UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIENCIAS E TECNOLOGIA
DEPARRTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

RÉNALLY MARRALY ALVES DE OLIVEIRA

O USO DE BIOADSORVENTES QUITOSANA/Ag NA ADSORÇÃO DE CORANTES

Campina Grande - PB
2018

RÉNALLY MARRALY ALVES DE OLIVEIRA

O USO DE BIOADSORVENTES QUITOSANA/Ag NA ADSORÇÃO DE CORANTES

Trabalho de Conclusão apresentado ao departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de licenciada em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dra. Vandeci Dias dos Santos.

Campina Grande - PB
2018

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

O48u Oliveira, Renally Marraly Alves de.
O uso de bioadsorventes quitosana/Ag na adsorção de corantes [manuscrito] / Renally Marraly Alves de Oliveira. - 2018.
50 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2018.
"Orientação : Prof. Dr. Vandeci Dias dos Santos , Coordenação do Curso de Licenciatura em Química - CCT."
1. Indústria têxtil. 2. Nanopartículas de prata. 3. Reticulação. I. Título
21. ed. CDD 660.284 235

Elaborada por Giulianne M. Pereira - CRB - 15/714 BC/UEPB

RÉNALLY MARRALY ALVES DE OLIVEIRA

O USO DE BIOADSORVENTES QUITOSANA/Ag NA ADSORÇÃO DE CORANTES

Trabalho de Conclusão apresentado ao departamento de Química Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Licenciada em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 20/11/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Vandeci Dias dos Santos (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dra. Adriana Valéria Arruda Guimarães
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dr. Francisco, de Assis Rodrigues Pereira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Dedico este trabalho aos meus pais, pela dedicação, por acreditarem na minha capacidade, por serem minhas estrelas guia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus ter me dado força e coragem para terminar esse curso e esse trabalho, e por ter sido meu guia diário, por colocar seus anjos da guarda para cuidar maravilhosamente bem de mim;

Aos meus pais, Joseneide Alves e José Veneziano de Oliveira, por serem minha base no decorrer de toda a minha existência, luz e amor em minha vida, por proporcionarem todo o suporte necessário e; por acreditarem em me mais do que eu mesma;

Aos meus irmãos Raiff Rainelly, Veneziano Alves, Rémilly Marry, Réurilly Mirtth, Vandeley de Souza, por serem luz e suporte emocional na minha vida;

A Tia Maria de Luordes que juntamente com os meus padrinhos Maria José e Edilson Lima, me acolher extremamente bem em sua casa durante alguns anos em que eu estava cursando essa licenciatura, por serem anjos protetores; e cuidarem tão bem de mim;

Aos meus tios, em especial a Adalberto Geraldo, Laura Alves, Maria Francinez, Francisca Valdete, e a Edmilson Luiz que, além de tio é padrinho; por todo o apoio e crença em mim; uma vez que acreditaram que eu conseguiria alcançar esse sonho.

As minhas amigas Nayara Fernanda, Luana Lopes, Ruty Kelly, Andressa dos Santos, Érica Maciel, pelo apoio, por aturarem minha pessoa, por me compreenderem e; por estarem sempre junto a mim.

Á Professora Sara Regina, coordenadora do curso de licenciatura em Química, por seu empenho, e dedicação para com todos nós alunos deste curso;

À Professora Vandeci Dias dos Santos pelas leituras sugeridas ao longo dessa orientação e pela dedicação;

A minha avó Maria das Dores (in memoriam), embora fisicamente ausente, sentia sua presença ao meu lado, me dando força;

Aos professores do Curso de licenciatura em Química da UEPB, em especial, Rejane Francisca, Juracy, Maria Janaina, Kaline, Adriana Valeria, Gilberlandio, Thiago Pereira, Francisco Dantas, Djane, Germano Veras, que contribuíram ao longo de todos esses anos de curso, por meio das disciplinas e debates, para o desenvolvimento desta pesquisa;

Aos funcionários da UEPB: Ademir, Antônio, Fatima, Francisco Rodrigues e Rodolfo Porto, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

Aos colegas de classe Caroline Lins, João Guilherme, João Gomes, Pedro Henrique, Welida Tamires, Diego Eduardo, Juliana Felix, Edson Tadeu, Joellyson Borba, Laura Ferreira, Patrícia Tomaz, por todo o companheirismo, apoio, suporte e; amizade. Vocês são minha família da UEPB!

Aos meus colegas de pesquisa Elizandro Lima, Rogiane Suellen, pelo o apoio e auxilio durante ás nossas pesquisas.

E a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Você é aquilo que ninguém vê. Uma coleção de histórias, estórias, memórias, dores, delícias, pecados, bondades, tragédias, sucessos, sentimentos e pensamentos. Se definir é se limitar. Você é um eterno parênteses em aberto, enquanto sua eternidade durar. ”

Machado de Assis.

RESUMO

A atividade industrial é algo crescente e, como consequência de sua atividade poluente, os problemas ambientais se tornam iminentes. Sabe-se que a indústria têxtil é uma poluidora efetiva. No entanto, com o desenvolvimento de tecnologias, como os processos de adsorção, é possível diminuir a quantidade de poluente a ser descartado inadequadamente e seus impactos ambientais. A utilização da quitosana como adsorvente é de grande revelia pois a mesma é derivada da quitina que é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza. Entretanto, é notório uma certa dificuldade no seu uso como adsorvente em meio ácido, em função da sua solubilidade, neste meio. Assim, a reticulação vem para solucionar este problema e versatilizar o uso da quitosana em processos de adsorção. A nanociência e a nanotecnologia vêm ganhando destaque nas pesquisas atuais, fazendo que os pesquisadores trabalhem com partículas nanométricas nas mais diversas áreas, como por exemplo a nanopartícula de prata sendo utilizada na adsorção de corantes juntamente um biopolímero, formando assim um bioadsorvente. O objetivo desse trabalho foi sintetizar um bioadsorvente QTS/TPP/AgNPs e utiliza-lo na adsorção de corantes provenientes de uma tinturaria da cidade de Campina Grande-PB. A metodologia empregada para síntese das esferas é baseada em (PEREIRA, 2014); as nanopartículas de prata foram sintetizadas por meio de gotejamento, onde o borohidreto de sódio foi resfriado em banho de gelo, depois foi colocado sobre agitação magnética e durante a agitação magnética foi gotejando 25 mL de uma solução de Nitrato de Prata 0,001 mol/L sendo gotejada uma gota por segundo. Com as esferas de QTS-Ag foram realizados os ensaios de adsorção, os quais conferem a eficiência do adsorvente na remoção de corantes, ressaltando a influência da massa do substrato, tempo de contato do adsorvente/adsorbato, variáveis que podem ser analisadas diante de uma perspectiva de preponderância empregando o software Statistica version 10, possibilitando a construção de um Planejamento Experimental que demonstrou a massa do substrato sendo variável significativa no processo de adsorção. De acordo com os dados obtidos foi perceptível que a massa do substrato e o tempo são inversamente proporcionais, com isso foi possível notar quanto mais massa do substrato em contato como a efluente maior remoção.

Palavras-Chave: Reticulação, Nanopartículas de Prata, Indústria têxtil

ABSTRACT

Industrial activity is growing and, as a consequence of its polluting activity, environmental problems become imminent. It is known that the textile industry is an effective polluter. However, with the development of technologies such as adsorption processes, it is possible to decrease the amount of pollutant to be disposed of inappropriately and its environmental impacts. The use of chitosan as an adsorbent is of great importance because it is derived from chitin which is the second most abundant polysaccharide in nature. However, a certain difficulty in its use as an adsorbent in acidic medium, due to its solubility, is noticeable in this medium. Thus, the crosslinking comes to solve this problem and to make use of the chitosan in adsorption processes. Nanoscience and nanotechnology have been gaining prominence in current research, causing researchers to work with nanometric particles in the most diverse areas, such as the silver nanoparticle being used in the adsorption of dyes together a biopolymer, thus forming a bioadsorbent. The objective of this work was to synthesize a bioadhesive QTS/TPP/AgNPs and uses it in the adsorption of dyes from a dyeing plant in the city of Campina Grande-PB. The methodology used for the synthesis of the spheres is based on (PEREIRA, 2014); the silver nanoparticles were synthesized by means of dripping, where the sodium borohydride was cooled in an ice bath, then placed under magnetic stirring and during the magnetic stirring, 25 ml of a 0.001 mol / L Silver Nitrate solution was dripped one drop per second. With the QTS-Ag beads the adsorption tests were carried out, which confer the efficiency of the adsorbent in the dye removal, emphasizing the influence of the substrate mass, adsorbent / adsorbate contact time, variables that can be analyzed before a a preponderance perspective using Statistic version 10 software, allowing the construction of an Experimental Planning that demonstrated the substrate mass being a significant variable in the adsorption process. According to the data obtained it was noticeable that the substrate mass and the time are inversely proportional, with this it was possible to notice how much more mass of the substrate in contact as the effluent major removal.

Keywords: Reticution, Silver Nanoparticles, Textile Industry

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da (a) quitosana, (b) quitina e (c) celulose 14
Figura 2. Esquema de obtenção de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto de crustáceos, caranguejos e fungos 15
Figura 3. Estruturas polimórficas da quitina 16
Figura 4. Estrutura Química da Quitina e Quitosana 16
Figura 5. Fluxograma simplificado do processo produtivo de uma indústria têxtil 19
Figura 6. Esquema do processo de adsorção 23
Figura 7. Interação da quitosana com o tripolifosfato, (a) desprotonação, (b) reticulação iônica 26
Figura 8. Espectro no infravermelho do tripolifosfato de sódio 27
Figura 9. Espectro no infravermelho de uma membrana de quitosana reticulada com solução 1% (p/v) $Na_5P_3O_{10}$ 28
Figura 10. - Mandala da nanotecnologia 28
Figura 11. Faixa de absorção de soluções coloidais de AgNPs 29
Figura 12. Fluxograma da síntese das esferas de quitosana 32
Figura 13. Processo da síntese do (a) gel de quitosana, (b) produção das esferas de quitosana e (c) esferas de quitosana formadas 32
Figura 14. Processo de síntese das nanopartículas de prata 33
Figura 15. Fluxograma da síntese e do emprego das nanopartículas de prata nas esferas de quitosana 34
Figura 16. (a) Emprego das nanopartículas de prata nas esferas de quitosana, (b) esferas QTS-Ag para secagem e (c) esferas QTS-Ag secas 34
Figura 17. Espectros na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS com TPP 36
Figura 18. Espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS /TPP/AgNPs 37
Figura 19. Difratogramas de Raio X da QTS e QTS/TPP 38
Figura 20. Diagrama de Pareto dos dados experimentais QTS/TPP 40
Figura 21. Diagrama de Pareto dos dados experimentais QTS/TPP/AgNPs 41
Figura 22. Predito x observado QTS/TPP 42
Figura 23. Predito x observado QTS/TPP/NPsAg 42
Figura 24. Analise visual da remoção 43

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1. Principais fontes naturais de quitina e quitosana 15
Tabela 2. Principais aplicações da quitosana 18
Tabela 3. Principais grupos de corantes 20
Tabela 4. Reagentes químicos utilizados para a reticulação de quitosana e aplicação dos derivados produzidos 24
Tabela 5. Reagentes utilizados do decorrer da pesquisa 31
Tabela 6. Variáveis dos ensaios de adsorção 35
Tabela 7. Principais grupos funcionais e atribuições vibracionais para amostra QTS 37
Tabela 8. Índices de cristalinidade da QTS e QTS/TPP..... Erro! Indicador não definido.
Quadro 1. Resultados dos ensaios de adsorção das esferas de QTS 39
Quadro 2: Resultados dos ensaios de adsorção das esferas de QTS-Ag 39
Quadro 3: Verificação do pH das soluções utilizadas 41
Tabela 9. Resultados da análise de regressão do % de remoção de corante QTS/TPP/AgNPs43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%	Porcentagem
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Absorbância
AgNPs	Nanopartículas de Prata
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difratometria de raios X
GD	Grau de Desacetilação
I_A	Intensidade do Sinal da Região Amorfa
I_C	Intensidade do Sinal da Região Cristalina
I_{CR}	Índice de Cristalinidade
IVTF	Infravermelho com transformada de Fourier
LAPECA	Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais
nm	Nanometro
NPs	Nanopartículas
pH	Potencial hidrogeniônico
QTS	Quitosana
RPM	Rotação por minuto
T	Transmitância
TPP	Tripolifosfato de Sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 REVISÃO DE LITERATURA 14
2.1 QUITINA E QUITOSANA 14
2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL 19
2.3. ADSORÇÃO 22
2.4 RETICULAÇÃO DA QUITOSANA 24
2.4.1 TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO 26
2.5 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA 28
2.5.1 Nanopartículas de Prata 29
3 METODOLOGIA 31
3.1 LOCALIZAÇÃO DA PESQUISA 31
3.2 REAGENTES 31
3.3 MÉTODOS 32
3.3.1 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA 32
3.3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA 33
3.3.3 EMPREGO DA NANOPARTÍCULA DE PRATA 33
3.3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO 35
3.3 EQUIPAMENTOS 35
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 36
4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 36
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X 38
4.3 EQUAÇÃO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS 38
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS 39
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 44
REFERÊNCIAS 45

1 INTRODUÇÃO

Na sociedade contemporânea o consumo é algo crescente, por consequência disso as atividades industriais crescem junto. Kimura et al (2000) relata que a interação entre as atividades industriais e o meio ambiente têm-se tornado o tema da maior relevância política e social na atualidade.

