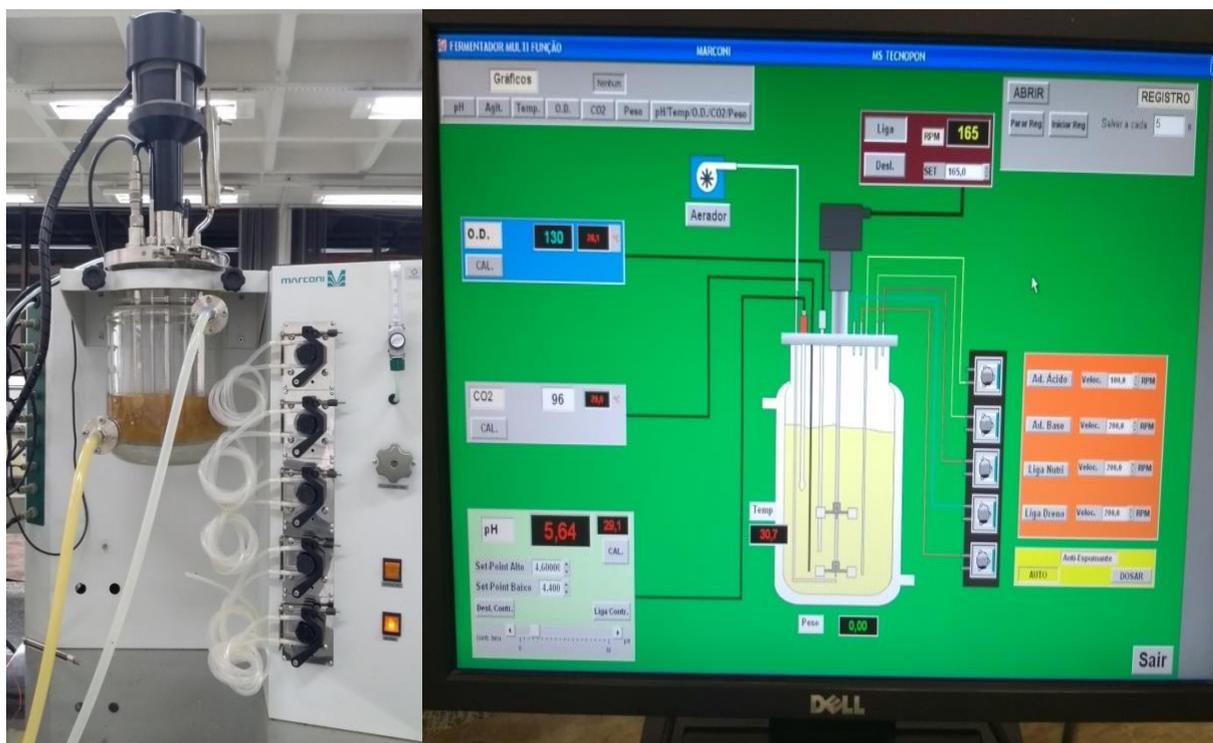
Figura 10 - Fluxograma da reação da quitina em quitosana e sua purificação



Fonte: Adaptado de Bessa - Junior e Gonçalves (2013).

A reação da desacetilação da quitina advém da hidrólise básica, com a adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) P.A. da marca Synth na concentração de 42,3 % (m/v), avolumada em um balão de 2000 mL, quando resfriada. A reação ocorreu em um reator batelada fechado da marca Marconi com sistema de agitação a 165 rpm mantido à temperatura de 100 °C através do sistema de circulação de água aquecida em um banho ultratermostático da marca Solab pela camisa do reator e controlado pelo *Software* MS Tecnopon por cerca de 2 h. Com o término da reação realizou-se uma lavagem com água para a neutralização do pH, obtendo-se assim a quitosana com impurezas indesejadas. O *Software* MS Tecnopon e o reator podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 – Reator batelada utilizado para a hidrólise básica e *Software* MS Tecnopon



Fonte: Da autora (2021).

Para a etapa de purificação utilizou-se uma solução contendo 20 mL de ácido acético P.A. da marca Nuclear para obter a concentração de 1 % (v/v), avolumada até 2 L com água destilada. Solubilizou-se o equivalente a 1 %, correspondente a 20 g de quitosana pesada em balança analítica da marca Bel classe I e manteve-se em agitação magnética na chapa da marca Velp por cerca de 30 min. Para a remoção das impurezas insolúveis, utilizou-se a centrífuga Excelsa II da marca Fanem para tubos de 50 mL, a uma velocidade de 1800 rpm por 5 min, descartando o precipitado.

Seguindo o processo de purificação, a quitosana diluída em ácido acético à 1 % foi extraída com a adição de uma solução de hidróxido de sódio P.A. da marca Synth, na concentração de 8 % (m/v) até pH 12,5 verificando-se com pHmetro da marca Digimed, onde ocorreu a precipitação da quitosana, que novamente foi neutralizada a pH 7,0 com a adição de ácido acético P.A. A quitosana purificada foi centrifugada no equipamento Excelsa II da marca Fanem para tubos de 50 mL, a uma velocidade de 1800 rpm por 5 min. O precipitado passou por um processo de secagem em estufa com circulação de ar da marca Biomatic a 80 °C por 4 horas até obter características de pó seco.

As análises de caracterização da quitosana foram adaptadas das metodologias descritas por Lacerda (2019), Oliveira (2018), Souza (2016), Abreu et al. (2013) e Weska et al. (2007). A primeira análise de caracterização da quitosana obtida foi a massa molar, analisada através da viscosidade do polímero solubilizado. Nesta análise quatro concentrações de quitosana (0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 g.L⁻¹) foram dissolvidas em uma solução de ácido acético 0,1 M com cloreto de sódio 0,2 M a 25 °C. Após a solução preparada fez-se necessário medir a densidade, onde com o auxílio de uma balança analítica da marca Bel classe I pesou-se quatro picnômetro de 50 mL vazios e em seguida completou-se o volume com as respectivas concentrações de quitosana preparadas. Após pesou-se o picnômetro completo com a solução, podendo assim calcular a densidade de cada concentração a partir da Equação 2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Onde,

ρ = Densidade (kg.m⁻³)

m = Massa (kg)

v = Volume (m³)

Com um viscosímetro capilar Cannon-Fenske da marca Laborglass modelo padrão 100 de diâmetro capilar igual a 0,63 mm foi determinada a viscosidade específica (η_{esp}) da quitosana, através do tempo de escoamento da solução e do solvente puro da Equação 3.

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (3)$$

Onde,

t = Tempo de escoamento da solução (s)

t₀ = Tempo de escoamento do solvente (s)

Através da Equação 4 foi possível encontrar a viscosidade específica reduzida ($\eta_{\text{esp red}}$).

$$\eta_{\text{esp red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (4)$$

Onde,

$\eta_{\text{esp red}}$ = Viscosidade específica reduzida da quitosana à 25 °C (g.L⁻¹)

η_{esp} = Viscosidade específica da quitosana à 25 °C (g.L⁻¹)

C = Concentração da solução (g.L⁻¹)

Já a viscosidade intrínseca (η) foi determinada através da Equação 5.

$$\eta = \text{Lim} (\eta_{\text{esp red}}) \quad (5)$$

Onde,

$\eta_{\text{esp red}}$ = Viscosidade específica reduzida da quitosana à 25 °C (g.L⁻¹)

η = Viscosidade intrínseca da quitosana à 25 °C (g.L⁻¹)

Calculou-se a massa molar média (M_v) da quitosana através da Equação 6 com o uso da viscosidade intrínseca.

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (6)$$

Onde,

M_v = Massa molar média (g.mol⁻¹)

η = Viscosidade intrínseca (g.L⁻¹)

$\alpha = 0,76$ constante para o polímero quitosana (Equação de Mark – Houwink).

$K = 0,074$ constante para o polímero quitosana neutro (Equação de Mark – Houwink)

Para a segunda análise de caracterização utilizou-se o método titulométrico para obter o grau de desacetilação (% GD). Dissolveu-se 0,02 g da amostra de quitosana pesada em balança analítica da marca Bel Classe I, em 2 mL de ácido acético 1 % (v/v) preparado com ácido acético glacial P.A da marca Synth, mantendo a 25 °C e sob agitação magnética por 5 min. Titulou-se a triplicata com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padronizada até que o pH mantivesse constante. Com os valores obtidos foi construída a curva de titulação, conforme a Equação 7.

$$\text{GD \%} = 161 \times [\text{NaOH}] \times (P_2 - P_1) \quad (7)$$

Onde,

161 = Massa molar da N-glucosamina em g.mol⁻¹

P_1 = Correspondente ao pH do primeiro ponto de inflexão da curva

P_2 = Correspondente ao pH do segundo ponto de inflexão da curva

$[\text{NaOH}]$ = Concentração da solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ padronizada.

Para esta análise, foi necessária a padronização do hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em uma estufa de secagem com circulação de ar a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ secou-se por 1 hora o reagente biftalato de potássio P.A. da marca Synth com teor de pureza de 99,5 %. Após a secagem e resfriamento até temperatura ambiente, de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$, realizou-se a pesagem de 0,5 g em triplicata utilizando a balança analítica da marca Bel Classe I. Com o auxílio de uma proveta adicionou-se 50 mL de água destilada em cada via para a solubilização do sal e 3 gotas de fenolftaleína 1 % para a titulação com bureta volumétrica de 25 mL e escala de 0,05 mL contendo o hidróxido de sódio a ser padronizado. Titularam-se as vias até a coloração rosa persistente por 5 segundos registrando o volume gasto na titulação. Para o cálculo utilizou-se a fórmula descrita na Equação 8.

$$C_{NaOH} = \frac{m}{\frac{204,23}{V_{NaOH}}} \quad (8)$$

Onde,

C_{NaOH} = Concentração de Hidróxido de Sódio (mol.L^{-1})

m = Massa de biftalato de potássio em gramas

204,23 = Massa molar do biftalato de potássio em gramas

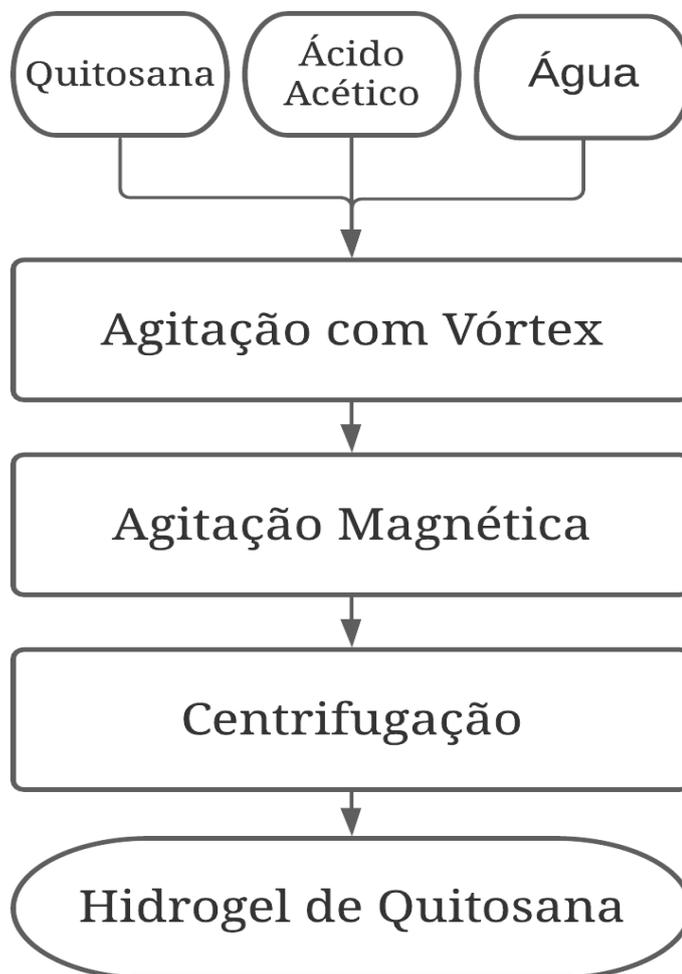
V_{NaOH} = Volume de hidróxido de sódio gasto na titulação (L)

Com esta metodologia pôde-se determinar então o grau de desacetilação obtido na reação da quitosana, onde este valor deve permanecer na faixa mínima de 80 a 90 %.

3.2 Processo de obtenção do hidrogel de quitosana

O processo para obtenção do hidrogel desenvolvido com a quitosana foi adaptado das metodologias descritas por Souza (2016) e Motta (2009) e pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma do processo de obtenção do hidrogel de quitosana



Fonte: Adaptado de Souza (2016).

