

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Marcelo Bruno de Oliveira Silva

**CRIOGEL DE QUITOSANA COM MICROCELULOSE PARA REMOÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁGUAS RESIDUAIS**

Santo André – SP
2023

Marcelo Bruno de Oliveira Silva

**CRIOGEL DE QUITOSANA COM MICROCELULOSE PARA REMOÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁGUAS RESIDUAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientador: Dr. Derval dos Santos Rosa

Santo André – SP

2023

Ficha Catalográfica

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC

Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bruno de Oliveira Silva, Marcelo
Criogel de Quitosana com Microcelulose para Remoção de
Íons Metálicos Potencialmente Tóxicos em Águas Residuais
/ Marcelo Bruno de Oliveira Silva. — 2023.

116 fls. : il.

Orientador: Derval dos Santos Rosa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais
Avançados, Santo André, 2023.

1. Criogel. 2. Biomassa. 3. Quitosana. 4. Adsorção. 5.
Materiais Porosos. I. dos Santos Rosa, Derval. II. Programa
de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados,
2023. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do orientador.

Santo André, 1 de março de 2023.

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, MARCELO BRUNO DE OLIVEIRA SILVA realizada em 20 de Janeiro de 2023:



Prof.(a) ALEXANDRE TADEU PAULINO
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA

gov.br
Documento assinado digitalmente
DANILO JUSTINO CARASTAN
Data: 20/01/2023 17:00:44-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.(a) DANILO JUSTINO CARASTAN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) JULIANA MARCHI
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Prof.(a) Talles Barcelos da Costa
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

gov.br
Documento assinado digitalmente
DERVAL DOS SANTOS ROSA
Data: 20/01/2023 16:50:19-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.(a) DERVAL DOS SANTOS ROSA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

Para verificar a autenticidade desta cópia, acesse o link <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo/conferencia-documento/VURFU0NfMTlwMjJfMDAwMDEwOTFfMTA5Ml8yMDIzX0gxN1cwQkQz> ou o site <https://portal.sgpe.sea.sc.gov.br/portal-externo> e informe o processo **UDESC 00001091/2023** e o código **H17W0BD3** ou aponte a câmera para o QR Code presente nesta página para realizar a conferência.

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura



Universidade Federal do ABC

Folha de Citação de Apoio à CAPES

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

Agradecimentos

São muitos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho de mestrado. Agradeço inicialmente aos vários cientistas, pesquisadores e professores que dispuseram de parte de suas vidas para a construção do conhecimento. Embora por vezes os avanços individuais sejam modestos, juntos estes homens e mulheres constroem a base e incentivam muitos outros a continuar investigando o universo, elevando a compreensão da humanidade sobre o mundo que integra.

Ao meu orientador, Professor Dr. Derval dos Santos Rosa, agradeço pelas conversas, amizade, provocações, amparo, paciência e confiança. Em sua tarefa de orientação, me auxiliou no desenvolvimento de novas perspectivas para me tornar um melhor pesquisador.

À banca examinadora, pelos questionamentos que me ajudaram na análise deste trabalho sob diferentes aspectos, permitindo enriquecer as discussões e resultados apresentados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa. Estendo meu agradecimento aos professores, técnicos de laboratórios multiusuário da Universidade Federal do ABC pelo apoio.

À CAPES pela provisão de bolsas concedida.

Aos meus amigos e amigas pelos diversos momentos sérios e descontraídos. Estes foram preciosos para solucionar e persistir quando dificuldades surgiram ao longo da pesquisa. Agradeço à Jéssica, Paulo, Talles, Pedro, Rafaela, Rennan, Patrícia, Noelle, Sueli, Leonardo, Éder, Daniel, Greiciele, Lucas, Alana, Gorette, Emília, Mariana, Taynara e Rodolfo. Levarei todos com carinho na memória por me auxiliarem no desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus pais, Rosalina e Lourival, e às minhas irmãs, Fernanda e Camila, agradeço por todo o cuidado e apoio crucial que fomentaram minha curiosidade e permitiram minha trajetória até o ensino superior e pesquisa.

Ao meu companheiro, Rodrigo Santiago, por estar ao meu lado durante todo o processo, me ouvindo nos momentos de acertos e erros, sempre torcendo e me apoiando para a construção desta dissertação.

Obrigado a todos!

“A pessoa conscientizada tem uma compreensão diferente da história e de seu papel nela. Recusa acomodar-se, mobiliza-se, organiza-se para mudar o mundo.”

Paulo Freire

RESUMO: Dentre os contaminantes emergentes encontrados em ambientes aquáticos, os íons metálicos potencialmente tóxicos são de grande preocupação, devido ao potencial efeito devastador no meio ambiente. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de criogéis de quitosana com microcelulose, utilizando-se quitosana residual de exoesqueleto de crustáceos, visando a materiais ambientalmente amigáveis e economicamente atrativos para a remoção de íons Cr^{6+} e Zn^{2+} de água residual. O desenvolvimento dos criogéis foi realizado em três etapas. Inicialmente realizou-se a obtenção da quitosana a partir do exoesqueleto de camarão, por meio de método químico. Na segunda etapa, foi obtida microcelulose a partir de resíduo de eucalipto. Por fim, foram desenvolvidos criogéis compósitos de quitosana sem e com microcelulose por reticulação com glutaraldeído, seguido de secagem por meio de liofilização. O resíduo de camarão mostrou-se uma fonte viável de obtenção de quitina, com rendimento próximo de 20% e utilização de métodos simples de isolamento. A quitosana obtida apresentou alto grau de desacetilação (acima de 80%). Além disso, o processo de desacetilação por micro-ondas apresentou economia de tempo e energia comparado ao método convencional, contribuindo para menor impacto ambiental. O tratamento de isolamento da celulose permitiu a remoção da lignina e hemicelulose. A ação de cisalhamento combinado de liquidificador e ultrassonificação de alta intensidade permitiram a obtenção de microcelulose com boa estabilidade em suspensão. Os criogéis desenvolvidos apresentaram poros irregulares e interconectados, favorecendo alta área superficial, com densidade aparente entre 0,02 e 0,06 g.cm⁻³. Destaca-se que a incorporação de microcelulose possibilitou maior estabilidade térmica e mecânica aos criogéis. A avaliação da sorção demonstra que os criogéis apresentaram maior afinidade para adsorção de íons Cr^{6+} . A maior capacidade de sorção atingida foi de 0,5 mmol.g⁻¹ para o Zn^{2+} e de 1,5 mmol.g⁻¹ para o Cr^{6+} , a 25 °C e pH 4.0. A sorção de Cr^{6+} pelos criogéis teve melhor ajuste ao modelo de adsorção de Sips e modelo cinético de pseudo segunda-ordem.

Palavras-chave: Criogel, Biomassa, Quitosana, Revalorização de resíduos, Tratamento de água, Adsorção.

ABSTRACT: Among the emerging contaminants in aquatic environments, potentially toxic metal ions are of great concern due to their potentially devastating effect on the environment. In this sense, this work aimed to develop cryogels of chitosan without and with microcellulose, using residual chitosan of crustacean exoskeletons, aiming at the production of environmentally friendly and economically attractive materials for the removal of Cr^{6+} and Zn^{2+} ions of residual water. The development of cryogel was carried out in three stages. Initially, chitosan was obtained from the shrimp exoskeleton by chemical method. In the second stage, microcellulose was obtained from eucalyptus residue. Finally, cryogels composites of chitosan without and with microcellulose by crosslinking with glutaraldehyde were developed, followed by freeze-drying. Shrimp residue proved to be a viable source of chitin production, with a yield close to 20% and the use of simple isolation methods. The chitosan obtained presented a high degree of deacetylation (above 80%). In addition, the microwave deacetylation process showed time and energy savings compared to the conventional method, contributing to less environmental impact. The treatment of cellulose insulation allowed the removal of lignin and hemicellulose. The combined shear action of a blender and high-intensity ultrasonication allowed the obtaining of microcellulose with good suspension stability. The cryogels developed presented irregular and interconnected pores, favoring high surface area, with apparent density between 0.02 and 0.06 g.cm^{-3} . Notably, the incorporation of microcellulose allowed greater thermal and mechanical stability to cryogels. The evaluation of sorption shows that cryogels had a higher affinity for Cr^{6+} ion adsorption. The highest sorption capacity was 0.5 mmol.g^{-1} for Zn^{2+} and 1.5 mmol.g^{-1} for Cr^{6+} , at 25 °C and pH 4.0. Cr^{6+} sorption by cryogels had a better fit to Sips adsorption model and pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Cryogel, Biomass, Chitosan, Waste revaluation, Water treatment, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da localização dos ‘Metais Pesados’ na Tabela Periódica, com destaque dos mais abordados.....	21
Figura 2 – Representação das possíveis formas de transporte de MPTs no planeta.	23
Figura 3 – Ilustração do diagrama com diferentes possíveis condições do processo de secagem para formação de estruturas porosas (aerogel, xerogel e criogel).	37
Figura 4 – Ilustração da estrutura química da quitina.	41
Figura 5 – Ilustração esquemática das estruturas alomórficas da quitina.....	42
Figura 6 – Ilustração da estrutura química da celulose.....	45
Figura 7 – Etapa 1: Ilustração dos processos de obtenção de quitina e quitosana.	46
Figura 8 – Etapa 2: Ilustração do processo de obtenção de microcelulose.	46
Figura 9 – Etapa 3: Ilustração das metodologias de preparação dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose.....	47
Figura 10 – Resíduo de camarão-rosa a) conforme obtido e b) detalhe do cefalotórax do crustáceo.	47
Figura 11 – Rendimento médio para os processos realizados para obtenção de quitina (QN) a partir do resíduo de camarão-rosa (CR) úmido.....	56
Figura 12 – Rendimento médio para os processos de desacetilação (D-A, D-M1, D-M2 E D-M3) em relação a massa inicial de quitina (QN) para obtenção de quitosana (QS) purificada.	58
Figura 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo de camarão-rosa (CR), após desmineralização (CR-DM), após desproteínização (CR-DP) e quitina (QN)...	60
Figura 14 – Espectro de absorção na região do infravermelho do quitosana padrão (Sigma) e quitosanas obtidas pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3.	63
Figura 15 – Fotomicrografias obtida por microscópio eletrônico de varredura das amostras de a) camarão-rosa (CR), b) após desmineralização (CR-DM), c) após desproteínização (CR-DP) e d) quitina (QN), com magnificação de 500x.....	65
Figura 16 – Distribuição da dimensão de partículas para quitina obtida por espectrometria de difração a laser.	66
Figura 17 – Fotomicrografias obtida por microscópio eletrônico de varredura das amostras a) Sigma e quitosanas obtidas pelos processos b) D-A, c) D-M1, d) D-M2 e e) D-M3, com magnificação de 500x.	67
Figura 18 – Curvas de análise termogravimétrica para as amostras de camarão-rosa (CR) natural, após desmineralização (CR-DM), após desproteínização (CR-DP) e quitina (QN).	68
Figura 19 – Curvas de análise termogravimétrica para quitosana padrão (Sigma) e quitosanas obtidas pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3.....	69
Figura 20 – Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo de Eucalipto (RE), após tratamento 1 (RE-Tr1), tratamento 2 (RE-Tr2) e microcelulose (MC).	70
Figura 21 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras RE, RE-Tr1, RE-Tr2 e MC sobrepostos entre 1550 e 1200 cm ⁻¹	71
Figura 22 – Fotomicrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura da microcelulose, com magnificação de 500x.....	73
Figura 23 – Distribuição da dimensão de partículas para microcelulose obtida por espectrometria de difração a laser.....	74

Figura 24 – Curvas de análise termogravimétrica para as amostras de resíduo de eucalipto (RE) natural, após tratamento 1 (RE-Tr1), Tratamento 2 (RE-Tr2) e microcelulose (MC).	75
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana e glutaraldeído: A104, A202, A204, A206 e A304.	76
Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana com microcelulose e glutaraldeído: A114, A122, A126 e A134.	78
Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana, microcelulose e glutaraldeído: A212, A216, A224, A232 e A236.	79
Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana, microcelulose e glutaraldeído: A314, A322, A326 e A334.	79
Figura 29 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos criogéis de quitosana com e sem microcelulose reticulados com glutaraldeído, com magnificação de 500x.	81
Figura 30 – Amostra A206 após aplicação de pressão entre os dedos.	82
Figura 31 – Fotografias dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose reticulados com glutaraldeído.	83
Figura 32 – Encolhimento após secagem dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose reticulados com glutaraldeído.	84
Figura 33 – Densidade aparente dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose reticulados com glutaraldeído.	85
Figura 34 – Curvas de tensão pela compressão obtidas por ensaio de compressão dos criogéis A202, A206, A212 e A232.	86
Figura 35 – Curvas de análise termogravimétrica para os criogéis a) A104, A202, A204, A206, A304; b) A114, A122, A126, A134; c) A212, A216, A224, A232, A236; d) A314, A322, A326, A334.	88
Figura 36 – Derivada das curvas de análise termogravimétrica para os criogéis a) A104, A202, A204, A206, A304; b) A114, A122, A126, A134; c) A212, A216, A224, A232, A236; d) A314, A322, A326, A334.	89
Figura 37 – Capacidade de absorção de água para os criogéis de quitosana sem e com microcelulose.	91
Figura 38 – Capacidade de sorção dos criogéis de quitosana com microcelulose para os íons Cr^{6+} e Zn^{2+} partindo das concentrações iniciais de 0,3 e 3 mmol.L ⁻¹	92
Figura 39 – Isotermas de adsorção de Cr^{6+} e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para as amostras A212, A314, A322 e A326.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes para MPTs em água doce.	27
Tabela 2 – Formulações e nomenclaturas dos criogéis de quitosana (QS), microcelulose (MC) e solução de glutaraldeído (GA), para 20 mL.	51
Tabela 3 – Categorias de Impacto Ambiental por <i>ReCiPe 2016 Midpoint (H)</i> para os processos de obtenção de quitosana pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3.	59
Tabela 4 – Modos vibracionais da quitina (QN) extraída de resíduo de camarão-rosa e comparativo com α -quitina obtida de camarão (Ref. 1) e vespa (Ref. 2).	62
Tabela 5 – Razão de bandas de absorção na região do infravermelho com base na intensidade das bandas em relação à banda de referência de 1152 cm^{-1} , para as amostras de criogel e quitosana pura utilizada.	77
Tabela 6 – Variação do tamanho de poro dos criogéis.	80
Tabela 7 – Temperatura no ponto máximo da degradação térmica para os principais eventos térmicos e massa residual dos criogéis.	90
Tabela 8 – Parâmetros de ajuste para os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips.	94
Tabela 9 – Parâmetros de ajuste para os modelos de cinética de adsorção pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.	98

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AEA	Agência Europeia do Ambiente
ANM	Agência Nacional de Mineração
ATR	Refletância total atenuada
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CR	Camarão-Rosa
CR-DM	Camarão-Rosa desmineralizado
CR-DM	Camarão-Rosa desproteínizado
DD	Grau de desacetilação
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GA	Glutaraldeído
IUPAC	União internacional da Química Pura e Aplicada, do inglês [International Union of Pure and Applied Chemistry]
MC	Microcelulose
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MPTs	Metais potencialmente tóxicos
QN	Quitina
QS	Quitosana
RE	Resíduo de eucalipto
RE-Tr1	Resíduo de eucalipto após tratamento 1
RE-Tr2	Resíduo de eucalipto após tratamento 2
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
TGA	Análise termogravimétrica
USP	Universidade de São Paulo
ζ	Potencial Zeta

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	17
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1.	Metais Potencialmente Tóxicos (MPTs).....	19
2.1.1.	Cromo.....	21
2.1.2.	Zinco.....	22
2.2.	Contaminação por MPTs.....	23
2.2.1.	Regulamentação de MPTs em Corpos Hídricos.....	26
2.2.2.	MPTs em Corpos Hídricos no Brasil.....	28
2.3.	Tratamentos para MPTs em Meio Aquoso.....	30
2.3.1.	Métodos Químicos.....	30
2.3.2.	Métodos Eletroquímicos	31
2.3.3.	Biorremediação	32
2.3.4.	Filtração.....	32
2.3.5.	Sorção	33
2.4.	Materiais de Elevada Porosidade.....	36
2.4.1.	Sólidos de alta porosidade inorgânicos	38
2.4.2.	Sólidos de alta porosidade orgânicos.....	39
2.5.	Quitina e Quitosana	40
2.6.	Celulose	44
3.	OBJETIVO.....	45
3.1.	Objetivos Específicos.....	45
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1.	Materiais.....	47
4.2.	Etapa 1: Obtenção da Quitosana	48
4.2.1.	Pré-tratamento do Resíduo de Camarão.....	48
4.2.2.	Desmineralização	48
4.2.3.	Desproteínização.....	48

4.2.4.	Branqueamento	48
4.2.5.	Desacetilação	49
4.3.	Etapa 2: Obtenção da Microcelulose	49
4.3.1.	Tratamento 1	49
4.3.2.	Tratamento 2	50
4.3.3.	Isolamento da Microcelulose	50
4.4.	Etapa 3: Preparação dos Criogéis	50
4.5.	Caracterização	51
4.5.1.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	51
4.5.2.	Espectrômetro de Difração a Laser BetterSize	52
4.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	53
4.5.4.	Análise Termogravimétrica.....	53
4.5.5.	Potencial Zeta	53
4.5.6.	Ensaio Mecânico	53
4.5.7.	Absorção de água	54
4.5.8.	Sorção de Cr^{6+} e Zn^{2+}	54
5.1.	Etapa 1: Quitina e Quitosana	56
5.1.1.	Revalorização do Resíduo de Camarão-Rosa	56
5.1.2.	Caracterização Química	60
5.1.3.	Caracterização de Morfologia e Tamanho.....	64
5.1.4.	Estabilidade Térmica	68
5.2.	Etapa 2: Microcelulose	70
5.2.1.	Caraterização Química.....	70
5.2.2.	Caracterização de Morfologia e Tamanho.....	72
5.2.3.	Estabilidade Térmica	74
5.2.4.	Potencial Zeta	75

5.3.	Etapa 3: Criogel de Quitosana sem e com Microcelulose	76
5.3.1.	Caraterização Química.....	76
5.3.2.	Caraterização de Morfologia e Densidade	80
5.3.3.	Resistência Mecânica à Compressão	85
5.3.4.	Estabilidade Térmica	87
5.3.5.	Absorção de Água	90
5.3.6.	Sorção de Íons Cr^{6+} e Zn^{2+}	91
5.	CONCLUSÕES.....	98
6.	REFERÊNCIAS	101

1. INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos, como parte da biosfera, evoluem em harmonia com os elementos químicos e o meio ambiente de maneira sinérgica, tornando-os fundamentais para viabilizar a vida. Contudo, as atividades antrópicas inapropriadas podem promover a contaminação desses ambientes, em decorrência do despejo de resíduos contendo compostos tóxicos, promovendo uma grave ameaça ao equilíbrio da biota e seu entorno em vista do risco ao funcionamento de órgãos, metabolismo celular e disponibilidade de nutrientes; alterando a fisiologia, reprodução, expectativa de vida das espécies e a interação entre os seres vivos (JUSTUS et al., 2020; MENDES et al., 2020).

Os contaminantes emergentes dos ambientes aquáticos possuem origens na indústria, agricultura, pecuária e resíduos domésticos; e podem ser classificados em diversos compostos, tais como defensivos agrícolas, fertilizantes, herbicidas, corantes, solventes, fármacos, resíduos orgânicos e traços de íons metálicos (FARID et al., 2019; RENU; AGARWAL; SINGH, 2017; SAVASSI et al., 2020). Entre estes, os íons metálicos são de grande preocupação em vista do potencial efeito devastador no ambiente em decorrência do caráter persistente, riscos de bioacumulação e alta toxicidade (GHADIMI; HAJATI; SABZIAN, 2020; LOPES et al., 2020).

Diferentemente de outros poluentes, os íons metálicos não são degradados completamente ao longo do tempo, quando descartados de forma inadequada na natureza. Eles podem se ligar a outros elementos e compostos químicos, originando formas insolúveis que em geral se sedimentam no leito dos rios. Entretanto, as variações nas condições ambientais, como pH e presença de orgânicos quelantes, podem tornar estes compostos metálicos biodisponíveis, impactando negativamente na qualidade da água (FARID et al., 2019; FOESCH et al., 2020; SAHU; BASTI, 2021).

Como exemplo de íons presentes no meio aquoso proveniente de atividade industrial pode se citar cádmio, cromo, cobre, manganês, níquel e zinco. Esta contaminação pode decorrer pelo lançamento de efluentes indústrias de forma clandestina, acidentes ou até mesmo tratamento ineficiente de água utilizada no processo produtivo (ELFIDASARI; ISMI; SUGORO, 2019; SHRESTHA et al., 2021; TUMANYAN; SELIVERSTOVA; ZAITSEVA, 2020). Em vista da ampla aplicação destes elementos na indústria, a contaminação por íons metálicos não é um evento isolado. Os elementos cromo e zinco, por exemplo, possuem vasto uso no

recobrimento de metais, corantes e tratamento de insumos agrícolas e podem afetar corpos de água próximos de indústrias relacionadas as estas atividades (NUR-E-ALAM et al., 2020; WANG; CHEN, 2019).

Embora existam legislações e leis de proteção ambiental destinadas à emissão de elementos metálicos potencialmente tóxicos originados no processo produtivo de forma controlada nos corpos hídricos, o tratamento disponível, por vezes, é insuficiente para evitar o impacto nos diferentes ecossistemas em vista da elevada toxicidade e do potencial bioacumulativo de alguns metais. Além disso, fontes de contaminação não pontuais, tais como traços metálicos presentes no solo pelo uso de fertilizantes ou na atmosfera pela queima de combustíveis, podem dificultar o controle de poluição por estes elementos (FOESCH et al., 2020; LI; ACHAL, 2020; SOARES; SOUZA E SOUZA, 2020; TREVIZANI, 2019).

Em vista da importância da água para a manutenção da saúde humana e dos ecossistemas próximos aos mananciais, as tecnologias e métodos de tratamentos dela são constantemente estudados, e por muitas vezes, remodelados a fim de melhorar a eficiência dos processos (NAZIR et al., 2020; SHAHNAZ et al., 2020; TAHOON et al., 2020; XIONG et al., 2022). Para o tratamento da água, podem ser utilizados variados métodos, tais como sorção físico-química, remoção de partículas por precipitação, membranas, osmose reversa, remediação química, troca iônica e biorremediação (DENG, 2020; RENU; AGARWAL; SINGH, 2017; SHAHNAZ et al., 2020; TAHOON et al., 2020; YU et al., 2021). Entre os materiais promissores para o tratamento por sorção, os materiais de elevada porosidade, como os aerogéis e criogéis, possuem diversas propriedades atraentes como elevada área superficial, recuperabilidade e baixa densidade (LAM et al., 2018). Além disso, diversos avanços foram realizados na preparação de materiais porosos para sorção obtidos a partir de biomassa, trazendo vantagens ecológicas em vista da biodegradabilidade e baixa toxicidade, sendo os principais polímeros naturais utilizados a celulose, alginato, pectina, amido e quitosana (ZHAO et al., 2018). As vantagens no uso destes polissacarídeos estão relacionadas também a aspectos econômicos, uma vez que a matéria-prima é natural e abundante (WANG et al., 2019).

Dentre os polissacarídeos, um dos materiais de destaque que vem sendo empregado para a sorção de traços metálicos é a quitosana, em vista dos grupos amino e hidroxila presentes na estrutura. Ademais, a obtenção da quitosana ocorre pela desacetilação parcial da quitina, possibilitando a revalorização dos resíduos da

indústria pesqueira, especialmente na aquicultura de camarão e siri, pois o exoesqueleto de crustáceos é uma fonte natural de quitina (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013; KOU; PETERS; MUCALO, 2021). Deste modo, a avaliação da eficiência de adsorção de traços metálicos em meio aquoso por materiais porosos produzidos a partir de biomassa residual tornam-se relevantes para a otimização de tecnologias promissoras no tratamento de corpos aquáticos, favorecendo processos mais ambientalmente amigáveis e de custos acessíveis. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar criogel de quitosana sem e com celulose como tecnologia promissora no tratamento de águas residuais quanto aos íons Cr^{6+} e Zn^{2+} .

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A relação da humanidade com o planeta está em constante mudança visto o avanço do conhecimento sobre os materiais e interações destes com o ambiente, tal que as tecnologias e materiais aplicados pela sociedade não podem ser observados apenas quanto às suas funções e propriedades. A perspectiva voltada para o meio ambiente e aspectos sociais e econômicos também desempenham papel significativo para a escolha das ações da humanidade para com o ambiente ao redor. Nesse sentido, torna-se essencial o desenvolvimento de tecnologias voltadas para a remediação dos efeitos deletérios ao meio ambiente promovidos pela ação antrópica de modo otimizado e sustentável. Para tanto, a compreensão do estado da arte quanto à contaminação e tratamento de íons metálicos em meio aquoso é a atitude inicial para o desenvolvimento de soluções plausíveis perante a sociedade sob aspectos tecnológicos, ambientais e econômicos.

2.1. Metais Potencialmente Tóxicos (MPTs)

Os elementos metálicos estão presentes em todos os ambientes do planeta e são de extrema importância para a manutenção da vida e atividades tecnológicas da humanidade. Todavia, a manipulação de elementos metálicos pode gerar compostos de elevada toxicidade ao meio ambiente. Na literatura, é usual o termo ‘metais pesados’ para designar compostos metálicos capazes de prejudicar a biosfera em baixíssimas concentrações, especialmente em publicações voltada para ciências ambientais (POURRET; BOLLINGER; HURSTHOUSE, 2021). Entretanto, não há um

consenso a respeito do significado e utilização deste termo. Os ‘metais pesados’ podem ser definidos como elementos metálicos com densidade cinco vezes superior a densidade da água (RAHMAN; SINGH, 2019), com base no número atômico sendo acima de 20, massa atômica acima de 50 unidades atômicas (TUMANYAN; SELIVERSTOVA; ZAITSEVA, 2020) ou arbitrariamente como os dez elementos mais abordados na literatura como ‘metais pesados’, sendo estes, cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), arsênio (As), cádmio (Cd), estanho (Sn), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) (embora As seja um semimetal), destacados na Figura 1 (HÜBNER; ASTIN; HERBERT, 2010). Em busca de consolidar a definição, Ali e Khan (2018) designa ‘metais pesados’ elementos que atendem concomitantemente as premissas:

- Elementos metálicos de ocorrência natural;
- Elementos com número atômico superior a 20;
- Elementos com densidade superior a 5 g.cm^{-3} .

Entretanto, a definição proposta pelos autores, além de ser muito abrangente ao incluir 51 elementos da tabela periódica, mostrados na Figura 1, não evita a indicação da União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) quanto à apropriação deste termo ser imprecisa e falaz, visto que não representa o aspecto toxicológico com o qual estes elementos são associados (DUFFUS, 2002; POURRET; BOLLINGER; HURSTHOUSE, 2021). Cabe ressaltar também que muitos deles são essenciais no que tange à manutenção da vida, participando por vezes de processos metabólicos como micronutrientes, tais como Co, Cu, Cr, Ni e Zn, assim como ferro (Fe) e manganês (Mn). Deste modo, alguns destes são tolerados em concentrações maiores do que outros, tais como Cd, Hg e Pb, visto que estes não possuem função conhecida no metabolismo e podem favorecer reações prejudiciais à saúde em concentrações muito baixas (TREVIZANI, 2019). Assim, ‘metais pesados’ podem ser substituídos por metais potencialmente tóxicos (MPTs) (DUFFUS, 2002; MAFRA et al., 2020; POURRET; BOLLINGER; HURSTHOUSE, 2021; SAHU; BASTI, 2021; VALERO et al., 2020).

Figura 1 – Ilustração da localização dos ‘Metais Pesados’ na Tabela Periódica, com destaque dos mais abordados.

1 H																	2 He																				
3 Li	4 Be	<div><div></div> 'Metais Pesados' mais citados na literatura</div>										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																				
11 Na	12 Mg	<div><div></div> 'Metais Pesados' (ALI;KHAN, 2018)</div>										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																				
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																						
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																						

Fonte: (ALI; KHAN, 2018) – adaptado.

Dentre os MPTs citados acima, Cr e Zn possuem ampla utilização na região Sudeste do Brasil, em virtude da concentração das indústrias metalúrgicas, têxtil, maquinários e transformação de produtos agropecuários (IBGE, 2015). A presença de cromo é preocupante pois traz sérios problemas de saúde em baixas concentrações. O zinco, por sua vez, é um dos metais mais utilizados na indústria e também traz mal-estar à população contaminada. Por este motivo, estes elementos são frequentemente monitorados em corpos de água da região (ANM, 2020; DIAS; CAXITO, 2018; FAVARO et al., 2018).

2.1.1. Cromo

O cromo metálico é um metal duro, frágil e acinzentado produzido industrialmente. Na natureza, o Cr é encontrado associado a outros elementos, em dois estados oxidados: Cr^{3+} (trivalente) e Cr^{6+} (hexavalente), sendo o último mais preocupante pelo potencial cancerígeno e mutagênico. Todavia, o estado trivalente é mais estável e comum. Na indústria, o Cr é aplicado principalmente na metalurgia para processos de cromação, visando resistência à corrosão, e fabricação de ligas metálicas, destacando-se especialmente o aço inoxidável, no qual a concentração de Cr é acima de 10,5% (DIAS; CAXITO, 2018). Também se destacam as aplicações como corantes têxteis, por meio de óxidos e cromatos, curtume e soluções protetoras

para madeira. Esta última aplicação gera elevada preocupação pela aplicação de trióxido de cromo (VI) (CrO_3), possibilitando a contaminação pela forma hexavalente do metal (RAHMAN; SINGH, 2019).

Os óxidos e silicatos de cromo são encontrados em diversos minerais da crosta terrestre. Todavia, a obtenção deste elemento ocorre pela extração e beneficiamento da cromita, minério de composição majoritária de óxido de cromo (Cr_2O_3) e óxido de ferro (FeO) (ALMEIDA et al., 2017; DIAS; CAXITO, 2018). O Brasil representa menos de 2% do fornecimento de Cr_2O_3 do mundo, com produção anual próxima de 200 mil toneladas, sendo a maior reserva nacional do minério localizado na Bahia, conforme a Agência Nacional de Mineração (ANM) (ANM, 2020; ANM; SRG, 2020).

A absorção de Cr^{3+} pelo intestino humano é baixa. Ainda assim, este é considerado um micronutriente essencial para o bom funcionamento do corpo humano. No organismo, o Cr^{3+} é associado ao metabolismo da glucose e regulação da insulina, embora o mecanismo não seja completamente descrito. Entretanto o Cr^{6+} é um forte agente oxidante, trazendo risco para as células. A contaminação por cromo hexavalente tem sido associada a úlceras, asma, danos ao DNA, falência dos rins, câncer (carcinoma), efeitos prejudiciais ao sistema cardiovascular, gastrointestinal e ao fígado (KAPAH; SACHDEVA, 2019; NRIAGU; SKAAR, 2015; PRAKASH BANSAL, 2020; RAHMAN; SINGH, 2019).

2.1.2. Zinco

Na natureza, o Zn é encontrado principalmente como sulfeto de zinco (ZnS), denominado esfalerita. Contudo, também são comuns silicatos e óxidos. As maiores reservas do Brasil encontram-se nos estados de Minas Gerais e Pará. A produção nacional de zinco metálico concentra-se em Minas Gerais, com beneficiamento próximo de 170 mil toneladas ao ano (ANM, 2020; ANM; SRG, 2020). O Zn é aplicado no revestimento de peças de ferro por meio de galvanização, em baterias, cerâmicas, corantes, indústria de papel, ligas metálicas (como latão), entre outros (ANM, 2020; ANM; SRG, 2020; VALERIANO et al., 2018).

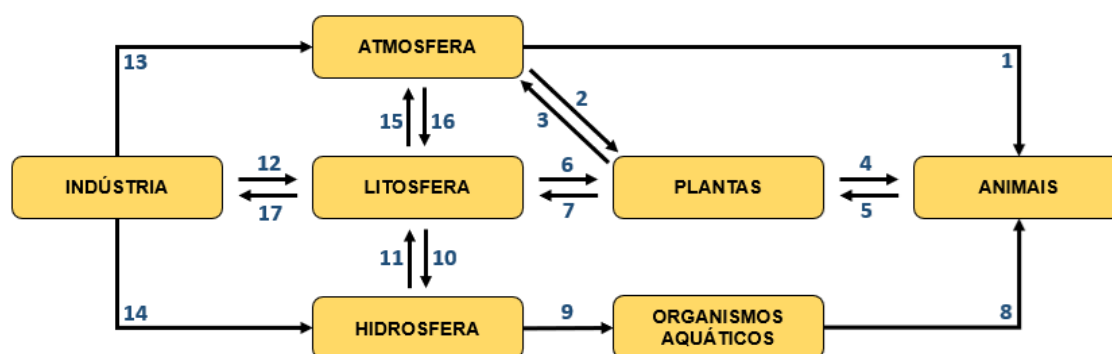
No organismo o zinco bivalente (Zn^{2+}) atua como catalisador em diversas enzimas e participa de processos relacionados ao sistema imunológico, síntese de proteínas, manutenção do pH do sangue e estabilidade do DNA. O organismo humano possui entre 2 e 3 g de Zn^{2+} , presentes no fígado, rins, pâncreas, olhos, ossos e plasma sanguíneo. Todavia, Zn^{2+} em excesso pode afetar o equilíbrio metabólico

promovendo riscos de anemia e forte mal-estar acompanhados de náuseas, dores abdominais, dores de cabeça intensas, confusão mental e redução da resposta imunológica. Além disso, a contaminação por excesso de Zn^{2+} tem sido associada à supressão da germinação de sementes e sistema de captação das raízes, impactando negativamente o desenvolvimento de plantas (LI; ACHAL, 2020; NRIAGU; SKAAR, 2015; TUMANYAN; SELIVERSTOVA; ZAITSEVA, 2020; XIONG et al., 2022).

2.2. Contaminação por MPTs

A contaminação por compostos metálicos pode ocorrer tanto por processos naturais, como intemperismo nas rochas e atividade vulcânica, quanto pelas atividades antrópicas, que alteram significativamente os ciclos bioquímicos naturais por meio do lançamento de compostos metálicos em concentrações elevadas não usuais ao meio ambiente (PRAKASH BANSAL, 2020; RENU; AGARWAL; SINGH, 2017). Na Figura 2 são mostradas as principais rotas de transporte de MPTs. Ressalta-se também que o movimento dos íons metálicos depende de diversos fatores, tais como temperatura, fluxo e direção de corpos hídricos, movimento de massas de ar, pH do meio e estabilidade dos compostos químicos formados (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020; NIU et al., 2020).