No que diz respeito à produção e ao número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. Está se caracteriza por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos ao longo de uma complexa cadeia produtiva. Por exemplo, cerca de 100 m^3 de água são consumidos, em média, para cada tonelada de tecido processado.

Isso se torna um problema ambiental sério, especialmente pela dificuldade de remoção dos corantes presentes nos efluentes (KIMURA et al, 2000).

Os corantes de efluentes têxteis podem ser removidos por meio de um processo físico-químico denominado adsorção, a literatura relata que a uma variação significativa de adsorventes empegados nesse processo, alguns como o carvão ativo (MCKAY,1979), celulose (LAZLO, 1995), quitosana e quitina (KIM et al, 1997; LAZLO, 1994; SMITH, 1993).

A quitosana é derivada da quitina, que apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas, tornando-a uma biomolécula atrativa para diversos pesquisadores em diferentes ramos da ciência, visto que os derivados da quitosana obtidos por deferentes tipos de transformações química apresentam inúmeras aplicações biomédicas, biotecnológicas, farmacêuticas, entre outras.

Kimura et al (2000) descreve que alguns efluentes têxteis são descartados em meio fortemente ácido, limitado o uso de quitosana como adsorvente, na remoção de corantes, devido a sua tendência de solubilidade. A literatura relata que a reticulação, proporciona estabilidade da quitosana em meio ácido.

A utilização da nanotecnologia e nanociência é algo atrativo para os cientistas da atualidade, pois possibilita sintetizar, manipular e caracterizar matéria em escala nanométrica (inferior a 100 nm); a utilização das nanopartículas de prata juntamente com a quitosana é algo inovador na área de adsorção de corantes.

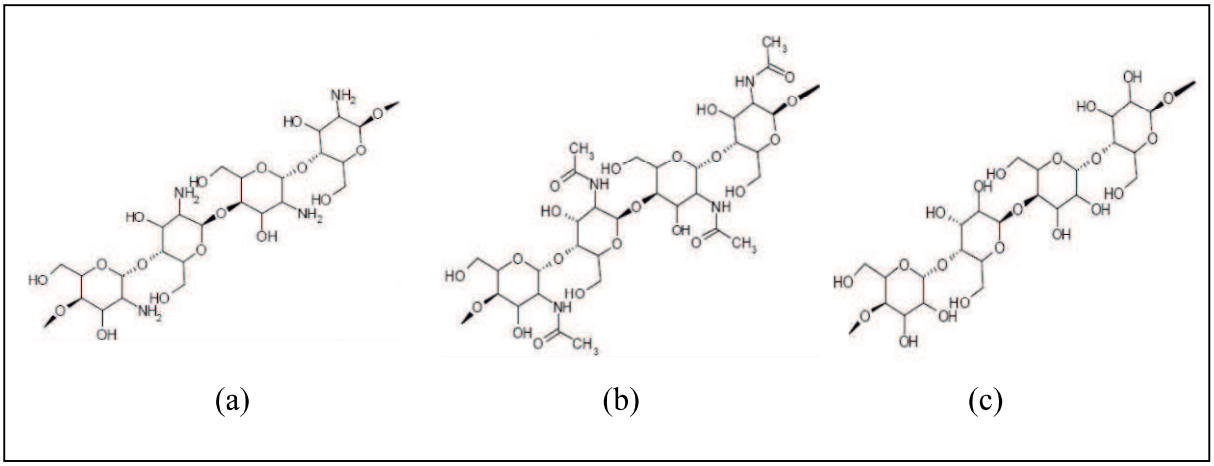
O objetivo deste trabalho foi sintetizar bioesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato de sódio e empregar nanopartículas de prata com a finalidade de utiliza-las na adsorção de correntes oriundos de efluentes de tinturaria.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 QUITINA E QUITOSANA

Segundo Brangel 2011 a quitosana é um polímero classificado como polissacarídeo pseudonatural, obtido pela desacetilação alcalina da quitina. Quitosana é a denominação usual para o copolímero constituídos de unidades β(1□4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranose e β(1□4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose, é obtida a partir da desacetilação parcial ou total da quitina. Ambas são similares à estrutura da celulose, como mostra a Figura 1.

Figura 1. Estrutura da (a) quitosana, (b) quitina e (c) celulose



(FONTE: MUZZARELLI, 1989).

Quitina é uma palavra derivada do grego khitón, que significa caixa de proteção, um polímero natural e o segundo polissacarídeo mais abundante e importante do planeta depois da celulose, porém supera esta última em termos de taxa de reposição, que chega a ser duas vezes maior. Por isso, se apresenta como importante recurso renovável e sustentável. (RINAUDO, 2006; GOMES et al., 2010; DASH et al.,2011)

A quitina foi descoberta em cogumelos pelo professor francês Henri Braconnot, em 1811, recebendo então a denominação inicial de fungina. O nome quitina foi dado por Odier, em 1823, quando esta foi isolada de insetos. Somente em 1843 foi descoberto por Payen que a quitina continha nitrogênio em sua estrutura (MUZZARELLI, 1989).

O segundo polissacarídeo mais comum na natureza é a quitina, podendo ser encontrada no exoesqueleto de siri, caranguejos, camarões, lagosta, insetos, parede celular de alguns fungos e demais animais oriundos da espécie marinha. Sua principal obtenção comercial é advinda de cascas de camarão e siri, do processamento da indústria pesqueira (ROSA, 2009). Na Tabela 1 são mostradas algumas espécies que possuem quitina.

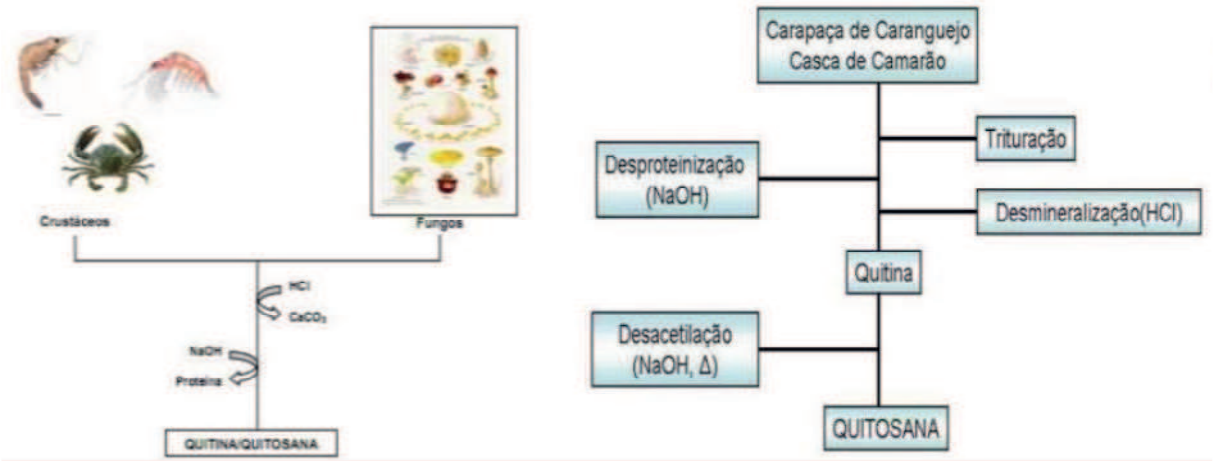
Tabela 1. Principais fontes naturais de quitina

Animais Marinhos	Insetos	Microrganismos
Anelídeos	Escorpiões	Algas verdes
Moluscos	Aranhas	Leveduras
Celenterados	Formigas	Fungos
Lagosta	Besouros	Esporos
Camarão		Algas marrons
Caranguejo		
Krill		

(FONTE: CRAVEIRO, 2004).

Na Figura 2 encontra-se o processo de obtenção da quitosana a partir da quitina.

Figura 2. Esquema de obtenção de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto de crustáceos, caranguejos e fungos.



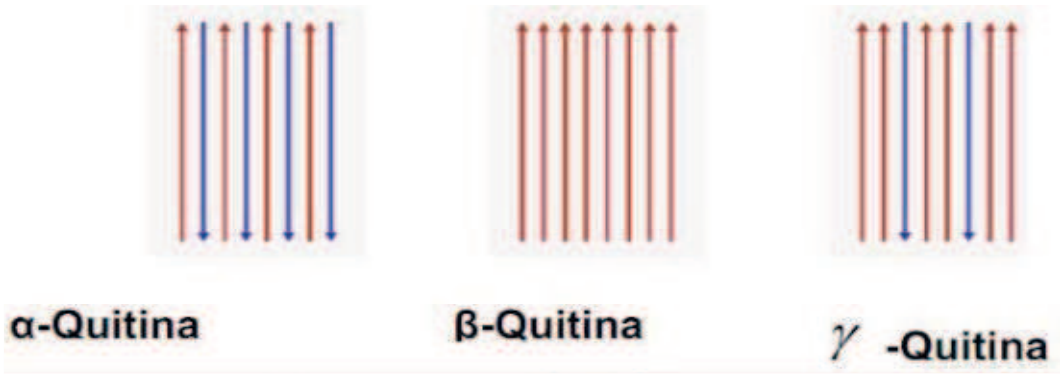
(FONTE: MACÊDO, 2009&MELLO,2009)

A quitina é constituída de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose unidas por ligações β–(1→4) e quando passa por processo de desacetilação, quer seja por tratamento com bases fortes quer seja por métodos microbiológicos, resulta na estrutura β-(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranose, conhecida como quitosana. (ROBERTS, 1992).

Este polímero natural possui uma estrutura semicristalina, podendo ser prevista pela técnica de difratometria de raios X. A quitina é encontrada em três diferentes formas (α, β e γ), em que suas regiões são diferenciadas por presenças cristalinas característica para cada tipo. A forma α corresponde a um empacotamento denso resultante da disposição não paralela

das cadeias poliméricas, a forma β corresponde a um empacotamento menos denso resultante da disposição paralela das cadeias poliméricas, e a forma γ ocorre uma combinação dos dois arranjos anteriormente descritos. Essa última é a menos estudada sugerindo estudos posteriores com base nas duas estruturas anteriores (ROBERTS, 1992; APUD SANTOS, 2010). Na Figura 3 é possível visualizar as estruturas polimórficas da quitina.