Nesta etapa, foi dissolvido o equivalente a 2 % (m/v), ou seja, 2 g de quitosana pesada em balança analítica da marca Bel Classe I, em 100 mL da solução preparada com ácido acético glacial P.A. da marca Synth na concentração de 1 % (v/v) avolumado com água destilada. Para que ocorresse a precipitação do hidrogel foi necessária a agitação com vórtex da marca Fisatom em frequência de 1200 rpm por cerca de 3 min obtendo-se uma solução com concentração de 2 % do polímero. Esta solução manteve-se sob agitação magnética por 24 horas em chapa agitadora da marca Velp e após o tempo necessário a solução foi centrifugada no equipamento Excelsa II da marca Fanem para tubos de 50 mL, a uma velocidade de 2000 rpm por 5 min descartando o sobrenadante. A umidade presente no hidrogel foi removida com a secagem da amostra em estufa da marca Biomatic a 80 °C por 2 horas.

Para avaliar as características do hidrogel formado, foram realizadas análises físico-químicas de pH e grau de intumescimento (% GI). O ensaio de pH foi realizado em pHmetro digital da marca Digimed onde submeteu-se uma alíquota de amostra ao eletrodo de medição na faixa de pH de 0 a 14, avaliando assim a leitura real do hidrogel em duplicata. O grau de intumescimento foi obtido através da análise comparativa da massa do hidrogel intumescido com a massa inicial da amostra.

Para isso, uma alíquota de 0,025 g do hidrogel pesado em balança analítica da marca Bel Classe I foi adicionada ao tubo de Eppendorf de 2 mL com sua massa registrada. Adicionou-se 2 mL de água com o auxílio de pipetador automático, sendo então mantidos em repouso por 30 min. Em seguida os tubos em duplicata foram centrifugados em intervalos de 0, 5, 10, 15, 20 e 30 min na centrífuga Excelsa II da marca Fanem, com velocidade de 2000 rpm por 5 min. A água sobrenadante foi descartada e o tubo foi novamente pesada para obter a massa do hidrogel intumescido. Com essas informações foi possível calcular a % GI por meio da Equação 9.

$$\% \text{ GI} = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

M_0 = Massa do hidrogel inicial;

M_t = Massa do hidrogel intumescida.

Realizaram-se ainda quatro análises estruturais de caracterização do hidrogel, para estas foram utilizadas as análises de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para estas análises foi necessário submeter à amostra de hidrogel ao processo de liofilização, que consistiu em desidratar a amostra até que toda água presente atingisse o estado sólido através da sublimação, congelando-a em temperatura de -50 °C a pressão de 750 mmHg. Este processo foi realizado no equipamento Liofilizador SL-404 da marca Solab com bomba de alto vácuo da marca Eos Value, a amostra tornou-se pó livre de umidade sem agredir ou modificar as propriedades do hidrogel de quitosana.

O ensaio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier - FTIR foi realizada no equipamento Shimadzu IRAffinity-1, utilizando a técnica de preparo das

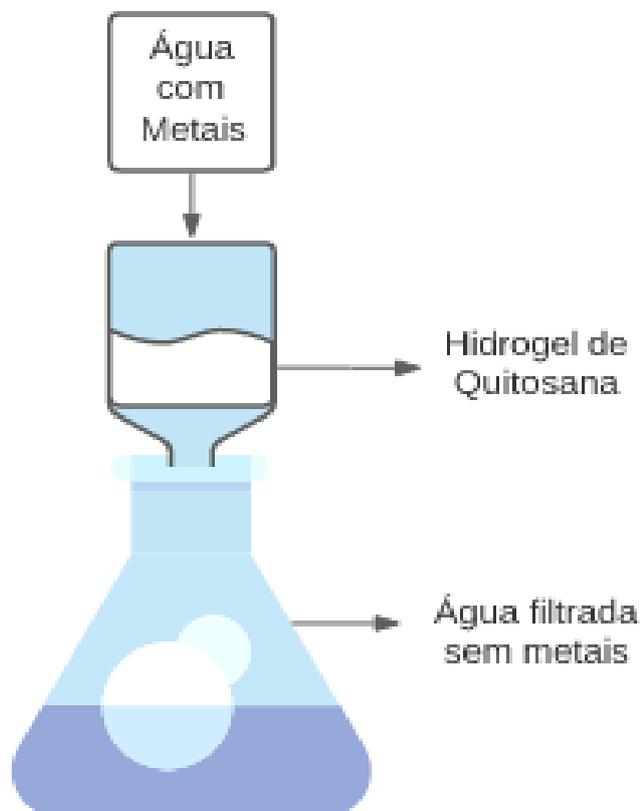
amostras por pastilhas de KBr. Cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 a 400 cm^{-1} . Realizou-se a análise térmica do hidrogel utilizando o equipamento analisador termogravimétrico – TGA da marca Perkin Elmer TGA 4000, em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para as condições do ensaio, foi utilizado uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com uma faixa de temperatura de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$. Utilizou-se aproximadamente 10 mg de hidrogel para realizar esta análise. Os ensaios foram realizados no Tecnovates (UNIVATES).

A análise de DSC foi realizada no equipamento analisador calorimétrico da marca Perkin Elmer, modelo DSC 4000 com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a 400 $^{\circ}\text{C}$, usando fluxo de N_2 de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A microscopia eletrônica de varredura – MEV foi realizada utilizando o equipamento EVO - LS10 da marca Carl Zeiss com a voltagem de 10 KV. Conforme metodologia descrita por Horn (2008), a amostra do hidrogel foi previamente congelada, liofilizada e amostrada com uma fina camada, sendo colocada sobre suporte metálico (stub), em fita de carbono e metalizadas com ouro para a análise. Estes ensaios também foram realizados no Tecnovates (UNIVATES).

3.3 Sistema de filtração e remoção dos metais

O hidrogel de quitosana foi disposto em um sistema de filtração para possibilitar a remoção dos metais presentes na água. Em um cadinho de vidro sintetizado disposto sobre um Kitasato, acomodou-se uma quantidade do hidrogel de quitosana para preencher 50 % da capacidade do cadinho. A água contaminada com metais foi disposta no meio para ser adsorvida, intumescendo o hidrogel e dispersando no sistema, com isso espera-se que os metais presentes no meio sejam adsorvidos pela quitosana e a água filtrada pelo sistema não apresente mais contaminação metálica. O esquema do sistema de filtração é demonstrado na Figura 13.

Figura 13 – Sistema de filtração da água com hidrogel de quitosana



Fonte: Da Autora (2021).

A amostra de água utilizada foi contaminada artificialmente, ou seja, acrescida de uma quantidade de $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$ de cádmio, $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$ de chumbo e $0,020 \text{ mg.L}^{-1}$ de cobre avolumadas em balão volumétrico de 2 L com água destilada. Os metais utilizados para esta solução foram padrões de 1000 mg.L^{-1} do elemento cádmio e chumbo e uma solução de 1000 mg.L^{-1} de sulfato de cobre, pipetadas com o auxílio de pipetador automático de 10 a $100 \mu\text{L}$. A escolha dos metais pesados para a contaminação do meio foi representativa, onde se buscou utilizar possíveis contaminações presentes nos corpos hídricos com o objetivo de avaliar a adsorção destes metais através do hidrogel de quitosana. Utilizou-se água de osmose para a contaminação de forma a garantir que apenas os metais que seriam avaliados estariam presentes na amostra padrão. Para avaliação do sistema de remoção de metais, a amostra inicial sem filtração e a amostra de água filtrada pelo sistema com o hidrogel de quitosana foram encaminhadas para análises de metais em laboratório externo (Unianálises).

A análise de metais foi realizada em espectrômetro de absorção atômica (AA) da marca Perkin Elmer, nebulizando a amostra líquida em forma de spray sobre uma chama, normalmente composta por gases químicos como acetileno ou óxido nitroso/acetileno. Devido à complexidade da análise, confiabilidade e necessidade de padrões de leituras em pequenas quantidades, curva de checagem e leitura dos resultados foram analisados por um laboratório capacitado e qualificado, gerando um relatório de análise para os metais presentes, sendo realizado este relatório no laboratório Unianálises (UNIVATES). Os resultados das análises do hidrogel foram comparados com outros estudos e a amostra de água contaminada inicial (padrão) foi analisada antes e após a filtração, a fim de verificar a eficiência da remoção de metais por absorção da quitosana.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Obtenção e caracterização da quitosana

Os resíduos de exoesqueleto do camarão foram submetidos ao processo de extração da quitina, polímero natural presente na estrutura das cascas. Após, a quitina foi disposta em um reator de batelada onde ocorreu a reação de desacetilação, obtendo-se a quitosana em sua forma de pó natural, como observado na Figura 14.

Figura 14 – Imagem das cascas e camarão secas (a) e da quitosana em pó obtida (b)



a) Cascas de camarão secas

b) Quitosana natural em pó.

Fonte: Da Autora (2021).

Para cada 250 g de cascas dos camarões rosa e cinza trituradas e homogêneas obtiveram-se aproximadamente 5 g de quitosana seca, ou seja, o rendimento da obtenção em massa foi de 2,0 %. O rendimento obtido é semelhante ao estudo de Hennig (2009), que encontrou em sua pesquisa com os resíduos do camarão *Penaeus Brasiliensis* oriundos da cidade do Rio Grande/RS, um rendimento de 2,5 %. Bessa-Junior e Gonçalves (2013) também avaliaram a viabilidade e análise econômica da extração de quitina através de camarões e encontraram um rendimento de 2,4 %. Em pesquisa de Cahú et al. (2011) buscou-se a recuperação de proteína, quitina, carotenoides e glicosaminoglicanos, porém o método para a obtenção da quitosana em resíduos do camarão *Litopenaeus Vannamei* foi semelhante, encontrando cerca de 17 g de quitosana para cada 236 g de resíduos de camarão, ou seja, cerca de 7,2 % de rendimento para a quitosana, valor consideravelmente significativo sendo 3,6 vezes maior que o encontrado com a mistura dos dois camarões. Este fato pode ser explicado, conforme Cahú et al. (2011), pela composição estrutural do exoesqueleto, que pode variar suas concentrações de quitosana devido ao fato da cabeça ser mais rígida que o corpo e também questões como mudanças sazonais, fatores físico-químicos, salinidade e disponibilidade de alimentos, que podem interferir significativamente na fisiologia estrutural do animal.

Com o objetivo de avaliar as características da quitosana obtida no processo realizou-se análises de caracterização do material, sendo analisada a massa molar e do grau de desacetilação (% GD). Primeiramente realizou-se a análise de caracterização da massa molar, avaliada através da viscosidade do polímero solubilizado em quatro concentrações variadas (0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 g.L⁻¹). A análise foi dividida em duas etapas, onde inicialmente foi necessário encontrar a densidade das soluções preparadas inicialmente para então seguir para a etapa da viscosidade. Com os dados obtidos e apresentados na Tabela 3 foi possível calcular a densidade conforme a Equação 2.

Tabela 3 – Dados obtidos de densidade para análise da massa molar da quitosana

Concentração (g.L ⁻¹)	Picnômetro Vazio (g)	Picnômetro Cheio (g)	Massa da solução (kg)	Volume do Picnômetro (m ³)	Densidade (kg.m ⁻³)
0,2	34,6714	85,1824	0,0505	0,00005	1010,2200
0,4	32,5427	83,4484	0,0509	0,00005	1018,1140
0,8	34,7389	85,8603	0,0511	0,00005	1022,4280
1,0	32,3508	83,5094	0,0512	0,00005	1023,1720

Fonte: Da Autora (2021).

A densidade média obtida foi de aproximadamente 1018 kg.m^{-3} , e comparando-se este valor com outros estudos da literatura verifica-se um desvio significativo. Conforme estudo de Santos e Dantas (2008), para uma amostra de quitosana comercial o valor de densidade fica em torno de 1485 kg.m^{-3} . Pode-se observar também uma pequena diferença entre os resultados das quatro concentrações avaliadas, fato que pode estar relacionado a algum possível desvio de análise ou dificuldade na solubilização da quitosana. Estas variações também podem ocorrer devido à baixa concentração das soluções, fato que impacta diretamente em desvios de análises.

As soluções preparadas anteriormente em concentrações de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 g.L^{-1} de quitosana foram utilizadas para determinar também a viscosidade intrínseca (η) do material, parte importante para se calcular a massa molar da amostra de quitosana. Alguns dados dos equipamentos e materiais utilizados no processo foram necessários para a realização dos cálculos, onde considerou-se o tempo de escoamento da solução de quitosana e do solvente para a relação.