Figura 2 – Representação das possíveis formas de transporte de MPTs no planeta.



Atividades: 1- Inalação, 2- Deposição seca, 3- Queimadas, 4- Alimentação herbívora, 5- Decomposição animal, 6- Coleta por raízes, 7- Decomposição vegetal, 8- Alimentação carnívora, 9- Captação de nutrientes, 10- Lixiviação, 11- Deposição de sedimentos, 12- Descarte industrial, 13- Emissão industrial, 14- Descarte de efluentes, 15- Mineração e construção civil, 16- Deposição úmida, 17- Mineração e coleta de matéria-prima.

Fonte: (SAHU; BASTI, 2021) – adaptado.

Frequentemente, estes elementos têm sido relatados em concentrações nocivas em meio aquoso. Este desequilíbrio na maioria dos casos está associado ao descarte de águas residuais dos centros urbanos, além de práticas da indústria e agropecuária, tendo geralmente como fonte de MPTs o lodo, defensivos agrícolas, fertilizantes, mineração, queima de combustíveis, corantes, galvanização, curtume, aterros, entre outros (FARID et al., 2019; GHADIMI; HAJATI; SABZIAN, 2020; MENDES et al., 2020; SAVASSI et al., 2020; TAHOON et al., 2020; XIONG et al., 2022).

Entre as principais causas da contaminação de solos superficiais por MPTs podem ser citadas o uso de irrigação com águas residuais contaminadas, a aplicação de pesticidas e fertilizantes, a mineração, a disposição de resíduos urbanos, o lodo industrial e os resíduos eletrônicos (SAHU; BASTI, 2021). A contaminação de solos traz preocupação principalmente para o desenvolvimento de plantas, risco da entrada de íons metálicos em excesso na cadeia alimentar em virtude da agricultura em locais contaminados e contaminação de ambientes aquáticos adjacentes (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020; FARID et al., 2019; TÓTH et al., 2016).

Urbanização e industrialização são, em suma, as principais fontes antrópicas de MPTs como contaminantes na atmosfera, especialmente pelas práticas de queima de combustíveis, fundição, gases industriais e veicular (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020; EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - EEA, 2021). O Pb disperso na atmosfera, por exemplo, tem sido associado com a emissão de veículos nos grandes centros, o Cr associado com mineradoras e Cu, Zn e Cd com a queima de biomassa. No que tange ao transporte, a contaminação da atmosfera por MPTs é de difícil controle visto que as massas de ar possuem capacidade de carregar MPTs para grandes distâncias como partículas ou em vapor de água (SAHU; BASTI, 2021).

A poluição antrópica de corpos hídricos por MPTs ocorrem também pelos fenômenos de urbanização e industrialização. MPTs são transportados por lixiviação de solos urbanos contaminados ou por despejo de esgoto sem devido tratamento. A contaminação aquática também ocorre por meio de efluentes de indústrias que utilizam ou apresentam metais em suas tecnologias, tais como as metalúrgicas, mineradoras e têxteis (FOESCH et al., 2020; MENDES et al., 2020). Destaca-se também a contaminação por MPTs em virtude da disposição inapropriada de resíduos eletrônicos (BRIFFA; SINAGRA; BLUNDELL, 2020; LI; ACHAL, 2020; SHRESTHA et al., 2021). Em estudo de revisão, Yandong e colaboradores (2021) evidenciam as

tendências de contaminação por MPTs de rios e lagos em torno do mundo, avaliando publicações entre 1970 e 2018. Conforme os autores, as concentrações de íons de Cd, Cr, Ni, Mn e Co possuem tendência crescente para rios e decrescente para Hg. Para lagos, percebe tendência crescente para Pb, Hg, Cr e Mn, e decrescente para Cd, Zn e As. Os autores também ressaltam que a contaminação por MPTs é mais propensa na América do Norte e Europa, se comparado com América do Sul, Ásia e África (NIU et al., 2020).

Ainda assim, a contaminação por MPTs é um problema de abrangência global. Em avaliação do leste chinês, foram relatados Ni, Cr, Cu, Zn, Hg e Pb, em concentração elevada com possível efeito prejudicial à biota para diversas localizações, tanto em solo continental como em sedimento do mar, especialmente para Ni e Cr (FANG; LIEN, 2020). Estes elementos também foram identificados em concentração elevada em águas subterrâneas da Arábia Saudita (ALI; HASAN; ALHARBI, 2020).

Alumínio e zinco foram encontrados em concentrações de potencial risco à organismos aquáticos no Rio Linggi, na Malásia (RAZAK et al., 2021; YUNUS; ZURAIDAH; JOHN, 2020). Para o Rio Ciliwung, na Indonésia, relata-se o aumento da concentração de íons de Zn, Cu, Pb e Cd entre os anos de 2013 e 2018 (ELFIDASARI; ISMI; SUGORO, 2019). Na Austrália, a região de mineração *Sunny Corner* tem sido associada com a contaminação de MPTs de solos e ambientes aquáticos ao redor. O acompanhamento dos íons metálicos presentes na região demonstra aumento da concentração de Cu, Pb e Zn na água, e Zn no solo sedimentar entre 1978 e 2018 (KAVEHEI; HOSE; GORE, 2021).

Para a Europa, conforme a Agência Europeia do Ambiente, a contaminação do ar decorre principalmente pela ação antrópica por meio das indústrias metalúrgicas, produção de energia em termoelétricas e beneficiamento de minérios. Os principais pontos de contaminação do ar por MPTs são identificados em países como Polônia, Alemanha, Espanha e Grécia. Quanto à contaminação de corpos hídricos, são apontados o esgoto urbano, agricultura intensiva, mineradoras e pedreiras como principais fontes de MPTs, impactando principalmente grandes centros urbanos (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - EEA, 2021).

A presença de íons metálicos no solo superficial europeu também traz preocupações para a agricultura. O cromo, por exemplo, foi identificado em concentração acima do limiar saudável em cerca de 4,4% do solo, trazendo risco de

contaminação principalmente nas regiões de Piemonte, Lorena-Alsácia, Macedônia Ocidental e Grécia Central. Por sua vez, zinco foi considerado abaixo de concentrações nocivas ao meio ambiente para o continente, mas ainda em excesso em cerca de 20% das terras agricultáveis (TÓTH et al., 2016).

2.2.1. Regulamentação de MPTs em Corpos Hídricos

A apreensão em torno dos MPTs ocorre em virtude dos diversos efeitos prejudiciais à biota e a possibilidade de bioacumulação, na qual ocorre a transferência do metal para um organismo com dificuldade de removê-lo, e biomagnificação, tal que há o aumento na presença de MPTs ao longo da cadeia alimentar (LI; ACHAL, 2020; TREVIZANI, 2019). Assim, a poluição dos ambientes aquáticos pode apresentar risco de contaminação à saúde humana não só pelo consumo da água, mas também por meio da alimentação (ERSOY, 2021; LOPES et al., 2020; SAVASSI et al., 2020; SHELAR; GAWADE; BHUJBAL, 2021).

A fim de estabelecer condições reguladoras para controle e adequação da qualidade do solo e ambientes aquáticos quanto à presença de agentes poluentes com potencial tóxicos no Brasil, foram elaboradas resoluções de abrangência federal pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão do Ministério do Meio Ambiente. A Resolução CONAMA nº357/2005 situa as condições e padronização para lançamento de efluentes em corpos de água a fim de evitar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, complementada pela resolução nº430/2011 (CONAMA, 2005, 2011). A Tabela 1 apresenta o padrão estabelecido para o lançamento de MPTs em efluentes conforme as resoluções.

Tabela 1 – Padrões de lançamento de efluentes para MPTs em água doce.

PMTs	Concentração máxima para lançamento de efluentes (mg.L ⁻¹)		Concentração máxima para material dragado (mg.kg ⁻¹)	
	Classe 1 e 2	Classe 3	Nível 1	Nível 2
Cd	0,001	0,2	0,6	3,5
Pb	0,01	0,5	35	91,3
Cu	0,009	1,0	35,7	197
Cr*	0,05	0,1 / 1,0**	37,3	90
Hg	0,0002	0,01	0,17	0,486
Ni	0,025	2,0	18	35,9
Zn	0,18	5,0	123	315

* Cr total, ** Cr⁶⁺ / Cr³⁺.

Fonte: (CONAMA, 2005, 2011, 2012) – adaptado.

De acordo com as resoluções apresentadas pelo CONAMA, as classificações para fontes de água doce Classe 1 e 2 compreendem águas para:

- Consumo humano, após tratamento;
- Proteção de ambientes aquáticos;
- Atividades recreativas de contato, como natação e mergulho;
- Irrigação de hortaliças e frutas consumidas cruas;
- Irrigação de parques, campos e jardins passível de contato direto com o público;
- Aquicultura e atividade de pesca;
- Comunidades aquáticas em terras indígenas.

Águas doce de classe 3 podem ser destinadas para:

- Consumo humano, após tratamento avançado;
- Irrigação de plantas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- Pesca amadora;
- Recreação de contato secundário;
- Dessedentação de animais.

A Resolução CONAMA nº454/2012, por sua vez, determina procedimentos referenciais para gerenciamento de material a ser dragado em corpos de água doce,

implicando na qualidade do sedimento depositado no leito de ambientes aquáticos. Os níveis de classificação para o material dragado estão apresentados na Tabela 1, em unidade de material seco. Conforme a resolução, para a disposição do material dragado em ambientes hídricos deve se comparar a composição química com os níveis orientadores, sendo:

- Nível 1: limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota;
- Nível 2: limiar acima do qual há provável efeito adverso à biota.

2.2.2. MPTs em Corpos Hídricos no Brasil

Em vista dos efeitos nocivos à biota, a avaliação da concentração de metais tóxicos nos ecossistemas aquáticos se demonstra uma preocupação em diversos estudos ao longo de várias regiões do Brasil para verificação de conformidade com as resoluções orientadoras (FOESCH et al., 2020; JUSTUS et al., 2020; LOPES et al., 2020; MAFRA et al., 2020; MENDES et al., 2020; SAVASSI et al., 2020; SOARES; SOUZA E SOUZA, 2020; TREVIZANI, 2019). Em avaliação do solo superficial no campus da Universidade de São Paulo (USP), Bourotte e colaboradores (2019) relatam a presença de Cd, Ni, Pb, Cr e Zn, possivelmente relacionado com o intenso trânsito entorno do campus, em concentração superior ao indicado pela Decisão de Diretoria nº195-2005 da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que dispõe os valores orientadores para concentração de agentes potencialmente poluentes em solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo (CETESB, 2005). Bassi e colaboradores (2019), em revisão da literatura quanto à contaminação de solo superficial por MPTs evidenciam a presença de Cr, Zn e Pb em concentração superior ao valor de prevenção estabelecido pela CETESB para diversas regiões do Brasil, tais como São Paulo, Porto Alegre, Recife e Salvador. A contaminação de solos, especialmente quando próximo de corpos hídricos (tal como a USP em relação ao Rio Pinheiros), traz preocupação para a manutenção de ecossistemas aquáticos em virtude da lixiviação e escoamento de contaminantes para corpos hídricos por ação pluvial (BASSI PENTEADO et al., 2022; BOUROTTE et al., 2019; TREVIZANI, 2019).

Souza Silva e colaboradores (2017) e Soares e colaboradores (2017) evidenciaram a necessidade de monitoramento da qualidade da água em mananciais que abastecem a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que abriga mais de 20

milhões de habitantes e concentra diversas indústrias. Em decorrência da modificação do curso natural de rios e construção de reservatórios, ocorre a redução do fluxo e velocidade da água, favorecendo a deposição de partículas em suspensão. As análises dos sedimentos na região demonstram a presença de diversos elementos potencialmente tóxicos em níveis nocivos ao ecossistema. No complexo Billings, por exemplo, que abrange os reservatórios de Guarapiranga e Rio Grande e que abastecem a região do ABC Paulista, estudos relataram os elementos Cr, Ni, Pb e Zn presentes em sedimentos com concentrações elevadas e prováveis efeitos adversos ao ambiente; os elementos Cd e Hg também foram relatados como casos de atenção, dada a concentração limiar aos valores considerados ideais por órgãos reguladores e de preservação do meio ambiente (SOARES; ROCHA; FÁVARO, 2017; SOUZA-SILVA; FERREIRA; FÁVARO, 2017).

Fávaro e colaboradores (2018) avaliaram a presença de MPTs no trecho do Rio Tietê entre as cidades de Porto Feliz e Barra Bonita, no estado de São Paulo. Conforme os autores, a concentração dos elementos Cd, Cr, Cu e Ni foram observados acima dos valores ideais de referência e Zn acima do nível 2 estabelecido pelo CONAMA nº454/2012, indicando possível efeito adverso à biota. A contaminação do rio está associada principalmente à atividade industrial nas cidades adjacentes, em especial da RMSP (FAVARO et al., 2018). Os MPTs também foram encontrados em concentrações nocivas ao meio ambiente em estuários e portos das regiões sul e sudeste do Brasil. Os metais Zn, Cu, Cr e Ni foram observados em concentração próximo do nível 2 estabelecido pelo CONAMA nº454/2012 para o Lago Guaíba, no Rio Grande do Sul (DE ANDRADE et al., 2019).

Trevizani (2019), por sua vez, relata a bioacumulação de Cr, Cu, Zn e Hg em avaliação do estuário em Paranaguá, Cd e Ni em Santos e Pb em Cananéia. Ressalta-se também a biomagnificação ocorrida para Hg e Zn. Além disso, nota-se que os MPTs de maior concentração nos sedimentos foram Zn e Cr para todos os estuários avaliados. A presença de MPTs em concentrações elevadas em regiões de portos é corroborada por Valero e colaboradores (2019), especialmente para Cu, Zn e Pb (TREVIZANI, 2019; VALERO et al., 2020).

Percebe-se que Zn e Cr frequentemente são relatados em concentrações acima dos valores ideais definidos pelo CONAMA. Embora possuam diversas aplicações industriais e sejam essenciais para funções metabólicas, o uso e manejo

impróprio destes elementos podem promover contaminação de corpos hídricos com riscos à saúde humana e manutenção de ecossistemas.

2.3. Tratamentos para MPTs em Meio Aquoso

O tratamento de MPTs presente em meio aquoso pode ser realizado por diversas técnicas. Os métodos mais utilizados podem ser categorizados em químicos, eletroquímicos, biorremediação, filtração e sorção (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021; TAHOON et al., 2020).

2.3.1. Métodos Químicos

O tratamento químico é amplamente utilizado para o tratamento de água para consumo humano. Podem ser citados processos de precipitação, floculação e flotação. A precipitação consiste na formação de insolúveis que se sedimentam, permitindo a remoção dos contaminantes. Este tem sido o método mais barato e mais utilizado na remoção de contaminantes de águas residuais. A precipitação utiliza a alteração do pH para formação de compostos pouco solúveis que se sedimentam, utilizando geralmente hidróxidos, possibilitando a remoção de íons metálicos tais como Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} . Podem ser utilizados também alternativamente reagentes com enxofre e carbonatos para a formação de compostos insolúveis (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021).

Todavia, ainda que considerada um dos métodos mais eficazes para a remoção de íons metálicos dissolvidos em meio aquoso, a precipitação pode gerar grande volume de lodo como resíduo, consumo de grande quantidade de reagentes para controle do pH e problemas para descarte. Ressalta-se também a baixa seletividade para a separação entre diferentes MPTs, devido à formação de hidróxidos insolúveis em faixa de pH semelhante. Além disso, compostos anfotéricos e presença de agentes complexantes podem inibir a precipitação de hidróxidos metálicos. A administração de reagentes com enxofre também pode se tornar um desafio para a qualidade e eficiência do tratamento. Alta concentração de sulfetos pode gerar mau odor pelo reagente em excesso, enquanto baixa concentração não permite a remoção dos MPTs aos níveis estabelecidos por agências reguladoras. Já os processos com carbonatos podem gerar o desprendimento de gás carbônico (POHL, 2020; QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021).

O tratamento por floculação envolve a desestabilização da estrutura coloidal, geralmente por meio da neutralização das cargas presentes no meio, permitindo a agregação e separação após decantação dos contaminantes. Para remoção de Cr, por exemplo, a adição de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto de ferro (FeCl_3) como coagulantes permitem a remoção dos íons suspensos quase completamente (NUR-E-ALAM et al., 2020). Já a utilização de hidróxido de sódio (NaOH) junto de FeCl_3 permitiu a remoção de 99% de íons de Cu, 86% de Zn e 58% de Cd, em pH 12.0, no tratamento de efluente industrial de galvanoplastia (WAHIDAH PUASA et al., 2020). Entretanto, diversos floculantes também apresentam potencial tóxico ao meio ambiente. Também são desvantagens o volume de lodo, descarte e baixa seletividade, criando assim uma transferência do problema de contaminação por MPTs ao concentrar estes em fase sólida (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021). A flotação permite a remoção de MPTs pela separação de compostos insolúveis auxiliados por bolhas de ar, permitindo a remoção mais rápida. Também podem ser utilizados surfactantes ou floculantes para a remoção dos íons metálicos. (POOJA et al., 2021). Entretanto, a flotação compartilha das desvantagens destacadas para a floculação (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021).

2.3.2. Métodos Eletroquímicos

Águas residuais também podem ser tratadas por meio de métodos eletroquímicos e troca iônica (NUR-E-ALAM et al., 2020). O método eletroquímico baseia-se em reações de redução e oxidação promovidas por meio de cátodos e ânodos. Entre as principais vantagens do método eletroquímico está a recuperabilidade de recursos metálicos por meio da eletrodeposição ou eletrocoagulação, facilidade em automação e alta seletividade dos íons metálicos tratados pela escolha dos cátodos e ânodos. (MEHRI; FALLAH; NASERNEJAD, 2021). Todavia, este método torna-se vantajoso em meios concentrados de íons, como efluentes da indústria para melhor eficiência da recuperação. Ressalta-se também os custos elevados na manutenção dos eletrodos e energéticos (PENG; GUO, 2020).

A troca iônica, por sua vez, envolve a substituição de um MPTs por algum outro cátion menos prejudicial ao meio ambiente. Para tal, o íon metálico, que possui carga positiva, entre em contato com um material sólido carregado positivamente na superfície substituindo a carga. Assim ocorre a aderência do MPTs na superfície com

a liberação da carga equivalente. Para o sólido são utilizados materiais naturais, como zeólito, ou sintéticos, como resinas. Entretanto, a estabilidade e recuperabilidade dos íons aderidos por troca iônica ainda necessitam de desenvolvimento (CHAI et al., 2021; QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021).

2.3.3. Biorremediação

A biorremediação de íons metálicos emprega microrganismos para a imobilização de MPTs. Entretanto, esta técnica necessita o controle de diversos fatores, tais como pH, umidade, temperatura, presença de nutrientes e controle de outras colônias (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021). Os modos de imobilização dos MPTs para biorremediação podem ocorrer por bioacumulação, bioconversão ou interação eletrostática com grupos funcionais presentes na superfície do microrganismo. Entretanto, o controle dos variados parâmetros eleva o consumo de outros recursos, custos de operação e dificultam a aplicação em larga escala (KAPAH; SACHDEVA, 2019; KAUR; ROY, 2021).

2.3.4. Filtração

Materiais porosos também encontram vasta aplicação para o tratamento de MPTs em águas residuais. De princípio, pode-se diferenciar o tratamento com materiais porosos em filtração e sorção. Na filtração são aplicadas membranas e a passagem dos contaminantes é barrada com base na dimensão dos poros e interações eletrostáticas. Pressão aplicada, temperatura, permeabilidade e concentração dos íons também são fatores que influenciam a eficiência da filtração por membranas (SHRESTHA et al., 2021).

Membranas de p-estireno sulfonato de sódio enxertado em polissulfona foram aplicadas na remoção de íons Pb^{2+} , Zn^{2+} e Hg^{2+} . As membranas apresentaram elevada eficiência de remoção dos MPTs (próximo de 95%) em virtude da forte capacidade de adsorção e interação eletrostática entre os íons aniônicos da membrana e os MPTs (GAO; ZHANG; LI, 2019). Membrana baseada em sulfonato também foram utilizadas para remoção de Cr^{6+} com eficiência acima de 95% de remoção para concentração inicial de íons de 120 mg.L^{-1} (OTERO et al., 2012).

A filtração por membranas possui por vantagem a alta eficiência mesmo em baixa concentrações de MPTs, baixo volume de resíduo gerado, baixa ocupação de espaço e a não necessidade de reagentes químicos adicionais para o tratamento.

Além disso, destacam-se membranas poliméricas em vista de propriedades como flexibilidade, alta integridade mecânica e fácil fabricação. Contudo, as condições de processo, tais como manutenção da membrana, aplicação de pressão e fluxo de filtração, podem elevar o custo de operação (XU et al., 2022).

2.3.5. Sorção

No que tange ao tratamento por sorção, destaca-se o caráter termodinamicamente favorável, permitindo menor custo de operação e fácil aplicação. Além disso, o método de sorção apresenta flexibilidade e variedade em configuração, alta qualidade de tratamento de efluentes e é reversível, isto é, o material utilizado como sorvente pode ser recuperado (RENU; AGARWAL; SINGH, 2017). A sorção é um processo no qual ocorre simultaneamente absorção e adsorção. A absorção pode ser descrita como a incorporação de uma substância no interior da estrutura do absorvente, enquanto a adsorção é caracterizada pela interação da substância com a superfície do adsorvente. Em suma, ambos processos acabam removendo ou imobilizando substâncias, denominada sorvato, da solução por interações físico-químicas dependente de diversas condições, tais como temperatura, pH do meio, tempo de contato, concentração de sorvente e sorvato (NASCIMENTO et al., 2020).

No caso do tratamento por sorção de MPTs do meio aquoso, apesar de ocorrer absorção e adsorção, são empregados materiais de elevada porosidade favorecendo a adsorção dos contaminantes com o aumento da área de superficial. Neste processo ocorre a adesão dos íons no adsorvente. O caráter químico da adsorção decorre das ligações químicas covalentes ou iônicas entre o sorvato e elementos ou grupos disponíveis na superfície do adsorvente. Já o caráter físico caracteriza-se por interações mais fracas, como forças de van der Waals e variações de polaridade, que imobilizam o contaminante (ARORA, 2019; CHAI et al., 2021). Em geral o tratamento por adsorção é avaliado em meios ácidos a neutros, visto que geralmente a solubilidade dos íons metálicos em pH elevado reduz e se favorece o processo de precipitação (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021; TAHOON et al., 2020).

Entre os adsorventes mais comuns empregados para remoção de MPTs do meio aquoso, o carvão ativado possui grande área superficial com poros na escala micro e variedade de grupos funcionais, produzido usualmente a partir de carvão mineral ou madeira. Porém, a obtenção de carvão ativado partindo destes recursos permanece um processo de custo elevado, sendo necessário avanços para produção

a partir de fontes mais acessíveis, como algas, plantas e resíduos agrícolas (CHAI et al., 2021; QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021).

De modo análogo, o grafeno e derivados (tal como óxido de grafeno) podem ser empregados para a sorção de íons metálicos. Em vista de processos mais baratos para a obtenção do grafeno, este material torna-se competitivo devido à grande área superficial e estabilidade química, permitindo alta eficiência na adsorção de cátions (RENU; AGARWAL; SINGH, 2017). Entretanto, ainda que com alta eficiência na remoção de MPTs, odor, coloração e impurezas orgânicas de águas residuais, o grafeno e o carvão ativado costumam apresentar baixa capacidade de reutilização e podem se tornar uma segunda fonte de contaminação se não disposto de forma correta após a utilização no tratamento de corpos de água (CHAI et al., 2021; SAM et al., 2020).

A fim de empregar materiais com menor custo para adsorção de íons metálicos, podem ser utilizados diversos minerais porosos como zeólitos, argilas e sílica. Zeólitos com nanopartículas de alumina, por exemplo, foram empregadas na sorção de Co^{2+} e Cr^{3+} , com eficiência de remoção dos íons do meio aquoso de 17% e 32%, respectivamente (DERAVANESIYAN; BEHESHTI; MALEKPOUR, 2015). Também podem ser aplicadas nanopartículas de óxidos metálicos, tal como no estudo em que grãos de café foram modificados com óxido de ferro para ação magnética, tendo sido avaliados para sorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , com capacidade máxima de sorção de 104, 81, 53 e 48 mmol.L^{-1} , respectivamente, próximo do pH 5.0 (ASLIYÜCE ÇOBAN; SAFARIK; DENİZLİ, 2021). Entretanto, a eficiência da remoção de íons do meio aquoso tende a reduzir após poucos ciclos de sorção. Alguns processos de modificação superficial visam aumento da capacidade de adsorção e recuperação, como a calcinação. Porém, eleva-se o custo de produção e lançamento de compostos químicos no ambiente (QASEM; MOHAMMED; LAWAL, 2021; RENU; AGARWAL; SINGH, 2017; TAHOON et al., 2020).

A sorção de MPTs pode ser realizada também com o uso de aerogéis ou criogéis, auxiliada por mecanismos de complexação ou quelação, atração eletrostática, troca iônica, oxidação e redução. O mecanismo de sorção principal ativado por um material poroso irá depender da sua constituição no que tange aos elementos ou grupos funcionais disponíveis para interação com os MPTs. Este princípio favorece também maior seletividade dos aerogéis e criogéis se comparado com os métodos químicos. Além disso, em vista da elevada área superficial promovida

pela estrutura porosa, estes tornam-se materiais promissores para sorção eficiente de MPTs. Também são vantagens a versatilidade de aplicações, menor geração de resíduos e facilidade de manuseio. Estes materiais de elevada área superficial podem ser preparados a partir de sílica, óxidos metálicos e estruturas de carbono (ARORA, 2019; ZUBAIR et al., 2019). Além disso, podem ser realizadas modificações para inclusão de grupos funcionais contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo, como átomos doadores de pares de elétrons, para aumentar a eficiência de adsorção por complexação (TAHOON et al., 2020; YANG et al., 2020; ZHANG et al., 2021).

Aerogéis também podem ser produzidos a partir de polímeros, trazendo vantagens quanto à presença natural de diversos grupos funcionais capazes de imobilizar MPTs. Além disso, avanços na produção de aerogéis de biomassa a partir de diversas fontes permitiram reduzir os custos em vista da matéria prima abundante (SAM et al., 2020; WAN et al., 2019; WANG et al., 2019; ZHENG et al., 2020). Shahnaz e colaboradores (2020), por exemplo, avaliaram condições ideais para sorção de metais com criogel compósito de quitosana e nanocelulose com incorporação de nanobentonita, atingindo eficiência na remoção dos íons Cu^{2+} , Co^{3+} e Cr^{6+} próxima de 99, 97 e 99%, respectivamente. Para o cobre, a adsorção teve maior eficiência em pH 5 a 31,3 °C. Já para Co^{3+} e Cr^{6+} , as condições para maior eficiência ocorreram a 37,5 °C em pH 2 e 4, respectivamente (SHAHNAZ et al., 2020). Analogamente, Yang e colaboradores (2019) obtiveram alta eficiência na capacidade de sorção por meio de criogéis de quitosana reforçados com celulose para Pb^{2+} (97,2 mg.g^{-1}), Cu^{2+} (98,5 mg.g^{-1}) e Cd^{2+} (99,8 mg.g^{-1}), sendo a concentração inicial de íons metálicos de 100 mg.L^{-1} (YANG et al., 2019). Li e colaboradores (2018) aplicaram o aerogel compósito de quitosana e papel reciclado na adsorção de cobre, atingindo capacidade máxima de adsorção de 156,3 mg.g^{-1} para Cu^{2+} . Conforme investigação dos autores, o mecanismo de adsorção do cobre ocorreu pela interação entre os grupos amino presente na quitosana com os íons metálicos, formando um complexo metálico. Além disso, o pH do meio apresentou forte influência na capacidade de adsorção, com pH ótimo em 5.5 nas condições do estudo. Para pH menor do que 2.3, a adsorção de Cu^{2+} foi quase nula, em vista da forte protonação dos grupos aminos na superfície do aerogel, causando repulsão eletrostática com os íons Cu^{2+} (LI et al., 2018).

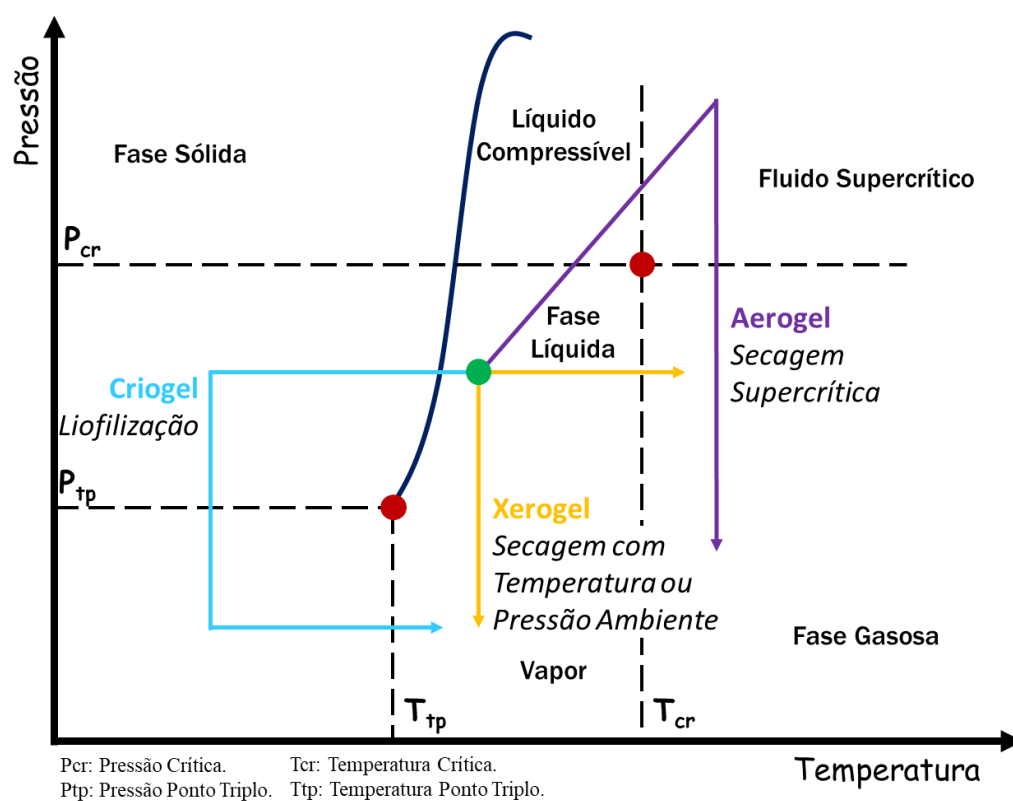
2.4. ***Materiais de Elevada Porosidade***

Conforme a IUPAC, um gel é definido como uma “rede coloidal não fluida ou polimérica que se expande em todo o seu volume por meio de um fluido” (ZIEGLER et al., 2017). Os aerogéis, por sua vez, foram produzidos pela primeira vez por Samuel Stephens Kistler, em meados de 1930, trocando a fase líquida dispersa de um gel com base em sílica por um gás. Conforme Kistler, a possibilidade de substituir o fluido de um gel por um fluido de propriedades e caráter distintos indica que a estrutura sólida dispersa em um gel pode ser independente do fluido utilizado. Assim, o termo aerogel passa a ser utilizado para descrever materiais com elevada porosidade, obtidos a partir de soluções gel, garantindo-se a preservação da estrutura sólida quando o líquido é substituído por um gás (KISTLER, 1931; WANG et al., 2019; WEI et al., 2022; ZUBAIR et al., 2019).

Embora, de princípio, o nome aerogel tenha sido utilizado para descrever materiais preparados por secagem supercrítica, atualmente o termo tornou-se mais abrangente, sendo aerogel utilizado para materiais extremamente porosos, de baixa densidade e alta superfície de contato. Os poros podem estar presentes em dimensão micro ($\varnothing < 2$ nm), meso (\varnothing entre 2 nm e 50 nm) ou macro ($\varnothing > 50$ nm). Mas a classificação do material poroso também pode decorrer do método aplicado na secagem do gel. Dentre os métodos de secagem para formação de materiais sólidos porosos pode-se destacar a secagem supercrítica (*supercritical drying*), secagem por evaporação (por meio de vácuo ou aumento de temperatura em pressão ambiente) e secagem por liofilização (*freeze-drying*). Os materiais sólidos porosos provenientes desses três métodos de secagem são classificados como aerogel, xerogel e criogel, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 3 (DE FRANCE; HOARE; CRANSTON, 2017; ZHANG et al., 2021; ZHAO et al., 2018; ZHENG et al., 2020). Nesta dissertação optou-se em diferenciar os materiais de elevada porosidade quanto ao método de secagem, embora a literatura comumente utilize aerogel como um termo geral para todos os materiais de elevada porosidade.

A evaporação é o método mais prático, econômico e direto de secagem para a formação dos materiais porosos. Entretanto, durante a evaporação tende a ocorrer a destruição da estrutura em rede do gel, em virtude da força capilar proveniente da tensão superficial entre os estados líquido e gasoso do solvente com a parte sólida, promovendo o colapso e densificação dos poros (ZHAO et al., 2018).

Figura 3 – Ilustração do diagrama com diferentes possíveis condições do processo de secagem para formação de estruturas porosas (aerogel, xerogel e criogel).



Fonte: (ZHAO et al., 2018) – adaptado.

Conforme Wang e colaboradores (2019), o método de secagem supercrítico possui maior eficiência para produzir poros menores. Quando realizado em temperaturas muito altas, para géis com água como meio fluido, ou seja, hidrogéis, há a necessidade de substituir a água por outros solventes, devido à elevada pressão (221×10^6 Pa) e temperatura (374°C) necessários para atingir o ponto crítico, em vista do elevado custo e possibilidade de degradação da estrutura porosa. Podem ser utilizados solventes orgânicos ou gases liquefeitos para a substituição da água, para então se realizar a submissão ao calor e pressurização em autoclave. Em temperaturas mais amenas, em geral utiliza-se CO_2 líquido para substituir o solvente orgânico nos hidrogéis. Este método mantém a forma original dos poros uma vez que, controlando a temperatura e pressão, atinge-se o ponto crítico do solvente no qual as fases líquida e gasosa coexistem e elimina-se a pressão pela capilaridade. Contudo,

o alto custo e perigo envolvidos no processo dificultam a produção em grande escala para comercialização (LIU et al., 2021; ZHAO et al., 2018; ZUBAIR et al., 2019).