Figura 3. Estruturas polimórficas da quitina

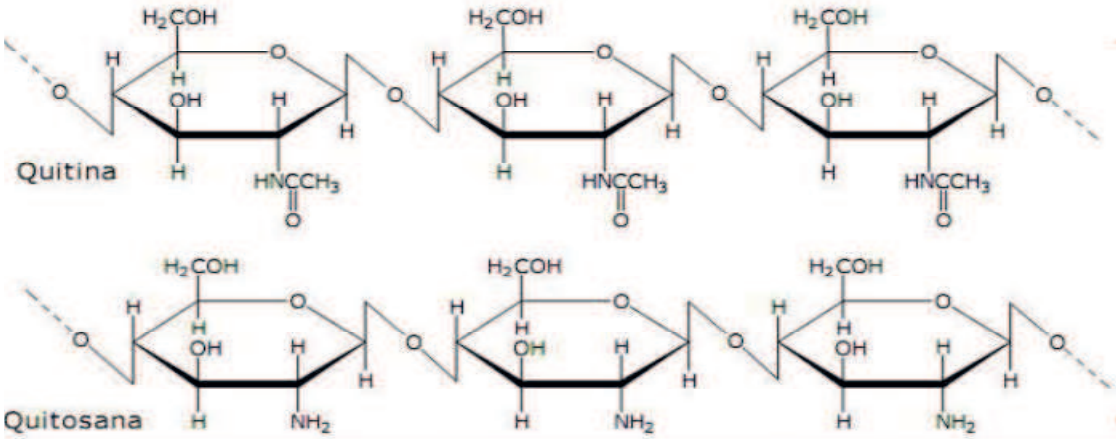


(FONTE: ANTONINO, 2007)

Em meio aquoso e na maioria dos solventes orgânicos, é insolúvel e apresenta baixa reatividade química. Porém, é devida essa solubilidade que a torna um fator limitante a sua utilização. (LARANJEIRA & FÁVERE, 2009).

O mais importante derivado da quitina é a quitosana, que embora seja encontrada naturalmente na parede celular de algumas plantas e fungos, é obtida industrialmente a partir da quitina pelo processo de desacetilação parcial no estado sólido sob condições fortemente alcalinas e temperaturas elevadas, ou por hidrólise enzimática com enzimas quitinases. (VELÁSQUEZ,2006; GOMES et al., 2010; DASH et al., 2011).

Figura 4. Estrutura Química da Quitina e Quitosana



(FONTE: CHAVES, 2009)

É um biopolímero que possuem características únicas, usadas para uma vasta variedade de aplicações industriais e biomédicas. Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupos amida ($-NHCOCH_3$) são transformados em grupos amino ($-NH_2$) ao longo da cadeia polimérica. Ocorre de várias formas o processo de hidrólise: por via ácida e via básica, porém, por via básica é mais usada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma maior formação de subproduto o que engrandece o processo, desde sua origem até sua disposição final (ROSA, 2009). Ao contrário da quitina, a quitosana apresenta solubilidade em soluções ácidas, permitindo o estudo de seus grupos reativos.

Embora sejam consideradas biopolímeros distintos, o parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) é o que caracteriza a forma do biopolímero predominante, isto é, quitina ou quitosana. (BARROS, et al, 2006).

O grau de desacetilação, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, sendo que, uma extensão acima de 50% de desacetilação, define a entidade química quitosana. (GUIBAL, 2004; ARIOLDI et al, 2006; BALABAN et al, 2008).

Os biopolímeros quitina e quitosana têm atraído muita atenção devida suas propriedades (BERGER et al., 2004). As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação, massa molar dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. Outra propriedade importante é a habilidade de ambos formarem quelatos com íons de metais pesados (BACHMANN, 2008). A quitosana tem a capacidade de coletar seletivamente metais de transição através de ligações de troca iônica, sorção e quelação (GONÇALVES, et al, 2005). Os monossacarídeos e os polissacarídeos são importantes para formação de complexos estáveis com metais de transição.

O grande número de grupos amino primário faz com que o biopolímero remova metais com eficiência, de modo, que neutralize a acidez dos efluentes, precipitando os metais na forma de hidróxidos. Além disso, a estrutura flexível da cadeia do polímero é capaz de adotar configurações adequadas para complexação de íons de metais (GONÇALVES et al., 2005).

O interesse pela quitosana como um recurso natural, muitos estudos sobre corpos porosos e densos formados com esse material têm sido realizados. Sua capacidade de interagir com uma diversidade de substancias, como: corantes, proteínas, íons metálicos, etc, a destaca para aplicações voltadas tanto para detecção e análise dessas substâncias quanto para sua concentração ou recuperação. Por ser considerada biocompatível, biodegradável e atóxica, a quitosana exibe grande potencial para outros ramos comercias: aplicações na agricultura (tratamento de sementes, enriquecimento do solo), na medicina (combate o colesterol, inibe o

desenvolvimento de células cancerígenas), nos alimentos (antioxidante, na preservação de alimentos). (GOY, et al, 2004).

A quitosana é utilizada nas mais diferentes áreas, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Principais aplicações da quitosana

Área de aplicação	Função
	Encapsulamento de fragrâncias, pigmentos e ingredientes ativos.
Cosméticos	Umectante e tonificante para pele. Produtos dentários (cremes dentais). Agente reticulante. Tratamento de acne. Redutor de eletricidade do cabelo.
Biofarmacêuticos	Imunológico. Antitumoral. Hemostático e anticoagulante. Propriedades cicatrizantes. Agente hipotensor. Propriedade bactericida e fungicida.
Agricultura	Aumento da função biológica de defesa em plantas. Material biocompatível e absorvível em tecido animais e vegetais. Revestimento de sementes. Atividade antimicrobiana e fungicida. Modulador do tempo de liberação de fertilizantes e/ou nutrientes no solo.
Tratamento da água e do lixo	Clarificante e floculante. Removedor de íons metálicos. Redutor de odores.
Alimentos	Fibras dietéticas. Redutor de colesterol. Estabilizante e espessante para molhos. Conservante, bacteriostático e revestimento para frutas. Adsorção de gorduras.
Polpa e papel	Aditivo para papel fotográfico e comum.

(FONTE: DRESSLER, 2008)

2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

Lunardi (2014) relata que o setor têxtil e de confecção brasileira tem destaque no cenário mundial, por apresentar profissionalismo, criatividade, tecnologia e pela dimensão do seu parque têxtil.

De acordo com IMMICH (2006) a indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido uma peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira. Foi a através da indústria têxtil que se iniciou o processo de industrialização brasileiro (IMMICH, 2006).

A ABIT (Associação Brasileira da Industrial Têxtil) representa um potencial produto de 30 mil empresas no território brasileiro. Alguns dados de 2013 do IEMI (Instituto de Estudos e Marketing Industrial) relatam que o Brasil é o quinto maior produtor mundial têxtil, com 2 milhões de toneladas, representando 2% do mercado mundial.

A Figura 5 exemplifica a ilustração da configuração de uma cadeia produtiva têxtil.

Figura 5. Fluxograma simplificado do processo produtivo de uma indústria têxtil.

(FONTE: ADAPTADO DE SINDTÊXTIL 2009)

É descrito por Lunardi (2014) que na etapa de fiação é obtido o fio a partir das fibras têxteis; após a fiação, o material pode ser encaminhado para a etapa do beneficiamento ou para a malharias e tecelagem. Lunardi (2014) afirma que o ruído e o calor gerados pelas maquinas e pó resultante do processo de fiação são problemas ambientais causados nestas etapas.

Saber-se que em torno de 15% da produção mundial é perdida para o ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes nos processos industriais (IMMICH,2006).

Segundo Guaratini e Zanoni (1999), o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. O tingimento é uma pratica milenar e até a metade do século XIX, os corantes eram comumente extraídos de fontes naturais de origem animal ou vegetal (KAMMRADT, 2004).

Em virtude desse sucesso comercial, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido sintetizados nos últimos 100 anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Além disso, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil.

A fixação da molécula de corante a fibra têxtil corriqueiramente é feita em solução aquosa, podendo envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Principais grupos de corantes

Tipo de corantes	Características
Corantes reativos	Corantes contendo grupo eletrolítico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas.
Corantes diretos	Grupo de corantes caracterizados como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals
Corantes azoicos	São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento
Corantes à tina (VAT DYES)	Os corantes à tina, com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigóides e os antraquinônicos. Todos eles possuem, como característica química, a presença de um grupo cetônico (>C=O) e são essencialmente insolúveis em água.

Continuação

Corantes dispersos ou plastosolúveis	Os corantes dispersos são definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas, a exemplo do acetato de celulose, geralmente aplicados a partir de uma fina dispersão aquosa.
Corantes ácidos	São corantes aniônicos, bastante solúveis em água. Possui uma ampla gama de coloração e, também, as mais diversas propriedades com relação ao tipo de tingimento e solidez
Corantes catiônicos (básicos modificados)	São corantes solúveis em água que produzem soluções coloridas catiônicas devido a presença de grupamento amino (NH2). Fornecem cores bastante vivas e algumas até mesmo fluorescentes de boa solidez.
Corantes branqueadores	Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalêncios, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta.
Corantes ao enxofre (sulfurosos)	É uma classe de corantes que se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-S-S-). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se à dos corantes à tina, devendo ser inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. Após o tingimento, são trazidos à sua forma original, insolúvel por oxidação. Possuem uma boa solidez à luz e à lavagem, mas resistem muito pouco ao cloro
Corantes Pré-Metalizados	Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.

Continuação

Corantes á Cuba	É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco).
Corantes Dispersivos	Constitui uma classe de corantes insolúveis em água. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose.
Corantes naturais	São corantes obtidos a partir de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, são principalmente, do tipo mordente, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos, diretos e ácidos. Não existem corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre.

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

Os corantes são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações muito baixas como por exemplo 1 ppm (1 mg/L). Este comportamento tem suas vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, mas pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controla os assuntos ambientais.

2.3. ADSORÇÃO

É constatado na literatura que a adsorção é um dos processos mais utilizados e eficientes na remoção dos poluentes de efluentes. O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros uma quantidade significativa de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido a aquecimento. (SANTOS, 2010).

Na adsorção uma substância é acumulada na interface de um sólido e/ou líquido/gás. O material cuja superfície ocorre a adsorção é denominado de adsorvente, e a substância adsorvida é denominada adsorbato (MELLO, 2006). As interações entre as duas fases são responsáveis pela separação do componente de interesse e dependendo de alterações no pH, temperatura, pressão, forças iônicas entre outros fatores, a adsorção pode ser considerada um processo reversível. Industrialmente falando, o fenômeno de adsorção é um dos processos mais utilizados na remoção de poluentes de efluentes. Sendo consideradas superiores a outras técnicas, pela flexibilidade, facilidade de operação entre outros fatores. Dependendo do material usado como adsorvente o método pode ser de baixo custo, o que torna o processo mais eficiente (CHAVES, 2009). A figura 6, encontra-se a representação do processo de adsorção.

Figura 6. Esquema do processo de adsorção

(FONTE: PAGANINI, 2007)

A adsorção pode ser considerada física (fisissorção) ou química (quimissorção), devido ás mais variadas forças de interações envolvida nesse processo. É descrito por Immich (2006) que a adsorção física, ou adsorção de van de Waals, é um fenômeno reversível. Immich (2006) fala que a adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. A ligação química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente é constituída por uma monocamada. Na adsorção física (fisissorção) as forças intermoleculares são relativamente fracas, envolvendo principalmente forças de Van der Waals entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. É considerado um fenômeno reversível (IMMICH, 2006).

2.4 RETICULAÇÃO DA QUITOSANA

A quitosana por possui solubilidade em meios ácidos, se torna um adsorvente inadequado neste tipo de meio. A reticulação vem para solucionar esse problema. Gonsalves et al (2011) relata que a reticulação das cadeias poliméricas da quitosana uma maneira de alterar algumas de suas propriedades, tais como, a sua solubilidade em meio ácido.

Segundo Oliveira (2011) na reticulação da quitosana cadeias poliméricas adjacentes são interligadas através de um reagente especifico denominado agente reticulante. Oliveira (2011) também fala que para funcionar como reticulante, no caso especifico da quitosana, um reagente deve possuir funções químicas aptas a interagir com grupamentos ânimos, com hidroxilas, ou com ambos os grupos presentes na estrutura do polissacarídeo.