Através dos dados de densidade mostrados na Tabela 3 e demais informações foram calculadas a viscosidade específica reduzida ($\eta_{\text{esp red}}$) e a viscosidade intrínseca (η), conforme descritas no item 3.1. Os valores obtidos nesta etapa foram utilizados para o cálculo da massa molar, e os resultados encontrados em cada concentração estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de viscosidade, viscosidade intrínseca e massa molar da quitosana

Concentração (g.L^{-1})	t_0 (s)	t (s)	$\eta_{\text{esp red}}$ (g.L^{-1})	η (g.L^{-1})	Mv (g.mol^{-1})
0,2	5	9	4,00	4,00	190,56
0,4	5	12	3,50	3,50	159,86
0,8	5	16	2,75	2,75	116,39
1,0	5	20	3,00	3,00	130,51
Média					149,33

Fonte: Da Autora (2021).

A média obtida para a massa molar foi de aproximadamente 150 g.mol^{-1} , valor próximo ao da massa molar teórica da quitosana, que possui fórmula molecular representada por $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, com 161 g.mol^{-1} (GOMES, 2018). Abreu et al. (2013) encontraram em seu estudo uma massa molar de $33,61 \times 10^{-4} \text{ g.mol}^{-1}$ para a quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejos. Porém, amostras distintas de quitosana podem apresentar diferentes valores de massa molar. Bezerra (2011) classifica a massa molar em três categorias:

Alta massa molar: >500 kDa, Média massa molar: entre 100 e 500 kDa e baixa massa molar <100 kDa. Quimicamente a quitosana é um polímero de alta massa molar, mas condições severas na produção da quitosana e até processos específicos podem gerar quitosana de média e baixa massa molar (LUPATINI, 2018). Pode-se observar na Tabela 4 a variação dos valores entre as 4 vias de concentrações diferentes, onde o mesmo desvio ocorreu na análise da densidade (Tabela 3), fato também relacionado com a dificuldade em dissolver a quitosana mesmo em meio ácido. Contudo pode-se considerar a análise efetiva, pois o desvio entre o valor teórico de quitosana e o real obtido varia em cerca de 6,8 %, uma diferença muito pequena quando considera-se a dificuldade da reprodução do método analítico.

Outra análise de caracterização da quitosana muito importante para o desenvolvimento do trabalho foi a análise do grau de desacetilação. Para esta análise se fez necessário preparar uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N e verificar a normalidade através da padronização descrita no item 3.1 da metodologia, onde os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados de padronização da solução de hidróxido de sódio 0,1 N usada na análise de % GD

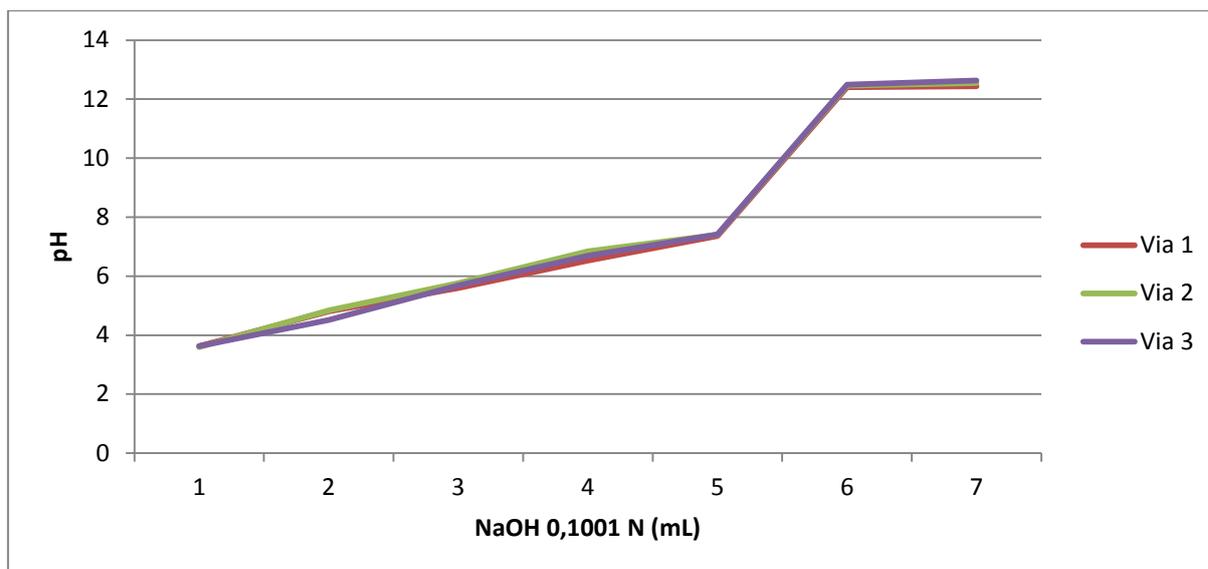
Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Volume Titulado (L)	Normalidade (N)
1	0,5009	50	0,0245	0,1001
2	0,5008	50	0,0244	0,1005
3	0,5006	50	0,0245	0,1000
			Média	0,1001

Fonte: Da Autora (2021).

A solução de NaOH 0,1001 N foi padronizada para encontrar sua normalidade real uma vez que a metodologia sugere utilizar a solução em concentração de 0,1 N e este valor não é considerado no cálculo final. A normalidade real está dentro do valor esperado, visto que a variação entre o valor real comparado com o esperado está menor que 1 %. Segundo Morita e Assumpção (2007), quando o fator de correção for praticamente zero, onde a razão entre a normalidade real e a esperada é nula, pode-se desconsiderá-la do cálculo final.

A análise do grau de desacetilação foi realizada através da titulação da solução de quitosana dissolvida em ácido acético com a solução de hidróxido de sódio com concentração de 0,1001 N. Os valores titulados em relação a variação de pH em cada mL titulado estão apresentados na Figura 15 e na Tabela 6.

Figura 15 – Relação entre o volume titulado versus pH para análise de % GD



Fonte: Da Autora (2021).

Tabela 6 – Valores obtidos da análise de Grau de Desacetilação (GD)

Amostra	Massa Quitosana (g)	P ₁ (pH)	P ₂ (pH)	% GD
1	0,0223	7,36	12,40	81,3874
2	0,0207	7,40	12,46	81,7104
3	0,0205	7,42	12,49	81,8719
Média				81,7104

Fonte: Da Autora (2021).

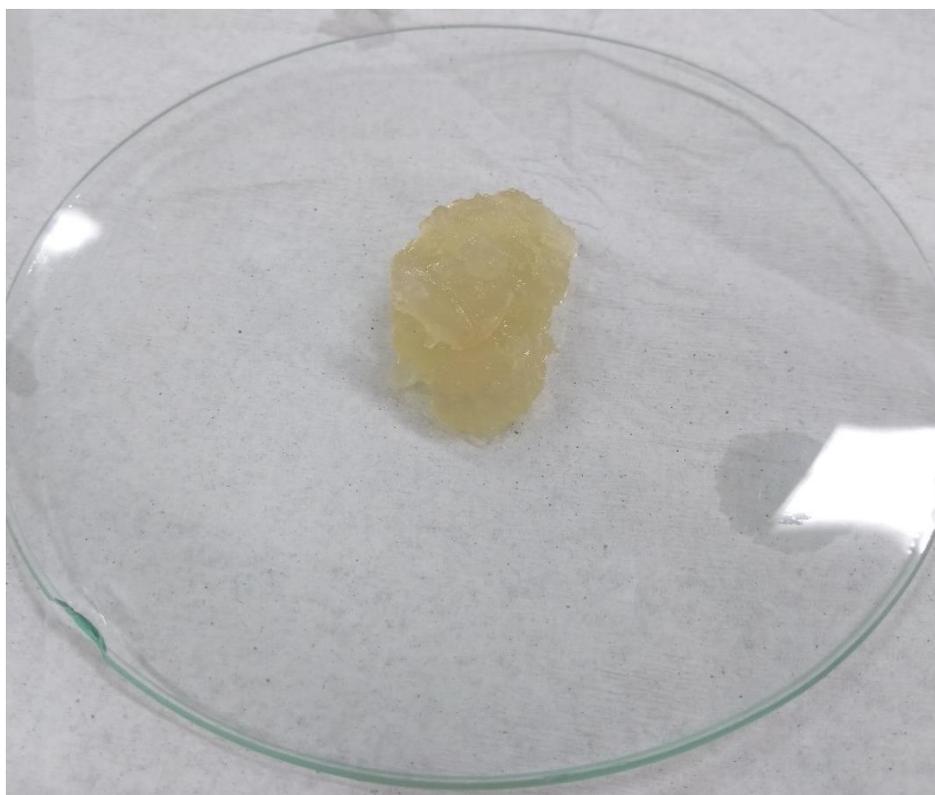
Os resultados obtidos para o ensaio em triplicata foram considerados satisfatórios e conforme esperado para o presente estudo, onde se buscou atingir valores de grau de desacetilação na faixa de 80 a 90 %. Resultado semelhante foi encontrado por Lacerda (2019), que encontrou um grau de desacetilação de 85,36 %, considerado eficiente. Já Souza (2016) otimizou o grau de desacetilação da quitosana comercial de 80 para 85 e 90 % GD, desenvolvendo a mesma metodologia de análise, validando assim o % GD usado em uma amostra de quitosana comercial e o método analítico utilizado no presente estudo.

Se o valor do grau de desacetilação encontrado for maior que 50 % GD, considera-se que o método de desacetilação da quitina foi eficiente para obtenção da quitosana e a mesma já apresenta uma de suas principais características, a solubilidade em soluções ácidas. Porém, quando a desacetilação atinge a faixa de 80 a 90 % GD obtém-se características da quitosana mais acentuadas, pois quanto maior o % GD maior será o número de grupos aminas livres presentes na molécula, responsáveis pelas ligações com radicais livres (LACERDA, 2019).

4.2 Caracterização do hidrogel de quitosana

Após extrair a quitosana na forma de pó purificado foi possível seguir para a etapa de obtenção do hidrogel de quitosana. Para isso, foram adicionados 2 % da quitosana purificada em uma solução de ácido acético a 1 %, permanecendo em agitação por 24 horas até a precipitação do gel. Após este material foi então foi centrifugado para remoção do sobrenadante. O hidrogel formado pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Hidrogel de quitosana a 2 % - Hidroquit



Fonte: Da Autora (2021).

A nomenclatura utilizada para a amostra de Hidrogel de Quitosana a 2 % obtida foi “Hidroquit”. O aspecto homogêneo e límpido e sua coloração amarelada são característicos da formação do material, pois se utilizou apenas a quitosana em uma solução de ácido acético a 1 %, sem adição de outros polímeros ou coadjuvantes para aperfeiçoar a precipitação. Souza (2016), em seu estudo para obtenção de hidrogel de quitosana com diferentes graus de desacetilação para uso em cicatrização de feridas cutâneas encontrou características semelhantes ao hidrogel obtido neste trabalho. Após a obtenção do hidrogel realizou-se

algumas análises físico-químicas de caracterização do hidrogel formado, como pH e grau de intumescimento, além de análises químicas, térmicas e morfológicas, como espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os valores da medição do pH para as amostras em triplicata estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da medição do pH da amostra Hidroquit

Amostra	Sensibilidade (%)	pH
1	95,6	3,99
2	95,6	4,00
3	95,6	4,00
Média		4,00

Fonte: Da Autora (2021).

O Hidroquit apresentou resultados para pH de 4,00, valor característico de meio ácido devido a solubilização da quitosana em uma solução de ácido acético a 1 %. O valor encontrado de pH manteve-se conforme o esperado, apresentando resultados satisfatórios quando comparado com outros estudos, como o de Souza (2016), que obteve valores de 4,07 para o hidrogel de quitosana desenvolvido em seu projeto.

Através da análise do grau de intumescimento (% GI) é possível observar a capacidade do hidrogel de intumescer em relação a sua estrutura molecular. A análise foi realizada em duplicata considerando 6 tempos diferentes para a centrifugação, sendo eles 0, 5, 10, 15, 20 e 30 min. Os valores obtidos para cada amostra estão dispostos na Tabela 8.