O processo de liofilização apresenta maiores vantagens quanto à segurança e custos envolvidos, uma vez que comumente o solvente utilizado é a água e não envolve altas temperaturas (WANG et al., 2018). Neste método reduz-se a temperatura abaixo do ponto triplo do solvente; então aplica-se vácuo para a sublimação do solvente em pressão constante, até a secagem do material. Entretanto, a liofilização possui alto consumo de tempo e energia. Além disso, o tamanho e distribuição dos poros é bastante afetado pela nucleação e crescimento dos cristais de gelo e podem sofrer efeitos das taxas de temperatura, pressão e concentração aplicadas no material (ZHAO et al., 2018; ZHENG et al., 2020).

Desde o desenvolvimento do aerogel por Kistler, foram realizadas diversas pesquisas para a otimização do processo de fabricação e aplicação de materiais porosos. Neste cenário, os materiais utilizados para a formação da estrutura porosa também foram ampliados, permitindo o desenvolvimento de estruturas porosas inorgânicas e orgânicas (QIAN et al., 2018; WEI et al., 2022; ZUBAIR et al., 2019).

2.4.1. Sólidos de alta porosidade inorgânicos

Os materiais de elevada porosidade inorgânicos, naturalmente, são aqueles constituídos principalmente de componentes inorgânicos, tais como cerâmicas, ligas e óxidos metálicos. Entre os principais materiais utilizados, pode-se destacar alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e sílica (SiO_2), sendo este último o mais comum. O método de secagem mais comum para estes materiais é a secagem supercrítica, formando aerogéis (ARORA, 2019; ZUBAIR et al., 2019).

Inicialmente, os aerogéis foram produzidos de sílica e derivados, em vista da facilidade de preparação e baixo custo da matéria-prima (KISTLER, 1931; ZUBAIR et al., 2019). Aerogéis de sílica também possuem vantagem quanto à transparência ótica, podendo ser combinados com nanopartículas metálicas ou óxidos para aplicações luminescentes. Entretanto, uma das maiores dificuldades no trabalho com nanopartículas metálicas e óxidos metálicos é a manutenção da dispersão das nas partículas no gel, sendo por vezes necessário estratégias para estabilização da estrutura coloidal, envolvendo estabilização estérica e eletrostática (ZIEGLER et al., 2017). Aerogéis também podem incorporar nanoestruturas de carbono, tais como grafeno e nanotubos de carbono, a fim de melhores propriedades mecânicas e

elétricas. Usualmente, os materiais porosos inorgânicos tendem a ter maior resistência térmica e boas propriedades como isolante térmico e acústico (LIU et al., 2021; OARE, 1990; WEI et al., 2022; ZIEGLER et al., 2017).

2.4.2. Sólidos de alta porosidade orgânicos

Entre as principais vantagens dos materiais de elevada porosidade orgânicos podem-se destacar maior resistência e módulo de compressão, excelente tenacidade e flexibilidade (WEI et al., 2022). Podem ser empregados diversos polímeros na fabricação destes materiais dependendo da aplicação desejada. Aerogéis de poli(imida) com mesoporos foram desenvolvidos com densidade entre 0,13 e 0,66 g.cm⁻³, elevada porosidade (até 90%) voltados para aplicação como isolante acústico, com destaque à alta resistência à compressão (168 MPa) (LEVENTIS et al., 2011). Aerogéis e xerogéis de resorcinol-formaldeído foram produzidos com elevada rigidez e alta recuperação da deformação após compressão (80-90%), combinando assim resistência e flexibilidade com boa aplicação na dissipação de energia mecânica (HASEGAWA et al., 2017). Ressalta-se que os materiais de elevada porosidade baseados em resorcinol-formaldeído estão entre os aerogéis orgânicos mais estudados (ZUBAIR et al., 2019).

Recentemente, materiais porosos produzidos a partir de polímeros naturais têm atraído a atenção em vista da necessidade de tecnologias mais ambientalmente amigáveis devido à elevada abundância e maior biodegradabilidade, se comparado aos desenvolvidos com polímeros de origem fóssil e não-renovável (SAM et al., 2020). Além disso, a alta densidade de grupos funcionais em sua superfície permite a modificação para melhor desempenho em variadas aplicações, como na adsorção de poluentes, sensores, catalisadores, supercapacitores, proteção de alimentos, na liberação controlada de medicações (*drug delivery*) e entre outras (CHEN; ZHANG, 2019; LAM et al., 2018; QIAN et al., 2018; WANG et al., 2019; ZHAO et al., 2018). Chen e Zhang (2019), por exemplo, descreveram a fabricação de criogéis compósito de alginato e pectina reticulados por cálcio para aplicação na liberação controlada de medicamentos (CHEN; ZHANG, 2019). Em abordagem distinta, Zheng e colaboradores (2020) relatam rotas na produção de aerogéis, criogéis e xerogéis baseados em amido com aplicações no empacotamento, proteção e isolamento térmico de alimentos (ZHENG et al., 2020).

Entre os polissacarídeos mais utilizados na produção de materiais porosos podemos destacar a celulose, a quitosana, o amido, o alginato e a pectina (WAN et al., 2019; ZHAO et al., 2018). Dentre estes, a celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, obtida a partir de microrganismos, parede celular de plantas ou fibras vegetais. Dependendo do processamento e fonte da celulose, pode-se variar as propriedades do material poroso obtido. Criogéis com alto conteúdo de nanofibras de celulose possuem poros menores pela obstrução no crescimento dos cristais durante o congelamento do hidrogel. A presença de celulose nanocristalina permite a obtenção de material poroso com maior resistência à compressão. Já a celulose bacteriana pode ser destacada pela elevada pureza, biocompatibilidade e não toxicidade no organismo (TANG et al., 2019; WANG et al., 2019).

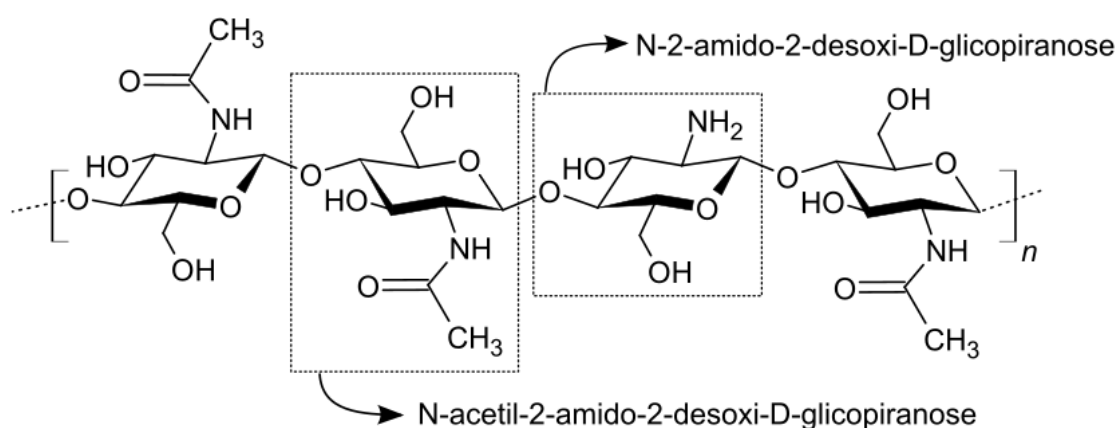
Materiais porosos contendo quitosana também têm se destacado em diversas aplicações. No âmbito da engenharia ambiental, materiais porosos baseados em quitosana podem ser utilizados no tratamento de efluentes para separação de óleo da água e como adsorventes eficientes de MPTs e corantes, envolvendo mecanismos de troca iônica, complexação e quelação, interações eletrostáticas e forças de van der Waals (LI et al., 2018; OMIDI; KAKANEJADIFARD, 2018; YANG et al., 2019). Além disso, em vista da biocompatibilidade, propriedade antibacteriana e baixa toxicidade, estes materiais também possuem aplicação na biomedicina como agente de armazenamento e liberação controlada de moléculas bioativas, tais como enzimas e medicamentos, pela degradação da estrutura em função do pH, propriedades mecânicas e interações com o organismo. Também há aplicações como material hemostático e agente de cura facilitador na cicatrização de feridas. Ademais, materiais porosos de quitosana pode ser produzido para emprego no campo da eletroquímica, como em sensores, catalisadores e capacitores (ANTONY; ARUN; MANICKAM, 2019; DRAGAN; DINU, 2020; SAHEED et al., 2021).

2.5. Quitina e Quitosana

A descoberta da quitina ocorreu em 1811 por Henri Braconnot a partir de fungos, assim nomeada inicialmente de 'fungina'. O termo 'quitina' foi atribuído por Odier em 1823, após isolar o polissacarídeo a partir de insetos e observar a função protetiva desta no exoesqueleto, tal que quitina remete ao termo grego 'quíton' (χίτων), que significa túnica (BEZERRA, 2011). Após a celulose, a quitina é o polímero natural mais abundante no planeta e é formada pela repetição da unidade N-acetil-2-amido-

2-desoxi-D-glicopirranose com ligações glicosídicas $\beta(1-4)$, mostrada na Figura 4, podendo ocorrer em menor grau a unidade desacetilada N-2-amido-2-desoxi-D-glicopirranose, ou seja, ocorrendo a presença do grupo amina em vez da amida. Ela pode ser encontrada como componente de resistência mecânica e química no exoesqueleto de crustáceos, tais como camarão e caranguejos, cutícula de insetos e moluscos. Além disso, também participa da parede celular de alguns fungos e algas. A fonte abundante, biocompatibilidade e baixa toxicidade contribuem para o aumento de interesse na quitina como material promissor em aplicações voltadas para a indústria de alimentos, medicina, tratamento de água e agricultura (KAYA et al., 2017; SAJID et al., 2018; SEGHIR; BENHAMZA, 2017).

Figura 4 – Ilustração da estrutura química da quitina.



Fonte: Autoria própria.

A quitina pode ser extraída a partir do exoesqueleto de crustáceos por meio de métodos enzimáticos e químicos, reaproveitando os resíduos gerados na carcinicultura. Estes resíduos podem se tornar agentes poluentes em decorrência do descarte clandestino em aterros sanitários, mar ou rios adjacentes às instalações pesqueiras, causando desequilíbrio ambiental e contaminação de recursos naturais. No caso da criação de camarão, por exemplo, o processo de limpeza elimina o cefalotórax, exoesqueleto, segmentos do abdômen e da cauda, representando cerca de 47% da massa total do crustáceo (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013).

Levando em conta que no Brasil a produção de camarão em aquicultura é superior a 60 mil toneladas ao ano, o volume de rejeitos é bastante expressivo e desperta a necessidade de revalorização (VIDAL; XIMENES, 2019). A composição

química do exoesqueleto de camarão pode variar de acordo com o ambiente, espécie e sazonalidade, e se constitui de 20-40% de quitina, 30-40% de proteína e 30-50% de carbonato de cálcio (CaCO_3), podendo haver pigmentos (MERAMO-HURTADO; ALARCÓN-SUESCA; GONZÁLEZ-DELGADO, 2020).

A quitina apresenta três estruturas alomórficas identificadas como α , β e γ . A α -quitina caracteriza-se pela organização antiparalela das cadeias poliméricas e é o alomorfismo mais comum da quitina, sendo geralmente encontrado no exoesqueleto de crustáceos. A β -quitina apresenta as cadeias adjacentes paralelas em um mesmo sentido e a γ -quitina apresenta cadeias paralelas em mesmo sentido intercaladas com cadeia em sentido oposto, conforme mostrado na Figura 5. A β -quitina pode ser obtida a partir de moluscos e a γ -quitina, por sua vez, a partir de fungos (KAYA et al., 2017; PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021). As conformações adotadas pelas cadeias poliméricas da quitina decorrem das fortes interações intramoleculares e intermoleculares promovidas pelas ligações de hidrogênio entre os grupos amida e hidroxila presentes na estrutura. Para a α -quitina, ocorre adicionalmente interação intermolecular com ligações de hidrogênio junto do grupo hidroximetil (KAMEDA et al., 2005; KAYA et al., 2017; ROY et al., 2017).

Figura 5 – Ilustração esquemática das estruturas alomórficas da quitina.



Fonte:(KNIDRI et al., 2018) – adaptado.

As fortes interações entre as cadeias tornam a quitina um material com alta tendência à agregação, tal que esta é insolúvel em solventes inorgânicos e orgânicos comuns. Há alguns poucos solventes capazes de solubilizar a quitina, como álcool hexafluoroisopropílico, tiocianato de lítio, ácido fosfórico ou N-metil-2-pirrolidona. Todavia, muitos destes compostos são tóxicos ao meio ambiente, corrosivos ou mutagênicos. Deste modo, o escalonamento industrial de produtos baseados em quitina é limitado pela dificuldade em processamento (PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009; ROY et al., 2017).

Naturalmente a quitina possui grau de desacetilação (DD) próximo de 10%, tal que esta é o único polímero natural carregado positivamente, em virtude do grupo lateral amino, possibilitando uma ampla gama de aplicações. Caso seja promovida maior desacetilação, tal que DD seja superior a 60%, a quitina possui alteração de propriedades e passa a ser denominada de quitosana. Em meios ácidos ($\text{pH} < 6$), ocorre a protonação do grupo amino, caracterizando propriedades de um polieletrólito carregado positivamente (polication), possibilitando a formação de complexos iônicos com compostos carregados negativamente. Além disso, devido ao maior grau de grupos amino presentes na estrutura, a quitosana pode ser facilmente solubilizada em meios ácidos (JOSEPH et al., 2020; PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021; ROY et al., 2017).

Pode-se definir a quitosana como um glucano catiônico formado por monômeros D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina (DRAGAN; DINU, 2020). A presença dos grupos amino e hidroxila constituem uma vantagem pela facilidade de modificação dos grupos funcionais e possibilidade de adsorção de íons metálicos (TAHOON et al., 2020). Além disso, quando em soluções ácidas, há a protonação dos grupos amino, permitindo interações eletrostáticas com aplicação na inibição da atividade microbiana pela neutralização de cargas negativas na membrana celular (ARIAS et al., 2018; DRAGAN; DINU, 2020; SAM et al., 2020).

O processo de desacetilação pode ser realizado por meio de tratamento alcalino da quitina. Usualmente, são empregadas soluções altamente concentradas de hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) (40 a 50% m/v) em temperatura elevada, podendo ser utilizada agitação. A hidrólise alcalina para a remoção dos grupos acetil contribui para a solubilidade da quitina devido à quebra da estrutura cristalina e exposição do grupo NH_2 . Todavia, ressalta-se que a quitina apresenta regiões de domínio amorfo e cristalino. Visto que os domínios amorfos permitem maior permeação de moléculas de água, estes são mais hidratados se comparados com os domínios mais organizados. Deste modo, as regiões amorfas são desacetiladas com maior facilidade e as regiões cristalinas podem ser desacetiladas apenas nas fronteiras do domínio, permanecendo insolúvel em meios ácidos, especialmente para a α -quitina (KAYA et al., 2017). Assim, são variáveis impactantes no DD da quitosana o tempo de reação, temperatura e concentração dos reagentes, a fim de favorecer maior permeação dos grupos alcalinos por meio da desestruturação dos domínios cristalinos. Contudo, embora tradicionalmente o processo de desacetilação pela

indústria seja realizado por ação química de bases comerciais, este método não permite controle elevado da massa molar e DD. Todavia, o processo de desacetilação por ação enzimática, ainda que com maior controle e eficiência, possui alto custo e baixo rendimento (KNIDRI et al., 2018; PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021; SAJID et al., 2018; SEGHIR; BENHAMZA, 2017).

Estudos citam a utilização dos resíduos de crustáceos também na produção de alimentos ou fertilizantes, como propostas de revalorizar os rejeitos. Entretanto, a taxa elevada de quitina reduz a capacidade nutricional e exige investimentos adicionais no processamento. Neste sentido, o aproveitamento da quitina, e a quitosana derivada, na produção de materiais de elevada porosidade pode trazer outros benefícios, agregando valor ao resíduo em aplicações variadas (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013; LOPES et al., 2018; SAM et al., 2020). Todavia, propriedades mecânicas baixas e alta solubilidade no meio ácido dificultam a comercialização e aplicação ampla dos materiais baseados em quitosana. Para contornar este cenário, pesquisas vêm sendo realizadas para aumentar a estabilidade da quitosana por meio da modificação dos grupos funcionais e adição de outros materiais, tais como glutaraldeído, epicloridrina, óxido de grafeno, sílica e derivados da celulose, que permitem a formação de ligações cruzadas ou interações entre as cadeias poliméricas da quitosana, assim promovendo a obtenção de uma estrutura tridimensional reticulada e aumentando a estabilidade mecânica (DRAGAN e DINU, 2020; LI *et al.*, 2020; OMIDI e KAKANEJADIFARD, 2018; ZHAO *et al.*, 2018).

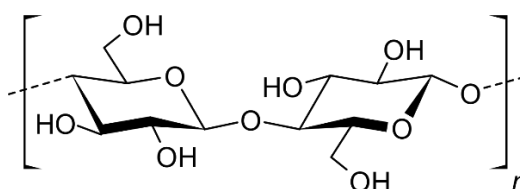
2.6. Celulose

A celulose já faz parte da sociedade, sendo vastamente utilizada em diversas aplicações, especialmente na indústria de papel. Estima-se a abundância da celulose em torno de 10^{10} toneladas produzidas anualmente por meio de biossíntese (KARGARZADEH et al., 2017; MOON; SCHUENEMAN; SIMONSEN, 2016). Este polímero natural pode ser obtido a partir de plantas, tal como resíduos vegetais ou madeiras, bactérias, algas e tunicados (SEDDIQI et al., 2021). Assim como a quitosana, a celulose possui como vantagens a biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixo custo (CHANDA; BAJWA, 2021).

A estrutura química da celulose possui formulação química geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e é constituída de unidades β -1,4-D-glicopiranoose, representado na Figura 6 (DA SILVA et al., 2017). Naturalmente, a celulose é encontrada como microfibrilas constituídas

de regiões amorfas e cristalinas. As regiões amorfas possuem menor densidade e suscetibilidade para reações e interações com outros componentes químicos, se comparadas com as regiões mais organizadas. Sublinha-se também que dependendo da organização intra e intermolecular pode se obter diferentes polimorfos da celulose (SHI et al., 2021; TRACHE et al., 2020). As regiões amorfas e cristalinas são unidas por interações primárias e secundárias, promovendo a formação de estruturas fibrilares e cristalitos (CAMANI et al., 2020; LORENZO-SANTIAGO; RENDÓN-VILLALOBOS, 2020; SHOJAEIARANI; BAJWA; CHANDA, 2021).

Figura 6 – Ilustração da estrutura química da celulose.



Fonte: Autoria própria.

3. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de criogéis de quitosana sem e com microcelulose para a remoção dos íons metálicos cromo (Cr^{6+}) e zinco (Zn^{2+}) do meio aquoso.

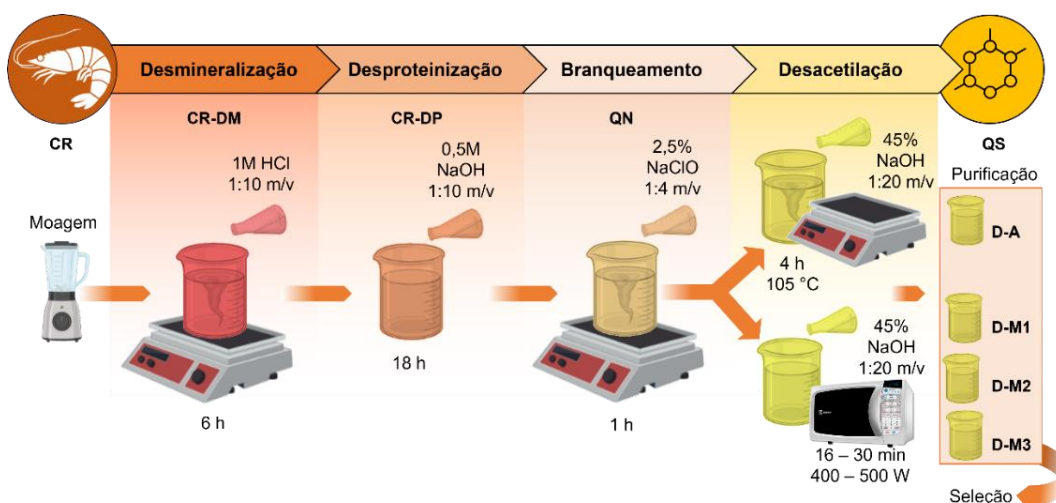
3.1. *Objetivos Específicos*

- Obter os polissacarídeos quitosana e celulose de fonte residual para aplicação em materiais de elevada porosidade;
- Promover a melhora das propriedades mecânicas e estabilidade em meio ácido dos criogéis de quitosana através de adição de microcelulose e agente reticulante;
- Minimizar os custos e impactos ambientais na fabricação dos criogéis;
- Avaliar propriedades intrínsecas dos criogéis formados, como a densidade, tamanho de poros e porosidade, além de propriedades térmicas, capacidade de sorção e seletividade;
- Avaliar a afinidade dos criogéis para com os íons Cr^{6+} e Zn^{2+} , além da capacidade de sorção das melhores formulações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

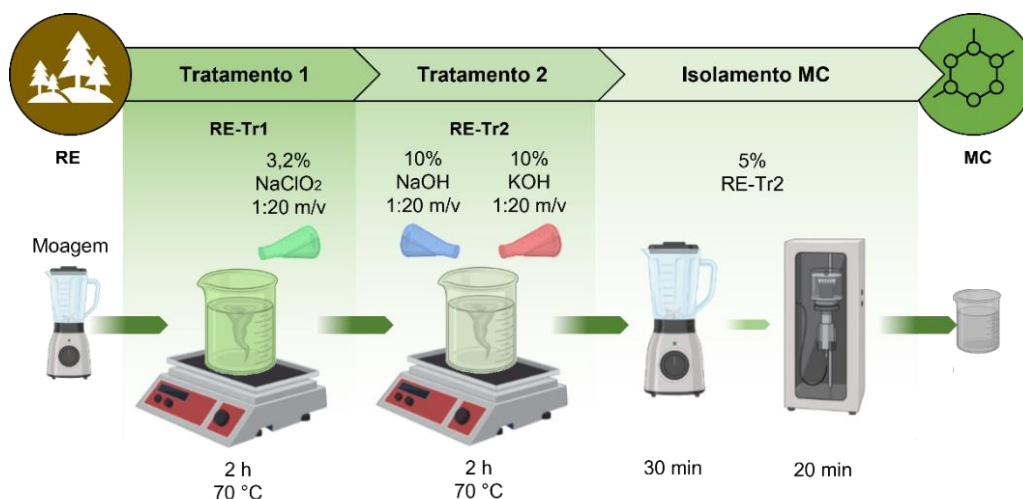
O desenvolvimento dos criogéis sem e com microcelulose foi realizado em três etapas, conforme mostrado nas Figura 7,8 e 9. A primeira etapa envolveu a obtenção de quitina (QN) e desacetilação desta em quitosana (QS), a partir de resíduos de camarão-rosa (CR), seguido de ensaios de caracterização. Na segunda etapa foi realizado o tratamento de resíduos de serragem de eucalipto para obtenção de celulose, seguido do isolamento de microcelulose (MC), seguido de ensaios de caracterização. Finalmente, na terceira etapa foram produzidos criogéis de quitosana sem e com microcelulose auxiliado por agente reticulante.

Figura 7 – Etapa 1: Ilustração dos processos de obtenção de quitina e quitosana.



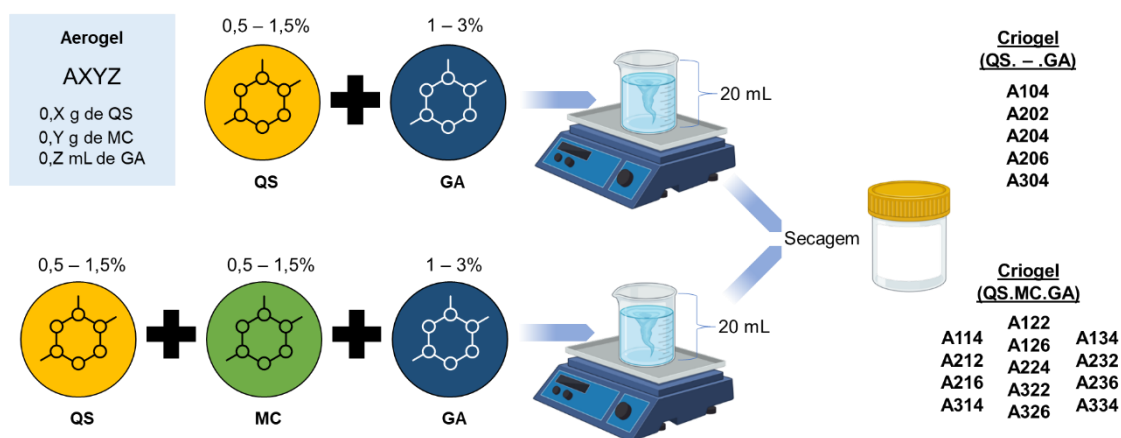
Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Etapa 2: Ilustração do processo de obtenção de microcelulose.



Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Etapa 3: Ilustração das metodologias de preparação dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose.



Fonte: Autoria própria.

4.1. Materiais

O resíduo de camarão foi obtido após processo de limpeza para consumo, com remoção do exoesqueleto e cefalotórax do crustáceo, de um restaurante especializado em frutos do mar (Bello Mar) da região do ABC Paulista. O resíduo pertence ao camarão-rosa (CR), da espécie *Farfantepenaeus brasiliensis*, mostrado na Figura 10. Foram coletados cerca de 6,5 Kg de resíduo. Também foram utilizados resíduos de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) na forma de serragem.

Figura 10 – Resíduo de camarão-rosa a) conforme obtido e b) detalhe do cefalotórax do crustáceo.



Fonte: Autoria própria.

Foram utilizados reagentes padrão analítico ácido clorídrico (HCl), ácido acético glacial (CH_3COOH), hipoclorito de sódio (NaClO), clorito de sódio (NaClO_2), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), solução de glutaraldeído 25% (Labsynth, Diadema, Brasil), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ecibra) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica). Para comparação, foi utilizada quitosana comercial

(Sigma-Aldrich), com grau de desacetilação indicado de 75-85% e massa molar média. Água destilada ou ultrapura foram utilizadas para o preparo das soluções.

4.2. Etapa 1: Obtenção da Quitosana

4.2.1. Pré-tratamento do Resíduo de Camarão

Inicialmente, realizou-se o pré-tratamento do resíduo de CR, contendo o exoesqueleto e cefalotórax, através de lavagem com água corrente e remoção de impurezas, tais como restos de plantas. O resíduo pré-tratado foi congelado a -18 °C por cerca de uma semana. Posteriormente, a secagem da amostra ocorreu em estufa a 100 °C por 3 dias, seguida de trituração com auxílio de um liquidificador convencional (Mondial Special Line L-550-S, 550 W), durante 20 min.

4.2.2. Desmineralização

Para a desmineralização, a amostra já triturada foi submetida à reação com solução 1 M de ácido clorídrico (HCl - 1:10 m/v) durante 6 h em temperatura ambiente com agitação magnética, seguido de lavagem em água destilada e filtração com auxílio de peneira granulométrica tipo MESH 400 até neutralização do pH. A amostra após desmineralização (CR-DM) foi secada em estufa a 100 °C por 24 h.

4.2.3. Desproteínização

Para a desproteínização, adicionou-se a amostra CR-DM a uma solução 0.5 M de hidróxido de sódio (NaOH - 1:10 m/v) por 18 h em temperatura ambiente. A amostra após desproteínização (CR-DP) foi submetida a lavagem, filtração e secagem de forma análoga ao processo anterior.

4.2.4. Branqueamento

O branqueamento (ou despigmentação) foi realizado em reação com solução de hipoclorito de sódio (NaClO - 2,5%), na proporção de massa e solução de 1:4 m/v durante 1 h com agitação magnética em temperatura ambiente. A amostra foi submetida à lavagem com água destilada e filtração para remoção do excesso de NaClO. A amostra após branqueamento, equivalente à quitina (QN), foi secada naturalmente por 3 dias e armazenada em recipiente livre de umidade.

4.2.5. Desacetilação

Para avaliar o processo de desacetilação, foram preparadas quatro amostras de 3 g de QN em solução de NaOH (45% m/v) na proporção de 1:20 m/v. Foram realizados quatro métodos de aquecimento para a desacetilação da quitina:

- D-A: Aquecimento em chapa (31x31 cm, modelo 509, 1600 W) associada com agitador mecânico (25 L, Fisatom 713DS, 130 W) a 400 rpm. A solução foi mantida a 105 °C durante 4 horas;
- D-M1: Aquecimento em micro-ondas (Electrolux, MEP41) com 6 pulsos de 5 minutos cada com potência de 400 W (P40) e agitação mecânica por 2 minutos a 400 rpm durante os intervalos entre os pulsos;
- D-M2: Aquecimento em micro-ondas com 2 pulsos de 8 minutos cada com potência de 400 W (P40) e agitação mecânica por 2 minutos a 400 rpm durante o intervalo entre os pulsos;
- D-M3: Aquecimento em micro-ondas com 2 pulsos de 8 minutos cada com potência de 500 W (P50) e agitação mecânica por 2 minutos a 400 rpm durante o intervalo entre os pulsos.

As amostras foram lavadas em água destilada e filtradas até pH neutro, seguido de secagem natural por 4 dias. Para a purificação, a amostra foi submetida à solubilização em solução de ácido acético (2% v/v) mantendo-se a concentração de 1%, com agitação mecânica a 400 rpm durante 30 minutos, seguida de filtração em peneira granulométrica tipo MESH 400 para remoção de conteúdo insolúvel. Para a precipitação da amostra solubilizada, realizou-se a adição lenta de solução básica 1 M de NaOH na solução filtrada até pH próximo de 8.0. O material precipitado passou por nova filtração e lavagem até pH neutro. A secagem das amostras ocorreu em temperatura ambiente. O material seco foi armazenado em recipiente livre de umidade. Ressalta-se que foi medida a massa seca após cada fase a fim de avaliar o rendimento dos processos.

4.3. ***Etapas 2: Obtenção da Microcelulose***

4.3.1. *Tratamento 1*

Os resíduos de eucalipto (RE) foram secados em estufa com circulação de ar, a 60 °C durante 24 horas. Em seguida, as amostras foram submetidas à solução de

3,2% m/v de clorito de sódio (NaClO_2), com proporção de fibras para a solução de 1:20 m/v, sendo mantidas sob agitação constante a 70 °C por 2 h. O material obtido no tratamento 1 foi lavado com água destilada até pH do meio neutro e secadas em estufa a 60 °C por 24h e identificado por RE-Tr1.

4.3.2. Tratamento 2

RE-Tr1 foi submetido a uma solução aquosa de 10% m/v de NaOH e 10% m/v de hidróxido de potássio (KOH), na proporção de fibras para a solução de 1:20 (m/v), sob agitação mecânica constante em temperatura ambiente por 2 h. O material obtido foi lavado com água destilada até pH neutro e secadas em estufa a 60 °C por 12 h e identificado por RE-Tr2.

4.3.3. Isolamento da Microcelulose

O material foi triturado em meio aquoso contendo 5% em massa utilizando liquidificador convencional durante 30 minutos. Em seguida, combinou-se com ultrassom de alta intensidade (Sonics Vibra Cell, potência de 400 W e 24 kHz), por 20 min, em pulsações de 30 s com 5 s de pausa, em banho de gelo. A amostra foi identificada como MC.

4.4. Etapa 3: Preparação dos Criogéis

Para a preparação dos criogéis de QS sem e com MC, inicialmente realizou-se a solubilização de QS na concentração de 2,5% m/v em solução de ácido acético (2% v/v), auxiliado por agitação mecânica durante 4 h em temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se a quitosana solubilizada em meio ácido, microcelulose e solução de glutaraldeído 25% (GA) com mistura auxiliada por agitador mecânico, formando assim hidrogéis. As formulações preparadas foram congeladas a -18 °C durante 48 h e então os hidrogéis foram submetidos à secagem em liofilizador (Lyophilizer Liotop, K105) durante 48 h. Os criogéis de QS sem e com MC foram preparados e identificados conforme apresentado na Tabela 2. Ressalta-se que a identificação do criogel indica a quantidade de material em sua composição, formado por 'A' seguido de algarismos indicadores da quantidade de QS, MC e GA, respectivamente, em unidade de 10^{-1} g para QS e MC, e 10^{-1} mL para GA para volume de 20 mL. Deste modo, o criogel A126, por exemplo, indica um criogel contendo 0,1 g de QS, 0,2 g de MC e 0,6 mL de GA a cada 20 mL de hidrogel preparado. Deste modo,

os criogéis tiveram variação de quitosana em 0,5, 1 e 1,5% m/v, microcelulose em 0, 0,5, 1 e 1,5% m/v e solução de glutaraldeído 25% em 1, 2 e 3% v/v.

Tabela 2 – Formulações e nomenclaturas dos criogéis de quitosana (QS), microcelulose (MC) e solução de glutaraldeído (GA), para 20 mL.

Criogel	QS (g)	MC (g)	GA (mL)
A104	0,1	-	0,4
A202	0,2	-	0,2
A204	0,2	-	0,4
A206	0,2	-	0,6
A304	0,3	-	0,4
A114	0,1	0,1	0,4
A122	0,1	0,2	0,2
A126	0,1	0,2	0,6
A134	0,1	0,3	0,4
A212	0,2	0,1	0,2
A216	0,2	0,1	0,6
A224	0,2	0,2	0,4
A232	0,2	0,3	0,2
A236	0,2	0,3	0,6
A314	0,3	0,1	0,4
A322	0,3	0,2	0,2
A326	0,3	0,2	0,6
A334	0,3	0,3	0,4

Fonte: Autoria própria.

4.5. Caracterização

4.5.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterização dos principais grupos funcionais da estrutura química da quitina, quitosana, microcelulose e dos criogéis produzidos. O equipamento utilizado foi o Frontier 94942 (PerkinElmer, EUA), munido de refletância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados na faixa de 600-4000 cm^{-1} , com

resolução de 4 cm⁻¹ e 16 *scans* por amostra. Os dados foram tratados com o *software* Origin® Pro 2018.