A Tabela 4 vem mostrando os reagentes químico utilizados na reticulação da quitosana e aplicação dos derivados produzidos.

Tabela 4. Reagentes químicos utilizados para a reticulação de quitosana e aplicação dos derivados produzidos

Agente Reticulante	Aplicação
Ligantes de Grupos – NH_2	
Formaldeído	Incorporação e liberação de fármaco: cinaetidina, famotidina, nizatidina
Gliaxol	Imobilização enzimática: pepsina; Incorporação e liberação de fármaco: ormelóxifino; Estudo de reticulação
Glutaraldeído	Incorporação e liberação de contraste: gadolínio; Construção de biossensor celular: Pseudomonas sp., Gluconobacter oxidans; Adsorção de cátion metálico: Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Cr^{6+}; Hg^{2+}; Pré-concentração de cátion metálico: Zn^{2+}
Beazoquinona	Adsorção de cátion metálico: Cu^{2+},Zn^{2+}, As^{3+},Al^{3+} e Cr^{6+}
1,1,3,3,-Tetrametoxipropano	Preparação de Gel
Ácido nítriloacético (NTA)	Preparação de gel quelante de cátion metálico: Cu^{2+}

Continuação

Ácido etilenodiaminotetracético	Adsorção de cátion metálico: Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} e avaliação de propriedade mucoadesiva e de inibição enzimática: tripsina, quimotripsina, elastase, carboxipeptidase A e aminopeptidase N
Ácido dietilenotriaminopentacéticoa	Adsorção de cátion metálico: Zn^{2+} e avaliação de propriedade mucoadesiva e de inibição enzimática: carboxipeptidase A e aminopeptidase N
Acrilato de metila (AM)	adsorção de cátion metálico: Ag^{+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Hg^{2+}, Au^{3+} e Pt^{4+}
1,2-Etanoditiol	Estudo de interação de cátion metálico: Ag^{+}, Cu^{2+} e Hg^{2+}
Genipina	Incorporação e liberação de óleo vegetal: Zanthoxylum limonella; Preparação de hidrogel para cultura de células do disco intervertebral; Preparação de hidrogel com capacidade de reconhecimento do o-xilen
2-Iminotiolano	• incorporação e liberação de hormônio: fator de crescimento de fibroblastos
Triolifosfato	Adsorção de cátion metálico: Cu^{2+}; Mn^{2+} e Fe^{3+}; Imobilização enzimática: lipas
Pirofosfato	Incorporação e liberação de fármaco: riboflavina
Fosfato	Incorporação e liberação de fármaco: riboflavina
Citrato	Construção de biossensor enzimático: peroxidase; Incorporação e liberação de fármaco: ácido acetilsalicílico; 5-fluoracil e indometacina
Sulfato	Revestimento da superfície de tijolos; Preparação de gel; e membrana
Ligante de Grupo – OH	

Continuação

Epicloridrina	Adsorção de ânion inorgânico: NO3-; Adsorção de corante: vermelho 189; índigos carmim; e outros corantes Adsorção de matéria orgânica: ácido húmico
Etilenoglicol	Estudo de degradação de filme polimérico
Etilenoglicol dimetacrilato	Estudo de degradação de filme polimérico
Ligante de grupos – NH_2 ou OH	
Etilenoglicol diglicil éter	Pré-concentração de cátion metálico: Ag^{+}; Hg^{2+}; Cd^{2+}, Pb^{2+} e Cu^{2+}; Adsorção de cátion metálico: Cu^{2+}; Adsorção de corante: vermelho 37 e azul 25
Dissocionato de hexametileno	Adsorção de cátion metálico: Au^{3+}

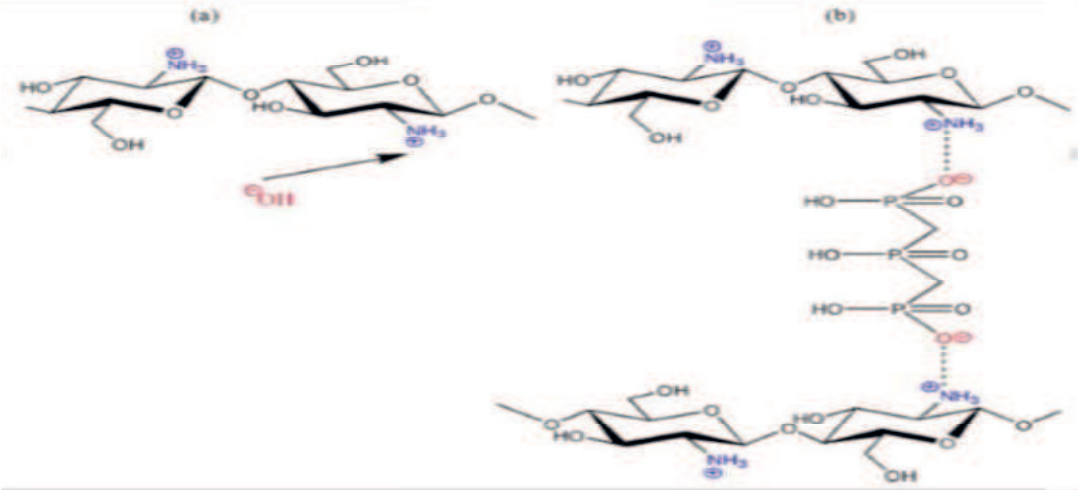
(FONTE: GONSALVES et al, 2011)

2.4.1 TRIPOLIFOSFATO DE SÓDIO

O tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) é um sólido branco, inodoro, pH entre 8,0 – 10,0, solúvel em água, sendo usado nas mais diversas áreas, como: a agricultura, indústria alimentícia, reticulação da quitosana.

Segundo Fernandes (2009) a quitosana em solução de tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) é induzida a uma reticulação iônica entre os íons fosfatos e os grupos animo protonados da quitosana. A Figura 7 mostra a interação da quitosana com o tripolifosfato.

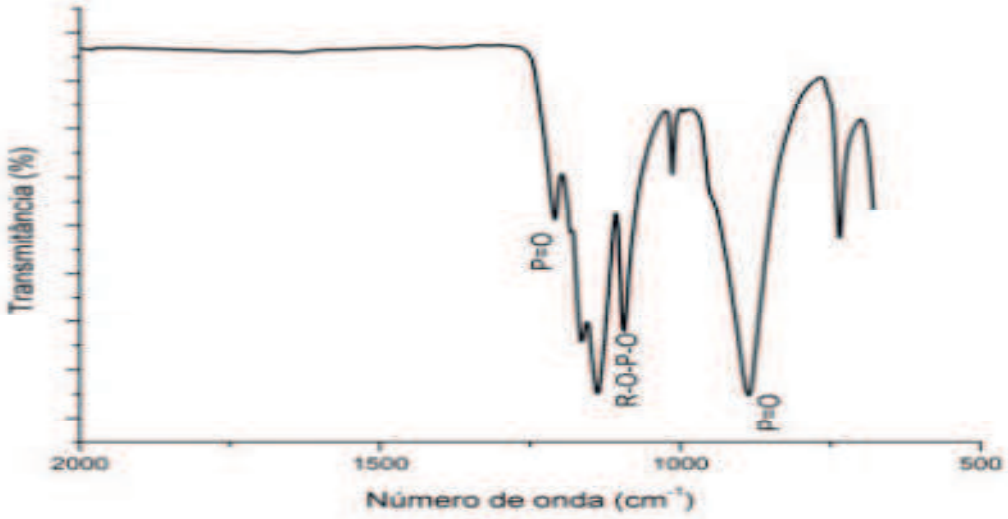
Figura 7. Interação da quitosana com o tripolifosfato, (a) desprotonação, (b) reticulação iônica



(FONTE: BHUMKAR & POKHARHAR, 2006)

Laus et al. (2006) identificaram uma banda de absorbância para o número de onda de 889 cm^{-1}, correspondente ao estiramento do grupo P=O. Acrescenta, Lin et al. (2007) relatam que o reticulador tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) possui bandas características de absorção para números de onda entre 1200 e 1250 e de 1050 cm^{-1}, os quais representam a presença do grupo P=O e o grupo R-O-P-O, respectivamente. O espectro do reagente tripolifosfato de sódio pode ser observado na Figura 8.

Figura 8. Espectro no infravermelho do tripolifosfato de sódio.

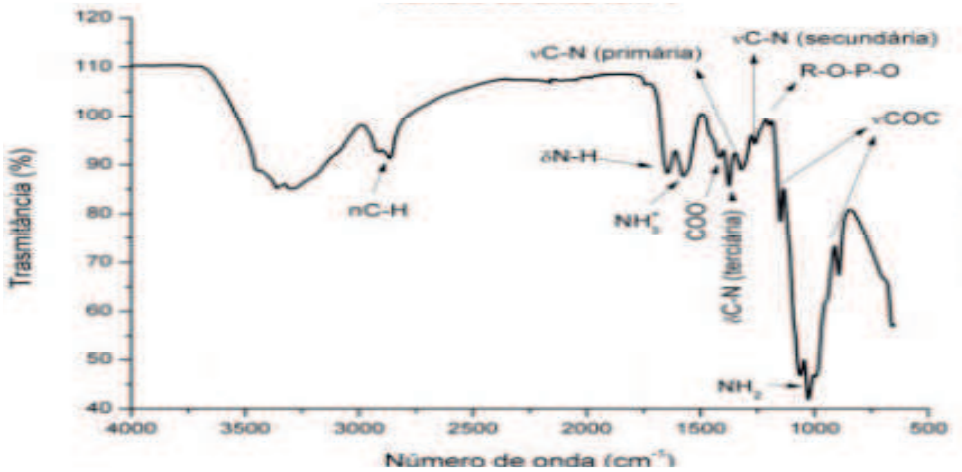


(FONTE: FERNANDES, 2009)

De acordo com Fernandes (2009) é possível identificar na Figura 8 uma banda muito pequena, para o comprimento de onda de 1200 cm^{-1}, indicando a presença do grupo R-O-P-O na membrana de quitosana. Fernandes (2009) também afirma que é possível identificada uma banda de absorbância para o comprimento de onda de 1550 cm^{-1}, correspondente ao grupo amino protonado, confirmando com essas duas bandas que ocorre uma interação entre o grupo amino e o fosfato.

Na Figura 9 é mostrado o espectro na região do infravermelho da membrana de quitosana reticulada com uma solução de 1% (p/v) de tripolifosfato de sódio.

Figura 9. Espectro no infravermelho de uma membrana de quitosana reticulada com solução 1% (p/v) $Na_5P_3O_{10}$.



(FONTE: FERNANDES, 2009)

2.5 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA

De acordo com Salazar (2015) nanotecnologia deriva do prefixo “nano”, que vem do latim “nanus” que em grego significa anão ou “pequeno homem velho”, e o prefixo grego “techno”, que significa arte, habilidade, métodos. A nanotecnologia é a capacidade de sintetizar, manipular, e caracterizar matéria em escala nanométrica (inferior a 100 nm); alguns dos objetivos da nanotecnologia é a criação de novos materiais, novos produtos, criar processos baseados na capacidade de manipular e ver átomos e moléculas. De acordo com Souza (2017) a nanotecnologia vem sendo explorada e aplicada nas mais diversas áreas da ciência. A Figura 10 vem mostrar as diversas áreas que o nano está sendo utilizado.

Figura 10. - Mandala da nanotecnologia

(FONTE: PUC-RJ, ENGENHARIA EM NANOTECNOLOGIA, 2011)

2.5.1 Nanopartículas de Prata

Fernandes et al (2016) relata que a prata em escala nanométrica tem gerado interesse de pesquisadores de diferentes áreas desde o início da era da nanotecnologia; por causa das suas propriedades físicas e químicas únicas. Segundo Fernandes et al (2016) a prata é moldável e maleável, possui elevada condutividade térmica e elétrica, além de ser um oxidante forte.