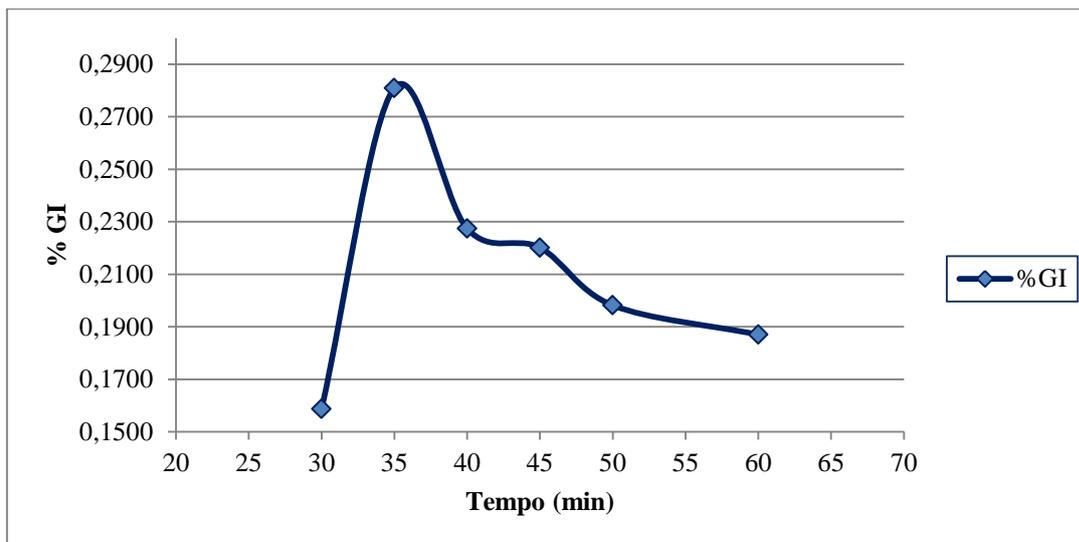
Tabela 8 – Resultados do Grau de Intumescimento (GI) da amostra Hidroquit

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tempo (min)	30	30	35	35	40	40	45	45	50	50	60	60
Mo (g)	0,0261	0,0275	0,0254	0,0242	0,0250	0,0283	0,0249	0,0265	0,0263	0,0234	0,0271	0,0260
Mt (g)	0,0868	0,0853	0,1589	0,1163	0,1141	0,1103	0,1133	0,1454	0,0790	0,1081	0,1137	0,0796
GI (%)	0,1584	0,1590	0,3391	0,2229	0,2228	0,2321	0,2201	0,3151	0,1386	0,1982	0,2347	0,1394

Fonte: Da Autora (2021).

A partir da Tabela 8 foi possível obter os resultados das médias das duplicatas para cada tempo correspondente e avaliar o comportamento apresentado na Figura 17. Para a construção da curva e melhor visualização dos valores encontrados para GI foram excluídos os valores encontrados para as vias 8 e 9 das amostras, devido a um possível desvio de análise nos resultados obtidos.

Figura 17 – Comportamento % GI do Hidroquit em função do tempo

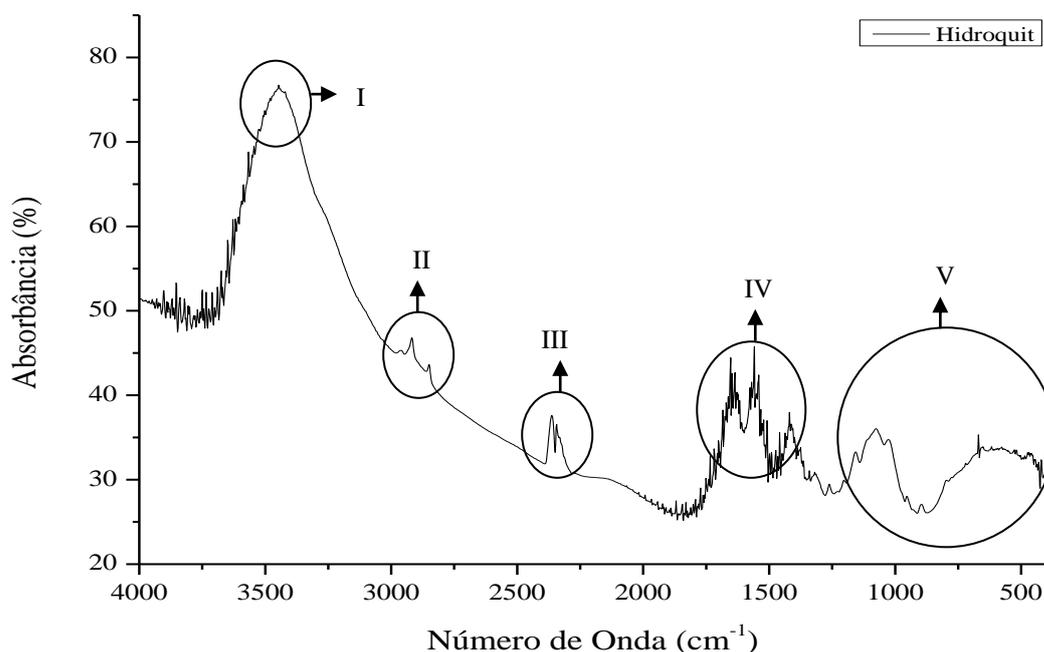


Fonte: Da Autora (2021).

Pode-se observar que após 30 minutos em repouso o grau de intumescimento do hidrogel foi de 0,16 % e depois de 5 minutos ocorreu o intumescimento completo da amostra, com valor de 0,28 % de água intumescida. A partir dos 40 minutos o Hidroquit iniciou seu processo de dispersão pós-intumescimento, tornando a curva decrescente e estável até o fim da medição no tempo de 60 minutos, apresentando valores de 0,18 % GI. Com isso, observa-se que o Hidroquit apresenta esta característica importante do hidrogel, sendo capaz de intumescer e após certo tempo dispersar este fluido. Conforme Motta (2009) há uma relação próxima para o grau de intumescimento, onde os maiores valores encontram-se entre tempos de 30 a 35 min, semelhante ao encontrado neste trabalho.

As demais análises de caracterização do hidrogel foram realizadas no Centro Tecnológico da Univates – Tecnovates. A amostra de Hidroquit precisou ser liofilizada para adquirir características de pó livre de umidade e assim seguiu o preparo conforme cada metodologia analítica. Os resultados do ensaio de FTIR estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Espectro de FTIR para a amostra de Hidroquit



Fonte: Da Autora (2021).

Através do espectro pode-se observar um pico característico e acentuado na região I destacada na figura, entre 3400 e 3500 cm^{-1} , relacionado à ocorrência de ligações N-H de aminas e ligações O-H de hidroxilas, como esperado, pois a quitosana apresenta cerca de 81 % GD, representando as aminas livres disponíveis para ligações com radicais livres. Outro pico importante, porém de menor intensidade, encontra-se na região entre 2850 e 2950 cm^{-1} , mostrado na região II, referente à ligações das cadeias carbônicas C-H. A região III representada no espectro mostra uma banda em 2362 cm^{-1} , referente ao alongamento assimétrico do grupo N=C=O, semelhante ao valor encontrado por Maruyama (2019), que encontrou uma banda referente a este grupo em 2367 cm^{-1} em sua pesquisa. Já a região IV representa as ligações dos grupos carbonilas (C=O) presentes na quitosana do hidrogel, indicadas na região de 1718 cm^{-1} , este pico representa os grupos carbonilas da quitina que não se hidrolisaram, permanecendo assim na molécula da quitosana. Por fim, na região V são mostrados uma série maior de picos, em uma região entre 1700 a 1200 cm^{-1} , indicando deformação angular em grupos CH_2 , axial em N-H e aminas primárias e secundárias formadas, e estiramento de C-O cíclico, respectivamente. Estas bandas encontradas nestas regiões também foram observadas em estudo semelhante desenvolvido por Martins (2013), que analisaram hidrogéis de quitosana quimicamente reticulados para aplicação potencial no tratamento tópico de lesões cutâneas.

As principais bandas características e seus valores de absorvância encontradas no hidrogel podem ser visualizados e comparados com dois trabalhos da literatura, sendo mostrados na Tabela 9.

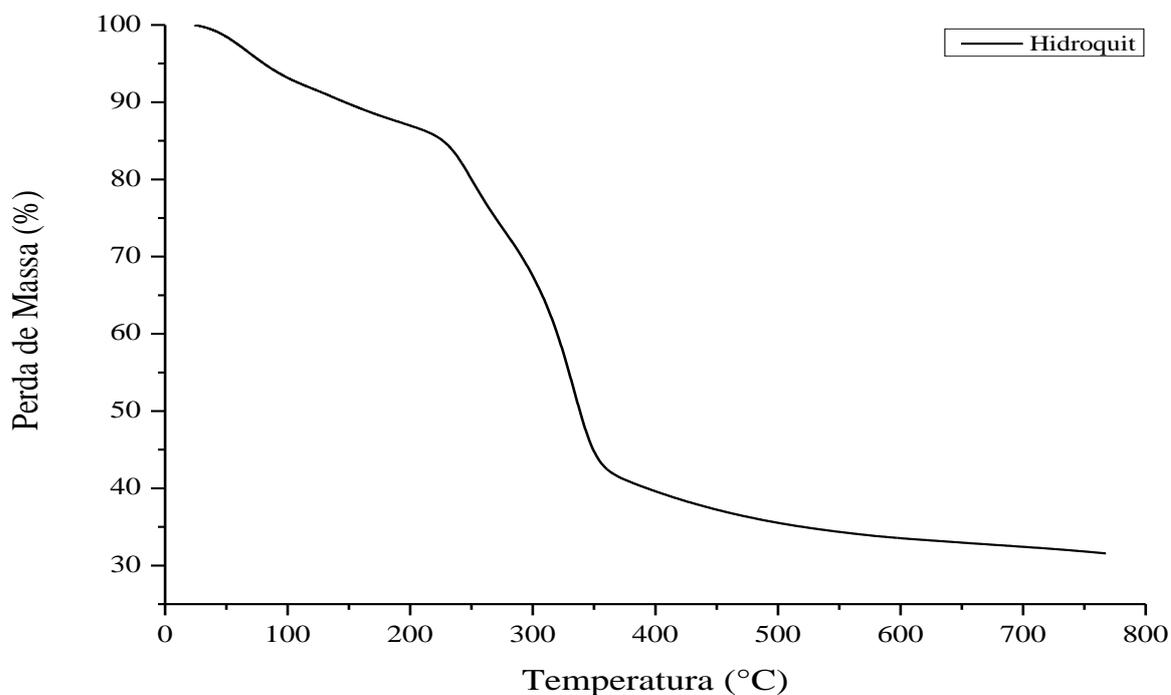
Tabela 9 – Bandas características encontradas para o Hidroquit comparadas à literatura

Descrição	Hidroquit		Motta (2009)	Martins (2013)
	cm ⁻¹	Abs (%)	cm ⁻¹	cm ⁻¹
Estiramento de N-H / O-H	3446,79	76,7	3428	3044-3341
Estiramento C-H Assimétrico	2918,30	46,8	-	2929
Estiramento C-H Simétrico	2848,86	43,6	2892	2876
Alongamento assimétrico do grupo N = C = O	2362,79	37,6	-	-
Deformação Axial C=O	1718,58	33,6	1636	1640
Deformação Angular CH ₂	1558,48	45,7	1382	1392
Deformação Axial N-H (II)	1541,12	42,4	-	1533
Deformação Axial C-N Amina Primária	1319,31	30,9	-	1309
Deformação Axial C-N Amina Secundária	1261,44	29,5	-	1268
Estiramento C-O Cíclico	1157,29	33,3	1070	1069-1026

Fonte: Da Autora (2021); Adaptado de Motta (2009) e Martins (2013).

O resultado obtido na análise termogravimétrica da amostra Hidroquit este disposto na Figura 19.

Figura 19 – Curva de TG da amostra Hidroquit



Fonte: Da Autora (2021).