4.5.2. Espectrômetro de Difração a Laser BetterSize

Para avaliação do tamanho de partícula da quitina e microcelulose foi utilizado um espectrômetro de difração a laser BetterSize ST (Bettersize Instruments Ltd., China), dentro de uma faixa de medição de 0,10 a 1000 µm. Realizou-se uma diluição das amostras recebidas em água sob agitação constante de 1600 rpm e ultrassom por 3 min. As análises foram realizadas em triplicata e calculados os valores médios finais. A distribuição pode ser avaliada pelo valor de Span, conforme Equação 1, em função das leituras percentis D₉₀, D₅₀ e D₁₀, tal que quanto mais próximo de zero mais estreita a distribuição:

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad \text{Equação 1}$$

Os valores D₉₀, D₅₀ e D₁₀ indicam o diâmetro de partícula em que 90, 50 ou 10% da amostra, respectivamente, estão abaixo desse tamanho. Ressalta-se que D₅₀ equivale à mediana na distribuição do tamanho de partícula da amostra (HARAMKAR et al., 2021).

Por meio do espectrômetro de difração a laser também foram obtidos os diâmetros de De Brouckere e de Sauter. O diâmetro de De Brouckere, também conhecido por diâmetro médio volumétrico ou D_{4,3}, indica o tamanho da partícula com maior contribuição no volume da amostra, podendo ser expresso pela Equação 2.

$$D_{4,3} = \frac{\sum_i^n D_i^4 v_i}{\sum_i^n D_i^3 v_i} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, D_i é o diâmetro da partícula e v_i é a fração de partículas com o diâmetro D_i . O diâmetro de Sauter ou D_{3,2}, por sua vez, está relacionado com a área superficial da amostra. O D_{3,2} representa uma esfera em que a relação entre o volume e a área superficial seja proporcional à amostra em análise, sendo expresso pela Equação 3 (KOWALCZUK; DRZYMALA, 2016; MERKUS, 2009).

$$D_{3,2} = \frac{\sum_i^n D_i^3 v_i}{\sum_i^n D_i^2 v_i} \quad \text{Equação 3}$$

4.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica foi realizada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL – JCM 600, 20.10³ W). As amostras foram previamente recobertas com ouro pela técnica de *sputtering* (SCANCOAT, PIRANI 501), com deposição de 20 nm de ouro sobre a superfície. Para avaliação das dimensões, as fotomicrografias foram analisadas com auxílio do *software ImageJ*.

4.5.4. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada por meio do instrumento STA 6000 (PerkinElmer, EUA). Foi utilizado taxa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹, com variação da temperatura de 20 até 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os dados foram tratados com o *software Origin® Pro 2018*.

4.5.5. Potencial Zeta

O potencial zeta (ζ) da microcelulose foi determinado por meio das medidas de mobilidade eletroforética e da conversão dos valores utilizando-se a equação de Helmholtz-Smoluchowski (Equação 4), no qual η é a viscosidade do meio de dispersão, u_e é a mobilidade eletroforética, ϵ_r é a constante dielétrica do meio e ϵ_0 é a permissividade elétrica do ar (8,854x10⁻¹² C²J⁻¹m⁻¹) (FERREIRA et al., 2020).

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u_e}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad \text{Equação 4}$$

Foi utilizado o equipamento Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido). A amostra foi diluída em água destilada (solução de 0,5% m/v).

4.5.6. Ensaio Mecânico

A análise da resistência à compressão dos criogéis foi realizada para obtenção do módulo de compressão e resistência máxima à compressão dos materiais desenvolvidos. Utilizou-se um analisador de texturas (XTplus, TA instruments – Stable Micro System) para compressão dos criogéis, conforme norma ASTM D-695-15, com velocidade de compressão de 1 mm.min⁻¹ e carga de 5 kN. As amostras foram preparadas em formato cilíndrico com diâmetro próximo de 8,0 ± 0,5 mm e altura de 20,0 ± 2,0 mm. Foram utilizadas 8 amostras de cada composição avaliada.

4.5.7. Absorção de água

A capacidade de absorção de água dos criogéis foi determinada por imersão de pedaços do criogel seco em água destilada. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, em triplicata, e a absorção (A) foi calculada usando a Equação 5, onde $m_s(t)$ é a massa de criogel inchado em um tempo t , e $m(t=0)$ é a massa de criogel seco. O tempo t será fixado em 24 horas ou até não haver alteração na massa de criogel inchado.

$$A = \frac{m_s(t) - m(t=0)}{m(t=0)} \quad \text{Equação 5}$$

4.5.8. Sorção de Cr^{6+} e Zn^{2+}

Os experimentos de sorção foram realizados em batelada pela imersão da amostra de criogel em água simulada com íons Cr^{6+} e Zn^{2+} . A proporção de sorvente para solução foi mantida em 1 g.L^{-1} . Os ensaios de sorção foram realizados em temperatura ambiente, durante 24 horas com pH do meio 4.0 e agitação de 150 rpm. As soluções foram preparadas com água ultrapura. As concentrações das soluções contendo Cr^{6+} foram avaliadas por meio de espectrômetro de Uv-Vis (UV-M51 BEL, Bel Engineering srl) no comprimento de 349 nm; e Zn^{2+} em cromatógrafo de íons (940 Professional IC Vario, Metrohm, Switzerland). As capacidades de sorção foram calculadas a partir da Equação 6, onde q_e é a capacidade de sorção de equilíbrio (mmol.g^{-1}), C_0 e C_e são a concentração inicial e de equilíbrio do sorvato na solução (mmol.L^{-1}), respectivamente, v é o volume da solução (L), e m é a massa do sorvente (g) (MARCIANO et al., 2021).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v}{m} \quad \text{Equação 6}$$

As isotermas de adsorção foram avaliadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme Equação 7, 8 e 9, respectivamente, onde Q_{MAXL} é a capacidade máxima de adsorção por Langmuir e Q_{MAXS} por Sips (mmol.g^{-1}), K_L é a constante de interação entre adsorvato e adsorvente por Langmuir (L.mmol^{-1}) relacionada à taxa de adsorção e dessorção, K_F é a constante de capacidade de adsorção por Freundlich ($\text{mmol.g}^{-1} \cdot (\text{mg.L}^{-1})^{1/n}$), K_S é a constante de afinidade por Sips (L.mmol^{-1}), nf é constante empírica relacionada à intensidade de adsorção e ns é fator

de heterogeneidade por Sips (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; COSTA; SILVA; VIEIRA, 2020; NASCIMENTO et al., 2020).

$$q_e = \frac{Q_{MAXL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 7}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/nf} \quad \text{Equação 8}$$

$$q_e = \frac{Q_{MAXS} K_S C_e^{ns}}{1 + K_S C_e^{ns}} \quad \text{Equação 9}$$

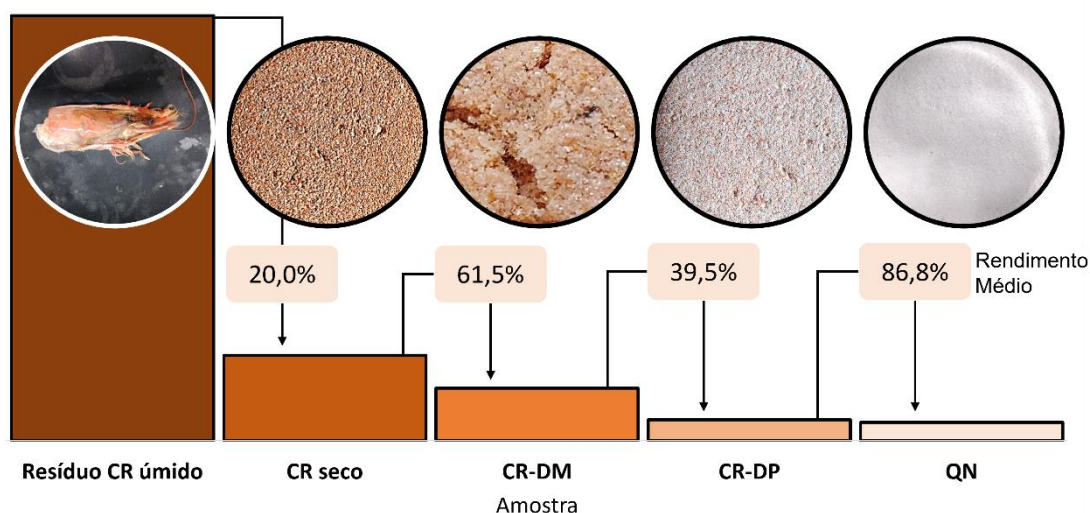
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Etapa 1: Quitina e Quitosana

5.1.1. Revalorização do Resíduo de Camarão-Rosa

Os rendimentos obtidos a cada processo realizado para a obtenção da quitina são mostrados na Figura 11. A maior perda de massa observada para o reaproveitamento do resíduo de camarão-rosa *Farfantepenaeus brasiliensis* ocorreu durante o pré-tratamento, secagem e moagem, sendo a massa reduzida em 80%, principalmente pela eliminação da água presente no resíduo orgânico. Resultado semelhante foi observado por Gonçalves e Santos (2019), que avaliaram resíduos de camarão para indústria alimentícia. O rendimento obtido pelos autores para o camarão *Litopenaeus vannamei* após secagem e moagem foi de 18,5% em relação à massa úmida (GONÇALVES; SANTOS, 2019). Já Bassig e colaboradores (2022), relatam rendimento de 26,7% após pré-tratamento do camarão *Penaeus monodon* (BASSIG et al., 2022).

Figura 11 – Rendimento médio para os processos realizados para obtenção de quitina (QN) a partir do resíduo de camarão-rosa (CR) úmido.



Fonte: Autoria própria.

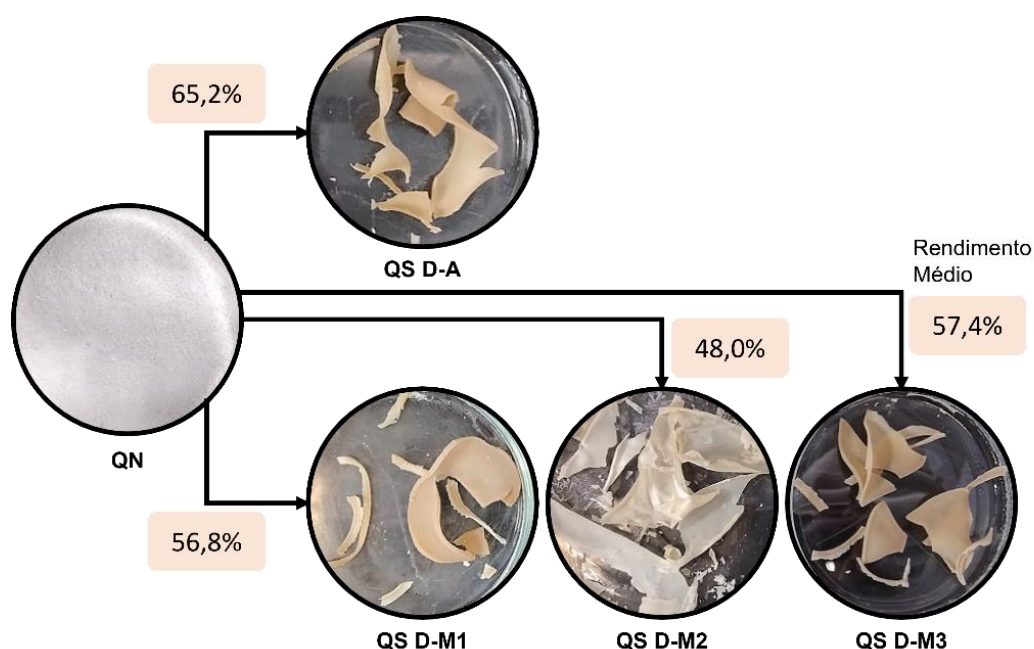
No processo de desmineralização, desproteinização e branqueamento foram observados cerca de 39, 76 e 79% em perda de massa, respectivamente, em relação ao resíduo de camarão seco. A perda de massa na etapa de desmineralização decorre da solubilização dos minerais, principalmente CaCO_3 , em meio ácido. Castillo e

colaboradores (2020), indicam que o processo de desmineralização possui grande impacto sobre o rendimento da quitina. Os autores avaliaram a obtenção de quitina a partir de caranguejos (*Callinectes sapidus*), variando a concentração dos reagentes HCl e NaOH e o tempo de reação. Conforme os autores, a presença de pouco HCl pode levar a menor rendimento de quitina purificada. O excesso de ácido, entretanto pode promover a degradação da cadeia da polimérica, impactando na massa molar do polímero natural (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009; ROY et al., 2017). Para condições de desmineralização com 1M HCl (1:10 m/v), os autores obtiveram rendimento próximo de 35% em relação a massa seca de resíduo de caranguejo em pó (CASTILLO et al., 2020).

O conteúdo em quitina no resíduo de camarão utilizado em relação à massa seca foi próximo de 21% para o camarão-rosa utilizado. O resultado está de acordo com a literatura, que indica a composição da casca de camarão em 20 a 30% de quitina, 30 a 40% de proteínas e 30 a 50% de CaCO_3 (BESSA-JUNIOR; GONÇALVES, 2013; MERAMO-HURTADO; ALARCÓN-SUESCA; GONZÁLEZ-DELGADO, 2020). Em comparação com outras fontes de quitina, o resíduo de camarão mostra-se uma matéria prima secundária promissora pelo alto rendimento e volume de resíduos. Féas e colaboradores (2020) obtiveram quitina a partir de exoesqueleto secos de vespas (*Vespa velutina*) com rendimento de 11,7%. Kaya e colaboradores (2015) obtiveram quitina de diversas espécies de gafanhoto, variando o rendimento entre 6,8 e 11,8% (KAYA et al., 2015). Lucas e colaboradores (2021), todavia, obtiveram quitina com rendimento de 70% a partir de larva-da-farinha (*Tenebrio molitor*), por meio de desproteínização enzimática e sem necessidade de desmineralização. Entretanto, o volume de larva-da-farinha é bastante inferior ao de resíduos de crustáceos (LUCAS et al., 2021).

A Figura 12 mostra os rendimentos observados para os diferentes processos de desacetilação da quitina (QN), para a obtenção de quitosana (QS) já purificada. O rendimento de QS comparado com a massa inicial de QN foi de 62,5, 56,8, 48,0 e 57,4% para a desacetilação D-A, D-M1, D-M2 e D-M3, respectivamente. Observa-se que o método de desacetilação D-M2 foi o que apresentou menor rendimento após purificação, possivelmente pela menor energia oferecida ao sistema, de modo que foi possível apenas a desacetilação parcial da QN, tal que essa ainda não se possa solubilizar em meio ácido (ROY et al., 2017).

Figura 12 – Rendimento médio para os processos de desacetilação (D-A, D-M1, D-M2 E D-M3) em relação a massa inicial de quitina (QN) para obtenção de quitosana (QS) purificada.



Fonte: Autoria própria.

A fim de melhor identificar os efeitos ambientais na utilização de quitosana obtida do exoesqueleto de camarão-rosa, avaliou-se os impactos com base na série de normas ISO 14040, que define os princípios para a Avaliação do Ciclo de Vida, considerando o consumo de reagentes e energia necessários para a obtenção da quitina e cada método de desacetilação aplicado. Para tanto, utilizou-se o *software* openLCA 1.9 e o banco de dados *ecoinvent* 3.4, aplicando o método de avaliação de impacto *ReCiPe 2016 Midpoint H*, tendo por definição da unidade funcional o equivalente a 1 kg de quitosana produzido. Os indicadores de impacto são apresentados na Tabela 3, com suas respectivas unidades equivalentes.

Tabela 3 – Categorias de Impacto Ambiental por *ReCiPe 2016 Midpoint (H)* para os processos de obtenção de quitosana pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3.

Categorias de Impacto	D-A	D-M1	D-M2	D-M3	Unidades
Formação de material particulado fino	1,46	1,43	1,43	1,43	kg PM _{2.5} eq
Ecotoxicidade em água doce	11,93	11,67	11,70	11,66	kg _{1,4-DCB}
Eutrofização de água doce	0,31	0,31	0,31	0,31	kg P _{eq}
Aquecimento global	691,14	675,44	676,74	675,11	kg CO ₂ eq
Toxicidade carcinogênica humana	21,78	21,29	21,33	21,28	kg _{1,4-DCB}
Toxicidade humana não cancerígena	391,77	383,14	384,15	382,92	kg _{1,4-DCB}
Radiação ionizante	78,86	77,03	77,07	76,99	kBq Co-60 eq
Uso da terra	251,13	245,13	245,06	245,04	m ² a _{crop} eq
Ecotoxicidade marinha	16,90	16,53	16,58	16,52	kg _{1,4-DCB}
Eutrofização marinha	0,02	0,02	0,02	0,02	kg N _{eq}
Escassez de recursos minerais	0,72	0,71	0,71	0,71	kg Cu _{eq}
Formação de ozônio, saúde humana	1,37	1,34	1,34	1,33	kg NO _x eq
Formação de ozônio, ecossistemas terrestres	1,39	1,35	1,36	1,35	kg NO _x eq
Destruição do ozônio estratosférico	0,00	0,00	0,00	0,00	kg CFC11 eq
Acidificação terrestre	2,34	2,29	2,30	2,29	kg SO ₂ eq
Ecotoxicidade terrestre	1047,48	1024,67	1027,74	1024,04	kg _{1,4-DCB}
Consumo de água	86,18	84,16	84,20	84,13	m ³

Fonte: Autoria própria.

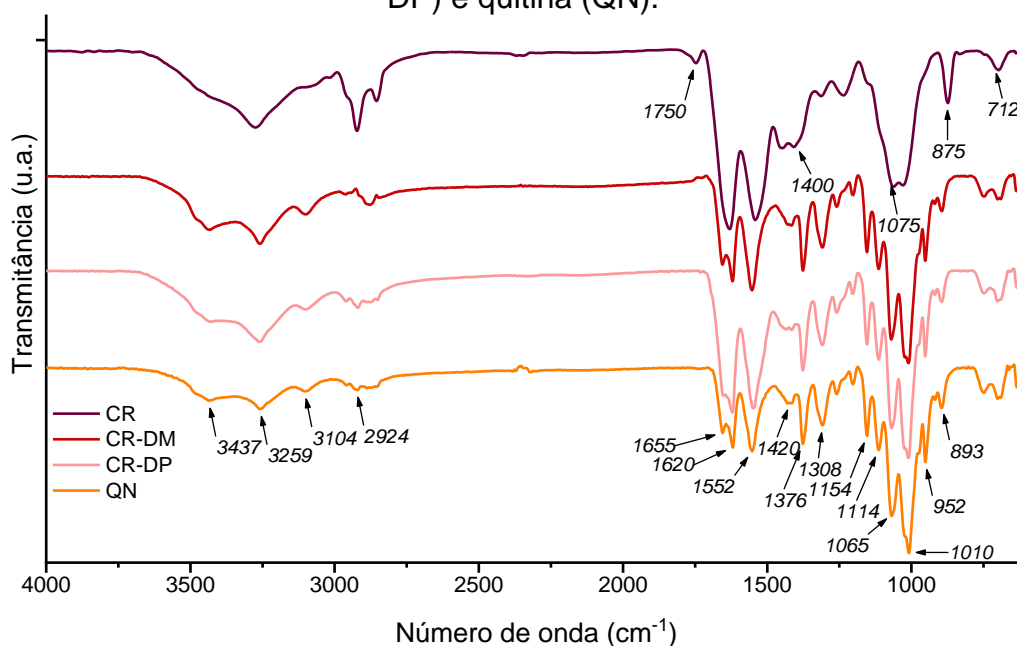
Observa-se que as categorias de impacto ambiental de potencial ecotoxicidade terrestre, aquecimento global, toxicidade humana não cancerígena e uso da terra foram as categorias identificadas de maior impacto ambiental relativo. Conforme avaliação de impacto realizada por Muñoz e colaboradores (2018) para produção de quitosana por método tradicional na Índia e Europa, uso da terra e mudanças climáticas também aparecem como principais categorias de impacto ambiental, relacionadas principalmente com os insumos necessários para a produção do camarão e produção de HCl e NaOH (MUÑOZ et al., 2018). Nota-se também que a quitosana obtida pelo método de desacetilação D-A foi a que apresentou maior potencial de impacto ambiental, enquanto a D-M3 apresentou o menor potencial de impacto. Este resultado decorre principalmente da diferença de rendimento e energia aplicada na etapa de desacetilação. O consumo de energia por grama de quitosana

produzida para o processo de desacetilação foi de 382,1, 14,3, 8,7 e 8,9 KJ.g⁻¹ para as amostras D-A, D-M1, D-M2 e D-M3, respectivamente. Neste caso, evidencia-se a vantagem na utilização de energia por micro-ondas para a produção de QS. Enfatiza-se também que, embora a amostra D-M2 tenha sido a que consumiu menos energia por grama de quitosana produzido, houve baixo rendimento, como discutido anteriormente. Importante mencionar que a avaliação do potencial de impacto ambiental realizada possui por fronteira a escala em laboratório com produção na região do ABC Paulista. Ainda assim, a avaliação das principais categorias de impacto ambiental permite o direcionamento de ações a fim de atribuir maior caráter sustentável na revalorização do resíduo de camarão quando em maior escala de produção, podendo otimizar processos por meio de melhores fronteiras tecnológicas e geográficas (MERAMO et al., 2022; MUÑOZ et al., 2018).

5.1.2. Caracterização Química

Para avaliar a alteração na composição química durante o processo de obtenção da quitina e quitosana, no que tange aos grupos funcionais presentes, foram realizados ensaios de FTIR das amostras em cada fase de preparação. Na Figura 13 são mostrados os espectros FTIR das amostras CR, CR-DM, CR-DP e QN.

Figura 13 – Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo de camarão-rosa (CR), após desmineralização (CR-DM), após desproteínização (CR-DP) e quitina (QN).



Fonte: Autoria própria.

A presença de CaCO_3 no resíduo de camarão-rosa pode ser atribuída às bandas de absorção em 1750, 1400, 1075, 875 e 712 cm^{-1} . Estas bandas correspondem, respectivamente, à vibração do grupo C=O, estiramento assimétrico, estiramento simétrico, dobramento fora do plano e dobramento no plano do carbonato. Além disso, conforme estudo de cristalização do CaCO_3 realizado por Cai e colaboradores (2010), a presença das bandas 875 e 712 cm^{-1} indica a presença de calcita. Após o tratamento em meio ácido, observa-se a supressão destes picos, em virtude da remoção do carbonato por meio da dissolução calcita em pH baixo (CAI et al., 2010; GBENEBOR et al., 2016; QINQIN et al., 2021).

Os espectros das amostras CR-DM, CR-DP e QN possuem semelhança entre as bandas de adsorção, possivelmente pela similaridade de grupos funcionais presentes na quitina, proteínas e corantes; mas também pelo maior domínio de quitina na região da amostra avaliada. Todavia, nota-se maior intensidade das bandas próximas de 3259, 1620 e 1550 cm^{-1} , que estão relacionados a grupos nitrogenados das proteínas (GBENEBOR et al., 2016). Por meio do FTIR, pode-se identificar a amostra QN como α -quitina. Conforme Kaya e colaboradores (2017), a diferenciação entre os tipos alomórficos da quitina pode ser realizada pelas bandas características do grupo amida primária. Para a α -quitina são esperadas duas bandas com divisão intensa próximas de 1655 e 1620 cm^{-1} . Já para β e γ -quitina são esperados, respectivamente, apenas uma banda em 1640 cm^{-1} ou duas bandas com divisão sutil em 1621 e 1654 cm^{-1} . Esta diferença nas bandas de adsorção está associada com a maior cristalinidade promovida pelas interações por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (KAYA et al., 2017; PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

A Tabela 4 apresenta os principais modos vibracionais para a QN, obtida a partir de CR, e comparativo com as bandas de adsorção reportada na literatura, confirmando a obtenção de quitina (DARAGHMEH et al., 2011; EL KNIDRI et al., 2016; FEÁS et al., 2020).

Tabela 4 – Modos vibracionais da quitina (QN) extraída de resíduo de camarão-rosa e comparativo com α -quitina obtida de camarão (Ref. 1) e vespa (Ref. 2).

Modo de Vibração	Número de Onda (cm^{-1})		
	QN	Ref. 1	Ref. 2
Dobramento OH fora do plano	687	685	688
Dobramento NH fora do plano	745	730	*
Estiramento de Anel	893	890	*
Balanço de CH_3 na cadeia	952	975	952
Estiramento CO	1010	1020	1009
Estiramento CO	1065	1065	1069
Estiramento assimétrico de anel no plano	1114	1110	1113
Estiramento assimétrico 'ponte de oxigênio'	1154	1155	1154
Amida secundária e dobramento CH_2	1308	1310	1308
Dobramento CH e deformação simétrica CH_3	1376	1378	1376
Dobramento CH_2 e deformação CH_3	1420	1420	1416
Amida secundária	1552	1555	1552
Amida primária	1620	1620	1620
Amida primária	1655	1652	1652
Estiramento simétrico CH_3 e assimétrico CH_2	2924	2929	2931
Estiramento NH	3104	3106	3101
Estiramento NH	3259	3264	3258
Estiramento OH	3437	3447	3435

Ref. 1: (DARAGHMEH et al., 2011; EL KNIDRI et al., 2016).

Ref. 2: (FEÁS et al., 2020).

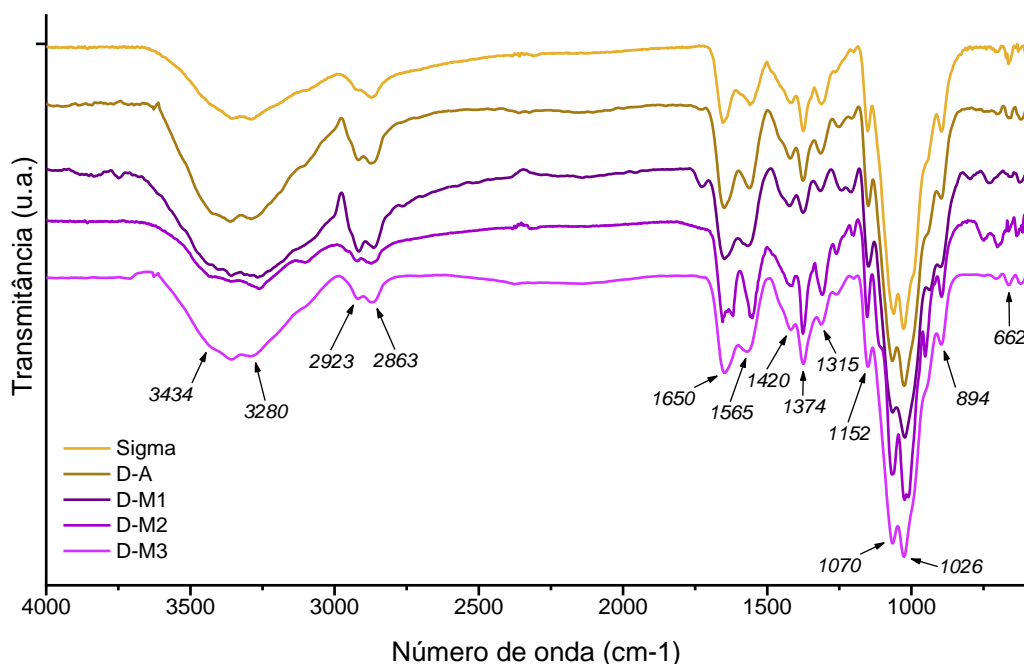
*não destacado.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 14 mostra os espectros FTIR para as amostras D-A, D-M1, D-M2 e D-M3, em comparação com quitosana comercial (Sigma). As bandas de adsorção presentes próxima de 3434, 3280 e 2923 cm^{-1} podem ser associadas, respectivamente, ao estiramento OH, NH e CH. As bandas 1650 e 1565 cm^{-1} são atribuídas a presença de amida primária e secundária, respectivamente. O dobramento CH e CH_2 , e deformação simétrica CH_3 corresponde as bandas em 1420 e 1374 cm^{-1} . A banda em 1152 cm^{-1} é característica de polissacarídeos, em virtude do estiramento assimétrico C-O-C. As bandas em 1070 e 1026 cm^{-1} são atribuídas ao

estiramento C-O. Finalmente, as bandas 894 e 662 cm^{-1} correspondem, respectivamente, à presença de ligações C-N e ao dobramento fora do plano de grupos OH (BRUGNEROTTO et al., 2001; EL KNIDRI et al., 2016; FATIMA, 2020; IBRAHIM; OSMAN; MAHMOUD, 2011).

Figura 14 – Espectro de absorção na região do infravermelho do quitosana padrão (Sigma) e quitosanas obtidas pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se que as amostras apresentaram espectro semelhante. Entretanto, a amostra D-M2 apresentou alguns picos característicos da quitina, como os picos próximo de 1620 e 1555 cm^{-1} , correspondentes à amida primária e secundária, mais acentuados. Conforme Fátima (2020), a banda em 1315 cm^{-1} é característica de grupos amina acetiladas. Para a quitina esta banda apresenta-se deslocada, em torno de 1310 cm^{-1} . Tomando a banda em 1420 cm^{-1} por referência, pode-se estimar o grau de desacetilação (DD%) de acordo com a Equação 10, em que A_{1320} e A_{1420} são os valores de absorbância em 1320 e 1420 cm^{-1} (FATIMA, 2020).

$$\text{DD\%} = 100 - \left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} - 0,3822 \right) * \frac{1}{0,03133} \quad \text{Equação 10}$$

O grau de desacetilação também foi avaliado por meio de titulação de solução padrão de NaOH 0,1 M em solução de quitosana solubilizada em HCl 0,1 M, conforme Equação 11, onde m (g) é a massa de quitosana solubilizada, V_1 e V_2 (mL) são os volumes de NaOH 0,1 M correspondente aos dois pontos de deflexão da curva do volume de NaOH 0,1 M titulado e o pH da solução, resultantes da neutralização das moléculas H^+ (primeira deflexão) e grupos amino protonados (segunda deflexão) (LUCAS et al., 2021).

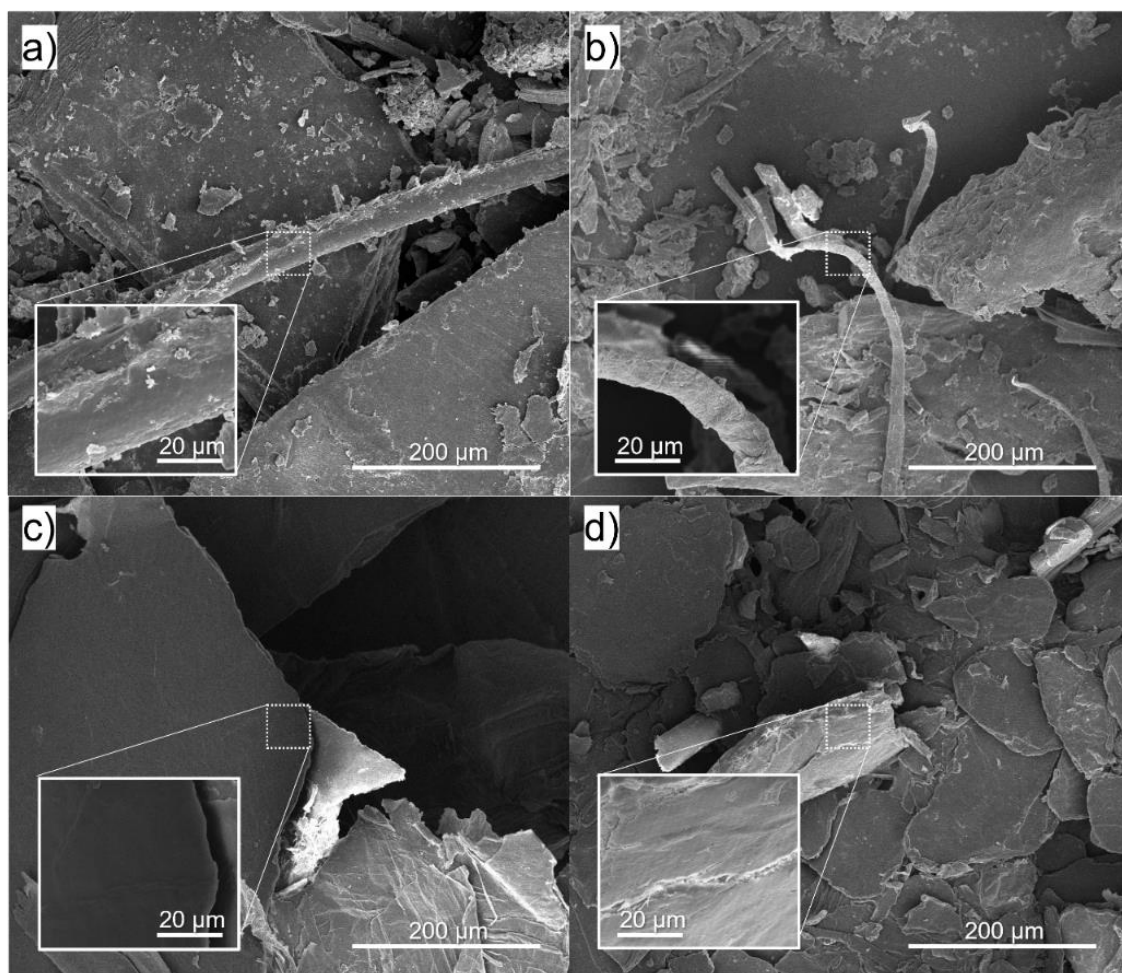
$$DD\% = 2,03 * \frac{(V_2 - V_1)}{(m + 0,0042 * (V_2 - V_1))} \quad \text{Equação 11}$$

Os valores DD% por análise do FTIR obtidos para amostras Sigma, D-A, D-M1, D-M2 e D-M3 foram, respectivamente, 84,8, 84,3, 92,7, 73,0 e 93,4%. Por titulação de NaOH 0,1 M, os valores de DD% para amostras Sigma, D-A, D-M1, D-M2 e D-M3 foram, respectivamente, 76,1, 75,7, 85,3, 55,3 e 87,7%. Percebe-se que o método de FTIR tende a valores maiores, possivelmente pelo ajuste da linha base. Ainda assim, fica evidente o menor DD% da amostra D-M2, em vista da menor energia oferecida na desacetilação. Em vista do maior grau de desacetilação, adotou-se o método da amostra D-M3 para a produção de quitosana a ser utilizada nos criogéis.

5.1.3. Caracterização de Morfologia e Tamanho

A Figura 15 apresenta as fotomicrografias, obtidas por MEV, da amostra de camarão-rosa após pré-tratamento, desmineralização, desproteínização e branqueamento.

Figura 15 – Fotomicrografias obtida por microscópio eletrônico de varredura das amostras de a) camarão-rosa (CR), b) após desmineralização (CR-DM), c) após desproteinização (CR-DP) e d) quitina (QN), com magnificação de 500x.