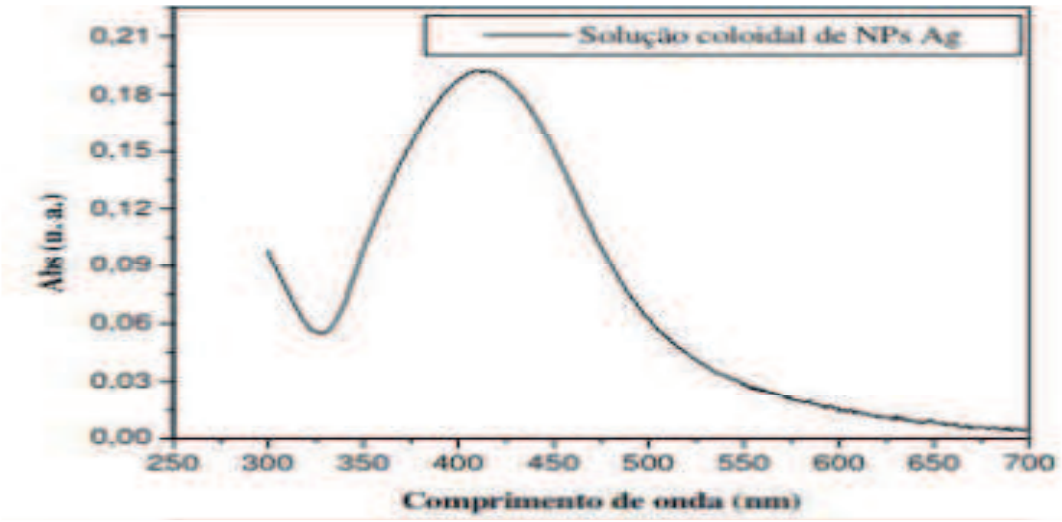
Fernandes et al (2016) afirma que as nanopartículas de prata estão sendo amplamente utilizadas nas mais diversas várias áreas e com produção e utilização aumentando exponencialmente.

Faria (2016) informa que devido ao seu empacotamento em nanopartículas, acredita-se que a prata permaneça em maior disponibilidade nos sítios de ação. Segundo Soares (2014) A redução química é o método mais frequentemente utilizado para a síntese de AgNPs.

De acordo com Soares (2014) a nanotecnologia e a química de síntese moderna têm sido utilizadas para desenvolver métodos de síntese no sentido de melhorar o desempenho das NPs. Fernandes et al (2016) afirma que:

> Diferentes métodos têm sido utilizados para a síntese e estabilização de nanopartículas de prata, tais como físicos, químicos, eletroquímicos, fotoquímicos, radiação gama e ablação a laser. As abordagens químicas mais populares são a redução química, utilizando uma variedade de agentes redutores orgânicos e inorgânicos, técnicas eletroquímicas, redução físico-química e a radiólise. Também existem diversos métodos considerados ambientalmente benéficos (química verde).

Figura 11. Faixa de absorção de soluções coloidais de AgNPs



(FONTE: SILVA, 2010)

Essa faixa de absorção é típica de soluções coloidais de AgNPs, como é descrito por Noguez (2007), Pinto et al. (2010), Antunes (2013). A solução apresentou também apenas uma banda plasmônica, indicando que a solução contém AgNPs, Ag com o formato esférico. Apenas uma banda plasmônica é esperada no espectro de absorção de AgNPs esféricas, enquanto AgNPs anisotrópicas podem dar origem a duas ou mais bandas, dependendo do formato das mesmas (KLABUNDE, 2001).

3 METODOLOGIA

3.1 LOCALIZAÇÃO DA PESQUISA

O desenvolvimento da pesquisa ocorreu nas instalações do Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), localizado no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), bairro Bodocongó, localizado na Mesorregião do Agreste Central do Planalto da Borborema, em Campina Grande – PB.

3.2 REAGENTES

A quitosana (QTS) utilizada possui grau desacetilização de 78%, foi doada gentilmente pela empresa Primex (Oskarsgata, Siglufjordur – Islândia), o tripolifosfato de sódio (TPP), utilizado no presente trabalho, adquirido da empresa Aldrich, o ácido acético utilizado da empresa Cinética, o nitrato de prata utilizado nessa pesquisa é da Biotec, o borohidreto de sódio utilizado é da Neon e o efluente cedido de uma empresa têxtil. Na Tabela 5, encontra-se os reagentes utilizados no decorrer da Pesquisa.

Tabela 5. Reagentes utilizados do decorrer da pesquisa

Reagentes	Fabricante
Ácido Acético Glacial P.A (CH_3OOH)	Cinétca
Quitosana $(C_6H_{11}O_4N)n$	Primex
Tripoliofosfato de Sódio P.A ($Na_5O_{10}P_3$)	Aldrich
Nitrato de Prata ($AgNO_3$)	Biotec
Borohidreto de Sódio ($NaBH_4$)	Neon

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

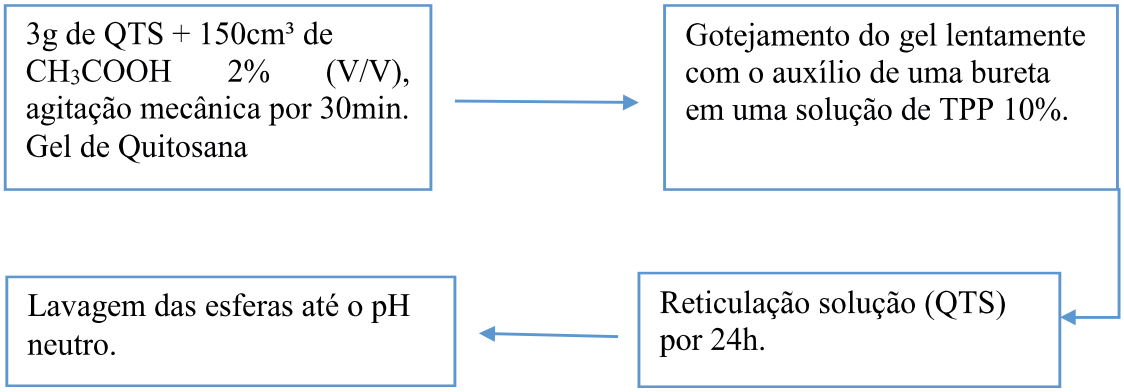
3.3 MÉTODOS

As esferas de quitosana foram produzidas conforme o procedimento descrito na literatura (PEREIRA, 2014).

3.3.1 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

Primeiramente foi dissolveu-se 3,0g de quitosana em 150 cm^3 de ácido acético 2% (V/V), sob agitação mecânica por 30 minutos. O gel foi gotejado lentamente com o auxílio de uma bureta em uma solução de tripolifosfato de sódio 10%. As esferas formadas (QTS/TPP) foram maturadas na solução reticulante por 24h e, em seguida, lavadas abundantemente com água destilada. Na Figura 12 encontra-se o fluxograma da síntese das esferas de quitosana

Figura 12. Fluxograma da síntese das esferas de quitosana



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

A Figura 13 traz imagens do gel de quitosana sintetizados, o processo de goteja do gel no tripolifosfato de sódio, e as esferas de quitosana formadas.

Figura 13. Processo da síntese do (a) gel de quitosana, (b) produção das esferas de quitosana e (c) esferas de quitosana formadas.

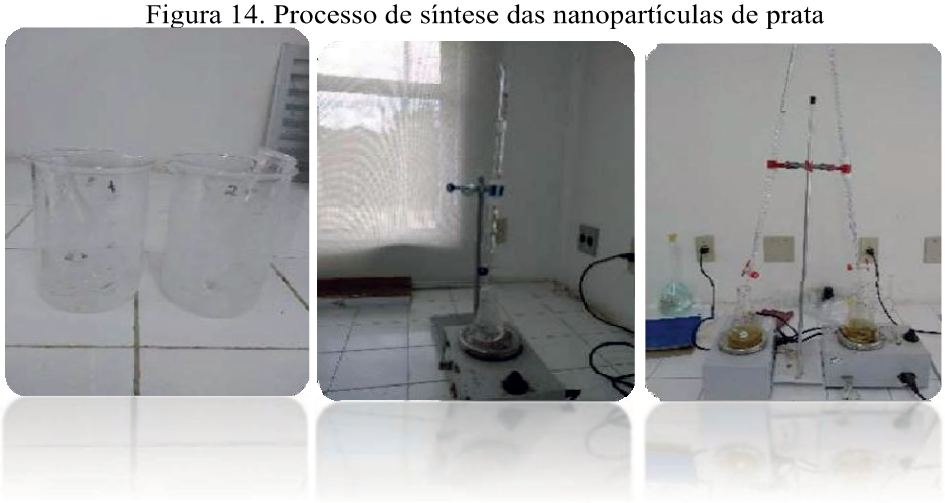
a b c

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

3.3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Em um erlenmeyer de 125 mL foi adicionado 25 mL de uma solução de borohidreto de sódio 0,003 M, em seguida esse erlenmeyer foi colocado em banho de gelo por 15 minutos. Em uma bureta foi adicionado 25 mL de nitrato de prata 0,001 M. Depois do tempo do banho de gelo o erlenmeyer foi levado para agitação magnética, sendo agitada a solução de borohidreto de sódio foi adicionado gotas da solução de nitrato de prata, uma gota por segundo até todo o volume da solução que se encontrava na bureta; a agitação do sistema foi suspensa, e as nanopartículas de pratas foram formadas. A Figura 14 demostra imagens do processo de síntese das nanopartículas de prata.

Figura 14. Processo de síntese das nanopartículas de prata

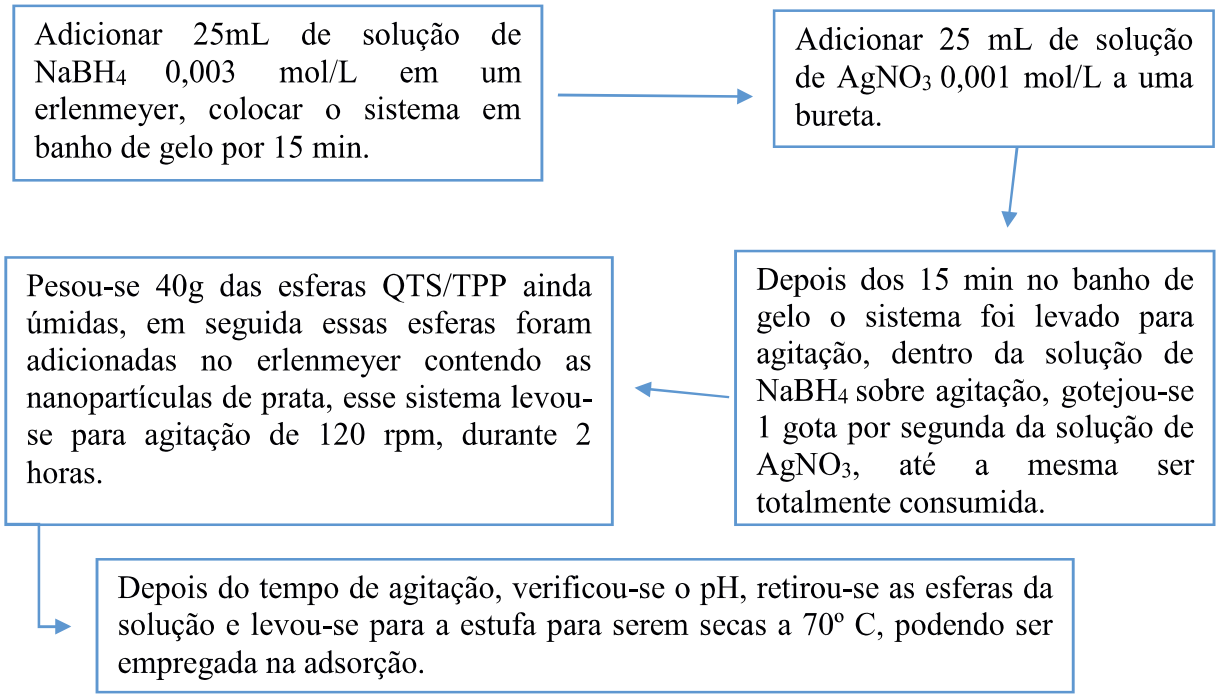


(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

3.3.3 EMPREGO DA NANOPARTÍCULA DE PRATA

Dentro do erlenmeyer contendo a solução com as nanopartículas de prata adicionou-se 40g das esferas ainda úmidas de quitosana, em seguida o sistema nanopartícula-esferas foi levado para agitação em uma mesa agitadora, agitação de 120 rpm por 2 horas. Depois do tempo de agitação, verificou-se o pH do sistema. As esferas foram colocadas para secar na estufa a 70 º C. Na figura 15 encontra-se o fluxograma da síntese das nanopartículas de prata e o emprego delas nas esferas de quitosana.