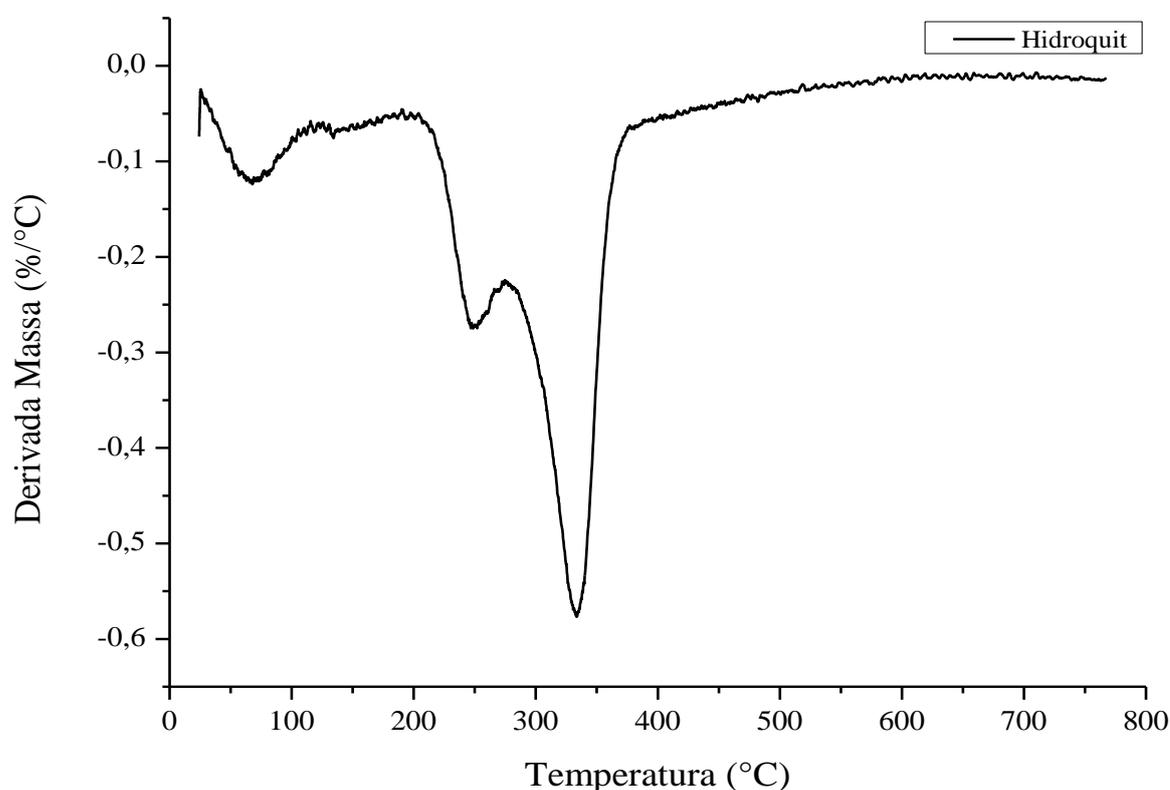
A curva de TG para a amostra Hidroquit demonstra um primeiro estágio de perda de massa entre aproximadamente 100 e 87 %, com faixa de temperatura até 200 °C. Este estágio está relacionado à perda de água presente no hidrogel, por ser uma amostra liofilizada com baixa umidade a faixa de 0 a 100 °C apresenta um pequeno decaimento perdendo menos de 10 % de sua massa, porém a água que está presente fortemente ligada aos grupamentos amino e hidroxilas só consegue romper suas pontes de hidrogênio ao atingir temperaturas maiores, conforme relatam Cunha; Beppu (2013), que encontraram perda semelhante até a amostra de hidrogel de quitosana atingir 160 °C. Fráguas et al. (2015) também descrevem este primeiro estágio de perda de massa relacionando as interações do polímero com a água e a capacidade do hidrogel de quitosana de reter a água, dificultando sua perda por evaporação em temperaturas menores que 100 °C.

Após observa-se um segundo estágio de perda de massa, com uma queda acentuada até atingir a temperatura de cerca de 350 °C e uma perda de aproximadamente 58 % de massa do Hidroquit. Resultado semelhante foi observado por Motta (2009), onde houve a perda de cerca de 56 % em um intervalo de 210 a 330 °C representando a degradação da quitosana e suas composição, bem com o a do ácido acético glacial. A partir de 350 °C considerou-se o terceiro estágio onde a perda foi gradativa e contínua, indicando a degradação de alguns componentes minerais na amostra da Hidroquit. O resíduo final encontrado foi de aproximadamente 32 %, podendo estar relacionado aos sais minerais presentes na quitosana. Conforme trabalhos de Motta (2009) e Utzeri (2018), os hidrogéis apresentam uma estabilidade térmica a partir dos 350 °C, quando se considera o terceiro estágio de perda de massa, onde ambos os autores encontraram cerca de 35 % de residual até a temperatura de 600 e 800 °C, caracterizando este resíduo como minerais presentes. Da mesma forma, conforme pesquisa de Horn (2008), a quitosana pura quando submetida a análise de TG também pode apresentar teores de resíduos finais superiores e semelhantes a este estudo, podendo chegar a cerca de 45 % de resíduo após 400 °C.

Na Figura 20 é mostrada a curva de DTG da amostra de Hidroquit, esta curva representa uma complementação da análise de TG, onde sua derivação consegue evidenciar as perdas significativas presente na amostra de Hidroquit em relação a curva apresentada na Figura 19. Observam-se três picos destacados referentes aos estágios de decomposição da amostra de hidrogel. O primeiro pico mostra uma temperatura de decomposição máxima em torno de 50 a 100 °C, que pode estar relacionado à perda de umidade inicial presente na

amostra. Matos (2020) também encontrou em seu estudo picos relacionados à primeira etapa de decomposição em temperatura de aproximadamente 100 °C para amostras de quitosana e hidrogel de quitosana/pectina. Após tem-se um pico com temperatura de decomposição em torno de 240 °C, referente à decomposição e despolimerização dos polissacarídeos, descarboxilação e desidratação dos sacarídeos. Resultado semelhante para a temperatura de decomposição máxima do 2º estágio foi encontrado por Matos (2020), que encontrou esse pico próximo a 250 °C. A partir desta avaliação percebe-se que a perda de massa encontrada entre 250 a 350 °C correspondem à degradação dos polímeros, uma vez que a amostra nesta região está livre de umidade.

Figura 20 – Curva de DTG da amostra Hidroquit



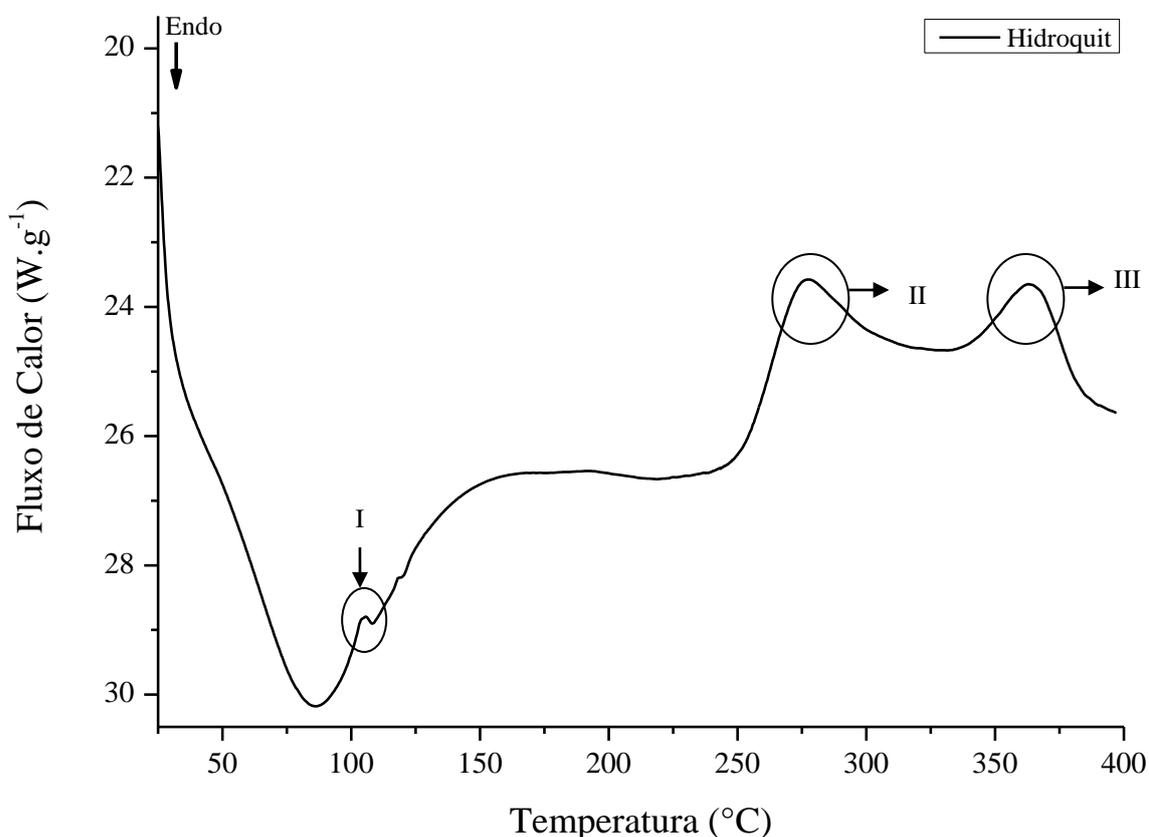
Fonte: Da Autora (2021).

Na temperatura máxima de degradação de aproximadamente 330 °C verifica-se o terceiro evento de perda de massa, referente à perda de CO₂, formação de carbonáceos e decomposição da estrutura do polímero bem como a formação de cinzas. Matos (2020) encontrou para a amostra de pectina e para o hidrogel de quitosana/pectina este pico de temperatura em cerca de 250 °C, já para a amostra de quitosana a temperatura chegou próxima

ao encontrado no presente estudo, atingindo a temperatura de 312 °C, enquanto que o pico de degradação máximo do Hidroquit foi a 330 °C. Ladeira (2020) encontrou comportamento similar na obtenção de hidrogel de quitosana com outro polímero sintético, com valor de temperatura de 300 °C no último estágio de decomposição, sendo considerado eficiente para diferentes aplicações.

A Figura 21 apresenta a curva de DSC da amostra de hidrogel de quitosana (Hidroquit) obtida, mostrando o comportamento térmico desta amostra e os eventos ocorridos durante o aquecimento.

Figura 21 – Curva de DSC da amostra Hidroquit



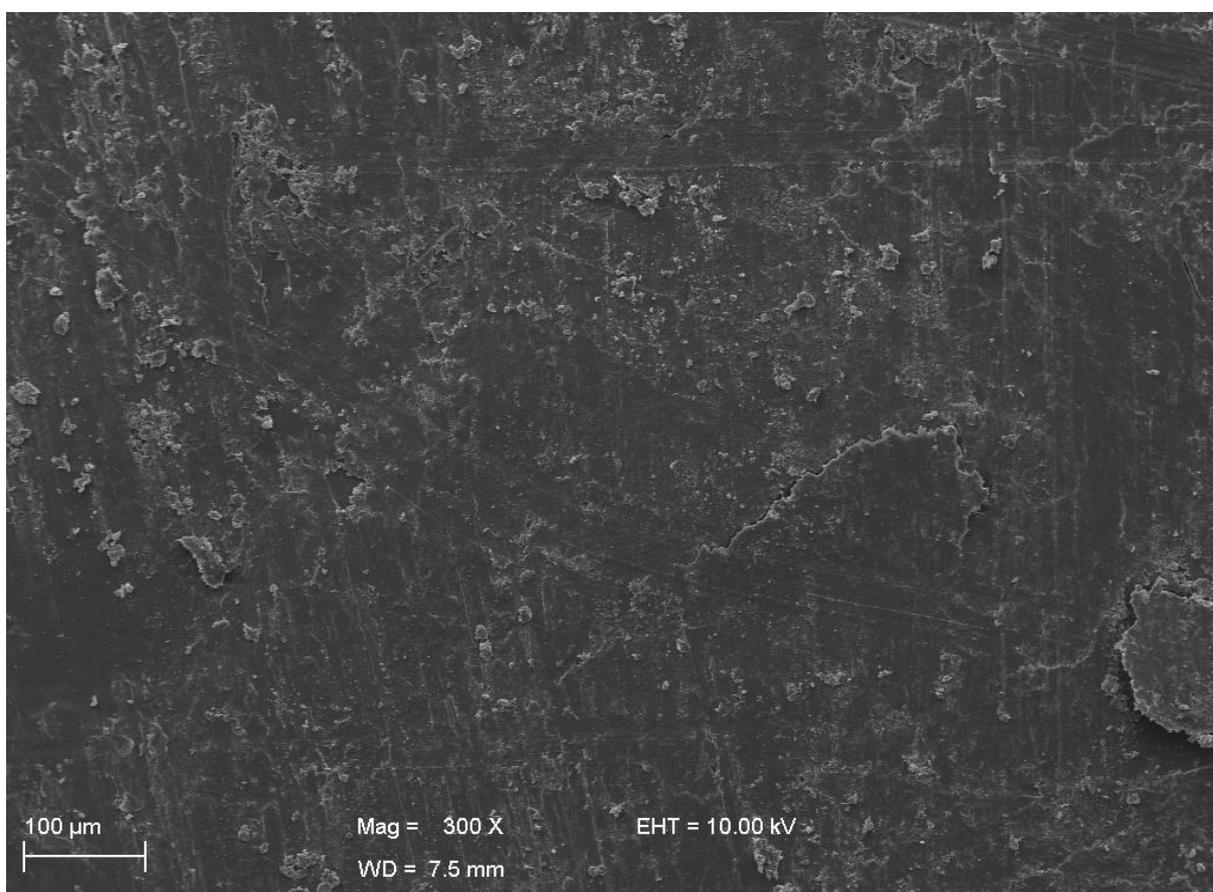
Fonte: Da Autora (2021).