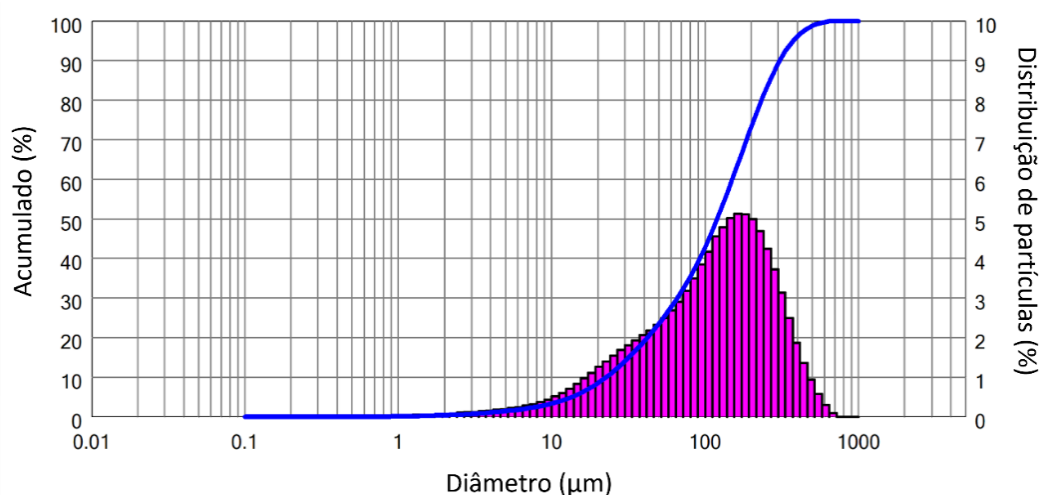
Fonte: Autoria própria.

Observa-se para a amostra CR presença de partículas na superfície. Conforme Gbenebor e colaboradores (2016), as partículas na superfície podem ser um indicativo de CaCO_3 , que recobre o exoesqueleto de crustáceos. Após o processo de desmineralização, observa-se a redução de partículas na superfície para a amostra CR-DM. Para as amostras CR-DP e QN nota-se a formação de estruturas mais planas e redução da rugosidade, característica da α -quitina presente em crustáceos, corroborando com os resultados obtidos por FTIR. A estrutura é resultante da organização promovida por ligações de hidrogênio inter e intramolecular, favorecendo a formação de camadas sobrepostas (GBENEBO et al., 2016; KAYA et al., 2017; KNIDRI et al., 2018; ROY et al., 2017). Além disso, ressalta-se a redução do tamanho

médio das partículas entre as amostras CR-DP e QN. Este resultado pode decorrer da falta de reforço oferecido pelo CaCO_3 e proteínas, antes presentes na amostra, associado com a agitação mecânica (PAKIZEH; MORADI; GHASSEMI, 2021; QINQIN et al., 2021).

A fim de melhor caracterizar a distribuição do tamanho das partículas de QN obtidas, utilizou-se o espectrômetro de difração a laser BetterSize. A curva de distribuição de tamanhos está apresentada na Figura 16. Os valores de D_{90} , D_{50} e D_{10} obtidos foram 307, 120 e 23 μm . Logo, conforme Equação 1, o Span para a amostra QN é 2,4, sinalizando uma alta dispersão do tamanho de partícula.

Figura 16 – Distribuição da dimensão de partículas para quitina obtida por espectrometria de difração a laser.

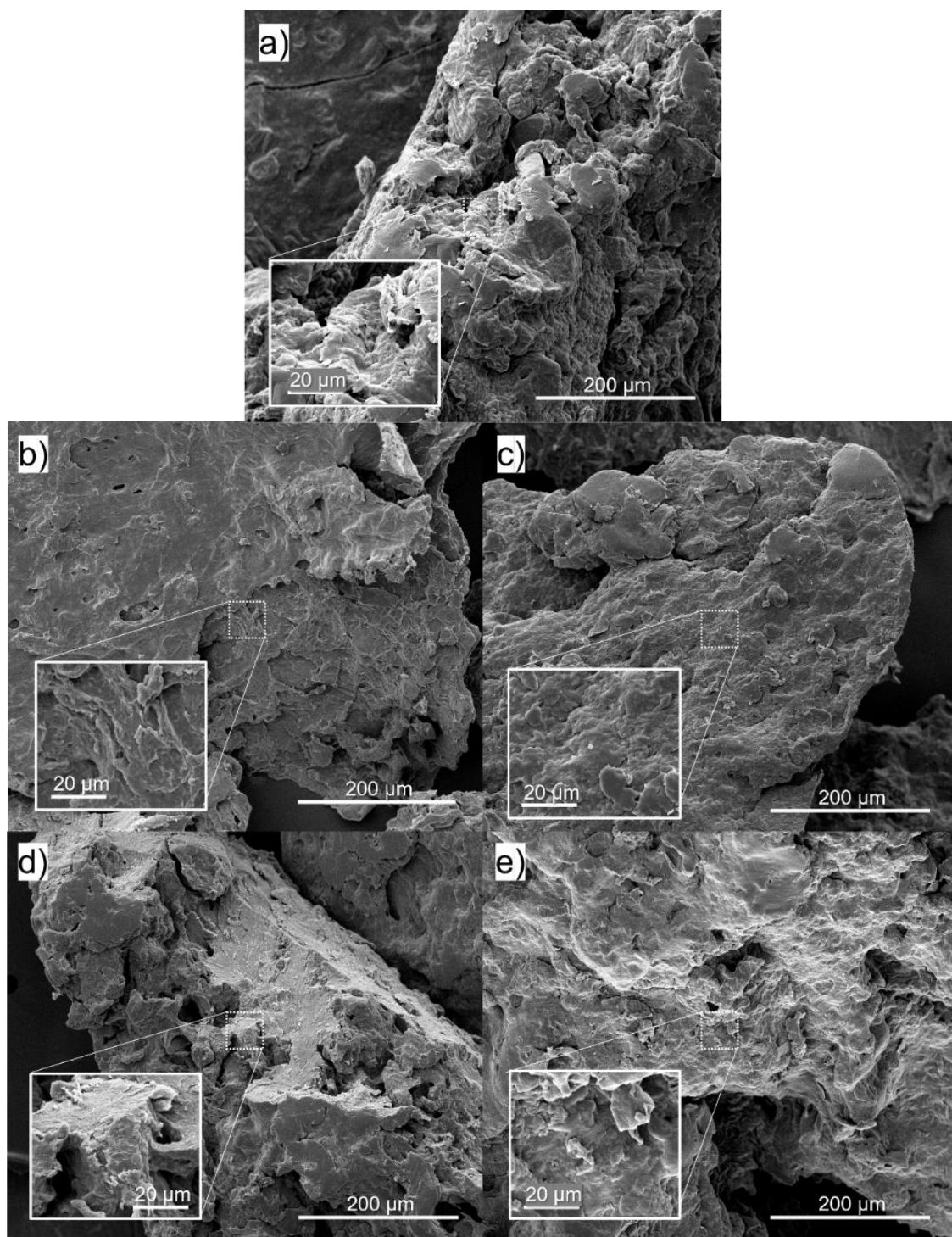


Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 mostra as fotomicrografias para as amostras de quitosana de referência Sigma e amostras obtidas D-A, D-M1, D-M2 e D-M3. Nota-se, em comparação com a fotomicrografia da quitina, que o processo de desacetilação promoveu maior rugosidade na superfície em virtude do ataque químico em meio alcalino. Conforme Kaya e colaboradores (2017), o oxigênio presente no grupo amina da α -quitina é relevante para as interações intermoleculares. Todavia, em virtude da desacetilação, a quitosana não pode realizar as mesmas interações entre as cadeias, resultando em um aspecto menos organizado e rugoso. Ressalta-se que as amostras D-A, D-M1 e D-M3 apresentaram grande semelhança com a amostra de referência Sigma. A amostra D-M2, por sua vez, apresentou algumas regiões de menor rugosidade. Este resultado pode decorrer da menor energia aplicada na desacetilação

da D-M2, de modo que a solução de NaOH enfrentou mais dificuldade para quebrar as interações intermoleculares da α -quitina, resultando em menor grau de desacetilação.

Figura 17 – Fotomicrografias obtida por microscópio eletrônico de varredura das amostras a) Sigma e quitosanas obtidas pelos processos b) D-A, c) D-M1, d) D-M2 e e) D-M3, com magnificação de 500x.

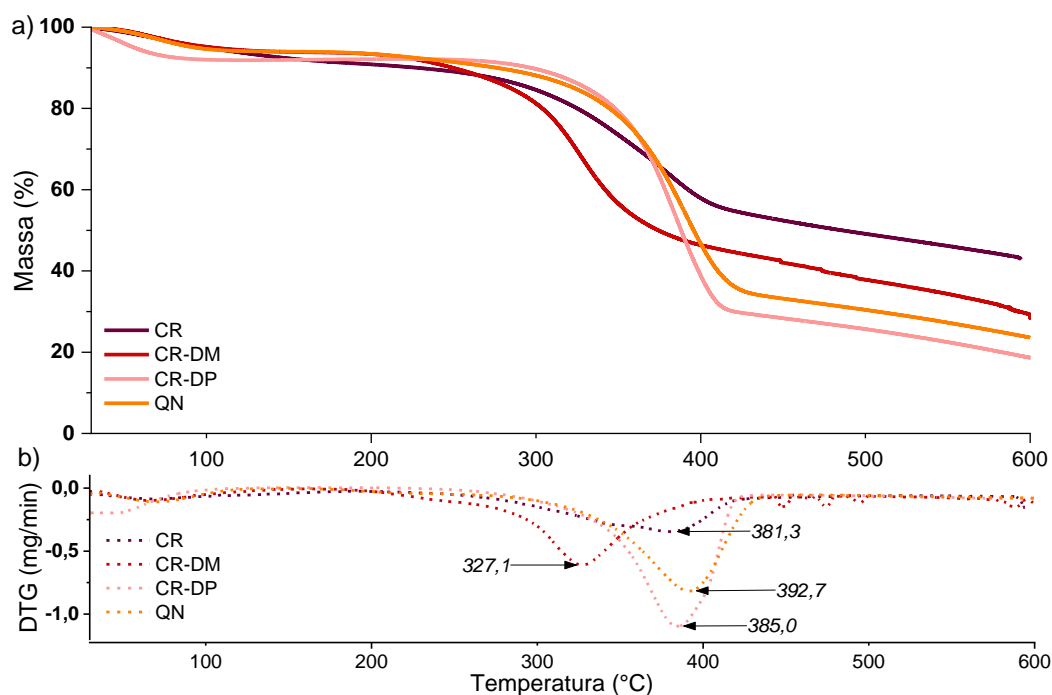


Fonte: Autoria própria.

5.1.4. Estabilidade Térmica

A TGA para as amostras CR, CR-DM, CR-DP e QN é mostrada na Figura 18 - a. Para todas as amostras observou-se a decomposição térmica em dois estágios. O primeiro estágio é atribuído a perda de água por evaporação, em torno de 8 a 13% em massa. O segundo estágio decorre da degradação de material orgânico, como as proteínas e quitina (KAYA et al., 2017; POERIO et al., 2020). A temperatura com maior taxa de degradação, correspondente ao pico máximo da derivada da curva de análise termogravimétrica (T_{MAX}), são mostradas na Figura 18 - b. Nota-se que a amostra CR-DM apresentou T_{MAX} bastante inferior se comparado com as demais amostras. A maior taxa em 327,1 °C decorre da volatilização de grupos proteicos desprotegidos, após a remoção do CaCO_3 . Todavia, ao comparar as amostras CR e QN observa-se aumento da resistência térmica, de 381,3 °C para 392,7 °C, em virtude da maior interação secundária entre as cadeias de quitina após o processo de desmineralização. O resultado está de acordo com Gbenebor e colaboradores (2018), que relata T_{MAX} de 387 e 400 °C para amostras de casca de camarão e quitina obtida, respectivamente.

Figura 18 – Curvas de análise termogravimétrica para as amostras de camarão-rosa (CR) natural, após desmineralização (CR-DM), após desproteínização (CR-DP) e quitina (QN).

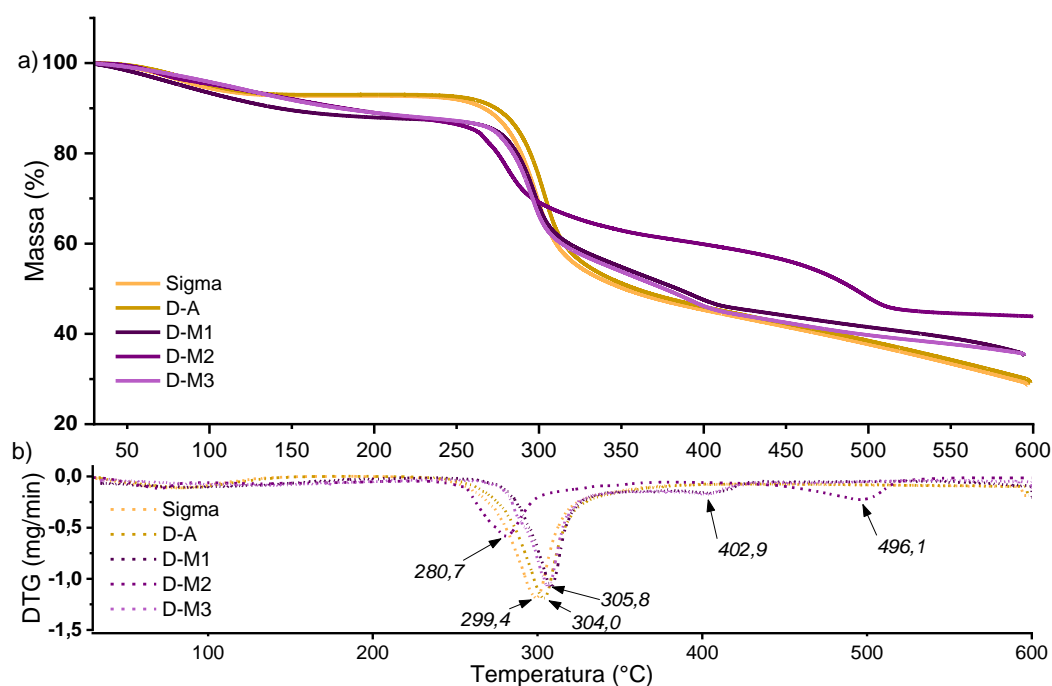


Fonte: Autoria própria.

Por meio da TGA observou-se também maior teor de cinzas para o exoesqueleto comparado com as amostras desmineralizadas, possivelmente pela permanência do conteúdo mineral, uma vez que o CaCO_3 sofre decomposição em gás carbônico e óxido de cálcio apenas próximo de 650 °C (GBENEBOR et al., 2016). O percentual de cinzas a 600 °C observado para as amostras CR, CR-DM, CR-DP e QN foi próximo de 43, 29, 19 e 24%, respectivamente.

A Figura 19 mostra as curvas de TGA para as amostras quitosana padrão Sigma e quitosanas obtidas pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3. Em um primeiro estágio, todas as amostras apresentaram alguma perda de massa (entre 8 e 12%) próximo de 100 °C devido à evaporação de água. O segundo estágio relaciona-se a degradação da quitosana. As amostras Sigma e D-A apresentaram comportamento térmico similar, com T_{MAX} em 299,4 e 304,0 °C, respectivamente.

Figura 19 – Curvas de análise termogravimétrica para quitosana padrão (Sigma) e quitosanas obtidas pelos processos D-A, D-M1, D-M2 e D-M3.



Fonte: Autoria própria.

As amostras D-M1 e D-M3 apresentaram T_{MAX} em 305,8 °C, e um terceiro estágio sutil em 402,9 °C. O valor de T_{MAX} está relacionado à degradação da quitosana. Já o terceiro estágio possivelmente ocorre pela presença de quitina residual. Este não foi observado para as amostras Sigma e D-A. Esta diferença pode ocorrer pelo menor tempo de reação e agitação da amostra preparada em micro-

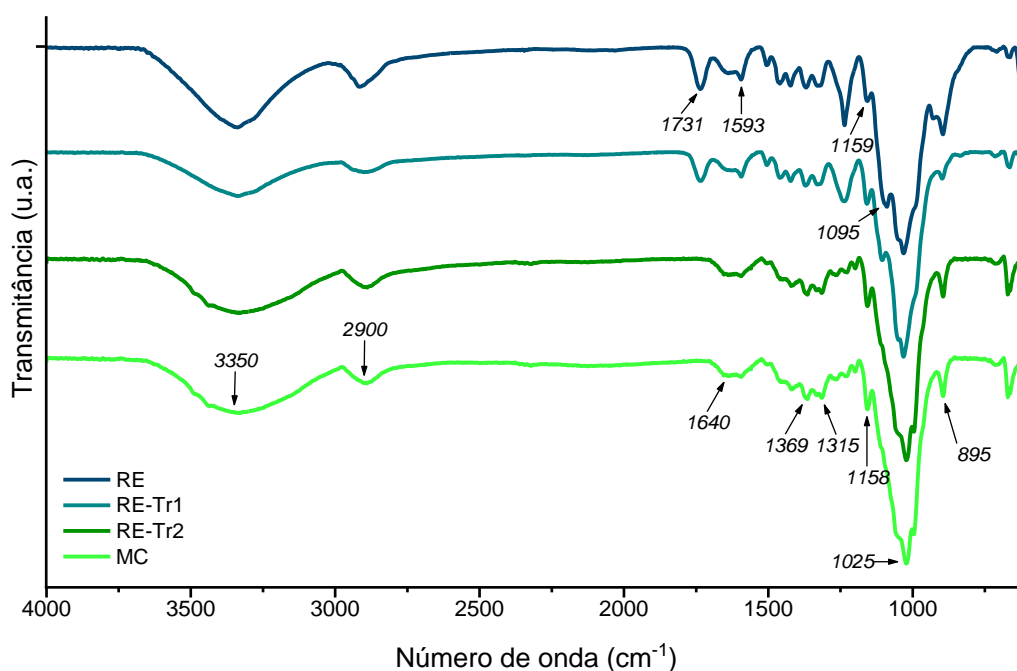
ondas, tal que o interior das partículas ainda possuía alguma propriedade similar à quitina. Os resultados são coerentes com a literatura, que indica T_{MAX} próxima de 300 °C (BOUDOUAIA; BENGHAREZ; JELLALI, 2019; SEGHIR; BENHAMZA, 2017). No que tange à amostra D-M2, observa-se o T_{MAX} em 280,7 °C, e um terceiro estágio de degradação em 496,1 °C.

5.2. Etapa 2: Microcelulose

5.2.1. Caracterização Química

Para a caracterização química das amostras, realizou-se a análise por FTIR, mostrado na Figura 20. Observa-se uma banda larga de adsorção centrada em torno de 3350 cm^{-1} e uma banda menos intensa em 2900 cm^{-1} em todas as amostras, característica do estiramento simétrico das ligações OH e C-H, presentes na celulose e lignina. As bandas próximas de 895, 1025 e 1158 cm^{-1} são atribuídas às vibrações C-H, alongamento C-O e vibração assimétrica C-O-C, respectivamente, das cadeias de celulose (CAI et al., 2019; FERREIRA et al., 2020; MAMANI et al., 2020).

Figura 20 – Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo de Eucalipto (RE), após tratamento 1 (RE-Tr1), tratamento 2 (RE-Tr2) e microcelulose (MC).

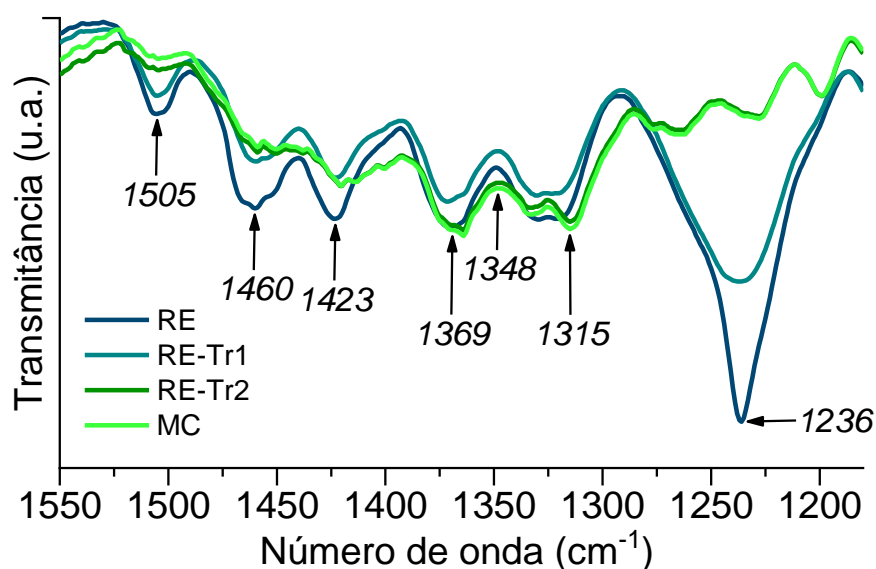


Fonte: Autoria própria.

As bandas de adsorção em 1095, 1593 e 1731 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de lignina e hemicelulose. As duas primeiras bandas correspondem às vibrações de ligações duplas em anéis aromáticos, enquanto a última está associada à ligação éster do grupo carboxílico dos ácidos presentes na lignina (CAMANI et al., 2020; IBRAHIM; OSMAN; MAHMOUD, 2011; MAMANI et al., 2020). Nota-se a presença destas bandas apenas nas amostras RE e RE-Tr1, de modo que o ataque com hidróxidos no tratamento 2 permitiu isolar a celulose.

A remoção de lignina e hemicelulose do resíduo vegetal é corroborada pela redução das bandas 1236, 1460 e 1505 cm^{-1} , mostradas na Figura 21, associadas às vibrações dos anéis aromáticos, ligação assimétrica $-\text{CH}_3$ e grupos fenólicos da lignina, respectivamente (FERREIRA et al., 2020). Ressalta-se a grande similaridade dos espectros das amostras RE-Tr2 e MC, em virtude de ambas as amostras corresponderem à celulose, apenas em dimensões distintas (HOSPODAROVA; SINGOVSKA; STEVULOVA, 2018).

Figura 21 – Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras RE, RE-Tr1, RE-Tr2 e MC sobrepostos entre 1550 e 1200 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Conforme discutido por Lee e colaboradores (2015), pode-se obter o índice de cristalinidade aparente (IC_{ap}) para a celulose por meio do espectro por FTIR. As bandas de absorção em 1315 e 1369 cm^{-1} são associadas respectivamente às

vibrações C-C e C-O e ao estiramento do grupo OH em ligações de hidrogênio, permitindo uma referência da cristalinidade da celulose (MAMANI et al., 2020). Deste modo, a IC_{ap} pode ser estimada por meio da relação entre as bandas, conforme Equação 12, na qual o vale em 1348 cm^{-1} atua como base de referência para os valores de absorção.

$$IC_{ap} = \frac{(1315\text{ cm}^{-1} - 1348\text{ cm}^{-1})}{(1369\text{ cm}^{-1} - 1348\text{ cm}^{-1})} \quad \text{Equação 12}$$

Os valores de IC_{ap} obtidos para as amostras RE, RE-Tr1, RE-Tr2 e MC foram 67, 64, 92 e 89%, respectivamente. Nota-se que a amostra RE-Tr2 apresentou cristalinidade maior do que a MC. Este resultado pode decorrer pela quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose promovida pela energia de ultrassom, favorecendo regiões amorfas. Este resultado se contrapõe ao relatado por Ferreira e colaboradores (2020). Segundo os autores, a aplicação de energia de ultrassom em nanoestruturas de celulose permitiu o aumento da cristalinidade pela quebra de regiões amorfas, permanecendo os domínios mais resistentes cristalinos. A divergência do resultado pode ocorrer pela grande diferença dimensional, visto que a energia fornecida para a celulose neste projeto promoveu a formação de microestruturas.

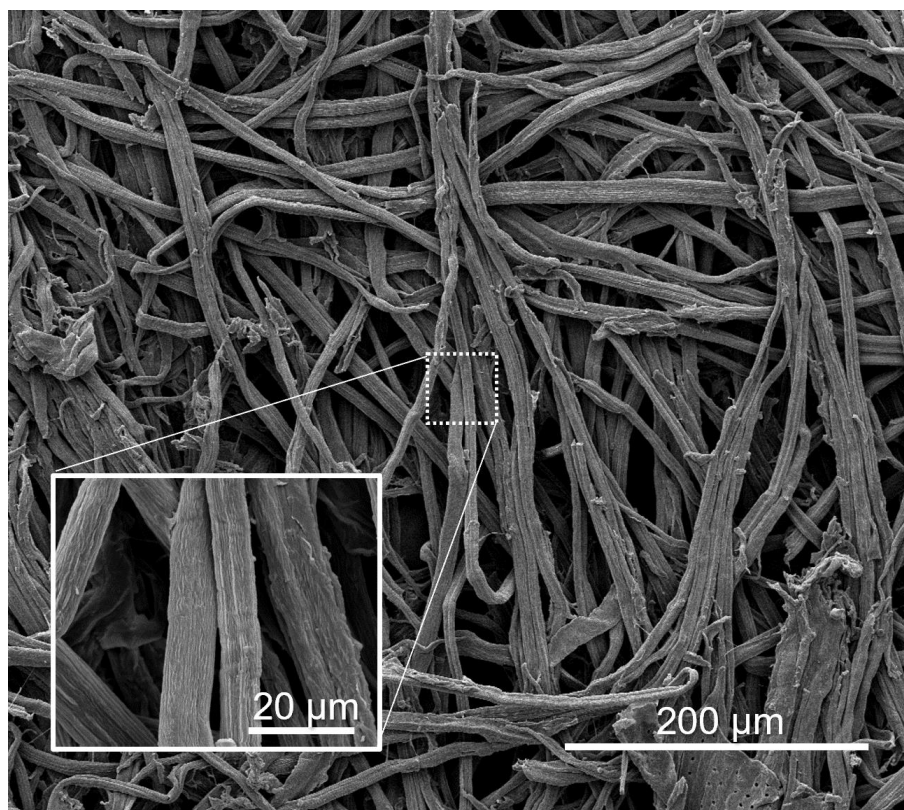
No que tange às amostras RE e RE-Tr1 comparado as amostras de celulose isolada, percebe-se um índice de cristalinidade bem menor, sugerindo maior predominância de regiões amorfas pela contribuição da lignina e hemicelulose na estrutura. Todavia, sublinha-se que se aplicado diretamente à biomassa com a presença de lignina e hemicelulose, este método torna-se mais suscetível a desvios no valor de IC_{ap} em vista da sobreposição de bandas de absorção de componentes não celulósicos (FERREIRA et al., 2020; LEE et al., 2015).

5.2.2. Caracterização de Morfologia e Tamanho

A Figura 22 mostra a fotomicrografia da microcelulose. Observa-se o caráter fibroso, no qual o diâmetro é muito menor do que o comprimento da fibra. O diâmetro observado em fotomicrografia da amostra MC varia entre 7 e 20 μm . Nota-se também a presença de regiões aglomeradas, possivelmente em virtude das ligações de hidrogênio após secagem da amostra para análise ou presença de lignina residual. O

resultado está de acordo com Sosiati e colaboradores (2017), que avaliaram morfologia de microcelulose obtida a partir de sisal auxiliado por energia de ultrassom (SOSIATI et al., 2017).

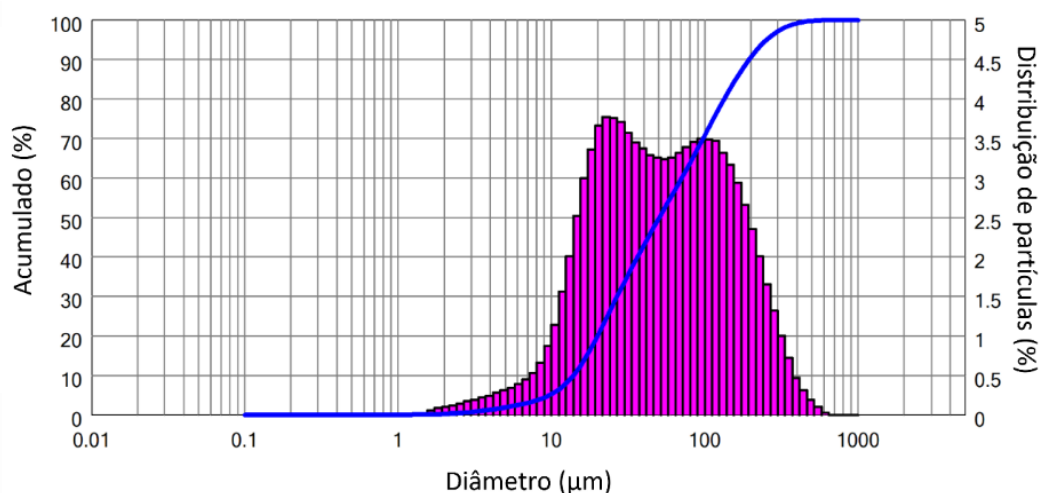
Figura 22 – Fotomicrografia obtida por microscópio eletrônico de varredura da microcelulose, com magnificação de 500x.



Fonte: Autoria própria.

Por meio da espectroscopia de difração a laser para a amostra MC, cujos resultados de distribuição de tamanhos estão mostrados na Figura 23, obteve-se os valores de D_{90} , D_{50} e D_{10} de 14, 51 e 194 μm , respectivamente, com Span de 3,6, indicando alta dispersão do tamanho das fibras. O $D_{4,3}$ e $D_{3,2}$ foram respectivamente 81,7 e 28,3 μm . O aspecto bimodal da distribuição pode estar associado a uma perturbação na medida pela diferença na dimensão entre diâmetro e comprimento das fibras avaliadas.

Figura 23 – Distribuição da dimensão de partículas para microcelulose obtida por espectrometria de difração a laser.

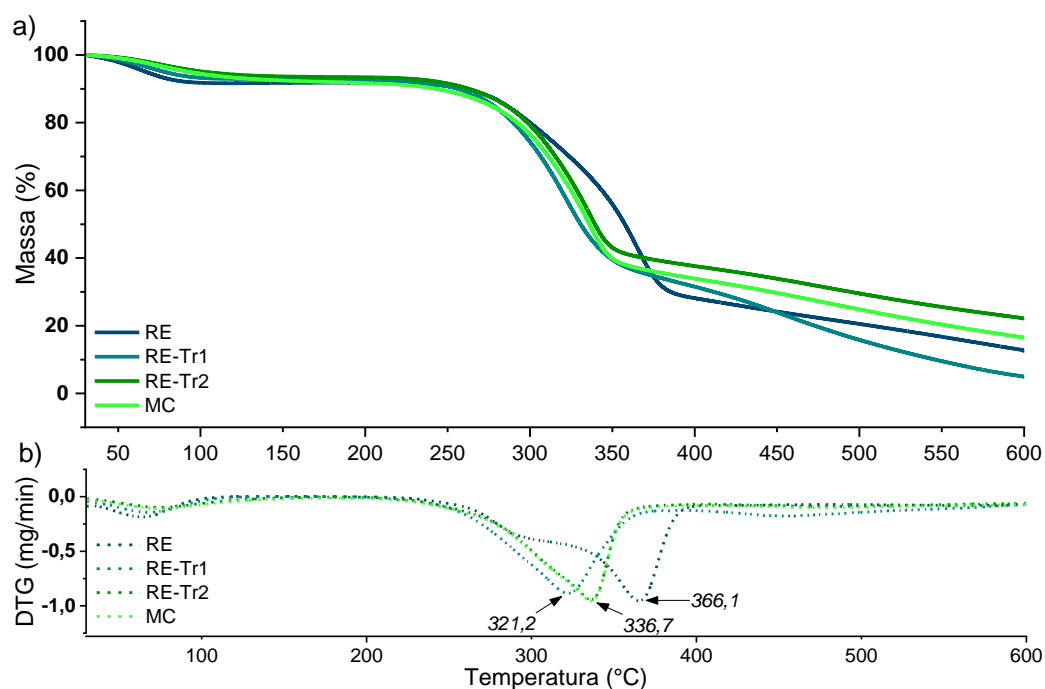


Fonte: Autoria própria.

5.2.3. Estabilidade Térmica

Conforme as curvas térmicas obtidas por TGA, mostradas na Figura 24, nota-se que a degradação térmica ocorreu em dois estágios. O primeiro estágio entre 40 e 100 °C e corresponde a perda de massa pela evaporação da água e componentes de baixa massa molar presente nas amostras. O segundo estágio corresponde à decomposição dos componentes presentes na estrutura vegetal, ou seja, lignina, hemicelulose e celulose. Por meio do T_{MAX} , observa-se que a amostra RE apresentou maior estabilidade térmica comparado com as amostras após tratamento químico, possivelmente pela remoção da lignina. Apesar disso, todas as amostras tiveram o início da degradação térmica próximo de 250 °C. Além disso, nota-se que a curva térmica da amostra de microcelulose apresentou grande similaridade com a amostra RE-Tr2, com T_{MAX} em 336,7 °C. O teor de cinzas resultante para as amostras RE, RE-Tr1, RE-Tr2 e MC foram de 13, 5, 22 e 17%, respectivamente (CAMANI et al., 2020; FERREIRA et al., 2020; SHOJAEIARANI; BAJWA; CHANDA, 2021).

Figura 24 – Curvas de análise termogravimétrica para as amostras de resíduo de eucalipto (RE) natural, após tratamento 1 (RE-Tr1), Tratamento 2 (RE-Tr2) e microcelulose (MC).



Fonte: Autoria própria.

5.2.4. Potencial Zeta

A estabilidade da microcelulose suspensa em água pode ser avaliada por meio do potencial zeta (ζ). Um valor alto de ζ indica boa estabilidade das microestruturas em suspensão em virtude da repulsão eletrostática de cargas na superfície do material. Considera-se que a suspensão é estável para valores em módulo de ζ acima de ± 30 mV (DE OLIVEIRA et al., 2019; FERREIRA et al., 2020).

A amostra MC apresentou ζ de -36 ± 2 mV. Percebe-se um menor valor em módulo se comparado com os valores obtidos de ζ para nanoestruturas de celulose na literatura, entre -40 e -69 mV. Esta diferença está relacionada possivelmente à menor disponibilidade de grupos hidroxila na superfície em virtude da menor área superficial da MC em relação às nanoestruturas. Todavia, o ζ da MC indica boa estabilidade da suspensão (BAHLOUL et al., 2021; FERREIRA et al., 2020; PEREIRA et al., 2020).