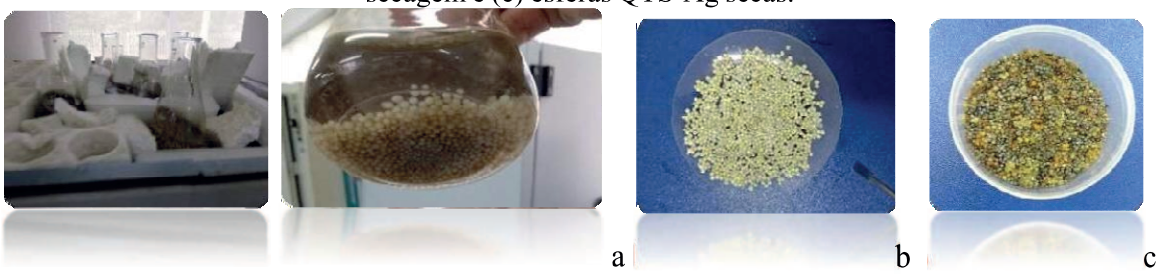
Figura 15. Fluxograma da síntese e do emprego das nanopartículas de prata nas esferas de quitosana



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

A Figura 16 vem mostrando o emprego das nanopartículas de prata nas esferas de quitosana reticuladas com o tripolifosfato de sódio.

Figura 16. (a) Emprego das nanopartículas de prata nas esferas de quitosana, (b) esferas QTS-Ag para secagem e (c) esferas QTS-Ag secas.



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

3.3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados baseando-se no Planejamento Experimental 2^2, com o objetivo de aplicar um tratamento estatístico nos resultados, tendo como variáveis: tempo de contato entre adsorvente/adsorbato e massa do material adsorvente entre adsorvente/adsorbato, a segunda variável é a massa do material adsorvente, foi utilizado o efluente filtrado obtido de uma tinturaria da cidade de Campina Grande. A Tabela 6 mostra as variáveis dos ensaios de adsorção.

Tabela 6. Variáveis dos ensaios de adsorção

Variáveis	Massa (g)	Tempo (horas)
-1	0,5	1
0	1,75	1,5
1	3,0	2

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

A realização dos ensaios de adsorção ocorreu inserindo quantidades variáveis da massa do substrato (esferas de QTS), conforme referencial teórico citado, em béqueres que continha 50 mL de efluente filtrado, resultando em um sistema que submetido à agitação magnética a fim de avaliar a absorbância do material adsorvente utilizado, ressaltando a variável tempo com valor definido de acordo com o teste desenvolvido. Os ensaios foram realizados em batelada, onde ocorreu a avaliação da capacidade de remocação de corante pelas esferas de quitosana-Ag produzidas.

3.3 EQUIPAMENTOS

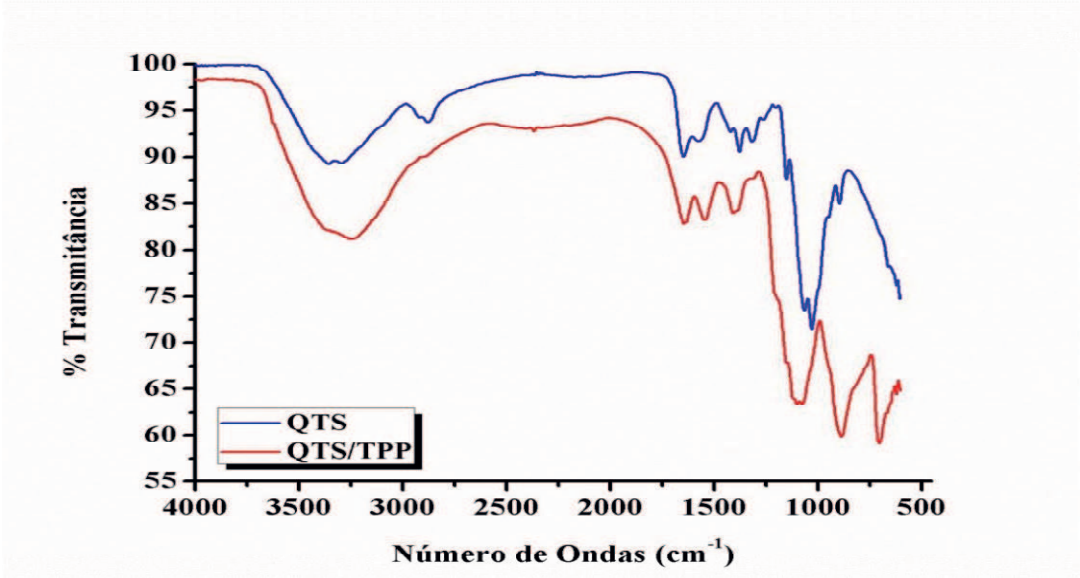
As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Marck da TECNAL. Foram utilizados béqueres de plástico e vidro de diversos volumes, pipetas, provetas, erlenmeyer, vidros de relógio e placas de Petri. Utilizou-se agitados magnéticos, agitador mecânico, mesa agitadora. Os resultados de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT-IR, modelo MB-102.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise por espectroscopia no infravermelho permitiu observar e classificar algumas bandas relativas as vibrações características dos grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana pura e quitosana reticulada com tripolifosfato. A Figura 17, apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para realização da pesquisa.

Figura 17. Espectros na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS com TPP



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA 2018)

De acordo com a Figura 17, os principais grupos característicos da quitosana são o C-NH_2 de amina primária, C-OH do álcool primário e um pouco de C=O originário do grupo acetamido da quitina. A QTS apresentou bandas características em aproximadamente 2920 e 2850 cm^{-1} correspondente a vibrações de estiramento C–H e uma banda larga e intensa perto de 3400 cm^{-1} devido ao estiramento O–H e N–H. A banda em 1651 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento do grupo amida, carbonila C=O e às vibrações de deformações da hidroxila e N–H. A banda em 1651 cm^{-1} está associada também aos grupos P – O nas esferas de quitosana reticuladas com TPP (NESIC et al., 2012). Na Tabela 7 encontra-se as vibrações para as amostras QTS e para os principais grupos funcionais.

As bandas que aparecessem no espectro da QTS/TPP na região entre 1250 até 800 cm^{-1} ocorreram devido as condições experimentais, possivelmente por contaminação do material,

uma vez que estão bastante diferentes do espectro do tripolifosfato de sódio encontrados na literatura dessa mesma região.

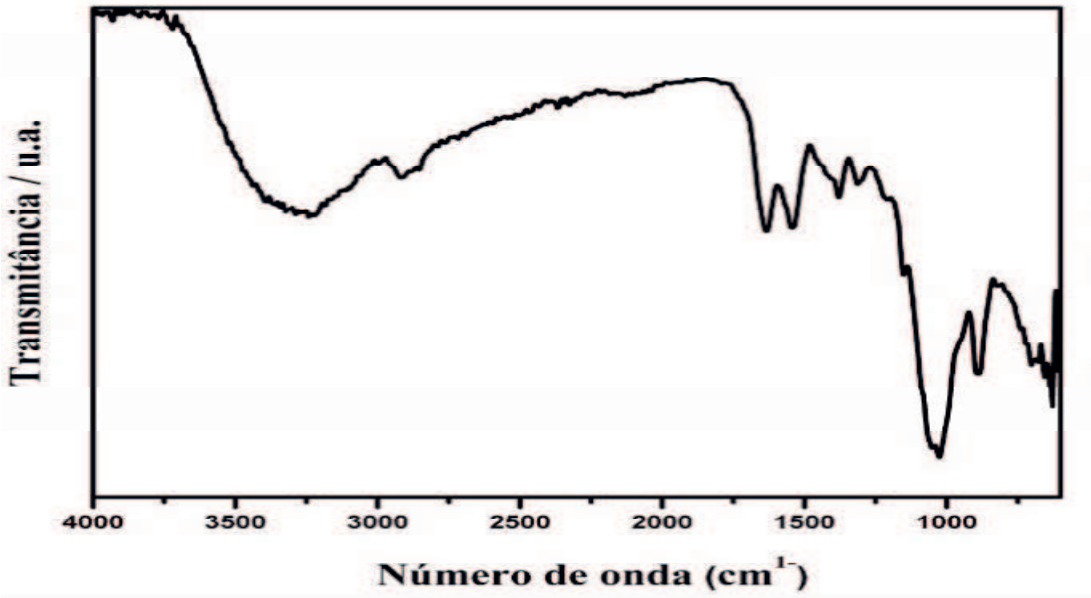
Tabela 7. Principais grupos funcionais e atribuições vibracionais para amostra QTS

QUITOSANA	
λ (cm^{-1})	Atribuições
3350	v(O-H)
2755	v(C-H)
1300-1580	v(O=C)
1400-1500	v(H-N)
1200-1020	v(C-N)

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA 2018)

A figura 18 sendo o espectro da região do infravermelho e apresentando bandas de baixa frequência, característico de metais, confirma a presença de prata no sistema analisado.

Figura 18. Espectro na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS /TPP/AgNPs

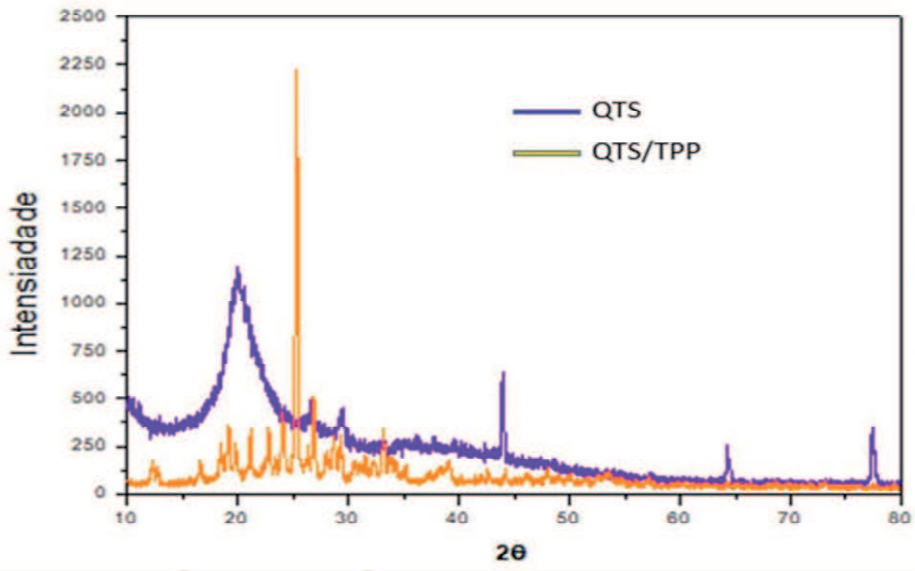


(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA 2018)

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

A finalidade do uso de difração de raios X é apropriada para determinação dos índices de cristalinidade da quitosana. Na Figura 19 são mostrados os difratogramas da QTS e do QTS/TPP.

Figura 19. Difratogramas de Raio X da QTS e QTS/TPP



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA 2018)

De acordo com o parâmetro, observou-se um halo de difração na região de 20º, indicando que a base polimérica da QTS seguida pelas ligações N-glicosídicas que ligam os monômeros faz com que essa estrutura não tenha um ordenamento cristalino.

Os picos em torno de 25º não são característicos do material, podendo ter sido devido a erros no procedimento experimental.