Pela análise de DSC é possível avaliar o comportamento térmico de polímeros bem como suas modificações, sendo possível encontrar as temperaturas de fusão e cristalização de amostras, entalpias relacionadas à estes eventos bem como determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), que relaciona o comportamento plástico versus elástico de um polímero. A T_g consegue relacionar e caracterizar a temperatura em que as cadeias compostas pelo

polímero atingem a transição do modo plástico e adquirem mobilidade. Pela Figura 21 observa-se um pequeno pico endotérmico em torno de 110°C, representado por um círculo e indicado como a região I, este ponto indica a temperatura de transição vítrea (Tg) da amostra analisada. Este valor encontra-se próximo à Tg encontrada em estudo de Motta (2009), onde o autor encontrou uma Tg de 133 °C. Observam-se também dois picos exotérmicos representados por círculos e indicados com II e III nas temperaturas de 275 e 360 °C respectivamente. Martins (2013) encontrou em seu estudo de hidrogéis de quitosana um único pico em temperatura de 304 °C, representando os polissacarídeos que degradam antes de ocorrer a transição térmica, pois os mesmos não apresentam temperatura de fusão devido a quantidade excessiva de grupos hidroxilas presentes nos polímeros, diferente do encontrado no presente estudo, onde se observam dois picos bem evidenciados.

As Figuras 22 a 25 mostram as micrografias obtidas por MEV das amostras de Hidroquit, com ampliações de 300, 1000, 2000 e 5000 vezes.

Figura 22 – Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 300 vezes

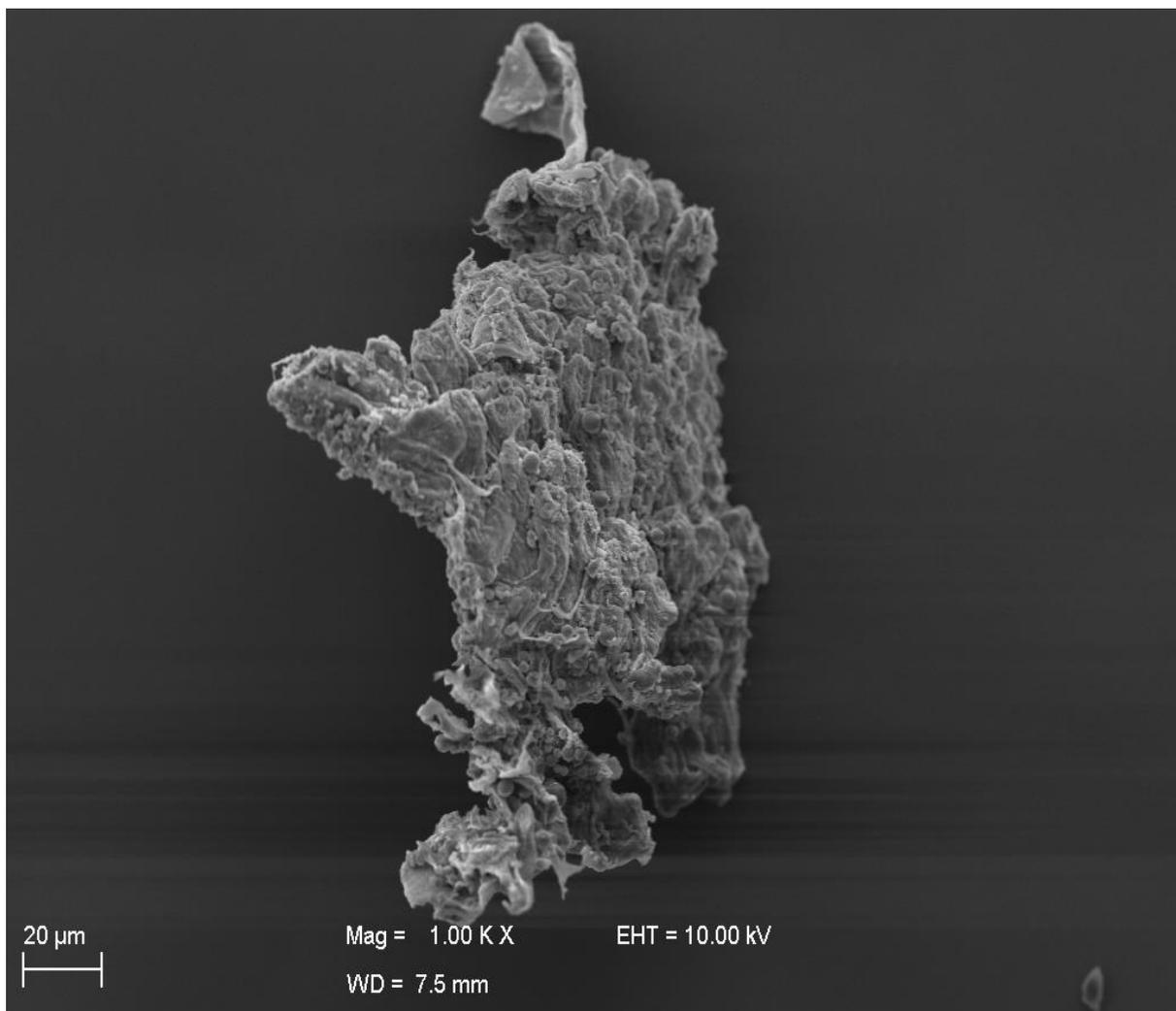


Fonte: Da Autora (2021).

Quando a micrografia é ampliada 300 vezes, como poder-se observar na Figura 22, observa-se uma estrutura do hidrogel homogênea e não rugosa, sem vazios ou presença de defeitos estruturais. Comportamento semelhante foi observado por Martins (2013) para desenvolvimento de hidrogéis de quitosana quimicamente reticulados, onde a estrutura dos hidrogéis se mostrou mais uniforme e áspera.

Com a magnificação de 1000 vezes mostrada na Figura 23 observa-se a estrutura de uma parte do hidrogel liofilizado com maior irregularidade na estrutura e menor porosidade, não apresentando um aspecto de ligações reticuladas. Esta falta de uniformidade na superfície, sem aparente estrutura de poros, é consistente com a natureza cristalina e devido as camadas desse polissacarídeo (MOTTA, 2009; MARTINS, 2013).

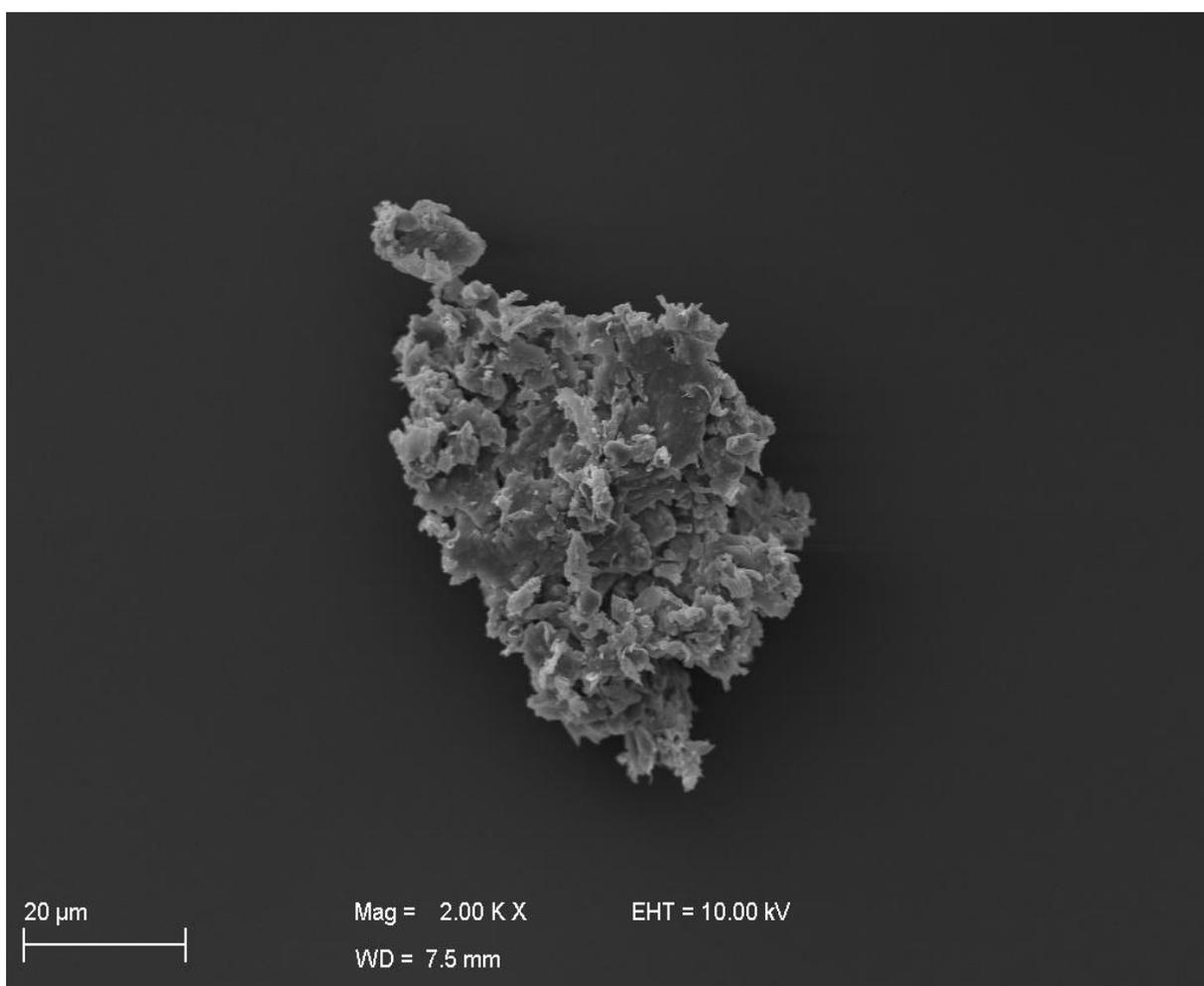
Figura 23 – Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 1000 vezes



Fonte: Da Autora (2021).

Na Figura 24, na micrografia com magnificação de 2000 vezes, observam-se as partículas aglomeradas, com estrutura irregular, indicando reticulações desordenadas características de polímero natural com interações físicas. Motta (2009) também encontrou superfícies irregulares e ausência de poros em sua análise por MEV para seus hidrogéis de quitosana e poliacrilonitrila (PAN), onde a elevada quantidade de quitosana em relação à PAN impediu a formação das redes tridimensionais, resultando nos aglomerados irregulares.

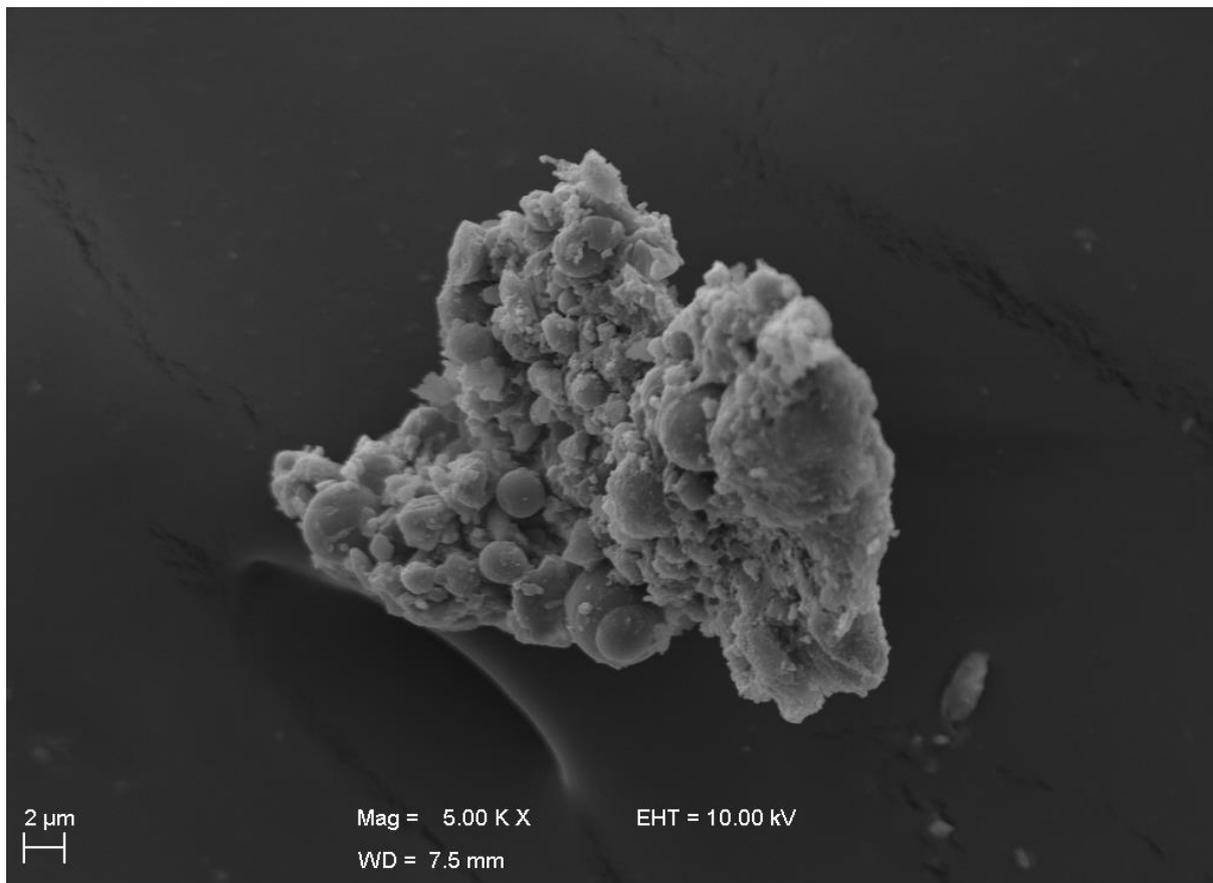
Figura 24 – Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 2000 vezes



Fonte: Da Autora (2021).