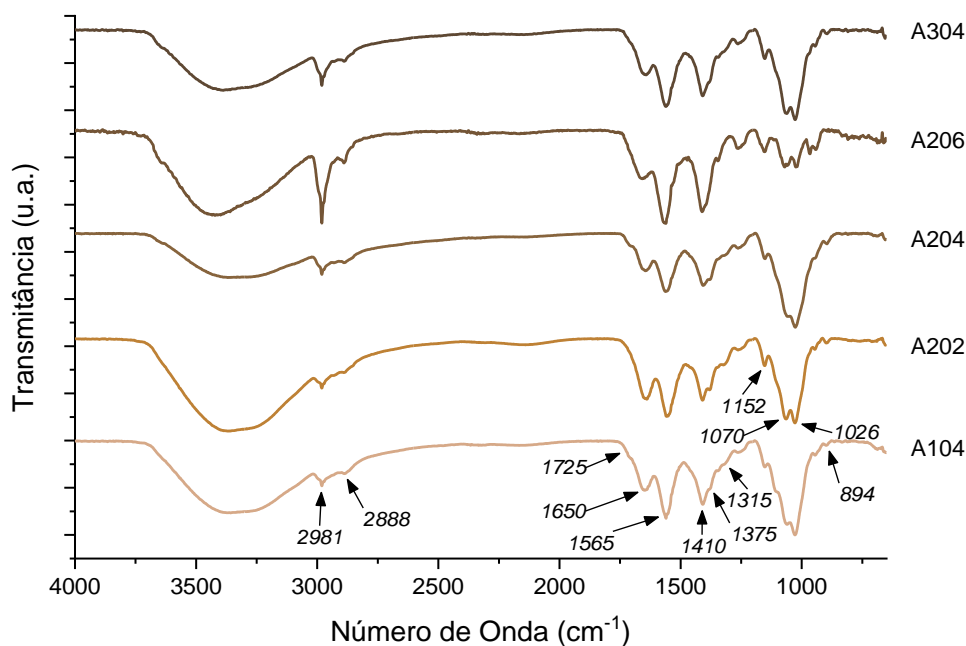
5.3. Etapa 3: Criogel de Quitosana sem e com Microcelulose

5.3.1. Caracterização Química

Os espectros de absorção obtidos por FTIR das amostras de criogel foram utilizados para avaliar os grupos funcionais presentes e possíveis interações entre os materiais. A Figura 25 mostra o espectro para as amostras de criogel de quitosana reticulada com glutaraldeído: A104, A202, A204, A206 e A304.

Observa-se que na região entre 3700 e 3000 cm^{-1} , houve a formação de uma banda de absorção larga característica das ligações O-H e N-H. As bandas em 2981 e 1888 cm^{-1} podem ser associadas às ligações CH_2 e vibração simétrica C-H. O resultado pode decorrer da maior concentração de GA, que possui grupos CH_2 em sua estrutura (DE OLIVEIRA; UGUCIONI; BORGES, 2021; LI et al., 2013; OLIVEIRA; FERNANDES; CARVALHO, 2021).

Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana e glutaraldeído: A104, A202, A204, A206 e A304.



Fonte: Autoria Própria.

Nota-se também, para todas as amostras, as principais bandas presente na quitosana, como as bandas em 1650 , 1565 , 1410 , 1375 cm^{-1} , que são atribuídas respectivamente ao grupo C=O em amidas primárias, amidas secundárias, grupos CH e CH_2 , e dobramento CH_3 . As bandas 1152 , 1070 , 1026 e 894 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico C-O-C, estiramento C-OH, estiramento C-O e ligações C-N

(BRUGNEROTTO et al., 2001; EL KNIDRI et al., 2016; FATIMA, 2020; IBRAHIM; OSMAN; MAHMOUD, 2011). Todavia, as bandas em 1315 e 1152 cm^{-1} , característica do grupo amina acetilado e polissacarídeos, respectivamente, tornaram-se menos evidentes no FTIR dos criogéis se comparado à quitosana pura (LI et al., 2013; OLIVEIRA; FERNANDES; CARVALHO, 2021). A fim de melhor avaliar a variação na intensidade de bandas de absorção específicas, realizou-se a comparação dos espectros de FTIR dos criogéis (A104, A202, A204, A206 e A304) com a quitosana pura (D-M3), com base na razão entre a intensidade das bandas em relação a banda de referência em 1152 cm^{-1} , mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Razão de bandas de absorção na região do infravermelho com base na intensidade das bandas em relação à banda de referência de 1152 cm^{-1} , para as amostras de criogel e quitosana pura utilizada.

Criogel	Bandas (cm^{-1})					
	2981	1725	1650	1565	1410	1375
A104	1,38	0,81	1,52	3,42	2,21	1,42
A202	1,53	0,77	1,97	3,29	2,12	1,51
A204	1,30	0,79	1,20	1,90	1,61	1,40
A206	203,50	0,88	1,58	204,52	5,99	1,70
A304	1,79	0,73	1,35	4,26	2,55	1,47
QS (D-M3)	0,68	0,68	1,03	0,93	0,83	0,99

Fonte: Autoria Própria.

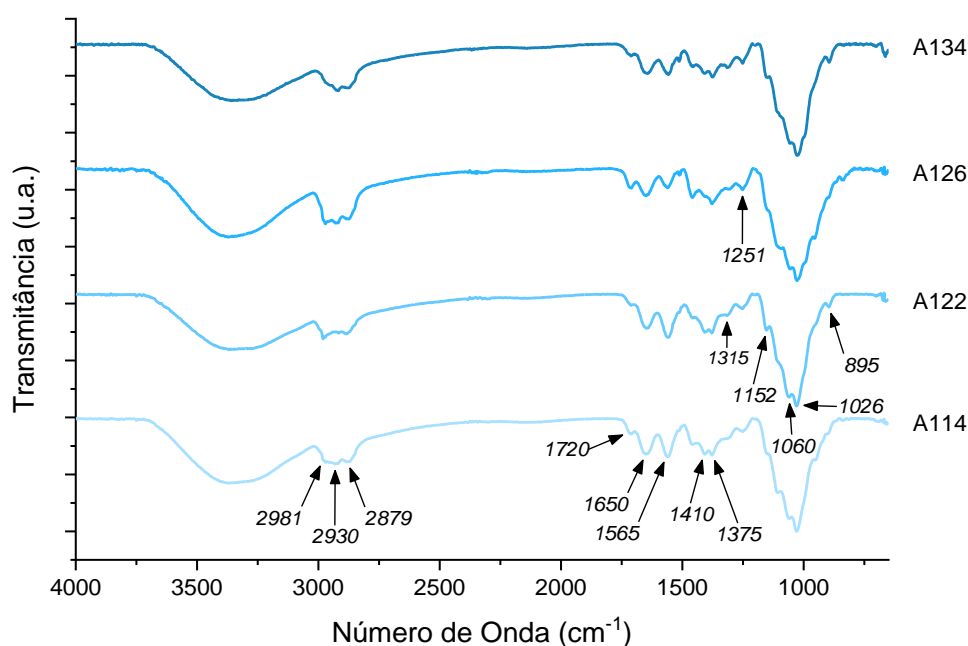
Nota-se que há maior intensidade das bandas em 2981 cm^{-1} para todos os criogéis, em especial a amostra A206, em virtude dos grupos CH_2 do GA. A banda 1725 cm^{-1} também apresentou maior intensidade se comparado ao polímero natural puro, sugerindo a presença de alguns aldeídos livres, sendo um indicativo de que possivelmente há algumas cadeias de GA em que uma das extremidades não reagiu em virtude da indisponibilidade de grupos amina em posição favorável a reação (DE OLIVEIRA; UGUCIONI; BORGES, 2021; MARTÍNEZ-MEJÍA et al., 2019).

A banda em 1650 cm^{-1} também apresentou maior intensidade possivelmente pela formação de grupos imina, devido à reação de reticulação entre o grupo aldeído do GA e amino da QS, havendo sobreposição de bandas características de absorção. Deste modo, esta banda não permite afirmar o grau de reticulação do material formado, mas apresenta um indicativo da maior interação entre os componentes pela formação de grupos imina. De modo semelhante, as bandas em 1565, 1410 e 1375

cm^{-1} apresentaram maior intensidade, possivelmente relacionados com o grupo CH_2 presente no agente reticulante (DE OLIVEIRA; UGUCIONI; BORGES, 2021).

O espectro de FTIR dos criogéis com MC é mostrado na Figura 26 para as amostras com 0,5% m/v de QS, Figura 27 para amostras com 1% m/v de QS e Figura 28 para amostras com 1,5% m/v de QS. Além das bandas de absorção característica para QS e GA, conforme discutido para os criogéis sem MC, nota-se a banda 1251 cm^{-1} que pode ser atribuída à interação de grupos hidroxila e aldeído (CAMANI et al., 2020). As bandas de absorção características da celulose podem ser encontradas próximo de 3350 , 2930 , 1152 , 1026 , 895 cm^{-1} , atribuídas respectivamente ao estiramento simétrico das ligações $-\text{OH}$ e C-H , vibração assimétrica C-O-C , alongamento C-O e às vibrações C-H . Todavia, estas em geral se sobrepõem com regiões de absorção do infravermelho da quitosana (CAI et al., 2019; FERREIRA et al., 2020; MAMANI et al., 2020).

Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana com microcelulose e glutaraldeído: A114, A122, A126 e A134.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana, microcelulose e glutaraldeído: A212, A216, A224, A232 e A236.

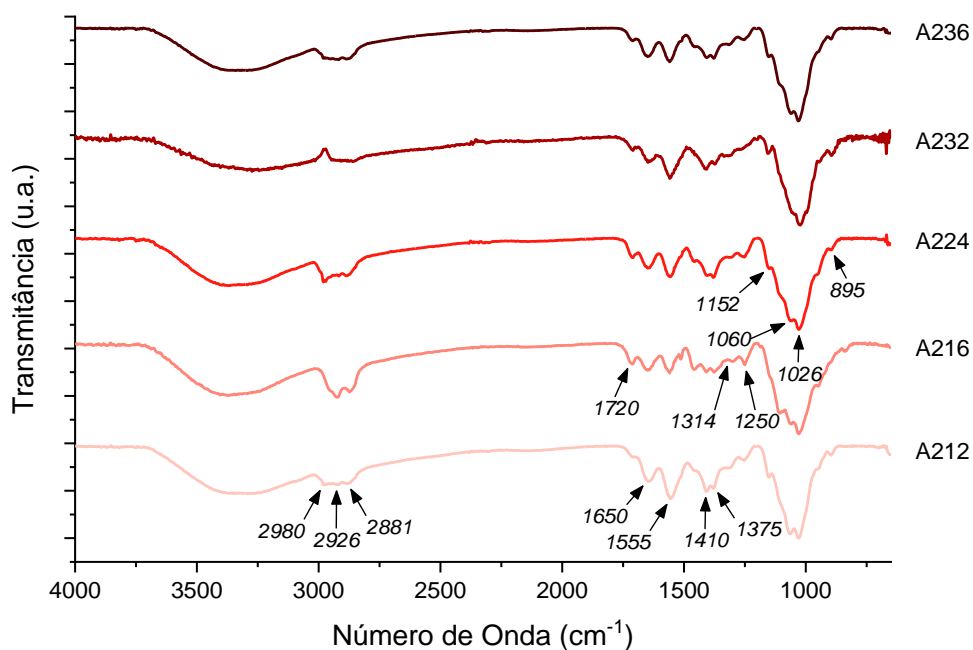
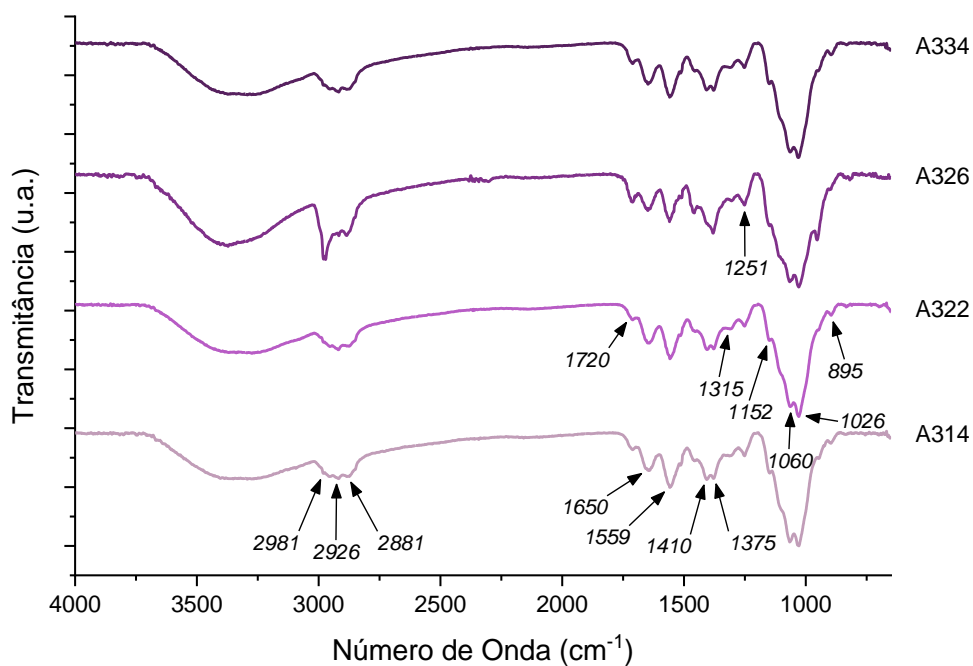


Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de criogel de quitosana, microcelulose e glutaraldeído: A314, A322, A326 e A334.



5.3.2. Caracterização de Morfologia e Densidade

Utilizou-se fotomicrografias obtidas por MEV para avaliação da morfologia dos criogéis desenvolvidos, mostradas na Figura 29. A morfologia dos criogéis sem MC caracteriza-se pela formação de uma estrutura tridimensional microporosa irregular e interconectada formada por segmentos semelhantes a folhas de quitosana. No que tange aos criogéis com MC, nota-se que a fibra de celulose apresentou boa dispersão, orientação variada e boa interação com a quitosana. Deste modo, a microcelulose possibilitou a conexão entre as folhas de quitosana. Resultado semelhante foi obtido por Li e colaboradores (2018), que avaliaram criogéis de quitosana e papel reciclado para tratamento de água. Conforme os autores, a interconexão entre as folhas de quitosana e fibras de microcelulose favorecem o aumento da resistência mecânica à compressão, facilitando a aplicação dos criogéis (LI et al., 2018).

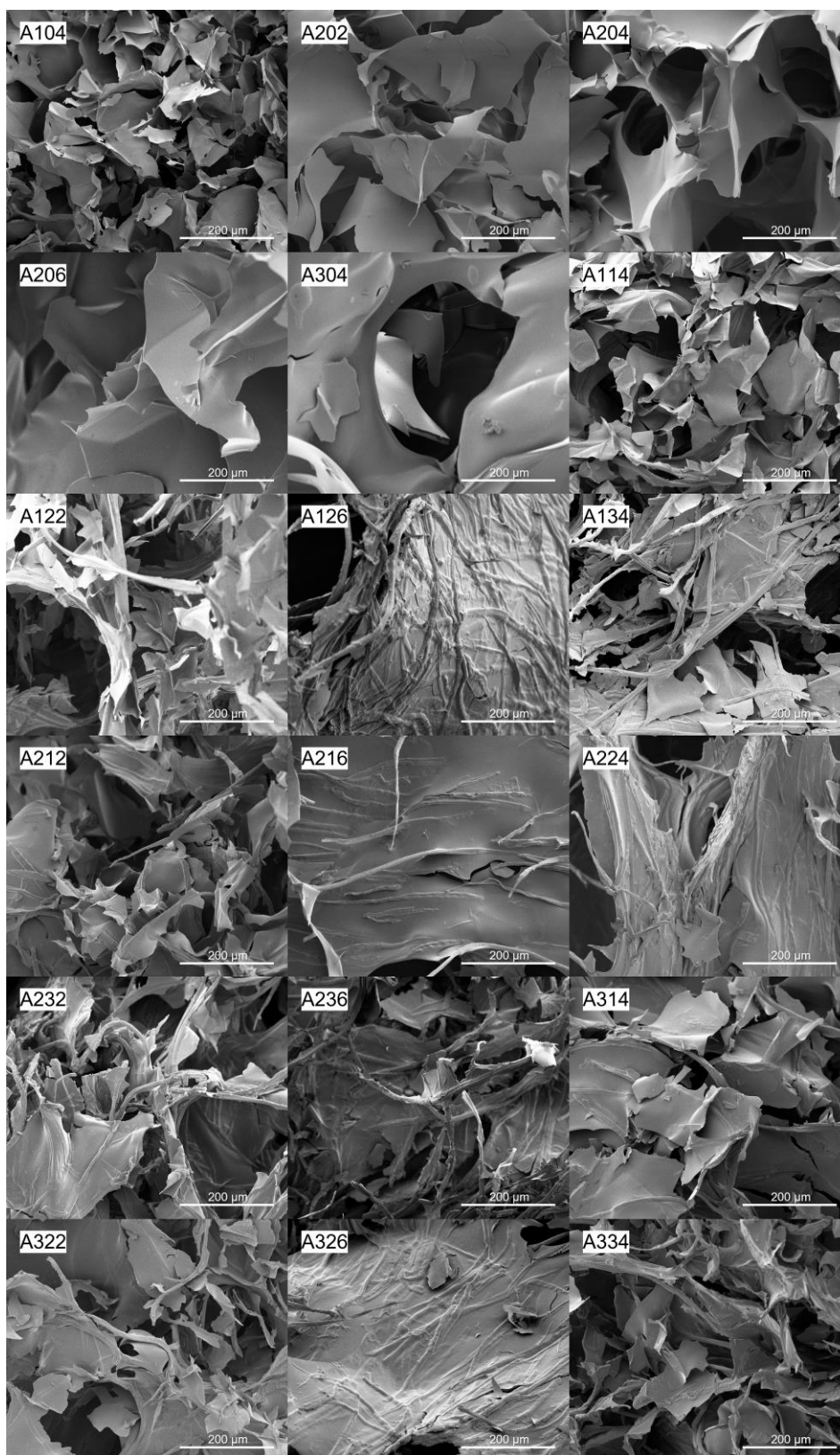
Os poros formados nos criogéis apresentaram variação de formato e tamanho, como apresentado na Tabela 6, com aspecto aberto.

Tabela 6 – Variação do tamanho de poro dos criogéis.

Criogel	Variação do tamanho de poro (µm)
A104	5 - 178
A202	32 - 188
A204	29 - 358
A206	45 - 259
A304	52 - 551
A114	5 - 226
A122	6 - 188
A126	25 - 1815
A134	24 - 191
A212	28 - 237
A216	21 - 134
A224	10 - 135
A232	5 - 141
A236	9 - 240
A314	10 - 282
A322	7 - 363
A326	20 - 483
A334	13 - 479

Fonte: Autoria Própria.

Figura 29 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos criogéis de quitosana com e sem microcelulose reticulados com glutaraldeído, com magnificação de 500x.



Fonte: Autoria Própria.

Segundo Zhang e colaboradores (2018), a formação de microporos abertos de tamanhos variados e interconectados favorece o aumento de área superficial e a passagem da solução através da estrutura tridimensional dos criogéis. Deste modo, pode-se contribuir para a sorção dos MPTs do meio aquoso pelos criogéis. Contudo, nota-se por meio das fotomicrografias que com o aumento da concentração de QS, há uma tendência de aumento dos segmentos ou folhas de quitosana. Este resultado pode decorrer da maior fragilidade da parede nos criogéis com menor concentração do polímero natural, gerando segmentos menores. Os resultados também indicam que o aumento de agente reticulante favorece segmentos maiores, podendo estar novamente relacionado à resistência dos segmentos formados, conforme resultados semelhantes na literatura (LI et al., 2018; MARTÍNEZ-MEJÍA et al., 2019; ZHANG et al., 2018).

Salienta-se, contudo, que a irregularidade no formato dos poros dificulta a definição dos limites dos mesmos e a avaliação da porosidade por tratamento das fotomicrografias não permite assegurar a área superficial disponível para adsorção no criogel. Ressalta-se também que todos os criogéis de QS sem MC apresentaram baixa resistência mecânica, visto que estes apresentavam fragmentação com o desmolde e manuseio do material, dificultando consideravelmente a aplicação destes criogéis, como exemplo mostrado na Figura 30.

Figura 30 – Amostra A206 após aplicação de pressão entre os dedos.

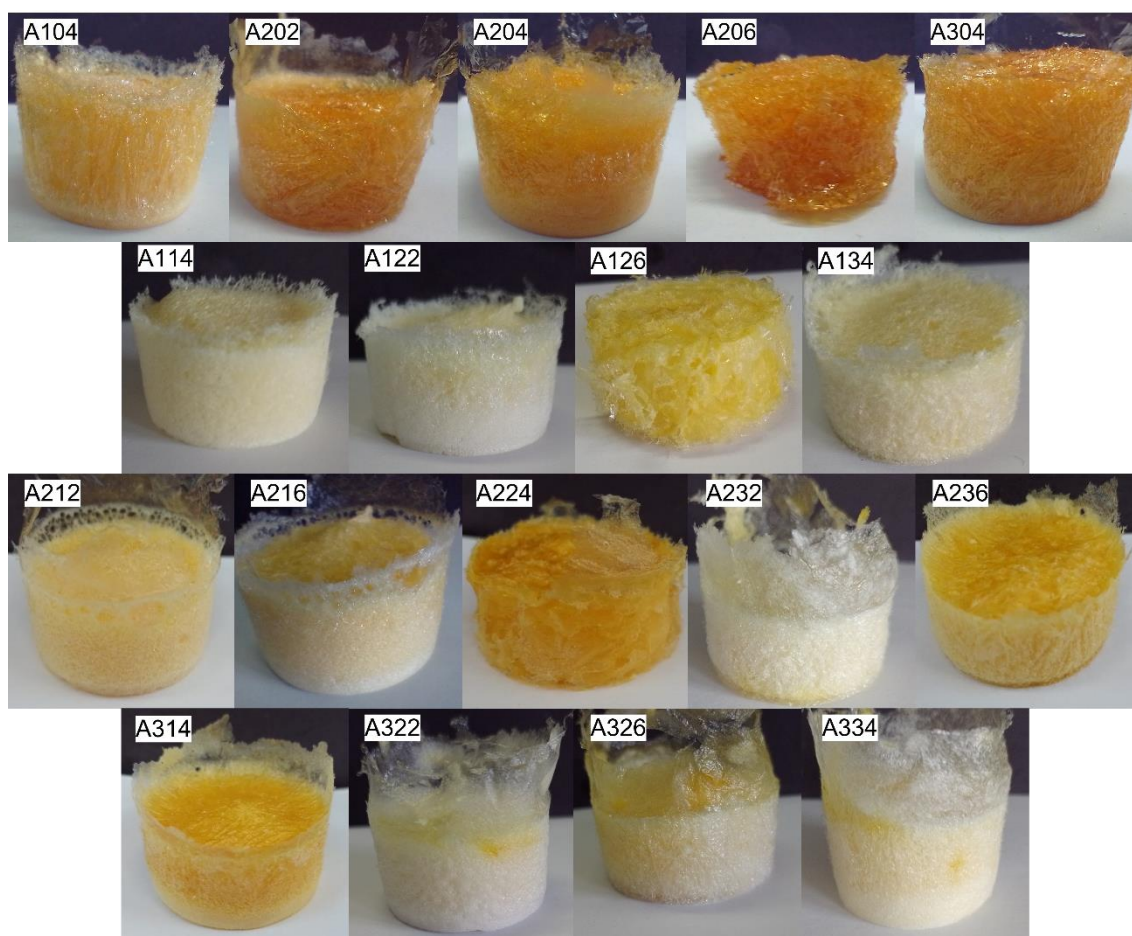


Fonte: Autoria Própria.

As fotografias dos criogéis são mostrados na Figura 31. Os criogéis desenvolvidos apresentaram aparência e textura semelhante a espumas. Nota-se que com o aumento da concentração de glutaraldeído nas formulações, o criogel exibiu

coloração mais amarelada, tendendo ao laranja. A mudança de cor pode estar relacionada com a maior formação de grupos imina, resultante da reação de reticulação dos grupos aldeído e amina. Resultados semelhantes foram observados na literatura (DE OLIVEIRA; UGUCIONI; BORGES, 2021; MARTÍNEZ-MEJÍA et al., 2019; OLIVEIRA; FERNANDES; CARVALHO, 2021). Com a adição de MC, por sua vez, percebe-se que o criogel apresentou aspecto mais esbranquiçado.

Figura 31 – Fotografias dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose reticulados com glutaraldeído.

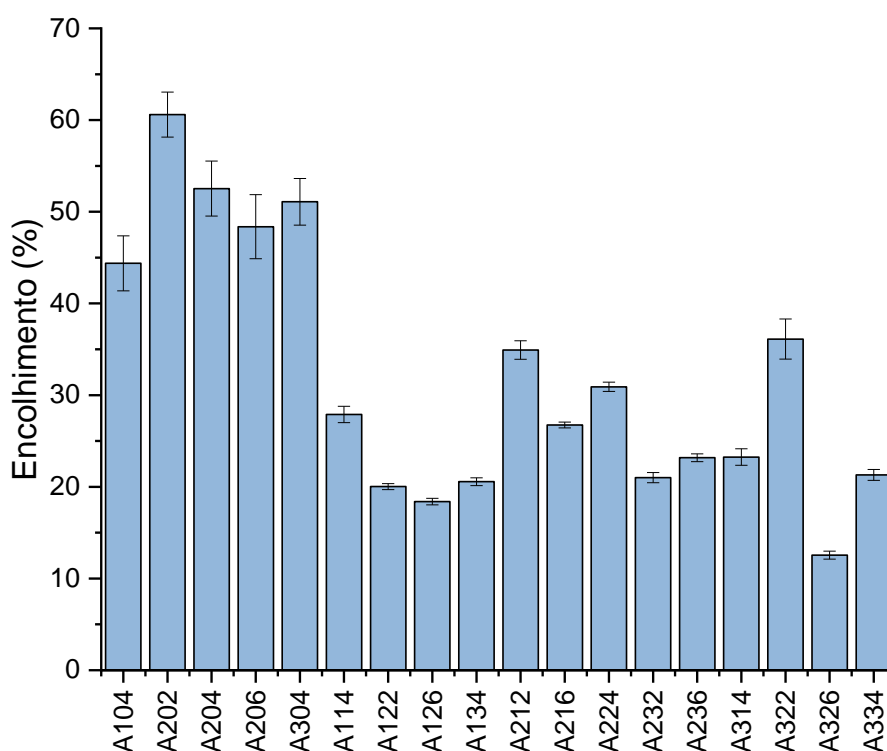


Fonte: Autoria Própria.

Ao avaliar o encolhimento dos criogéis em virtude do processo de liofilização, observa-se que a incorporação de MC contribuiu para o menor encolhimento percentual das amostras. O encolhimento foi avaliado pela razão entre o volume do criogel pelo volume do molde utilizado e é mostrado na Figura 32. Nota-se que os criogéis sem MC apresentaram encolhimento acima de 40%, enquanto as amostras com MC tiveram encolhimento em torno de 20%. Salienta-se, contudo, que os criogéis

com MC em que há predominância da QS em relação à MC tiveram encolhimento sutilmente maiores. Este resultado está relacionado com o reforço fornecido pelas fibras de celulose de modo que a estrutura em rede dos criogéis pode ser mais preservada durante o processo de liofilização.

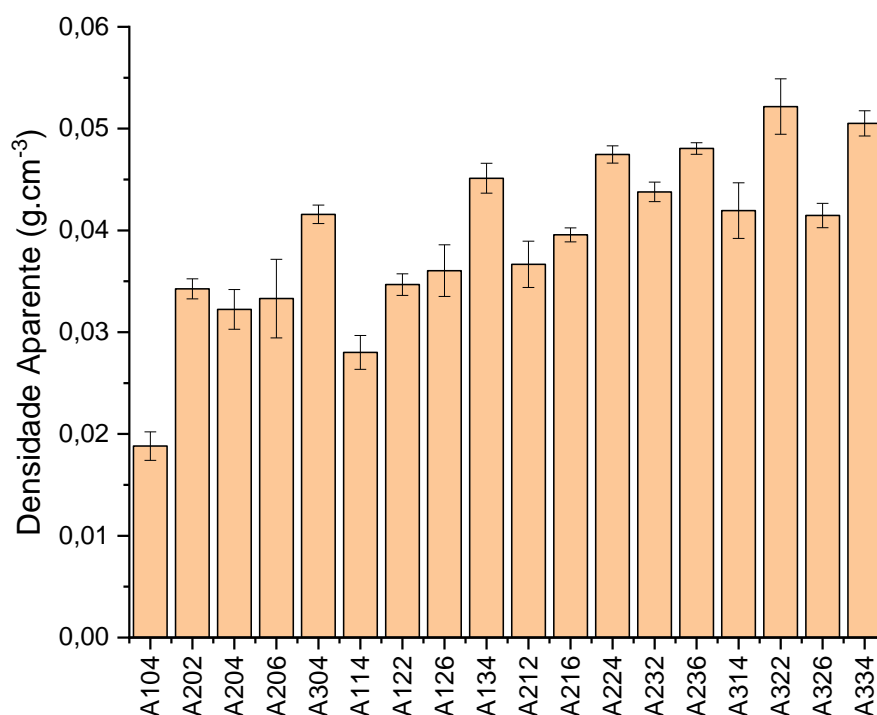
Figura 32 – Encolhimento após secagem dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose reticulados com glutaraldeído.



Fonte: Autoria Própria.

A densidade aparente dos criogéis foi obtida pela razão entre o volume e a massa das amostras após secagem. Os criogéis apresentaram densidade aparente entre 0,02 e 0,06 g.cm⁻³, como mostrado na Figura 33. Ressalta-se que as amostras sem MC apresentaram densidade aparente semelhante às amostras com 1% m/v em MC, pelo maior encolhimento do material com possível colapso da estrutura em rede durante a secagem. Para as amostras com MC percebe-se uma tendência de aumento da densidade aparente conforme aumenta-se o percentual de polissacarídeos na formulação. O aumento percentual de agente reticulante também contribuiu para o aumento da densidade. Os valores de densidade aparente obtidos estão próximos dos observados na literatura para criogéis (CHARTIER et al., 2022; OZEN et al., 2021)

Figura 33 – Densidade aparente dos criogéis de quitosana sem e com microcelulose reticulados com glutaraldeído.

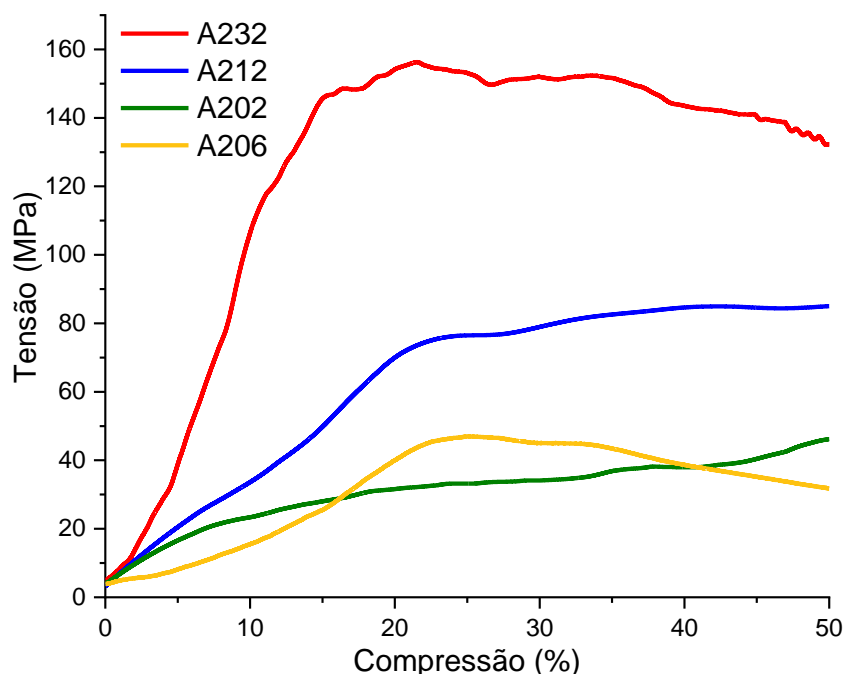


Fonte: Autoria Própria.

5.3.3. Resistência Mecânica à Compressão

A fim de melhor avaliar o efeito do agente reticulante e da microcelulose nas propriedades mecânicas do material, avaliou-se a resistência à compressão das amostras A202, A206, A212 e A232. A Figura 34 mostra curvas de tensão (MPa) em função da compressão (%) ao qual o material foi submetido.

Figura 34 – Curvas de tensão pela compressão obtidas por ensaio de compressão dos criogéis A202, A206, A212 e A232.



Fonte: Autoria Própria.

Ao avaliar a curva de tensão pela deformação dos criogéis, é evidente que com a incorporação da microcelulose houve o aumento da resistência à compressão do material. A tensão máxima suportada pelos criogéis avaliados até uma deformação de 50% da altura inicial e o módulo de escoamento são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Tensão máxima e módulo de escoamento para criogéis.

Criogel	Tensão Máxima (KPa)	Módulo de Escoamento (KPa)
A202	55 ± 9	543 ± 46
A206	46 ± 6	112 ± 14
A212	88 ± 13	815 ± 81
A232	155 ± 16	1237 ± 37

Fonte: Autoria Própria.