4.3 EQUAÇÃO DA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

A síntese da nanopartícula de prata através de uma reação de oxirredução do nitrato de prata com o borohidreto de sódio, onde o borohidreto de sódio é o agente redutor, ocorre liberação de gás hidrogênio durante o processo. É possível observar pela a reação abaixo:

$$2\ \square\square\square\square_{\square\ (\square\square)} + 2\ \square\square\square\square_{\square\ (\square\square)} \rightarrow 2\ Ag\downarrow + 2\square\square\square\square_{\square\ (\square\square)} + \square_{\square}\uparrow$$

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios de adsorção foram realizados baseando-se em um Planejamento Experimental 2^2, o qual subsidiou um tratamento estatístico dos dados obtidos tendo como variáveis dependentes: tempo de contato (horas) e massa do substrato (gramas) e variável independente: absorbância. A realização dos testes contemplou os valores mencionados nos Quadro 1 e no Quadro 2.

Quadro 1. Resultados dos ensaios de adsorção das esferas de QTS/TPP

Tempo (t)	Massa (m)	Absorbância (Y)
-1	-1	0,549
+1	+1	0,224
-1	+1	0,296
+1	-1	0,540
0	0	0,449
0	0	0,373

(FONTE: ELABORAÇÃO PROPRIA, 2018)

Quadro 2: Resultados dos ensaios de adsorção das esferas de QTS/TPP/AgNPs

Massa (m)	Tempo (t)	Absorbância (Y)	Valor Médio da absorbância
+1	+1	0,221	0,223
+1	+1	0,226	
-1	-1	0,407	0,404
-1	-1	0,401	
+1	-1	0,202	0,210
+1	-1	0,218	
-1	+1	0,300	0,303
-1	+1	0,306	
0	0	0,283	0,283
0	0	0,302	0,302
0	0	0,275	0,275

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

Os dados experimentais que o Quadro 1 apresenta demostra a relação direta da massa do substrato e o do tempo, sendo que esse devem ser trabalhados em inversamente

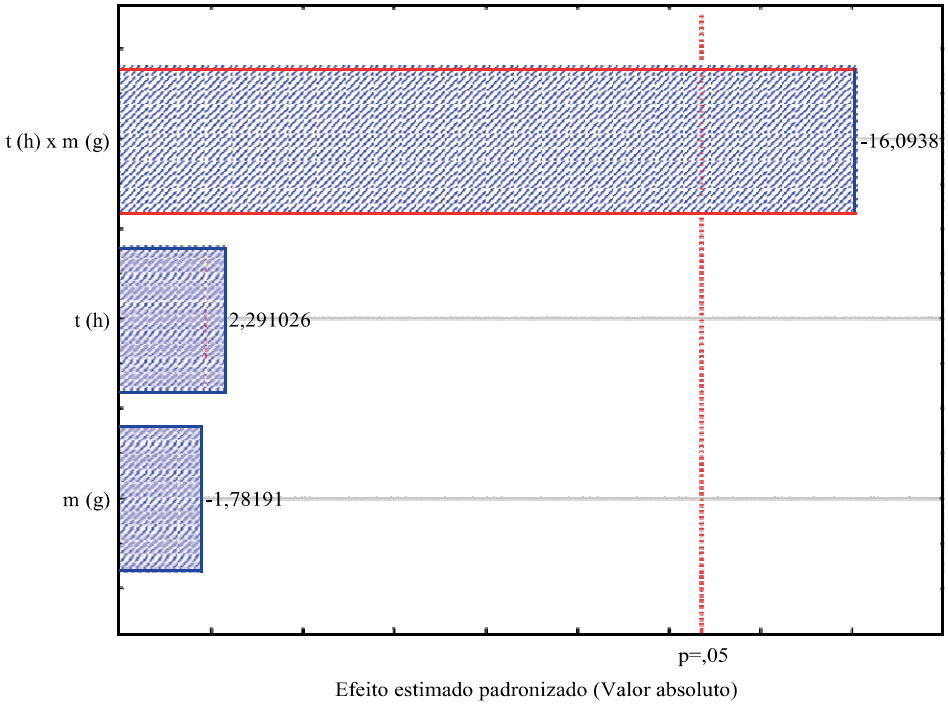
proporcionalidade, ou seja, maior massa e menor tempo ou vice-versa, para aa remoção do corante.

Os dados experimentais que o Quadro 2 apresenta demostra a relação direta da massa do substrato com a remoção do corante, através deles é possível afirmar que quanto maior a massa menor a absorbância e consequentemente maior a remoção do corante.

Os valores utilizados para a análise dos dados da quitosana reticulada com emprego das nanopartículas de prata, foram os valores médios dos pontos e a repetição em triplicata do ponto central.

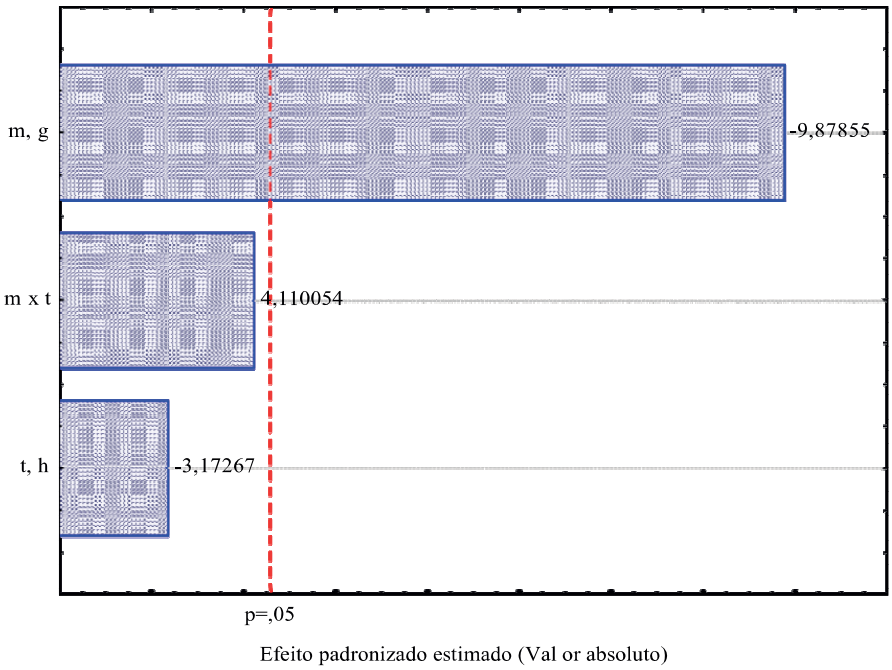
Os substratos utilizados no procedimento experimental quando submetidos à agitação magnética corroborou para o contato com a solução do corante durante um determinado intervalo de tempo, resultando no fenômeno de adsorção, obtendo grau de eficácia mediante os valores determinados pelo planejamento para cada ensaio, que demonstrou a relevância da variável empregando a ferramenta da Estatística com o software Statistica version 10, por meio do Diagrama de Pareto, conforme as Figuras 21 e 22.

Figura 20. Diagrama de Pareto dos dados experimentais QTS/TPP



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

Figura 21. Diagrama de Pareto dos dados experimentais QTS/TPP/AgNPs



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

As Figuras 21 e 22 proporcionam uma análise de relevância das variáveis controladas no procedimento A análise experimental, verificando que a massa do substrato foi significativa no processo de adsorção, uma vez que estabelece uma relação diretamente proporcional com a absorbância, apesar de envolver o tempo de contato do substrato empregado. Também foi possivel perceber que as variaveis tempo e massa do substrato são inversamente proporcionais; quanto maior a massa e menor o tempo, melhor remoção de acordo com a Figura 22, já na figura 21 é possivel observar que quanto maior o tempo e menor a massa, melhor é a remoção.

O Quadro 3 mostra os pHs das soluções trabalhadas durante a pesquisa, onde é possível verificar que os mesmos variam da faixa acida até a faixa básica, e as esferas mantiveram-se na faixa neutra de pH neutra, que é de 6,5 - 8,0.

Quadro 3: Verificação do pH das soluções utilizadas

Analise de Ph	
Soluções	Ph
Solução de Quitosana	3,0
Solução de Tripolifosfato de Sódio	Entre 8,0 – 9,0
Solução de Tripolifosfato de Sódio com as esferas de Quitosana	Entre 7,0 – 8,0
Solução de Borohidreto de Sódio ($NaBH_4$)	Entre 8,0 – 9,0

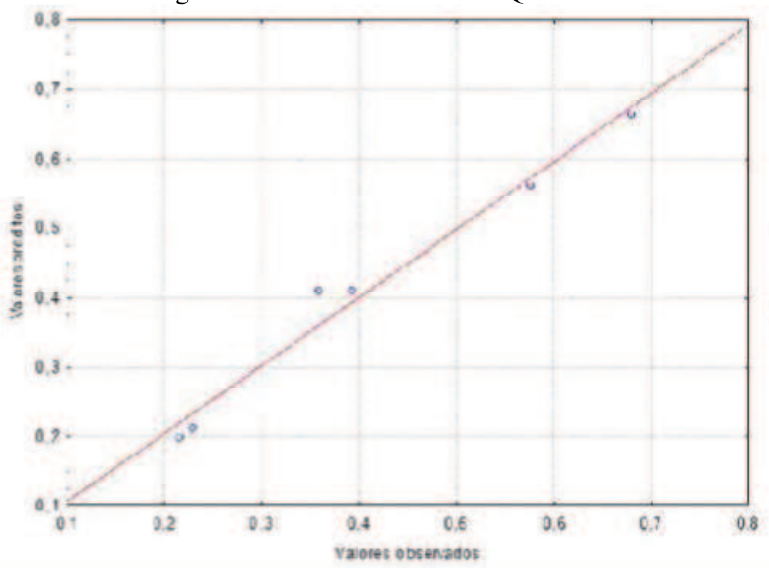
Continuação

Solução de Nitrato de Prata ($AgNO_3$)	Entre 5,0 – 6,0
Esferas de Quitosana com nanopartícula de prata	Entre 6,0 – 7,0
Esferas de Quitosana	7,0
Efluente	8,13
Efluente com as esferas de quitosana e nanopartícula de prata	7,93

(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

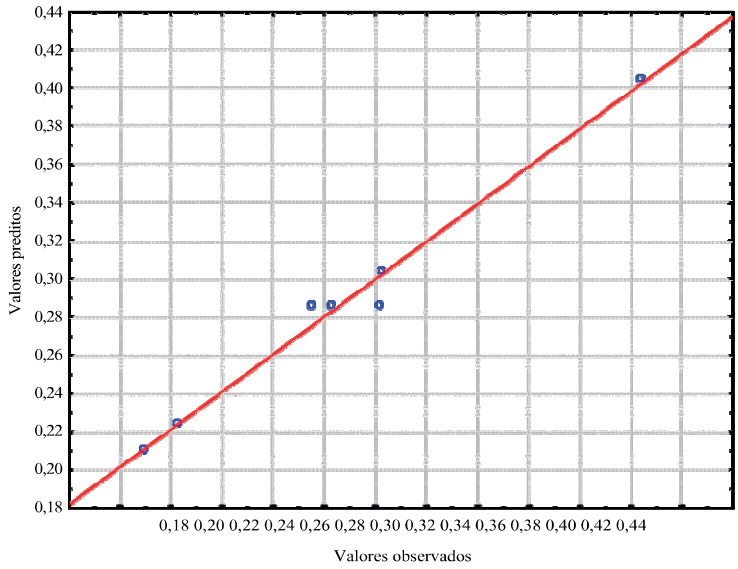
As Figuras 23 e 24 apresentam os valores de predito e observados, observando-a é perceptível que os resultados foram satisfatórios, levando em consideração que foi trabalhado com efluente de tinturaria.

Figura 22. Predito x observado QTS/TPP



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

Figura 23. Predito x observado QTS/TPP/NPsAg



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA, 2018)

A Tabela 9 o teste F de regressão, conhecida como a nova, através dela foi perceptível que aplicando ao um ajuste de curvatura a qualidade do ajuste será aumentada e o coeficiente de correlação também, com 95% de confiança.