Já a Figura 25 mostra a micrografia obtida por MEV com magnificação de 5000X, onde pode-se visualizar de forma mais ampla a estrutura do hidrogel de quitosana formado. Verifica-se pela análise morfológica de sua estrutura partículas em formato de esfera mais unidas, formando um retículo com esferas de diferentes tamanhos, porém com aspecto mais uniforme, indicando uma maior densidade de entrelaçamento.

Figura 25 – Micrografia obtida por MEV do Hidroquit ampliada 5000 vezes



Fonte: Da Autora (2021).

4.3 Avaliação da remoção de metais

Para avaliar a capacidade de remoção de metais em águas usando o hidrogel de quitosana obtido (Hidroquit) foi preparado um sistema de filtração conforme descrito no item 3.3, e em seguida adicionou-se a água contaminada com Cd, Pb e Cu sobre a amostra de Hidroquit. A água dispersada pelo sistema foi coletada e encaminhada para análise, junto com uma amostra de água que não passou pelo processo de filtração. As amostras foram caracterizadas pelo laboratório como água deionizada e identificadas com numeração única, sendo elas 16736/2021 para a amostra não filtrada e 16737/2021 para a amostra filtrada, ambas foram analisadas pela metodologia SMWW, 23ª Edição, Método 3030 A, E, F, K e 3120 B e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados da remoção de metais em água

Identificação	Cd (mg.L ⁻¹)	Pb (mg.L ⁻¹)	Cu (mg.L ⁻¹)
16736/2021	<0,005*	0,013	<0,010*
16737/2021	<0,005*	0,016	0,010

*Menor que o limite de quantificação.

Fonte: Da Autora (2021).

Os resultados obtidos para a remoção de metais utilizando o hidrogel de quitosana produzido não se mostraram satisfatórios, indicando que o Hidroquit não foi efetivo para promover a remoção dos metais da água dispostas no sistema, mesmo que em pequenas quantidades. Pode-se observar também que os valores utilizados para contaminação com os metais não se reproduziram conforme o método analítico, onde se acrescentou à água proveniente de osmose reversa sem outros contaminantes externos as quantidades de 0,010 mg.L⁻¹ de Cd e 0,020 mg.L⁻¹ de Pb e Cu. O elemento Pb foi o metal que mais se aproximou do valor esperado pela análise, já o Cd não apresentou valores estáveis e detectáveis pelo método analítico e o Cu apresentou valores 50 % menores que o esperado.

Por avaliação de trabalhos semelhantes encontrados na literatura esperava-se que o método para a remoção de metais usando o hidrogel de quitosana apresentasse boa eficiência. pois Matos (2020) conseguiu remover Pb²⁺ em meio aquoso com amostras de hidrogéis de quitosana/pectina como adsorventes e Vieira (2018) também removeu íons de Pb²⁺ e Ni²⁺ com hidrogéis de quitosana/montmorilonita como adsorventes em meio aquoso. Já os estudos de Cunha; Beppu, (2013) e Guinesi; Esteves; Cavalheiro (2007) obtiveram eficiência na remoção do íon Cu²⁺ quando utilizaram a quitosana em forma de esferas porosas ou em sistemas hidrodinâmicos.

Por estes resultados, pode-se considerar que alguns erros no sistema podem ter prejudicado a eficiência na separação destes metais, podendo a baixa concentração de contaminantes ter interferido no método analítico do laboratório, bem como a baixa concentração de quitosana usada no Hidroquit, impedindo assim a adsorção dos íons metálicos conforme embasamento teórico sobre a capacidade adsortiva deste polímero natural.

5 CONCLUSÃO

Com o presente estudo foi possível avaliar a efetividade do processo de obtenção da quitosana através de resíduos da espécie de camarão mais consumido na região sul do Brasil, o *Penaeus brasiliensis*, popularmente denominado de camarão rosa, e da espécie *Litopenaeus Vannamei*, conhecida como camarão cinza. A viabilidade do processo foi semelhante a outros estudos avaliados, apresentando rendimento de 2 % de quitosana obtido através da biomassa utilizada, se mostrando eficiente por meio de suas análises de caracterização, com um valor de grau de desacetilação de 81 %. Outros ensaios como massa molar e grau de intumescimento também se mostraram adequados, com valores similares à literatura.

O hidrogel produzido através da quitosana a 2 % com ácido acético glacial a 1 % e água apresentou características físico químicas e resultados conforme o esperado, porém quando disposto ao sistema de remoção de metais pesados a amostra de Hidroquit não se mostrou eficiente para as concentrações de 0,010 mg.L⁻¹ de Cd e 0,020 mg.L⁻¹ de Pb e Cu presentes na água, inviabilizando a remoção de íons metálicos em água, pois a quitosana presente no hidrogel não foi suficiente para adsorver os metais em meio aquoso mesmo que em pequenas quantidades.

Como sugestões para futuras pesquisas, sugere-se avaliar a adsorção da Hidroquit em diferentes condições de meios, variando o pH e temperatura para observar se a quitosana a 2 % se faz suficiente para adsorver os metais presentes no meio. Da mesma forma, pode-se avaliar se o grau de intumescimento e/ou adsorção de metais aumentam conforme a estabilidade do meio em que o mesmo será aplicado. Sugere-se também avaliar o uso de uma maior concentração de quitosana no hidrogel, onde estima-se que um produto com maior concentração de quitosana poderá adsorver maior quantidade de metais presentes no meio.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. O. M. S.; CAVALCANTE, L. G.; DOUDEMANT, P. V.; CASTRO, A. M.; NASCIMENTO A. P.; MATOS, J. E. X. **Propriedades e características da quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejo-uçá utilizando radiação de micro-ondas.** Seção Técnica Polímeros 23 (5) Ano de 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.042>> Acesso em: 14/04/2021.

BALAKRISHNAN, Raj M.; UDDANDARAO, Priyanka; MANIRETHAN, Vishnu; RAVAL, Keyur. **Insights on the advanced processes for treatment of inorganic water pollutants.** Inorganic Pollutants in Water Elsevier 2020, Pages 315-336. Ano de 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00016-0>> Acesso em: 27/08/2020.

BESSA-JUNIOR, Ambrosio P. e GONÇALVES, Alex A. **Análises econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão.** Revista Acta of Fisheries and Aquatic Resources ed.1 pg.: 13-28, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.2312/Actafish.2013.1.1.13-28>> Acesso em: 08/08/2020.

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

BITTENCOURT, C.; PAULA, M. A. S. de; **Tratamento de água e efluentes fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos.** Editora Saraiva, São Paulo - SP. Ano de 2014.

BOGARIM, Everton P. A. **Uso de hidrogel no desenvolvimento de espécies nativas, visando aplicação em áreas degradadas.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados - MS ano de 2014. Disponível em: <<http://files.ufgd.edu.br/arquivos/arquivos/78/MESTRADO-DOUTORADO-CIENCIA-TECNOLOGIA-AMBIENTAL/4.%20E2%80%9CUso%20de%20hidrogel%20no%20desenvolvimento%20de%20esp%C3%A9cies%20nativas,%20visando%20aplica%C3%A7%C3%A3o%20em%20%C3%A1reas%20degradadas%20E2%80%9D.pdf>> Acesso em: 22/08/2020.

BOUDOUAIA, Nacer.; BENGHAREZ, Zohra.; JELLALI, Selah. **Preparation and characterization of chitosan extracted from shrimp shells waste and chitosan film: application for Eriochrome black T removal from aqueous solutions.** Appl Water Sci 9, 91, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13201-019-0967-z>> Acesso em: 01/09/2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Decreto N° 5440. **Definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento público.** Diário Oficial da União, Brasília, 04 mai. 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução N° 357. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, 17 mar. 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução N° 430. **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.** Diário Oficial da União, Brasília, 13 mai. 2011.

CAHÚ, Thiago B.; SANTOS, Suzan D.; MENDES, Aline; CÓRDULA, Carolina R.; CHAVANTE, Suely F.; JR. CARVALHO Luiz B.; NADER, Helena B.; BEZERRA, Ranilson S. **Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste.** Revista Process Biochemistry 47 (2012) 570–577. Disponível em: <10.1016/j.procbio.2011.12.012> Acesso em: 26/05/2021.

CAVENAGUE, M. F.; MAZZOLA, P. G.; ZANCHETTA, B. TAMBOURGI, E. B.; SILVEIRA, E. **Desenvolvimento de hidrogéis de polietilenoglicol e alginato para a liberação controlada de bromelina.** Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica p. 1003-1008. Unicamp - Campinas, SP. Ano de 2015. Disponível em: <DOI 10.5151/chemeng-cobeqic2015-437-34056-261712> Acesso em: 23/08/2020.

CHEMIN, Beatris F. **Manual da Univates para trabalhos acadêmicos: planejamento, elaboração e apresentação.** 3. ed. - Lajeado: Ed. da Univates, 2015.

CORTEZ, Douglas H. C. **Obtenção de quitosana natural e filogenia dos fungos dimórficos *benjaminiella*, *cokeromyces* e *mycotypha*.** 2018. 181 p. Tese (Doutorado) - Centro de ciências biológicas da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/205437>> Acesso em: 09/08/2020.

CUNHA, Bruno da Silva; BEPPU, Marisa Masumi. **Avaliação pelas técnicas de DSC e TGA da estabilidade térmica de esferas porosas de quitosana com líquidos iônicos visando adsorção de íons cobre.** 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol), Florianópolis – SC ano de 2013. Disponível em: <<http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6EGQ.pdf>> Acesso em: 10/06/2021.

DINIZ, Caroline F. S. **Determinação multielementar em amostras de água da bacia do Rio Doce após o acidente da barragem de fundão.** Dissertação (Mestrado) Universidade

Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - BH ano de 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/SFSA-AY5MNP>> Acesso em: 04/10/2020

DÓRIA, Flávia C. C.; LIMA, Elaine C. N. L. **Síntese e aplicação de esferas porosas de quitosana na adsorção de níquel em solução aquosa.** Avanços das pesquisas e inovações na engenharia química, Editora Atena ed.1 pg. 107 - 122 Ano de 2020. Disponível em: <<http://DOI10.22533/at.ed.53920200311>> Acesso em: 28/08/2020.

FARIAS, Bruna S. **Desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana para aplicação na biossorção de pigmentos do glicerol provenientes do biodiesel.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande - RS Ano de 2019. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/8402>> Acesso em: 01/09/2020.

FILHO, Sidney S. F. **Tratamento de água - Concepção, Projeto e Operação de estação de tratamento.** Editora Elsevier Ltda, Ed. 1 Rio de Janeiro - RJ, ano de 2017.

FRANÇA, Renata C. S. **Efeito *in vitro* de nanopartículas de quitosana na biocorrosão do esmalte dentário.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Ano de 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/11637>> Acesso em: 22/09/2020.

FRÁGUAS, Rodrigo M.; SIMÃO, Anderson A.; FARIA, Paula V.; QUEIROZ, Estela R.; JUNIOR, Ênio N. O.; ABREU, Celeste M. P. **Preparo e caracterização de filmes comestíveis de quitosana.** Polímeros, v. 25, n. SPE, p. 48-53, ano de 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0104-1428.1656>> Acesso em: 10/06/2021.

GARCIA, Sonia M. S. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogel de quitosana aditivado com óxido de zinco e óleo essencial de schinus terebenthifolius raddi (pimenta rosa).** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Recife, PE. Ano de 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/33377>> Acesso em: 23/08/2020.