Em comparação com a amostra A202, a incorporação de 0,5 e 1,5% de microcelulose, permitiu o aumento da tensão máxima suportada para cerca de 60 e 180%, e aumento próximo de 50 e 135% no módulo de escoamento para as amostras A212 e A232, respectivamente. Este resultado evidencia a atuação da microcelulose

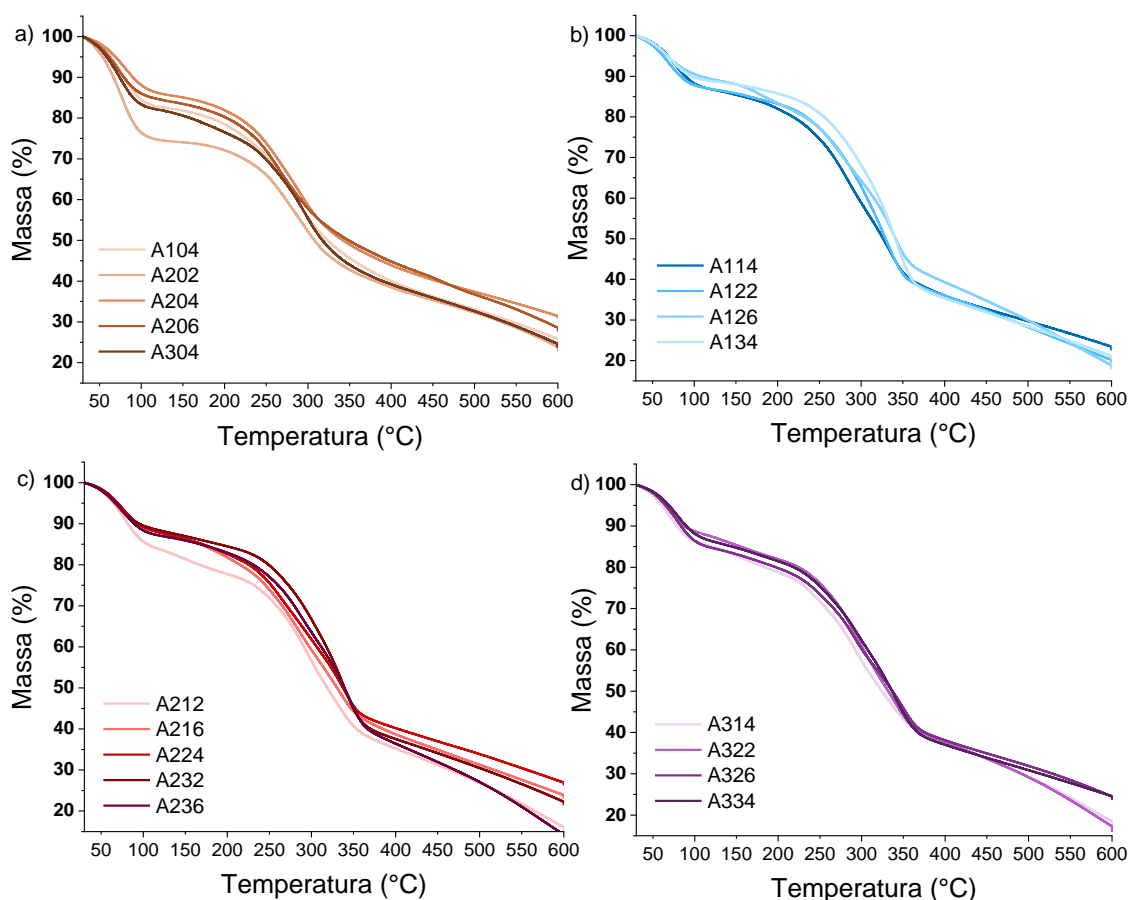
como agente de reforço. A boa eficiência das fibras para o aumento de propriedades mecânicas se dá principalmente pela boa interação da celulose com a quitosana e a capacidade das fibras em conectar as folhas de quitosana presentes nos criogéis, conforme as imagens de fotomicrografia (Figura 29). Todavia, ao comparar as amostras A202 e A206, nota-se que o aumento da concentração de glutaraldeído de 1 para 3% acabou reduzindo a tensão máxima e módulo de escoamento do criogel. Neste sentido, a maior concentração de agente reticulante acabou sendo desfavorável para a resistência dos criogéis em vista da maior presença de grupos imina, caracterizada pela formação de dupla ligação entre oxigênio e nitrogênio pela reação de grupos aldeído e amina secundária. Esta ligação covalente restringe a liberdade de rotação das ligações em virtude da ligação tipo pi, tal que se fragiliza a capacidade de deformação do material (GULARTE et al., 2019; TRIANA-GUZMÁN et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

5.3.4. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos criogéis desenvolvidos foi avaliada por meio de TGA, cujo resultados são mostrados na Figura 35, e a derivada da curva de TGA na Figura 36. Os criogéis de QS e GA apresentaram dois eventos térmicos principais. Já os criogéis de QS e GA com MC apresentaram três eventos térmicos principais. A Tabela 8 apresenta a temperatura na qual se observou a maior taxa de degradação térmica, a partir da curva derivada, com destaque para o evento de maior taxa para cada criogel desenvolvido.

O primeiro evento térmico, entre 40 e 110 °C, corresponde à evaporação de água e compostos voláteis. A perda de massa no primeiro evento foi de 13,8% em média. O segundo evento pode ser atribuído a degradação térmica da quitosana. Apesar da QS D-M3, utilizada no preparo dos criogéis, apresentar T_{MAX} em 305,8 °C; nota-se tendência na redução da temperatura de degradação máxima característica da QS ao modo que a fração de QS no criogel diminui, variando entre 274,7 e 298,8 °C (BOUDOUAIA; BENGHAREZ; JELLALI, 2019; SEGHIR; BENHAMZA, 2017).

Figura 35 – Curvas de análise termogravimétrica para os criogéis a) A104, A202, A204, A206, A304; b) A114, A122, A126, A134; c) A212, A216, A224, A232, A236; d) A314, A322, A326, A334.



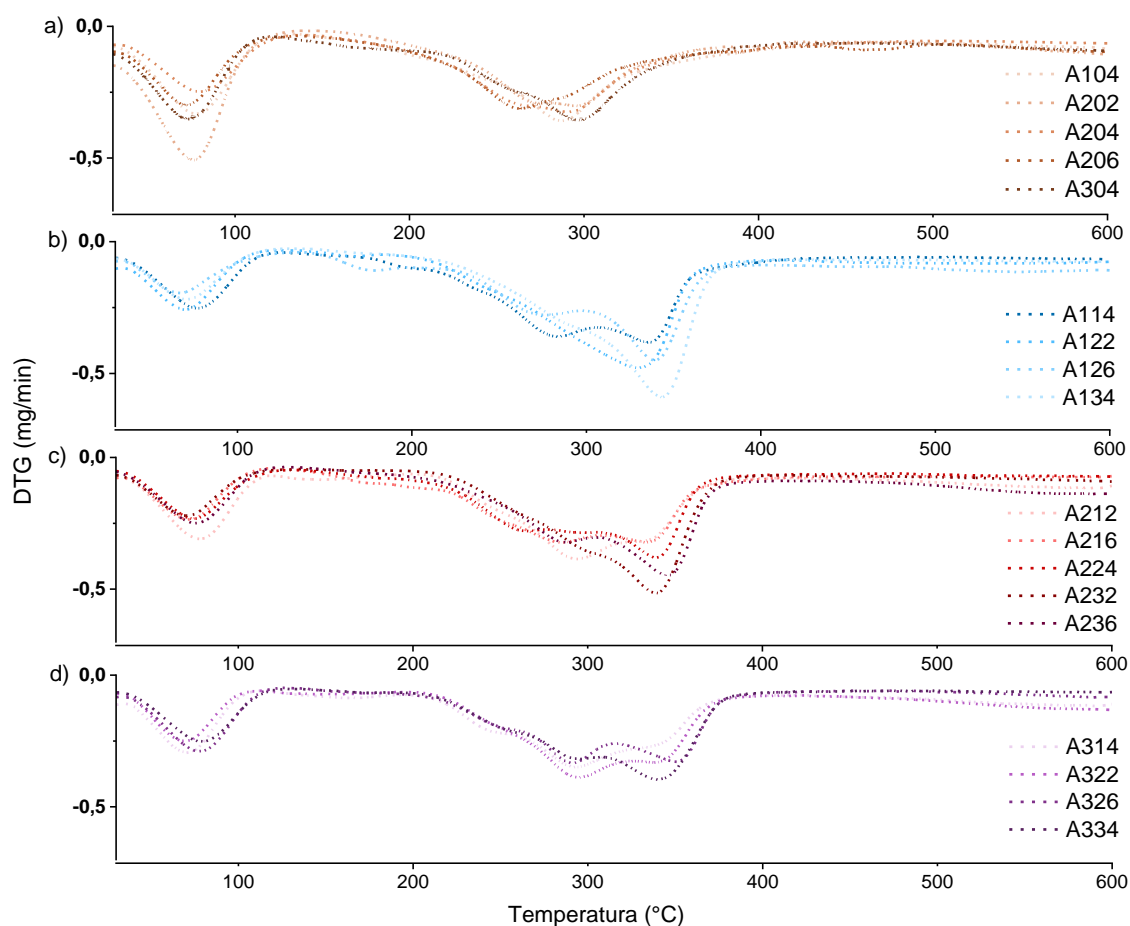
Fonte: Autoria Própria.

O terceiro evento foi observado apenas para os criogéis com MC e pode ser atribuído à degradação térmica das fibras de celulose, variando entre 328,9 e 351,4 °C. Em comparação com a MC pura, que teve T_{MAX} em 336,7 °C, nota-se que algumas amostras apresentaram redução enquanto outras apresentaram aumento da temperatura no ponto de máxima degradação térmica. Além disso, nota-se que os criogéis com composição na qual a concentração de MC é igual ou maior do que a de QS, o terceiro evento térmico apresentou maior taxa de degradação se comparado com o segundo e primeiro eventos.

Ressalta-se que a degradação dos polímeros naturais nos criogéis inicia-se em torno de 200 °C. Além disso, algumas amostras apresentaram degradação significativa entre 180 e 270 °C, com taxa máxima de degradação próximo de 260 °C. Conforme a literatura, este evento está relacionado com a degradação de cadeias de

menor massa molecular, tais como cadeias de glutaraldeído (BALDINO et al., 2015; DE OLIVEIRA; UGUCIONI; BORGES, 2021; DOUSTDAR; OLAD; GHORBANI, 2022; WAHID et al., 2019).

Figura 36 – Derivada das curvas de análise termogravimétrica para os criogéis a) A104, A202, A204, A206, A304; b) A114, A122, A126, A134; c) A212, A216, A224, A232, A236; d) A314, A322, A326, A334.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 8 – Temperatura no ponto máximo da degradação térmica para os principais eventos térmicos e massa residual dos criogéis.

Criogel	Temperatura (°C)			Massa Residual (%)	
	1ºEvento	2ºEvento	3ºEvento	em 110°C	em 600°C
A104	76,7	<u>286,2</u>	-	83,4	25,8
A202	<u>75,4</u>	296,3	-	86,8	23,8
A204	78,8	<u>289,9</u>	-	85,2	31,4
A206	71,9	288,9	-	82,5	28,6
A304	72,7	<u>298,8</u>	-	75,3	24,6
A114	76,5	283,0	<u>335,7</u>	87,4	23,6
A122	69,6	-	<u>330,6</u>	87,3	20,4
A126	66,7	274,7	<u>338,8</u>	89,9	19,2
A134	68,8	280,0	<u>343,6</u>	89,2	21,4
A212	79,1	<u>293,7</u>	328,9	84,6	16,5
A216	70,5	<u>286,9</u>	334,0	88,4	24,2
A224	74,8	295,3	<u>338,1</u>	88,5	27,3
A232	71,6	-	<u>340,2</u>	88,9	22,6
A236	74,5	286,7	<u>344,5</u>	87,6	14,9
A314	70,3	<u>291,6</u>	335,6	85,8	18,8
A322	69,2	<u>294,4</u>	337,6	88,2	17,7
A326	78,1	<u>291,1</u>	351,4	85,5	24,7
A334	79,6	294,2	<u>339,9</u>	87,2	24,8

Sublinhado: evento térmico correspondente ao evento com maior taxa de degradação térmica para cada amostra de criogel desenvolvido

Fonte: Autoria Própria.

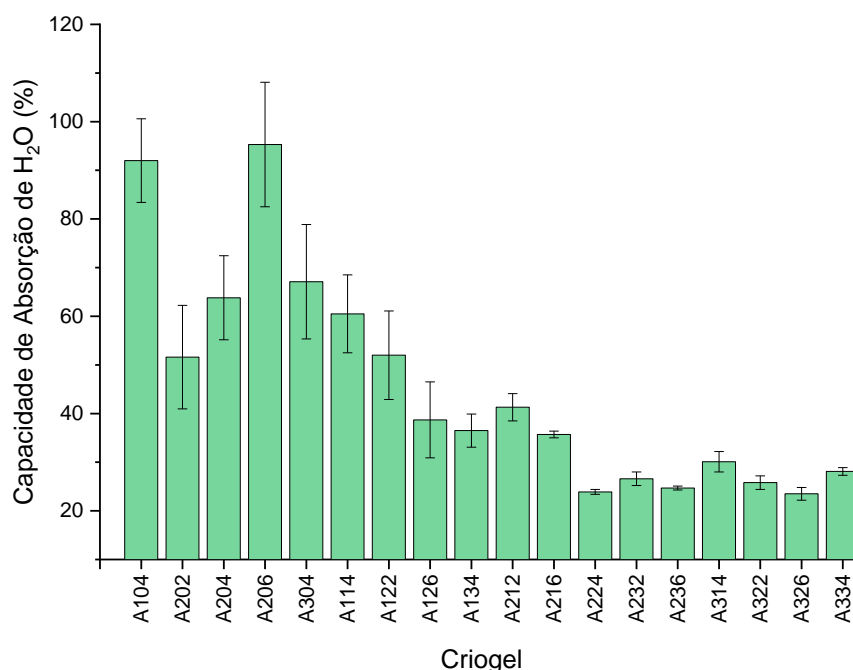
5.3.5. Absorção de Água

A capacidade de absorção de água dos criogéis em relação à massa seca é mostrada na Figura 37. Nota-se grande variação na capacidade de absorção entre as amostras, variando de 23 a 95 %. Os criogéis sem MC e as amostras A114 e A122 apresentaram maior capacidade de absorção de água (acima de 50%) se comparados com os demais.

Conforme a literatura, a absorção de água é afetada principalmente pela presença de grupos hidroxila, que favorece a hidrofiliidade, grupos amino passíveis de protonação e a flexibilidade das cadeias de quitosana ao permitir a penetração do solvente em sua estrutura (OU; BO, 2017). No entanto, ressalta-se que a presença de MC reduziu a capacidade de absorção para os criogéis desenvolvidos. Ademais,

durante o ensaio de absorção de água, houve a fragmentação das amostras de criogéis sem microcelulose. Este resultado indica que os criogéis sem microcelulose não apresentam desempenho mecânico satisfatório para aplicação no tratamento de água, pois sua fragmentação dificulta a manipulação e retirada do material do meio aquoso, e que a microcelulose desempenha função importante para manutenção da estrutura em rede do material.

Figura 37 – Capacidade de absorção de água para os criogéis de quitosana sem e com microcelulose.

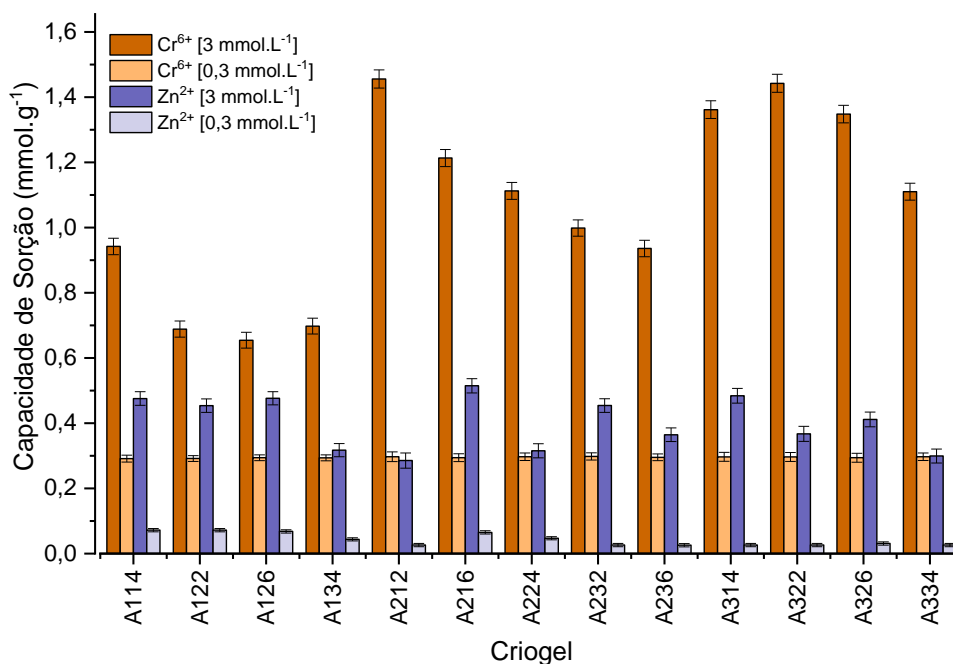


Fonte: Autoria Própria.

5.3.6. Sorção de Íons Cr^{6+} e Zn^{2+}

Para avaliar a afinidade dos criogéis de QS com MC preparados quanto à sorção de íons Cr^{6+} e Zn^{2+} , avaliou-se a capacidade de sorção (q_e) das amostras partindo das concentrações de 0,3 e 3 mmol.L⁻¹ para cada íon. Os resultados da capacidade de sorção são mostrados na Figura 38. Em vista da baixa resistência, os criogéis sem MC não foram considerados adequados para a aplicação no tratamento de águas contaminadas por sorção.

Figura 38 – Capacidade de sorção dos criogéis de quitosana com microcelulose para os íons Cr^{6+} e Zn^{2+} partindo das concentrações iniciais de 0,3 e 3 mmol.L^{-1} .



Fonte: Autoria Própria.

É notável a maior capacidade de sorção de Cr^{6+} do que Zn^{2+} para todos os criogéis avaliados para uma mesma concentração inicial. Este resultado indica uma afinidade desfavorável entre os criogéis e o íon Zn^{2+} . A maior capacidade de sorção obtida neste trabalho foi próxima de 0,5 mmol.g^{-1} , sendo a C_0 de 3 mmol.L^{-1} . Ressalta-se, contudo, que a eficiência de remoção do zinco do meio aquoso atingida ficou entre 20 e 10%. Busuioc e colaboradores (2016), avaliaram a sorção de zinco por meio de hidrogéis de quitosana reticulados por 0,1% de glutaraldeído. A capacidade máxima obtida pelos autores em pH 4.0 foi próxima de 0,7 mmol.g^{-1} partindo de 1,4 mmol.g^{-1} . Todavia, conforme os autores, com o aumento do pH ocorre o aumento de q_e , mas também pode favorecer a precipitação de compostos insolúveis (BUSUIOC et al., 2016; JAIN; RATH, 2013). Em abordagem distinta, Jugade e colaboradores (2021), relatam capacidade máxima de sorção de 0,3 mmol.L^{-1} para quitosana reticulada com fosfato em pH 5.0. (JEYASEELAN; JAIN; JUGADE, 2021).

Em contrapartida, Wang e Chen (2019), relatam o processo de tratamento por precipitação sequencial de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} . Os autores realizaram a precipitação combinada inicialmente pelo uso de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), associado com 0,1% (v/v) de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidrossulfeto de sódio (NaHS). A

eficiência de precipitação foi próxima de 94 e 96% para Cu e Zn respectivamente (WANG; CHEN, 2019). O tratamento pela formação de complexos insolúveis com difenil ditiocarbamato, por sua vez, permitiu a remoção de Zn com eficiência de 75 % em pH 3.0 (ABU-EL-HALAWA; ZABIN, 2017). Assim, o tratamento por sorção do zinco em materiais baseados em quitosana torna-se interessante como auxiliar para redução da concentração de íons na solução, podendo favorecer o tratamento adequado em ação sinérgica com outros métodos.

No que tange à remoção de íons Cr^{6+} , os criogéis apresentaram eficiência de remoção próxima de 100% para todas as amostras em pH 4.0 e C_0 de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$, apresentando assim q_e próximo de $0,3 \text{ mmol.g}^{-1}$. O resultado indica alta afinidade dos criogéis para sorção de cromo do meio aquoso. Para C_0 de 3 mmol.L^{-1} , nota-se que os criogéis apresentaram elevada capacidade de sorção, especialmente as amostras A212, A314, A322 e A326. Este resultado está possivelmente relacionado com o número de grupos amino disponíveis. Conforme estudo realizado por Mei e colaboradores (2020), em avaliação de criogéis de quitosana com óxido de grafeno, o sítio ativo com maior contribuição para a remoção de íons Cr^{6+} do meio aquoso são os grupos NH_2 , em vista da atração eletrostática entre o oxianion formado pelo sal de cromo com os grupos amino protonados na estrutura da quitosana, seguido de reação de coordenação, prevalecendo o processo de remoção por adsorção. As hidroxilas presentes na estrutura dos polissacarídeos acabam desempenhando papel secundário (MEI et al., 2020; TAHOON et al., 2020). Deste modo, nota-se que os criogéis com 1% em QS apresentaram menor q_e do que os com 2 e 3% em QS. Além disso, à medida que se aumenta o teor de MC e GA na formulação, nota-se a redução de q_e , possivelmente pelo aumento de interações secundárias, como ligações de hidrogênio entre a QS e MC, e pelo aumento da reticulação pela reação com o GA, de modo que se ocupa sítios ativos NH_2 . Assim, é preferível menor teor de glutaraldeído, tal que se evite a ocupação de grupos amino pela reação com aldeídos, ou até mesmo a avaliação de outros agentes de reticulação em trabalhos futuros.

A fim de melhor aferir o comportamento de adsorção, avaliou-se as isotermas das amostras A212, A314, A322 e A326, variando a concentração inicial (C_0) entre $0,1$ e 10 mmol.L^{-1} , em temperatura de 25°C , pH 4.0, dose de adsorvente de 1 g.L^{-1} e agitação de 150 rpm. As isotermas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos para os modelos de isoterma de adsorção são apresentados na Tabela 9, bem como os valores do coeficiente de determinação (R^2),

que expressa a variação dos dados experimentais em relação ao modelo linear teórico, e a soma do quadrado dos erros (SSE), calculada como a soma da diferença ao quadrado entre os valores obtidos experimentalmente e por meio dos modelos teóricos. As curvas de isoterma dos dados experimentais e modelos na Figura 39.

Tabela 9 – Parâmetros de ajuste para os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips.

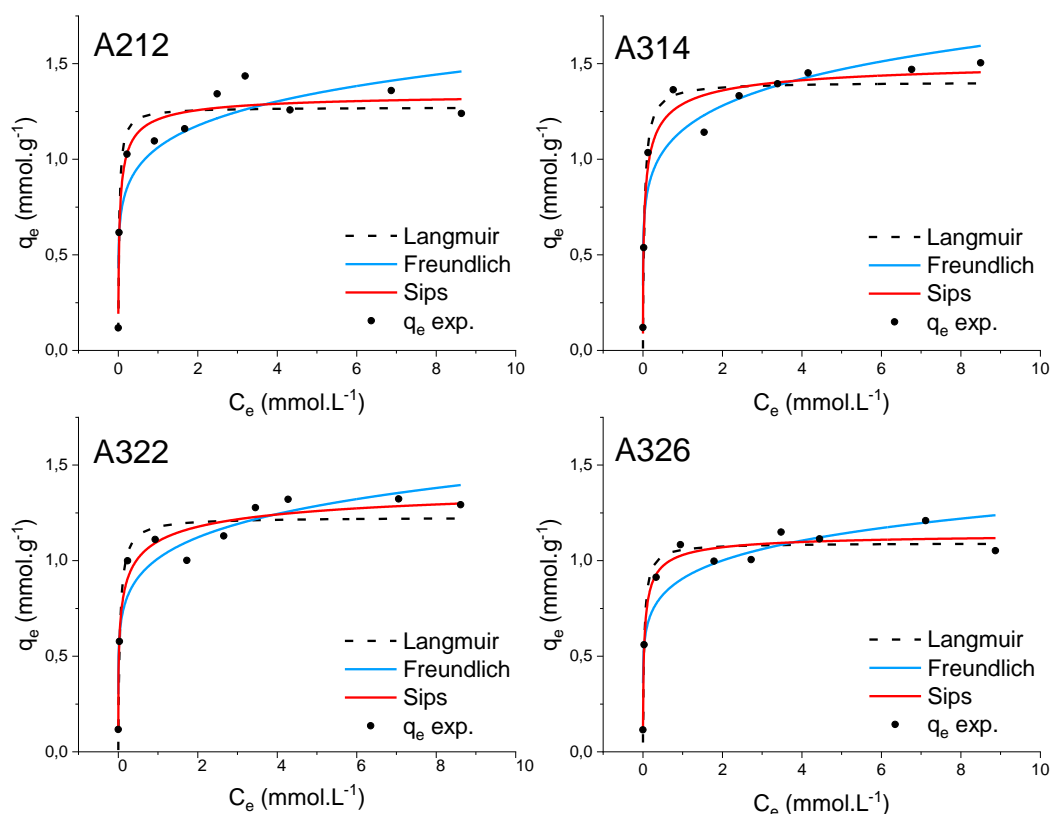
Amostras:	A212	A314	A322	A326
<i>Langmuir</i>				
Q_{MAXL} (mmol.g ⁻¹)	1,27	1,40	1,23	1,09
K_L (L.mmol ⁻¹)	40,19	24,59	23,49	30,10
R^2	0,9378	0,9526	0,9301	0,9558
SSE	0,092	0,090	0,095	0,045
<i>Freundlich</i>				
nf	6,77	6,61	6,68	7,00
K_F (mmol.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{1/n})	1,06	1,15	1,01	0,91
R^2	0,8426	0,9036	0,9179	0,8476
SSE	0,233	0,184	0,111	0,154
<i>Sips</i>				
Q_{MAXS} (mmol.g ⁻¹)	1,35	1,54	1,48	1,15
ns	0,64	0,55	0,42	0,66
K_s (L.mmol ⁻¹)	8,30	5,04	2,93	8,62
R^2	0,9544	0,9653	0,9628	0,9688
SSE	0,067	0,066	0,050	0,032

Fonte: Autoria Própria.

Para todas as amostras de criogéis avaliadas por isoterma, percebe-se melhor ajuste com o modelo de Sips, em vista dos valores de R^2 e SSE, tal que quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 e mais próximo de zero for o SSE minimiza-se os desvios entre os valores experimentais e o modelo teórico de isoterma. O modelo de Sips resulta da combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, tal que se aproxima de Langmuir em altas concentrações e de Freundlich em baixas. O modelo de isoterma de adsorção por Langmuir tem por pressupostos que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos com energia equivalente, podendo comportar apenas uma molécula adsorvida por sítio ativo. Além disso, assume-se que as moléculas são adsorvidas em uma monocamada e não interagem entre si. O modelo de Freundlich, por outro lado, considera o adsorvente com superfície heterogênea,

com sítios ativos de diferentes energias e capaz de adsorção em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2020). O modelo de Langmuir é frequentemente relatado na literatura para adsorção de cromo por quitosana. Entretanto este modelo considera os sítios de adsorção homogêneos, o que é uma simplificação ao desconsiderar os diferentes grupos funcionais na estrutura do polissacarídeo (DRAGAN; DINU, 2020; SHETH et al., 2021). Em vista do melhor ajuste ao modelo de Sips, pode-se inferir que os criogéis de QS com MC possuem superfície majoritariamente homogênea para a adsorção dos íons Cr^{6+} nos sítios ativos NH_2 , presentes na cadeia de quitosana, com adsorção em monocamada em elevadas concentrações. Mas ainda há a influência de outros grupos funcionais, tal como a hidroxila, ainda que com energia de adsorção diferente.

Figura 39 – Isotermas de adsorção de Cr^{6+} e ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para as amostras A212, A314, A322 e A326.



q_e exp: Valores de capacidade de sorção obtidos experimentalmente.

Fonte: Autoria Própria.

As curvas de isoterma de adsorção para os criogéis apresentaram forma extremamente favorável, visto que a q_e é elevada já para baixas concentrações de

adsorvato na solução em equilíbrio (C_e). O parâmetro K_L pode ser entendido como a razão entre as constantes de adsorção e de dessorção. Deste modo, os valores elevados de K_L indicam forte interação entre o adsorvato e os adsorventes avaliados. O mesmo é observado para o parâmetro nf por Freundlich (NASCIMENTO et al., 2020).

A capacidade máxima de adsorção obtida por Sips está relacionada com o número de sítios ativos disponíveis para interação com o íon metálico. Os criogéis A212, A314, A322 e A326 apresentaram capacidade máxima de adsorção (Q_{MAX}) de 1,35, 1,54, 1,48 e 1,15 mmol.g⁻¹, respectivamente; o que equivale a cerca de 70, 80, 77 e 60 mg.g⁻¹. Nesse sentido, a maior concentração de QS favorece a adsorção de Cr⁶⁺, tal que a Q_{MAX} observada para a amostra A212 foi menor do que para as amostras A314 e A322. Contudo, a amostra A326 apresentou menor Q_{MAX} , possivelmente pela maior concentração de MC e GA, de modo que os grupos NH₂ foram ocupados por interações secundárias ou reticulação. Além disso, é importante frisar que a disponibilidade de grupos funcionais para adsorção está relacionada com a área superficial do material.

Em comparação com a literatura, os valores de Q_{MAX} obtidos foram satisfatórios para tratamento de águas contaminadas com Cr⁶⁺ pelos criogéis de QS com MC. Kong e colaboradores (2020), por exemplo, descrevem a remoção de Cr⁶⁺ por meio de esferas de zeólito carregadas superficialmente com óxidos bimetálicos de ferro e alumínio, permitindo a redução de Cr⁶⁺ para Cr³⁺. Por meio de troca-iônica, foi possível a formação de hidróxidos de cromo insolúveis sujeitos à precipitação. Conforme os autores, foi possível remoção de Cr⁶⁺ com eficiência próxima de 85% e capacidade de 45 mg.g⁻¹ (KONG et al., 2020). El Nerm e colaboradores (2015) avaliaram o uso de carvão ativado obtido a partir uma macroalga (*Pterocladia capillacea*) para sorção de Cr⁶⁺, com Q_{MAX} de 12 e 66 mg.g⁻¹ para a macroalga seca e seu carvão ativo em pH 1.0, respectivamente (EL NEMR et al., 2015). Ainda com derivados do carvão, Ribeiro e colaboradores (2020) investigaram o uso de cinzas voláteis para a adsorção de Cr⁶⁺. A Q_{MAX} obtida pelos autores foi de 7,5 mg.g⁻¹ (RIBEIRO et al., 2020). Assim, os criogéis de QS com MC desenvolvidos possuem potencial como materiais porosos para sorção de cromo, visto que relatos de águas residuais contaminadas em geral apresentam concentração entre 0,1 e 200 mg.L⁻¹ (KARA; ANSHEBO; SABIR, 2020; NUR-E-ALAM et al., 2020). A interação forte entre os grupos funcionais da quitosana e o cromo hexavalente também favorece a remoção dos íons do meio aquoso mesmo em baixas

concentrações, tal que se pode atingir o limite de 0,05 mg.L⁻¹, estabelecido pela resolução nº430/2011 do CONAMA para o consumo de água, em conformidade com o aconselhado pela Organização Mundial de Saúde (CONAMA, 2011; DRAGAN; DINU, 2020; MEI et al., 2020). Todavia, na literatura pode-se encontrar materiais baseados em quitosana com capacidade de sorção de Cr⁶⁺ muito elevada, acima de 3 mmol.L⁻¹. Porém muitos deste promovem a maior sorção de cromo por meio da maior disponibilidade de grupos funcionais na superfície. Entre as estratégias utilizadas está a modificação da quitosana, utilização de agentes de reticulação não convencionais ou que não ocupem grupos amino, incorporação de nanopartículas ou secagem supercrítica (ARORA, 2019; DRAGAN; DINU, 2020; QIAN et al., 2018; SHETH et al., 2021; TAHOON et al., 2020; ZHAO et al., 2018). Por outro lado, ressalva-se que tais estratégias podem encarecer o sorvente pelo custo dos materiais utilizados e complexidade dos processos. Os criogéis de quitosana com microcelulose desenvolvidos neste trabalho permanecem com vantagens quanto ao reaproveitamento de resíduos e fácil processo de produção.

A sorção de Cr⁶⁺ foi avaliada também quanto à cinética. Para tanto realizou-se a medida da concentração da solução contendo Cr⁶⁺ a partir de C₀ 0,3 mmol.L⁻¹ e dose de adsorvente de 1 g.L⁻¹, em temperatura de 25 °C e pH 4.0. Os valores obtidos foram avaliados junto dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, apresentadas nas Equações 12 e 13, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{Equação 12}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 13}$$

Onde q_e e q_t são, respectivamente, as capacidades de adsorção, em mmol.L⁻¹, no equilíbrio e no instante de tempo *t*, em horas. K₁ (h⁻¹) e K₂ (g.mmol⁻¹.h⁻¹) são constantes de taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente. Os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos são apresentados na Tabela 10.

Nota-se que o modelo cinético de adsorção de pseudo segunda-ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Resultado semelhante é observado na literatura (DRAGAN; DINU, 2020; MEI et al., 2020; SPINELLI et al., 2005). O modelo de pseudo segunda-ordem assume proporção com o número de sítios ativos disponíveis, bem como com a concentração de adsorvato. Além disso, se atribui

domínio da quimissorção, tal que ocorre a transferência de elétron no processo de adsorção (SHETH et al., 2021). Nota-se também maior taxa de adsorção para a amostra A212. O resultado pode estar relacionado com a menor densidade do criogel se comparado aos outros avaliados, visto que o menor teor de QS pode ter contribuído para maior caminho livre de modo que a solução pode permear com maior facilidade a rede tridimensional e acessar os sítios ativos de adsorção.

Tabela 10 – Parâmetros de ajuste para os modelos de cinética de adsorção pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.

Amostras:	A212	A314	A322	A326
<i>Pseudo primeira-ordem</i>				
q_e (mmol.g ⁻¹)	0,17	0,19	0,21	0,16
K_1 (h ⁻¹)	0,131	0,157	0,147	0,202
R^2	0,8805	0,9058	0,9379	0,9279
<i>Pseudo segunda-ordem</i>				
q_e (mmol.g ⁻¹)	0,29	0,30	0,30	0,30
K_2 (g.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	6,07	5,79	5,77	5,86
R^2	0,9980	0,9983	0,9964	0,9992

Fonte: Autoria Própria.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos criogéis de quitosana sem e com microcelulose para aplicação na adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos em meio aquoso. Os polissacarídeos utilizados foram preparados a partir de matéria-prima secundária, permitindo a revalorização de resíduos da carcinicultura e agrícola. Além disso, o caráter abundante, biocompatível e biodegradável dos polímeros naturais favorecem o aspecto mais ambientalmente amigável da tecnologia proposta para o tratamento de água.