Tabela 9. Resultados da análise de regressão do % de remoção de corante QTS/TPP/NPsAg

			Teste F (Regressão)		
Variável Resposta	Qualidade do Ajuste (%)	Coeficiente de Correlação	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}
R	96%	0,987	61,5	9,28	6,63

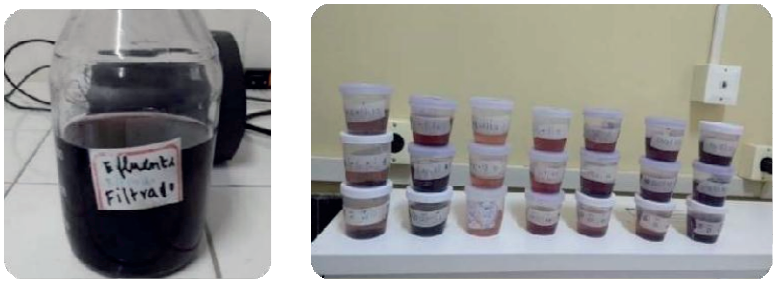
(FONTE: ELABORAÇÃO PROPRIA, 2018)

De acordo com os dados obtidos o modelo estatístico obtido foi o seguinte:

$$\square\square\square = 0{,}2857 - 0{,}0685\ \square\ \square$$

Através da Figura 24 é possível fazer uma análise visual da remoção do corante utilizando as esferas de quitosana com nanopartículas de prata, é notável que nos pontos extremos, onde utiliza-se maior massa e menor tempo ou vice-versa a remoção do corante é maior.

Figura 24. Analise visual da remoção



(FONTE: ELABORAÇÃO PRÓPRIA 2018)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A remoção dos corantes por meio alternativos contribui significativamente com a diminuição dos impactos ambientais, como é de conhecimento geral que as moléculas de corante podem provocar impactos irreversíveis, pois não são biodegradáveis. Neste trabalho, o método alternativo foi a síntese de esferas QTS/TPP/AgNPs. Essas esferas, além de adsorver os corantes dos efluentes, ainda podem ser reutilizadas para posterior remoção de corantes de outros efluentes.

Diante dos dados obtidos no decorrer da pesquisa, pode-se atribuir ás seguintes conclusões: A realização dos ensaios baseou-se num planejamento experimental 2^2, o qual proporcionou uma análise simultânea entre as variáveis. Observou-se que a massa do substrato é a variável significativa e o tempo não é uma variável significativa, com forme visto no diagrama de Pareto, onde existe uma relação direta entre massa do substrato e a remoção de corantes. Os resultados estatísticos obtidos a partir do modelo proposto, demostraram um bom ajuste, que pode ser observado pela equação das diferentes variáveis, onde pode-se atribuir valores para otimizar os resultados de remoção do corante.

Portanto, a partir das observações dos resultados experimentais e tendo em vista resultados obtidos nesta pesquisa, esse trabalho, demonstrou que a reticulação da quitosana favorecer consideravelmente na remoção de corantes utilizados em industrias têxtis, onde os efluentes, são lançados sem tratamento no meio ambiente.

Como sugestões futuras pode-se analisar tempo de remoção, consequentemente, mudança na coloração, sendo possível identificar o tipo de corante presente no efluente; e pelo pH do meio verificar se o absorvente é catiônico, aniônicos ou ambos, e com isso uma melhor eficiência do sistema em questão.

REFERÊNCIAS

ANTONINO. N.A.; Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana. Dissertação de mestrado, João Pessoa, 2007.

ANTUNES, F. S.; DAL'ACQUA, N.; BERGMANN, C. P.; GIOVANELA, M. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de prata como agentes antimicrobianos. Estudos Tecnológicos em Engenharia, v. 9, n. 1, p. 20- 26, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL DE CONFECÇÕES (ABIT). 2014.

BACHMANN, A. W. L.; FAGUNDES, T.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, A. Adsorção de arsênio(v) pela quitosana Ferro (III) reticulada. Química Nova, v. 31, nº 6, p. 1305-1309, 2008.

BARROS, A. J. M. Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção. João Pessoa. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2006.

BARROS, F. C. F.; CAVALCANTE, R. N.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. F.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. Revista Iberoamericana de Polímero. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, 2006.

BERGER, J.; REIST, M.; FELT, O.; PEPPAS, N. A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. European Journal Pharm. Biopharmac., v. 57, p. 19-34, 2004.

BRANGEL, L. M. Desenvolvimento de hidrogéis à base de quitosana e ácido lactobiônico com adição de nanoelemento. 3 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Instituto de Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

CHAVES, J. A. P.; Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. Tese de doutorado, João Pessoa-2009.

COELHO, T. C. Estudos de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina. Florianópolis. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Brasil, 2006.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C., QUEIROZ, D. C. Quitosana fibra do futuro. Fortaleza. PADATEC, 2004, 218.

DASH, M. et al. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. Progress in Polymer Science, v. 36, n. 8, p. 981-1014, 2011. ISSN 0079-6700.

DASH, S. et al. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. Acta Pol Pharm, v. 67, n. 3, p. 217-23, May-Jun 2010. ISSN 0001-6837 (Print) 0001-6837.
DRESSLER, A. C., Propriedade reológicos compósitos sol-gel de quitosana/glicerol/nanoelementos. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, 2008.

FARIA, B. E. F. de., Produção e caracterização de nanopartículas de prata estabilizadas com polissacarídeos da goma do cajueiro: Perspectivas na papiloscopia forense. UnB - Faculdade De Medicina – Programa de pós-graduação em Ciências medicas, Dissertação (Mestrado), Brasília, 2016.

FERNANDES, I. J., AROCHE, A. F., MORAES, C. A. M., PETER, C. R., HASENKAMP, W. Síntese de nanopartículas de prata para produção de tintas condutoras: uma revisão. 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal – RN, 2016

FERNNANDES, L. L., Produção e caracterização de membrana de quitosana e quitosana com sulfato de condroitina para aplicações biomédicas. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Departamento Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

FERREIRA, O. P. Desenvolvimento de materiais porosos biodimensionais, à base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis. 132 p. Dissertação (Mestrado) – Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

GOMES, L. P. et al. Purificação e caracterização da quitinase de uva (Vitis Vinífera L. CV Red Globe) para a produção de quitosana a partir de quitina de camarão. Quimica Nova, v. 33, n. 9, p. 5, 30/06/2010 2010.

GONÇALVES, V. L.; LARANJEIRA, M C. M.; FÁVERE, V, DRAGO, V. Liberação de ferro (III) de microesferas reticuladas de quitosana. Visão Acadêmica, Curitiba, v.6, n.1, Jan. - Jul./2005 - ISSN: 1518-5192.

GONSALVES, A. de A., ARAÚJO, C. R. M., SOARES, N. A., GOULART, M. O. F., ABREU, F. C. de. Diferentes estratégias de reticulação de quitosana. Química Nova, vol. 34; No 7; 2011, ISSN: 1215-1223.

GOY, R.C.; ASSIS, B.G.; CANPANNA-FILHO, S.; Produção de esferas de quitosana. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimnto- Edição n^0 33- julho/dezembro, 2004.

GUARATINI, C. C. I., Zanoni, M. V. B.; CORANTES TÊXTEIS. Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara – SP-1999.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. Sep. Purif. Technol. v. 38, p. 43-74, 2004.

IMMICH, A. P. S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente. 2006. 199f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2006.

KAMMRADT, P. B. Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. 2004. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

KIM, Y.C.; Choi, H.M.; Cho, H.T. Effect of deacetylation on sorption of dye and chromiun on chitin. J. Appl. Polym. Sci., 63:725-736, 1997

KIMURA, I. Y., FÁVERE, V. T. de, LARANJEIRA, M. C. M., JOSUÉ, A., NASCIMENTO, A. do, Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. Acta Scientiarum, 22(5): 1161 – 1166, 2000, ISSN 1415 – 6814.

KLABUNDE, K. J. Semiconductor Nanocrystals. Nanoscale Materials in Chemistry, New York, John Wiley & Sons, p. 287, 2001.

LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 672-678, 2009.

LAUS, R.., LARANJEIRA, M. C. M., MARTINS, A. O. et al., Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(iii) e manganês(ii) de águas contaminadas pela mineração de carvão. Química Nova, v. 29,n.1, pp. 34-39. 2006

LAZLO, J. A. Removing acid dyes from textile wastewater using biomass for decolorization. Am. Dyestuff Rep., 83(8):17, 1994.

LAZLO, J. A. Waste color removal from textile effluents. Am. Dyestuff Rep., 86(4):25, 1995.

LIN, H. R., CHEN, K. S., CHEN, S. C. et al., Attachment of stem cells on porous chitosan scaffold crosslinked by $Na_5P_3O_{10}$. Materials Science and Engineering C, v. 27, pp. 280–284. 2007.

LUNARDI, M. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção com pó de serragem de Pinus sp. 52f.Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

MACÊDO, M.O.C.; Modificações de membranas de quitosana por plasmas para o uso biológicos. Dissertação de mestrado, Natal-2009.

MCKAY, G. Waste color removal from textile effluents. Am. Dyestuff Rep., 86(4):29-36, 1979.

MELLO, R.S.; Imobilização de quitosana em sílica gel para o estudo da adsorção de Cr (VI) na interface solido-liquido. Efeito das condições de reação e modelos de adsorção. Requisito de Dissertação: Florianopolis, 2006.

MUZZARELLI, R. A. A.; WECKX, M.; FILIPPINI, O.; SIGON, F. O. Removal of trace-metal ions from industrial waters, nuclear effluents and drinking-water, with the aid of cross-linked normal-carboxymethyl chitosan. Carbohyd. Polym., v. 11, p. 293 - 306, 1989.

NOGUEZ, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. The Journal of Physical Chemistry, v. 111, p. 3806-3819, 2007.

OLIVEIRA, M. O biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais, em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da interação com cobre e aminas alifáticas. Tese (Doutorado) – UNICAMP- Campinas, 2011.

PAGANINI,P.P.; Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes. Dissertação (Mestrado), São Paulo, 2007.

PEREIRA, F. de A. R., Montmorillonita, Quitosana e seus Compósitos como Adsorventes e Sistemas de Liberação Controlada de Fármacos. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa, 2014.

PINTO, V. V.; FERREIRA, M. J.; SILVA, R.; SANTOS, H. A.; SILVA, F.; PERREIRA, F. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, v. 364, p. 19-25, 2010.

PUC-RJ - Engenharia em Nanotecnologia. Mandala da Nanotecnologia. Rio de Janeiro, 2011.

RINAUDO, M. Chitin and Chitosan Properties and Appli- cations. Progress in Polymer Science, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006. ISSN 0079-6700.

ROBERTS, G. A. F. Chitin Chemistry. London: MacMillan, 349, 1992.

ROSA, S.; Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente. Tese (doutorado) – UFSC, 2009.

SALAZAR, M. J. C., Desenvolvimento de nanopartículas de quitosana-gelatina e quitosana-colágeno visando a liberação de fármacos. Dissetação (Mestrado) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo – São Carlos, 2015.

SANTOS, G. L. L.; Modificação química da quitosana com um sal de amônio quaternário para aplicação na adsorção de íons metálico. Trabalho Acadêmico orientado (Graduação em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2010.

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

SINDITÊXTIL. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil – Série P+L. São Paulo, 2009. 6 p. SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. Estatísticas do Setor Florestal Brasileiro. São Paulo,2000 e 2001.

SMITH, B.; Koonce, T.; HUDSON, S. Decolorizing dye wastewater using chitosan. Am. Dyestuff Rep., 82(10):18, 1993.

SOARES, T. S. C., Efeito de nanopartículas de prata em neutrófilos humanos. Curso: Mestrado em Controlo de Qualidade – Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Departamento de Ciências Químicas Laboratório de Química Aplicada – 2014.

VELÁSQUEZ, C. L. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. Avances en Química, 1(2), 15-21, v. 1, n. 2, p. 8, 2006.