GOMES, Karla Honorina de Lima. **Estudo da cinética de liberação de diclofenaco de sódio em membranas de quitosana modificadas por plasma.** Monografia (graduação) – Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e Tecnologia, Pau dos Ferros – RN ano de 2018. Disponível em: <<http://repositorio.ufersa.edu.br/handle/prefix/6086>> Acesso em: 09/06/2021.

GUINESI, Luciana S.; ESTEVES, Amanda A.; CAVALHEIRO, Éder T. G. **Adsorção de íons cobre (II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico.** Revista Química Nova, Vol. 30, Nº 4, pg. 809-814. São Carlos - SP, ano de 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000400010>> Acesso em: 28/08/2020.

HENA, S. **Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer.** J. Hazard. Mater. pg - 181 (13), 474479 ano de 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.037>> Acesso em: 27/08/2020.

HENNIG, Elisa Lotici. **Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe³⁺.** Dissertação (Mestrado) Curso de Mestrado

do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS) Ano de 2009. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/6201>> Acesso em: 23/05/2021

KORDE, Jay M.; KANDASUBRAMANIANA, Balasubramanian. **Naturally biomimicked smart shape memory hydrogels for biomedical functions.** Chemical Engineering Journal 379 (2020) 122430, Published on 22 April 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122430>> Acesso em: 22/08/2020.

LACERDA, Bruna A. C. F. **Otimização e padronização de processos para a obtenção de quitosana purificada para uso farmacêutico e alimentício.** Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo - SP ano de 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/D.9.2019.tde-07052019-143016>> Acesso em: 26/09/2020.

LADEIRA, Natália M. B. **Preparação e caracterização de hidrogéis à base de quitosana com potenciais aplicações na agricultura.** 2020. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais UFMG/ ICEX/ DQ 1.388 - D. 756. Belo Horizonte - MG ano de 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/33471>> Acesso em: 08/08/20.

LUPATINI, K. N.; SCHAFFER, J. V.; MACHADO, B.; SILVA, E. S.; ELLENDERSEN, L.S.N.; MUNIZ, G. I. B.; FERRACIN, R. J. ALVES, H. J.; Development Of Chitosan Membranes As A Potential Pemfc Electrolyte. Journal Of Polymers And Environmente. Vol. 26. Pág. 2964-2972. 2018.

MARTINS, Talita. **Síntese e caracterização de hidrogéis de quitosana quimicamente reticulados para aplicação potencial no tratamento tópico de lesões cutâneas.** Dissertação de mestrado (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Mestrado em Engenharia de Materiais, 2013. Disponível em: <https://www.posmat.cefetmg.br/wpcontent/uploads/sites/120/2017/08/Disserta%a7%a3%a3o_Talita_Martins.pdf> Acesso em: 30/05/2021.

MATOS, Henrique K. **Materiais adsorventes à base de quitosana/pectina para remoção de Pb (II) em meio aquoso.** Dissertação (Mestrado), Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2020. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/23571>> Acesso em: 13/06/2021.

MENG, Yi; LU, Jie; CHENG, Yi; LI, Qiang; WANG, Haisong. **Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application.** International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 135, Pub. 15 August 2019, Pag. 1006-1019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.198>> Acesso em: 30/08/2020.

MONTEIRO, Gabriel Augusto A. **Síntese e caracterização de hidrogel termo e ph-sensível em sílica mesoporosa.** Monografia (Graduação) - Centro Federal De Educação Tecnológica De Minas Gerais, Belo Horizonte - MG. Ano de 2017. Disponível em: <http://www.demat.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/25/2018/06/TCC-II_Gabriel-Monteiro.pdf> Acesso: 31/08/2020.

MORITA, Tokio; ASSUMPÇÃO, Rosely M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: Padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos.** Editora Blucher, São Paulo – SP Ano de 2007.

MOTTA, Caroline. **Preparação e caracterização de hidrogéis superabsorventes a partir de quitosana e poliacrilonitrila.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC - Ano de 2009. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/99780>> Acesso em: 03/10/2020.

MOURA, Catarina M.; MUSZINSKI, Patrícia; SCHMIDT, Cristiano; ALMEIDA, Janaína; PINTO, Luiz A. A. **Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto.** Revista Vetor, v. 16 n. 1 pg. 37-45 Rio Grande - RS, ano de 2006. Disponível em: <ISSN: 0102-7352, E-ISSN: 2358-3452> Acesso em: 26/09/2020.

MULLER, Thais; GRANADA, Camille E.; SPEROTTO, Raul A. **Qualidade da água de três locais com potenciais fontes de contaminação no Rio Taquari, RS.** Revista Ambiente e Água vol.11 N°1 Taubaté Jan./Mar. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.4136/ambiente-agua.1789>> Acesso em: 13/08/2020.

MARUYAMA, Cintia Rodrigues. **Polymeric microparticles as a carrier system of the fungus Trichoderma harzianum for agricultural applications.** Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista (Unesp) Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba – SP. Ano de 2019. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/183420>> Acesso em: 09/06/2021.

OLIVEIRA, Anselmo E. **Viscosimetria.** Instituto de Química, UFG, 74690-900, Goiânia, GO ano de 2018. Disponível em: <https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/56/o/FQExp_viscosidade.pdf> Acesso em: 30/04/2021.

PEERS, S.; MONTEBAULT, A.; LADAVIÉRE C. **Chitosan hydrogels for sustained drug delivery.** Journal of Controlled Release (2020), Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.06.012>> Acesso em: 08/08/20.

PINTO, Andréa da Silva. **Otimização de processos de obtenção de quitina e quitosana do exoesqueleto do camarão amazônico (Macrobrachium amazonicum, HELLER, 1863).** 2014. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2014. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Disponível em: <<http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/8959>> Acesso em: 05/09/2020.

PLONCOSKI, Ricardo. **Extração de Cu (II) de soluções alcólicas empregando hidrogel de quitosana/epicloridrina.** Monografia (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC. Ano de 2009. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/99924>> Acesso em: 31/08/2020.

QUEIRÓS, Marcos V. A. **Uso de hidrogéis compósitos à base de acrilamida, acrilato e bentonita para remoção do corante catiônico azul de metileno.** 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza ano de 2018. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/29459>> Acesso em: 31/08/2020.

REIS, Tamara. **Síntese De Hidrogéis De Alginato Reticulados Com Nanofibras De Lactato De Cálcio/Poli (Óxido De Etileno) Obtidas Por Eletrofição**. Monografia (Graduação) - Universidade Federal De Santa Catarina Centro De Ciências Físicas E Matemáticas Departamento De Química, Florianópolis - SC. Ano de 2019. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/202624>> Acesso em: 31/08/2020.

RIBEIRO, Maximiano J. P. **Desenvolvimento de um novo hidrogel de quitosano para futura aplicação como substituto de pele**. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade da Beira Interior. Covilhã - PT, Junho 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10400.6/3898>> Acesso em: 10/08/2020.

RODRIGUES, Gabriela Z. P.; MACHADO, Aline B.; GEHLEN, Günther. **Influência de metais no comportamento reprodutivo de peixes, revisão bibliográfica**. Revista GEAMA – Ciências Ambientais e Biotecnologia, ed. 5 pg. 04-13, 2019. Disponível em: <<http://www.geama.ufrpe.br/2447-0740>> Acesso em: 22/08/2020.

RODRIGUES, Lais O.; FREITAS, Nathalia M.; BARBOSA, Pammela S.; AZEVEDO, Otoniel A.; FIORESE, Caio H. U.; FILHO, Gilson S.; BINDELI, Garielli M. **Produção de biofilme de quitosana, reduzida da quitina, extraída de exoesqueleto de crustáceos: proposta e disponibilização sustentável**. Revista Brazilian Applied Science Review vol. 4 n 1 p. 218-239 Curitiba - PR, jan/fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.34115/basrv4n1-015>> Acesso em: 20/09/2020.

SAIDAN, Motasem N. **Estimation of industrial water demand and reclamation in Jordan: A cross-sectional analysis**. Revista Water Resources and Industry 23 (2020), publicado em 24 abril de 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wri.2020.100129>> Acesso em: 18/08/2020.

SANTANA, Jeferson S.; SANTOS, Bianca R. dos; RESENDE, Brenda de O. **Utilização da casca de banana como biossorvente para adsorção de metais pesados viabilizando sua utilização em águas residuárias da indústria galvânica**. INOVAE - Journal of Engineering, Architecture and Technology Innovation Vol.8, JAN-DEZ, 2020 - pág. 143-157. Disponível em: <<http://189.2.181.205/index.php/inovae/article/view/2169>> Acesso em: 25/08/2020.

SANTOS, C. P. F.; DANTAS, S. L. A. **Avaliação de uma amostra de quitosana comercial para uso no tratamento de efluentes têxteis**. Publicado no 48º Congresso Brasileiro de Química (CBQ), Rio de Janeiro – RJ ano de 2008. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/13/13-491-4307.htm>> Acesso em: 27/05/2021.

SANTOS, Márcia C. **Obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão (Litopenaeus vannamei) e avaliação da sua aplicabilidade para utilização como adsorvente na remoção de corantes de meio aquoso**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre - RS ano de 2020 Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/212182>> Acesso em: 20/09/2020.

SENNAKESAVAN, Gangadevi; MOSTAKHDEMIN, Mohammad, DKHAR, L. K.; SEYFODDIN, Ali; FATIHHI, S. J. **Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review**. Journal Polymer Degradation and Stability Published in July, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>> Acesso em: 25/08/2020.

SILVA, J. F. A.; PEREIRA, R. G. **Panorama global da distribuição e uso de água doce.** Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais, v.10, n.3, p.263-280, ano de 2019. Disponível em: <<http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.003.0023>> Acesso em: 11/08/2020.

SINHA, Vibha. CHAKMA, Sumedha. **Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review.** Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103295. Published on 16 July 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103295>> Acesso em: 23/08/2020.

SOUZA, Taís A. D. **Hidrogel de quitosana em diferentes graus de desacetilação na cicatrização de feridas cutâneas de ratas diabéticas.** Tese (Doutorado) Universidade Federal de Goiás - Goiânia, GO. Ano de 2016. Disponível em: <<http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/5969>> Acesso em: 26/09/2020.

SOUZA, Juliana Rodrigues. **Estudo da desacetilação da quitosana e obtenção de suas nanopartículas para aplicação em Engenharia de tecidos.** Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - SP. Ano de 2017. Disponível em:<10.11606/D.3.2017.tde-24102017-113542> Acesso em: 26/09/2020.

SOUZA, Frank P. de; PERTEL, Monica. **Complexidades para a aplicação dos aspectos normativos para a gestão de recursos hídricos no Brasil.** Revista Perspectivas Online: Exatas & Engenharia v.10, n.27, p. 70-82. Fevereiro/2020 Disponível em:<<https://doi.org/10.25242/885X102720201747>> Acesso em: 11/08/2020.

UTZERI, Gianluca. **Desenvolvimento de biogéis de pectina e quitosano para a sorção de Cymoxanil.** Dissertação, (Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra Ano de (2018). Disponível em:<<http://hdl.handle.net/10316/86662>> Acesso em: 13/06/2021.

VIEIRA, Ricardo M. **Síntese de hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita para adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas.** Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Lajes - SC ano de 2018 Disponível em: <https://www.udesc.br/arquivos/cav/id_cpmenu/1547/Disserta__o_Ricardo_Mancilio_Vieira_15688150487864_1547.pdf> Acesso em:23/08/2020.

VLIERBERGHE, S. V.; DUBRUEL, P.; SCHACHT, E. **Biopolymer-Based Hydrogels As Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Review.** Biomacromolecules 2011, 12, 1387–1408, 2011. Disponível em: <dx.doi.org/10.1021/bm200083n> Acesso em: 22/08/2020.

WESKA, Raquel F. MOURA, Jaqueline de M.; RIZZI, Jaques; PINTO, Luiz A. A. **Obtenção de quitosana a partir de carapaças de siri.** Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial, junho de 2007. Disponível em: <DOI: 10.3895/S1981-36862007000100005> Acesso em: 17/10/2020.

WILLET, Joeri; KING, Jude; WETSER, Koen; DYKSTRA, Jouke E.; ESSINK, G. H. P. O.; RIJNAARTS, Huub H. M. **Water supply network model for sustainable industrial resource use a case study of Zeeuws-Vlaanderen in the Netherlands.** Revista Water

Resources and Industry 24 (2020), publicado em 03 junho de 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wri.2020.100131>> Acesso em: 18/08/2020.

XIANG, Jinxi; SHENA, Lan; HONG, Yanlong. **Status and future scope of hydrogels in wound healing: Synthesis, materials and evaluation.** European Polymer Journal, vol. 130 pub.5 May 2020 N°109609. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109609>> Acesso em: 30/08/2020.