A obtenção da quitosana a partir do exoesqueleto de camarão (*Farfantepenaeus brasiliensis*) mostrou-se viável e envolveu etapas de desmineralização, desproteinização, despigmentação e desacetilação. Destaca-se que a obtenção de quitina mostrou rendimento de 21% para o resíduo utilizado e o processo de desacetilação adotado (D-M3) obteve rendimento de 57,4%. Além disso, o processo de desacetilação por micro-ondas apresentou-se vantajoso ao avaliar os

impactos ambientais na produção da quitosana, permitindo a redução do potencial de impactos de ecotoxicidade terrestre, mudanças climáticas e uso de terra se comparado ao método tradicional, em vista do menor consumo energético mantendo elevado grau de desacetilação. A obtenção de microcelulose também foi satisfatória. O processo de isolamento de microcelulose a partir de resíduos de eucalipto adotado permitiu a remoção da lignina e hemicelulose, e a formação de microestruturas com boa estabilidade em suspensão.

No que tange aos criogéis desenvolvidos, nota-se que os aerogéis de quitosana sem microcelulose apresentaram baixa resistência mecânica, tendo se fragmentado durante o manuseio das amostras. Neste sentido, a microcelulose desempenha função essencial para a manutenção da estrutura em rede dos criogéis, viabilizando a aplicação no tratamento de água. A formação da rede tridimensional ocorreu pela interação entre a cadeia de quitosana com a microcelulose e pela formação de grupos imina na reação de reticulação com o glutaraldeído. Após a liofilização, os criogéis apresentaram estruturas de elevada porosidade, que favorecem o aumento da área superficial, tendo densidade aparente entre 0,02 e 0,06 g.cm⁻³. Os poros formados possuem caráter irregular, interconectado e com ampla variação em tamanho, permitindo a fácil permeação da solução contaminada com íons metálicos.

O ensaio de sorção de íons Cr⁶⁺ e Zn²⁺ dos criogéis com microcelulose em pH 4.0 indicam maior afinidade com o cromo, em virtude da forte interação entre o oxianion do sal de cromo com os grupos amino protonados da quitosana, sendo as amostras com a maior capacidade de sorção os criogéis A212, A314, A322 e A326, próximo de 1,5 mmol.g⁻¹. O íon bivalente de zinco possui carga positiva e pode ter sofrido repulsão eletrostática. Em avaliação dos modelos de isoterma de adsorção para o Cr⁶⁺, os criogéis apresentaram melhor ajuste ao modelo de Sips, indicando heterogeneidade de grupos ativos para adsorção na superfície do material, mas ao comportamento similar do modelo de Langmuir em elevadas concentrações, com adsorção em monocamada, possivelmente pela forte interação com os grupos amino. O ensaio cinético apresenta comportamento de pseudo segunda-ordem.

Em suma, os criogéis de quitosana com microcelulose desenvolvidos apresentaram propriedades e desempenho competitivos para a aplicação na sorção de íons potencialmente tóxicos, em especial o íon Cr⁶⁺. A variação na formulação dos criogéis indica também que o teor majoritário de quitosana favorece a adsorção, provavelmente pela maior disponibilidade dos grupos funcionais deste polímero. O

teor de microcelulose e agente reticulante devem ser otimizados a fim de garantir a integridade da estrutura em rede sem comprometer a disponibilidade de grupos funcionais. Ressalta-se também que para a aplicação em ampla escala no tratamento de água, torna-se interessante a avaliação de ciclos de sorção e dessorção de soluções simples e compostas por variados íons metálicos, além da completa avaliação do ciclo de vida dos criogéis.

6. REFERÊNCIAS

ABU-EL-HALAWA, R.; ZABIN, S. A. Removal efficiency of Pb, Cd, Cu and Zn from polluted water using dithiocarbamate ligands. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 57–65, 16 jan. 2017.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 5 jul. 2020.

ALI, H.; KHAN, E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term 'heavy metals' – proposal of a comprehensive definition. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 6–19, 2 jan. 2018.

ALI, I.; HASAN, M. A.; ALHARBI, O. M. L. Toxic metal ions contamination in the groundwater, Kingdom of Saudi Arabia. **Journal of Taibah University for Science**, v. 14, n. 1, p. 1571–1579, 1 jan. 2020.

ALMEIDA, D. C. et al. Levantamento Histórico de Processos Minerários de Cromo no Estado do Amapá. **XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, p. 23–27, 2017.

ANM. **Produção Bruta, Beneficiada e Comercializada - Principais Substâncias**. . Acesso em: 18 jan. 2022.

ANM; SRG. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.anm.gov.br>. Acesso em: 18 jan. 2022.

ANTONY, R.; ARUN, T.; MANICKAM, S. T. D. A review on applications of chitosan-based Schiff bases. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 615–633, maio 2019.

ARIAS, J. L. DE O. et al. Chitosan from shrimp shells: A renewable sorbent applied to the clean-up step of the QuEChERS method in order to determine multi-residues of veterinary drugs in different types of milk. **Food Chemistry**, v. 240, p. 1243–1253, 1 fev. 2018.

ARORA, R. Adsorption of Heavy Metals—A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 4745–4750, 2019.

ASLIYÜCE ÇOBAN, S.; SAFARIK, I.; DENİZLİ, A. Heavy metal removal with magnetic coffee grain. **TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY**, v. 45, n. 1, p. 157–166, 17 fev. 2021.

BAHLOUL, A. et al. Micro- and nano-structures of cellulose from eggplant plant (*Solanum melongena* L) agricultural residue. **Carbohydrate Polymers**, v. 253, p. 117311, 1 fev. 2021.

BALDINO, L. et al. Complete glutaraldehyde elimination during chitosan hydrogel drying by SC-CO₂ processing. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 70–76, 1 ago. 2015.

BASSI PENTEADO, P. et al. Inorganic pollution in urban topsoils of Latin American cities: A systematic review and future research direction. **CATENA**, v. 210, p. 105946, mar. 2022.

BASSIG, R. et al. Utilization of Shrimp Head Wastes into Powder Form as Raw Material for Value-Added Products. **The Philippine Journal of Fisheries**, p. 191–200, jan. 2022.

BESSA-JUNIOR, A. P.; GONÇALVES, A. A. Análise Econômica e Produtiva da Quitosana Extraída do Exoesqueleto de Camarão. **Actapesca**, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2013.

BEZERRA, A. M. **Síntese e avaliações físico-químicas e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molecular**. mestrado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011.

BOUDOUAIA, N.; BENGHAREZ, Z.; JELLALI, S. Preparation and characterization of chitosan extracted from shrimp shells waste and chitosan film: application for Eriochrome black T removal from aqueous solutions. **Applied Water Science**, v. 9, n. 4, p. 91, 13 jun. 2019.

BOUROTTE, C. L. M. et al. Trace metals and PAHs in topsoils of the University campus in the megacity of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 91, n. 3, p. e20180334, 12 ago. 2019.

BRIFFA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04691, 1 set. 2020.

BRUGNEROTTO, J. et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, v. 42, n. 8, p. 3569–3580, abr. 2001.

BUSUIOC, T. L. et al. Removal of Lead(II), Nickel(II), Zinc(II) and Copper(II) from Multi-metal Systems by Chitosan-glutaraldehyde Beads. **Rev. Chimie**, v. 67, n. 12, 2016.

CAI, G.-B. et al. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth. **CrystEngComm**, v. 12, n. 1, p. 234–241, 2010.

CAI, Z. et al. Investigation on reaction sequence and group site of citric acid with cellulose characterized by FTIR in combination with two-dimensional correlation spectroscopy. **Polymers**, v. 11, n. 12, 2019.

CAMANI, P. H. et al. Microwave-assisted pretreatment of eucalyptus waste to obtain cellulose fibers. **Cellulose**, v. 27, n. 7, p. 3591–3609, 1 maio 2020.

CASTILLO, I. E. P. et al. Vista de Influencia de tratamientos químicos sobre el rendimiento y calidad del quitosano de exoesqueletos de cangrejos. **Rev. Fac. Adrom. LUZ**, v. 37, n. Suple. 1, p. 100–107, 2020.

CETESB. **Decisão de Diretoria N°195-2005**. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, , 23 nov. 2005. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>>. Acesso em: 12 jan. 2022

CHAI, W. S. et al. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126589, 10 maio 2021.

CHANDA, S.; BAJWA, D. S. A review of current physical techniques for dispersion of cellulose nanomaterials in polymer matrices. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 325–341, 12 maio 2021.

CHARTIER, C. et al. Tuning the properties of porous chitosan: Aerogels and cryogels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 202, p. 215–223, mar. 2022.

CHEN, K.; ZHANG, H. Alginate/pectin aerogel microspheres for controlled release of proanthocyanidins. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 136, p. 936–943, 1 set. 2019.

CONAMA. **Resolução CONAMA N° 357/2005**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, , 17 maio 2005. . Acesso em: 13 jan. 2022

CONAMA. **Resolução CONAMA N° 430/2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 13 maio 2011. Disponível em: <<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>>. Acesso em: 12 jan. 2022

CONAMA. **Resolução CONAMA N° 454/2012. Conselho Nacional do Meio Ambiente** Brasil Ministério do Meio Ambiente, , 2012. . Acesso em: 10 jan. 2022

COSTA, T. B. DA; SILVA, M. G. C. DA; VIEIRA, M. G. A. Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 4, p. 339–355, abr. 2020.

DA SILVA, A. S. et al. Productive Chain of Biofuels and Industrial Biocatalysis: Two Important Opportunities for Brazilian Sustainable Development. Em: **Biotechnology of Microbial Enzymes: Production, Biocatalysis and Industrial Applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 545–581.

DARAGHMEH, N. H. et al. Chitin. Em: **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology**. [s.l.] Academic Press Inc., 2011. v. 36p. 35–102.

DE ANDRADE, L. C. et al. Sediment pollution in an urban water supply lake in southern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 1, p. 12, 11 jan. 2019.

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4609–4631, 13 jun. 2017.

DE OLIVEIRA, A. C. S.; UGUCIONI, J. C.; BORGES, S. V. Effect of glutaraldehyde/glycerol ratios on the properties of chitosan films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 1, 1 jan. 2021.

DE OLIVEIRA, J. P. et al. Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175–184, 1 mar. 2019.

DENG, Y. Low-cost adsorbents for urban stormwater pollution control. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 14, n. 5, p. 83, 12 out. 2020.

DERAVANESIYAN, M.; BEHESHTI, M.; MALEKPOUR, A. The removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solution by two mechanisms using a new sorbent (alumina nanoparticles immobilized zeolite) — Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 246–257, 1 set. 2015.

DIAS, T. G.; CAXITO, F. Recursos Minerais de Minas Gerais - Cromo. 2018.

DOUSTDAR, F.; OLAD, A.; GHORBANI, M. Effect of glutaraldehyde and calcium chloride as different crosslinking agents on the characteristics of

chitosan/cellulose nanocrystals scaffold. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 208, p. 912–924, 2022.

DRAGAN, E. S.; DINU, M. V. Advances in porous chitosan-based composite hydrogels: Synthesis and applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 146, p. 104372, 1 jan. 2020.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 1 jan. 2002.

EL KNIDRI, H. et al. Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 395–405, 1 nov. 2016.

EL NEMR, A. et al. Removal of toxic chromium from aqueous solution, wastewater and saline water by marine red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 105–117, 1 jan. 2015.

ELFIDASARI, D.; ISMI, L. N.; SUGORO, I. Heavy Metal Contamination of Ciliwung River, Indonesia. **Ecology and Safety**, v. 13, 2019.

ERSOY, A. CRITICAL REVIEW OF THE ENVIRONMENTAL INVESTIGATION ON SOIL HEAVY METAL CONTAMINATION. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 19, n. 5, p. 3853–3878, 2021.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - EEA. **Environmental pressures of heavy metal releases from Europe’s industry**. Disponível em: <<https://www.eea.europa.eu/publications/environmental-pressures-of-heavy-metal/heavy-metal-pollution>>. Acesso em: 22 mar. 2022.

FANG, T. H.; LIEN, C. Y. Mini review of trace metal contamination status in East China Sea sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 152, p. 110874, 1 mar. 2020.

FARID, I. et al. Indirect impacts of irrigation with low quality water on the environmental safety. **Egyptian Journal of Soil Science**, v. 0, n. 0, p. 0–0, 3 out. 2019.

FATIMA, B. Quantitative Analysis by IR: Determination of Chitin/Chitosan DD. Em: **Modern Spectroscopic Techniques and Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2020.

FAVARO, D. I. T. et al. Metal and trace element assessments of bottom sediments from medium Tietê River basin, Sao Paulo State, Brazil: part II. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 316, n. 2, p. 805–818, 29 maio 2018.

FEÁS, X. et al. Extraction and Physicochemical Characterization of Chitin Derived from the Asian Hornet, *Vespa velutina* Lepeletier 1836 (Hym.: Vespidae). **Molecules**, v. 25, n. 2, 17 jan. 2020.

FERREIRA, R. R. et al. Use of ball mill to prepare nanocellulose from eucalyptus biomass: Challenges and process optimization by combined method. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100755, 1 mar. 2020.

FOESCH, M. D. S. et al. River Water Contamination Resulting from the Mariana Disaster, Brazil. **Floresta e Ambiente**, v. 27, n. 4, p. 1–10, 2020.

GAO, B.; ZHANG, D.; LI, Y. Preparation of PSSS-grafted polysulfone microfiltration membrane and its rejection and removal properties towards heavy metal ions. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 4, p. 1096–1105, 1 abr. 2019.

GBENEBOR, O. P. et al. Role of CaCO₃ in the physicochemical properties of crustacean-sourced structural polysaccharides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 203–209, dez. 2016.

GHADIMI, F.; HAJATI, A.; SABZIAN, A. Assessment of Heavy Metal Contamination in Waters due to Mineral Salts Company from Mighan playa/lake, Arak, Iran. **Journal of Mining and Environment**, v. 11, n. 1, p. 171–184, 2020.

GONÇALVES, A. A.; SANTOS, J. Shrimp processing residue as an alternative ingredient for new product development. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 54, n. 9, p. 2736–2744, 15 set. 2019.

GULARTE, M. S. et al. Synthesis of chitosan derivatives with organoselenium and organosulfur compounds: Characterization, antimicrobial properties and application as biomaterials. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 240–250, 1 set. 2019.

HARAMKAR, S. S. et al. The influence of particle(s) size, shape and distribution on cake filtration mechanics—a short review. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 24, n. 2, p. 255–265, 11 jun. 2021.

HASEGAWA, G. et al. Highly Flexible Hybrid Polymer Aerogels and Xerogels Based on Resorcinol-Formaldehyde with Enhanced Elastic Stiffness and Recoverability: Insights into the Origin of Their Mechanical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 5, p. 2122–2134, 14 mar. 2017.

HOSPODAROVA, V.; SINGOVSKA, E.; STEVULOVA, N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 09, n. 06, 2018.

HÜBNER, R.; ASTIN, K. B.; HERBERT, R. J. H. 'Heavy metal'—time to move on from semantics to pragmatics? **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 8, p. 1511, 2010.

IBGE. **Atlas Escolar**. Disponível em: <<https://atlasescolar.ibge.gov.br/mapas-atlas/mapas-do-brasil.html>>. Acesso em: 24 jan. 2022.

IBRAHIM, M.; OSMAN, O.; MAHMOUD, A. A. Spectroscopic Analyses of Cellulose and Chitosan: FTIR and Modeling Approach. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 8, n. 1, p. 117–123, 1 jan. 2011.

JAIN, G.; RATH, P. **Removal of Copper and Zinc from Wastewater using Chitosan**. Master—Rourkela, India: National Institute of Technology, 2013.

JEYASEELAN, C.; JAIN, A.; JUGADE, R. A GREEN METHOD FOR THE REMOVAL OF ZINC(II) IONS FROM WASTEWATER USING MODIFIED BIOPOLYMERS. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives**, v. 26, p. 101–111, 30 set. 2021.

JOSEPH, B. et al. Extraction of Nanochitin from Marine Resources and Fabrication of Polymer Nanocomposites: Recent Advances. **Polymers**, v. 12, n. 8, p. 1664, 2020.

JUSTUS, C. M. et al. Chemical elements in the water of the São Pedro river basin, Faxinal - Paraná. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 41, n. 3, p. 743–752, 2020.

KAMEDA, T. et al. Hydrogen bonding structure and stability of α -chitin studied by ^{13}C solid-state NMR. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 2, p. 103–106, 23 fev. 2005.

KAPAH, M.; SACHDEVA, S. Bioremediation options for heavy metal pollution. **Journal of Health and Pollution**, v. 9, n. 24, 1 dez. 2019.

KARA, H. T.; ANSHEBO, S. T.; SABIR, F. K. A novel modified cellulose nanomaterials (CNMs) for remediation of chromium (VI) ions from wastewater. **Materials Research Express**, v. 7, n. 11, p. 115008, 1 nov. 2020.

KARGARZADEH, H. et al. Methods for Extraction of Nanocellulose from Various Sources. Em: **Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 1–49.

KAUR, S.; ROY, A. Bioremediation of heavy metals from wastewater using nanomaterials. **Environment, Development and Sustainability**, v. 23, n. 7, p. 9617–9640, 1 jul. 2021.

KAVEHEI, A.; HOSE, G. C.; GORE, D. B. History of environmental contamination at Sunny Corner Ag–Pb–Zn mine, eastern Australia: A meta-analysis approach. **Environmental Pollution**, v. 273, p. 115742, 15 mar. 2021.

KAYA, M. et al. Differentiations of Chitin Content and Surface Morphologies of Chitins Extracted from Male and Female Grasshopper Species. **PLOS ONE**, v. 10, n. 1, p. e0115531, 30 jan. 2015.

KAYA, M. et al. On chemistry of γ -chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 177–186, 15 nov. 2017.

KISTLER, S. S. Coherent Expanded Aerogels and Jellies. **Nature** **1931** **127:3211**, v. 127, n. 3211, p. 741–741, 1931.

KNIDRI, H. EL et al. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1181–1189, 1 dez. 2018.

KONG, F. et al. Removal of Cr(VI) from wastewater by artificial zeolite spheres loaded with nano Fe–Al bimetallic oxide in constructed wetland. **Chemosphere**, v. 257, p. 127224, 1 out. 2020.

KOU, S. (GABRIEL); PETERS, L. M.; MUCALO, M. R. Chitosan: A review of sources and preparation methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 169, p. 85–94, fev. 2021.

KOWALCZUK, P. B.; DRZYMALA, J. Physical meaning of the Sauter mean diameter of spherical particulate matter. **Particulate Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 645–647, 6 nov. 2016.

LAM, B. et al. Polymer-enhanced ultrafiltration for heavy metal removal: Influence of chitosan and carboxymethyl cellulose on filtration performances. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 927–933, 10 jan. 2018.

LEE, C. et al. Correlations of Apparent Cellulose Crystallinity Determined by XRD, NMR, IR, Raman, and SFG Methods. Em: **Advances in Polymer Science**. [s.l.] Springer, Cham, 2015. v. 271p. 115–131.

LEVENTIS, N. et al. Polyimide Aerogels by Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP). **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 8, p. 2250–2261, 26 abr. 2011.

LI, B. et al. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde. **Marine Drugs**, v. 11, n. 5, p. 1534–1552, 13 maio 2013.

LI, W.; ACHAL, V. Environmental and health impacts due to e-waste disposal in China – A review. **Science of the Total Environment**, v. 737, 1 out. 2020.

LI, Z. et al. Converting untreated waste office paper and chitosan into aerogel adsorbent for the removal of heavy metal ions. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, p. 221–227, 1 ago. 2018.

LIU, H. et al. Role of supercritical carbon dioxide (scCO₂) in fabrication of inorganic-based materials: a green and unique route. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 22, n. 1, p. 695–717, 31 dez. 2021.

LOPES, C. et al. Chitin production from crustacean biomass: Sustainability assessment of chemical and enzymatic processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 4140–4151, 20 jan. 2018.

LOPES, T. O. M. et al. Metals, arsenic, pesticides, and microcystins in tilapia (*Oreochromis niloticus*) from aquaculture parks in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 16, p. 20187–20200, 1 jun. 2020.

LORENZO-SANTIAGO, M. A.; RENDÓN-VILLALOBOS, R. Isolation and characterization of micro cellulose obtained from waste mango. **Polimeros**, v. 30, n. 3, 1 dez. 2020.

LUCAS, A. J. DA S. et al. Extraction, physicochemical characterization, and morphological properties of chitin and chitosan from cuticles of edible insects. **Food chemistry**, v. 343, p. 128550, 1 maio 2021.

MAFRA, M. S. H. et al. Potentially toxic metals of vegetable gardens of urban schools in Lages, Santa Catarina, Brazil. **Ciência Rural**, v. 50, n. 3, p. 2020, 2020.

MAMANI, D. C. et al. Minimizing Organic Waste Generated by Pineapple Crown: A Simple Process to Obtain Cellulose for the Preparation of Recyclable Containers. **Recycling**, v. 5, n. 4, p. 24, 27 set. 2020.

MARCIANO, J. S. et al. Biodegradable gelatin composite hydrogels filled with cellulose for chromium (VI) adsorption from contaminated water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 112–124, 2021.

MARTÍNEZ-MEJÍA, G. et al. Synthesis of new chitosan-glutaraldehyde scaffolds for tissue engineering using Schiff reactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 579, 20 out. 2019.

MEI, J. et al. Prominent adsorption of Cr(VI) with graphene oxide aerogel twined with creeper-like polymer based on chitosan oligosaccharide. 2020.

MENDES, S. A. et al. Quality of Natural Waters Surrounding Campo Mourão, State of Paraná, Southern Brazil: Water Resources Under the Influences from Urban and Agricultural Activities. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 1 ago. 2020.

MERAMO, S. et al. Sustainable design approach for modeling bioprocesses from laboratory toward commercialization: Optimizing chitosan production. **Polymers**, v. 14, n. 1, 1 jan. 2022.

MERAMO-HURTADO, S.; ALARCÓN-SUESCA, C.; GONZÁLEZ-DELGADO, Á. D. Exergetic sensibility analysis and environmental evaluation of chitosan production from shrimp exoskeleton in Colombia. **Journal of Cleaner Production**, v. 248, p. 119285, 1 mar. 2020.

MERKUS, H. G. **Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice and Quality**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. v. 17

MOON, R. J.; SCHUENEMAN, G. T.; SIMONSEN, J. Overview of Cellulose Nanomaterials, Their Capabilities and Applications. **JOM**, v. 68, n. 9, p. 2383–2394, 26 set. 2016.

MUÑOZ, I. et al. Life cycle assessment of chitosan production in India and Europe. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, n. 5, p. 1151–1160, 11 maio 2018.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.].

NAZIR, M. S. et al. An Overview on Eco-Friendly Polymer Composites for Heavy Metal Ion Remediation. **Current Analytical Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 737–753, 11 mar. 2020.

NIU, Y. et al. Trends and Sources of Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Sediments from 1970 to 2018. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 257, p. 1–35, 2020.

NRIAGU, J. O.; SKAAR, E. P. **Trace Metals and Infectious Diseases**. 1. ed. [s.l: s.n.]. v. 1

NUR-E-ALAM, MD. et al. An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. **Applied Water Science**, v. 10, n. 9, p. 1–22, 9 set. 2020.

OARE, G. A. Inorganic and Organic Aerogels. **MRS Bulletin**, v. 15, n. 12, p. 30–36, 29 dez. 1990.

OLIVEIRA, M. Z. F. DA S.; FERNANDES, T. S. M.; CARVALHO, T. V. Síntese e caracterização de beads de quitosana comercial reticulados com glutaraldeído. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021.

OMIDI, S.; KAKANEJADIFARD, A. Eco-friendly synthesis of graphene-chitosan composite hydrogel as efficient adsorbent for Congo red. **RSC Advances**, v. 8, n. 22, p. 12179–12189, 2018.

OTERO, J. A. et al. Treatment of Wastewater. Removal of Heavy Metals by Nanofiltration. Case Study: Use of TFC Membranes to Separate Cr (VI) in Industrial Pilot Plant. **Procedia Engineering**, v. 44, p. 2020–2022, 1 jan. 2012.

OU, A.; BO, I. Chitosan Hydrogels and their Glutaraldehyde-Crosslinked Counterparts as Potential Drug Release and Tissue Engineering Systems - Synthesis, Characterization, Swelling Kinetics and Mechanism. **Journal of Physical Chemistry & Biophysics**, v. 07, n. 03, 2017.

OZEN, E. et al. Effects of microcrystalline cellulose on some performance properties of chitosan aerogels. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 23, mar. 2021.

PAKIZEH, M.; MORADI, A.; GHASSEMI, T. Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells. **European Polymer Journal**, v. 159, n. 110709, 5 out. 2021.

PENG, H.; GUO, J. Removal of chromium from wastewater by membrane filtration, chemical precipitation, ion exchange, adsorption electrocoagulation, electrochemical reduction, electrodialysis, electrodeionization, photocatalysis and nanotechnology: a review. **Environmental Chemistry Letters** 2020 18:6, v. 18, n. 6, p. 2055–2068, 23 jul. 2020.

PEREIRA, P. H. F. et al. Obtaining cellulose nanocrystals from pineapple crown fibers by free-chlorite hydrolysis with sulfuric acid: physical, chemical and structural characterization. **Cellulose**, v. 27, n. 10, p. 5745–5756, 1 jul. 2020.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 7, p. 641–678, jul. 2009.

POERIO, A. et al. Extraction and Physicochemical Characterization of Chitin from Cicada orni Sloughs of the South-Eastern French Mediterranean Basin. **Molecules**, v. 25, n. 11, p. 2543, 29 maio 2020.

POHL, A. Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 10, p. 503, 28 out. 2020.

POURRET, O.; BOLLINGER, J. C.; HURSTHOUSE, A. Heavy metal: a misused term? **Acta Geochimica**, v. 40, n. 3, p. 466–471, 1 jun. 2021.

PRAKASH BANSAL, O. Health Risks of Potentially Toxic Metals Contaminated Water. Em: **Heavy Metal Toxicity in Public Health**. [s.l.] IntechOpen, 2020. p. 1–33.

QASEM, N. A. A.; MOHAMMED, R. H.; LAWAL, D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. **Clean Water**, v. 4, n. 1, p. 36, 8 dez. 2021.

QIAN, Z. et al. Aerogels Derived from Polymer Nanofibers and Their Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 39, n. 14, p. 1700724, 1 jul. 2018.

QINQIN et al. Novel CaCO₃/chitin aerogel: Synthesis and adsorption performance toward Congo red in aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 786–792, jun. 2021.

RAHMAN, Z.; SINGH, V. P. The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 7, p. 419, 8 jul. 2019.

RAZAK, M. R. et al. Accumulation and risk assessment of heavy metals employing species sensitivity distributions in Linggi River, Negeri Sembilan, Malaysia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 211, p. 111905, 15 mar. 2021.

RENU; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7, n. 4, p. 387–419, 1 dez. 2017.

RIBEIRO, P. B. et al. Adsorption of Hexavalent Chromium Simulated Effluent Using Fly Ash from Coal Gasification: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamics. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 58664–58679, 2020.

ROY, J. C. et al. Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms. Em: **Solubility of Polysaccharides**. [s.l.] InTech, 2017. p. 1–22.

SAHEED, I. O. et al. Chitosan modifications for adsorption of pollutants-A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 124889, 2021.

SAHU, C.; BASTI, S. Trace metal pollution in the environment: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 1, p. 211–224, 26 jan. 2021.

SAJID, M. A. et al. Synthetic modifications of chitin and chitosan as multipurpose biopolymers: A review. **Synthetic Communications**, v. 48, n. 15, p. 1893–1908, 3 ago. 2018.

SAM, D. K. et al. Synthesis of biomass-based carbon aerogels in energy and sustainability. **Carbohydrate Research**, v. 491, p. 107986, 1 maio 2020.

SAVASSI, L. A. et al. Heavy metal contamination in a highly consumed Brazilian fish: immunohistochemical and histopathological assessments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 8, p. 542, 25 ago. 2020.

SEDDIQI, H. et al. **Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications**. [s.l.] Springer Netherlands, 2021. v. 28

SEGHIR, B. BEN; BENHAMZA, M. H. Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, n. 3, p. 1137–1147, 1 set. 2017.

SHAHNAZ, T. et al. Multivariate optimisation of Cr (VI), Co (III) and Cu (II) adsorption onto nanobentonite incorporated nanocellulose/chitosan aerogel using response surface methodology. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, 1 ago. 2020.

SHELAR, M.; GAWADE, V.; BHUJBAL, S. A Review on Heavy Metal Contamination in Herbals. **Journal of Pharmaceutical Research International**, p. 7–16, 15 maio 2021.

SHETH, Y. et al. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 43, p. 100951, 1 fev. 2021.

SHI, Z. et al. Surface modification of cellulose nanocrystals towards new materials development. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 48, p. 51555, 20 dez. 2021.

SHOJAEIARANI, J.; BAJWA, D. S.; CHANDA, S. Cellulose nanocrystal based composites: A review. **Composites Part C: Open Access**, v. 5, 1 jul. 2021.

SHRESTHA, R. et al. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105688, ago. 2021.

SOARES, A. F. S.; SOUZA E SOUZA, L. P. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista de Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100–133, 12 maio 2020.

SOARES, J. S.; ROCHA, F. R.; FÁVARO, D. I. T. **Metal and Trace Element Concentration Evaluation in Sediment Profiles of the Tietê River, State of São Paulo, by INAA and ICP OES Techniques**. Belo Horizonte - MG: [s.n.].

SOSIATI, H. et al. **Morphology and crystallinity of sisal nanocellulose after sonication**. 2017. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4999859>>. Acesso em: 28 fev. 2022

SOUZA-SILVA, L.; FERREIRA, F.; FÁVARO, D. Avaliação da concentração de metais tóxicos em amostras de sedimentos dos reservatórios do complexo Billings (Guarapiranga e Rio Grande). **Geochimica Brasiliensis**, v. 31, n. 1, p. 37–56, 30 jun. 2017.

SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, n. 3, p. 218–223, jul. 2005.

TAHOON, M. A. et al. Effective heavy metals removal from water using nanomaterials: A review. **Processes**, v. 8, n. 6, 1 jun. 2020.

TANG, J. et al. Compressible cellulose nanofibril (CNF) based aerogels produced via a bio-inspired strategy for heavy metal ion and dye removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 208, p. 404–412, 15 mar. 2019.

TÓTH, G. et al. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment International**, v. 88, p. 299–309, 1 mar. 2016.

TRACHE, D. et al. **Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications**. **Frontiers in Chemistry** Frontiers Media S.A., , 6 maio 2020.

TREVIZANI, T. H. **Bioacumulação e biomagnificação de metais pesados em teias tróficas de estuários do sul-sudeste do Brasil**. Tese—São Paulo: Universidade de São Paulo, 4 fev. 2019.

TRIANA-GUZMÁN, V. L. et al. New chitosan-imine derivatives: From green chemistry to removal of heavy metals from water. **Revista Facultad de Ingeniería**, v. 2018, n. 89, p. 9–18, 2018.

TUMANYAN, A. F.; SELIVERSTOVA, A. P.; ZAITSEVA, N. A. Effect of Heavy Metals on Ecosystems. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 56, n. 3, p. 390–394, 19 jul. 2020.

VALERIANO, C. M. et al. ZINCO E CHUMBO. **Recursos Minerais de Minas Gerais - Zinco e Chumbo**, 2018.

VALERO, A. et al. Potential availability of trace metals in sediments in southeastern and southern Brazilian shipyard areas using the DGT technique and chemical extraction methods. **Science of The Total Environment**, v. 710, p. 136216, mar. 2020.

VIDAL, M. DE F.; XIMENES, L. F. Produção de Pescados na Área de Atuação do BNB. **Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste - ETENE**, v. 4, n. 91, p. 1–18, 2019.

WAHID, F. et al. Development of bacterial cellulose/chitosan based semi-interpenetrating hydrogels with improved mechanical and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 380–387, fev. 2019.

WAHIDAH PUASA, S. et al. Polynomial Regression Analysis for Removal of Heavy Metal Mixtures in Coagulation/Flocculation of Electroplating Wastewater. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 1, p. 46–56, 6 nov. 2020.

WAN, C. et al. Functional nanocomposites from sustainable regenerated cellulose aerogels: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 459–475, mar. 2019.

WANG, L. P.; CHEN, Y. J. Sequential Precipitation of Iron, Copper, and Zinc from Wastewater for Metal Recovery. **Journal of Environmental Engineering**, v. 145, n. 1, p. 04018130, 31 jan. 2019.

WANG, Q. et al. Fabrication and characterization of chitin nanofibers through esterification and ultrasound treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 81–87, 15 jan. 2018.

WANG, Y. et al. The advances of polysaccharide-based aerogels: Preparation and potential application. **Carbohydrate Polymers**, v. 226, p. 115242, 15 dez. 2019.

WEI, G. et al. Biomass vs inorganic and plastic-based aerogels: Structural design, functional tailoring, resource-efficient applications and sustainability analysis. **Progress in Materials Science**, v. 125, p. 100915, abr. 2022.

XIONG, R. et al. Heavy Metal Remediation in Sludge Compost: Recent Progress. **Journal of Renewable Materials**, v. 10, n. 2, p. 469–486, 2022.

XU, Z. et al. A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater and the mechanism of treatment methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 131688, fev. 2022.

YANG, J. et al. High-Strength Physically Multi-Cross-Linked Chitosan Hydrogels and Aerogels for Removing Heavy-Metal Ions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 49, p. 13648–13657, 11 dez. 2019.

YANG, Z. et al. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution based on APTES modified nanoporous silicon prepared from kerf loss silicon waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 10899–10909, 1 abr. 2020.

YU, G. et al. Applications of nanomaterials for heavy metal removal from water and soil: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 2, p. 1–14, 2 jan. 2021.

YUNUS, K.; ZURAIDAH, M. A.; JOHN, A. A review on the accumulation of heavy metals in coastal sediment of Peninsular Malaysia. **Ecofeminism and Climate Change**, v. 1, n. 1, p. 21–35, 3 jun. 2020.

ZHANG, H. et al. A robust salt-tolerant superoleophobic chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel for highly efficient oil/water separation. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 611–615, 15 nov. 2018.

ZHANG, X. et al. Hydrophobic silica aerogels prepared by microwave irradiation. **Chemical Physics Letters**, v. 762, 1 jan. 2021.

ZHAO, S. et al. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 26, p. 7580–7608, 25 jun. 2018.

ZHENG, Q. et al. Fabrication and application of starch-based aerogel: Technical strategies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 99, p. 608–620, 1 maio 2020.

ZIEGLER, C. et al. Modern Inorganic Aerogels. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 43, p. 13200–13221, 16 out. 2017.

ZUBAIR, N. A. et al. Aerogel-based materials for adsorbent applications in material domains. **E3S Web of Conferences**, v. 90, p. 01003, 2 abr. 2019.