



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LUCELY NOGUEIRA DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE COBRE (II) PRESENTE EM CACHAÇA UTILIZANDO
QUITOSANA OBTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO**

BELÉM- PA

2020

LUCELY NOGUEIRA DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE COBRE (II) PRESENTE EM CACHAÇA UTILIZANDO
QUITOSANA OBTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Rosa Ferreira

BELÉM- PA

2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

S237a Santos, Lucely Nogueira dos
ADSORÇÃO DE COBRE (II) PRESENTE EM CACHAÇA
UTILIZANDO QUITOSANA OBTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-
ONDAS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO/
Lucely Nogueira dos Santos. — 2020.
95 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Nelson Rosa Ferreira
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal
do Pará, Belém, 2020.

1. Cinética; adsorção; aguardente de cana-de-açúcar; cobre (II);
quitosana. I. Título.

CDD 664.022

LUCELY NOGUEIRA DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE COBRE (II) PRESENTE EM CACHAÇA UTILIZANDO
QUITOSANA OBTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS:
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Nelson Rosa Ferreira
(FEA/ ITEC/ UFPA - Orientador)

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena
(FEA/ ITEC/ UFPA - Membro Interno)

Prof. Dr. Alberdan Silva Santos
(ICEN/ UFPA - Membro Externo)

Prof. Dr. Geormenny Rocha dos Santos
(FEA/ITEC/UFPA- Suplente Interno)

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(FEQ/ITEC/UFPA – Suplente Externo)

A Deus, a minha mãe Lucinda, ao meu avô (in memoriam) Lourival, minha avó Januária; ao meu avô Gregório e minha avó (in memoriam) Izaura, aos meus irmãos (Renan, Samantha e Diego), aos meus familiares e amigos, pelo incentivo e cuidado ao longo de minha jornada, dedico com todo meu carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela oportunidade de sonhar e poder realizar esse sonho. Por Sua misericórdia em iluminar e sustentar meus passos em cada momento dessa jornada. Toda honra e toda glória sejam dadas a Deus!

A minha família, minha mãe Lucinda Moraes, por ser essa mulher tão incrível que sempre está segurando em minhas mãos e reflete amor e carinho. A minha mãe-avó, Januária Moraes, a mulher mais incrível que conheço, por todo amor e cuidado ao longo desses anos. Ao meu pai-avô, Lourival Moraes, que acreditou em mim muito antes de mim mesma, e mesmo não estando mais nesse plano, me inspira a seguir todos os dias. A minha avó, Izaura Santos, que também já não está mais presente nesse plano, mas marcou minha história por seu amor, cuidado e dedicação em tudo, eu sei que continuas a torcer por mim. Ao meu avô Gregório Santos, pela simplicidade e cuidado de sempre. Aos meus tios Marlene e Hamilton, por todo amor e incentivo. E a toda minha família, meus irmãos, meus tios, tias, primos e primas, que apesar da distância, sempre têm os abraços de amor, carinho, cuidado e segurança que preciso para seguir. Gratidão a todos!

Ao meu professor Orientador, Dr. Nelson Rosa, por antes de tudo acreditar e ter me aceitado como orientanda. Por sua dedicação, por conduzir com maestria essa pesquisa, pelas orientações não só âmbito profissional, mas acima de tudo para a vida. Sou imensamente grata! Ao professor Dr. Alberdan Santos, um exemplo de dedicação e competência, obrigada, por ter me recibo de portas abertas, pela grande parceria nessa pesquisa e por todos os ensinamentos repassados. A professora Dra. Kelly Dantas, pela parceria nessa pesquisa. Aos professores que fizeram parte da banca examinadora ao longo do processo de construção desse trabalho, por todas as contribuições recebidas, muito obrigada!

Aos meus professores da Universidade do Estado do Pará (UEPA), que foram meus primeiros incentivadores desse sonho. Aos professores do Grupo Abdias Nascimento, em especial a Professora Zélia Amador, por todos os ensinamentos compartilhados.

Ao meu amigo Dilton Luís e as minhas amigas e irmãs de coração, que estiveram ao meu lado nos momentos de sorrisos e de lágrimas, me abraçaram e me ajudaram a seguir: Bianca, Maria, Edirlane, Diene, Rafaela, Larissia, Heliete, Jakeline, Gleika e Jheniffer.

Aos amigos que a caminhada no mestrado me fez conhecer: Robson, Suellen, Suania, Késsia, Carina, Ivanilde, Ludnéia, Vitória, Cleideiane, Creuza, Andrey, Augusto, Dona Rose e Dona Suely. E a todos os amigos do Grupo de Oração Luz da Vida. Meus profundos agradecimentos por todo apoio, sorrisos e aprendizados compartilhados.

A todos os laboratórios parceiros nessa pesquisa: Laboratório de Investigação Sistemática em Biotecnologia e Biodiversidade Molecular (LabISisBIO), Laboratório de Produtos de Origem Animal (LAPOA), Laboratório de Medidas Físicas (LAMEFI), ao Grupo de Espectrometria Analítica Aplicada (GEAAp), O Laboratório de Engenharia Química (LEQ), Laboratório de Reologia (LabReo) e ao Laboratório de Difração de Raios X -PPGF/UFPA.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro a esta pesquisa, e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal da Pará (UFPA) por fornecer a infraestrutura.

A todos que de alguma forma contribuíram para esse trabalho acontecer e proporcionaram aprendizados durante minha jornada.

Minha Gratidão!

O QUE SIGNIFICA VIVER COM OUSADIA? Devemos respirar fundo e entrar na arena da vida, qualquer que seja ela: um novo relacionamento, um encontro importante, uma conversa difícil em família ou uma contribuição criativa. Em vez de nos sentarmos à beira do caminho e vivermos de julgamentos e críticas, nós devemos ousar aparecer e deixar que nos vejam. Isso é vulnerabilidade. Isso é a coragem de ser imperfeito. Isso é viver com ousadia. (Trecho do livro “A Coragem de ser Imperfeito” - Brené Brown).

RESUMO

A cachaça é uma bebida típica do Brasil e vem alcançando cada vez mais o mercado nacional e internacional. As cachaças produzidas em alambiques de cobre apresentam características únicas, porém podem estar mais suscetíveis a sofrer contaminação por cobre (II). A adsorção por biopolímeros tem se mostrado uma técnica bastante promissora para a remoção de íons metálicos. A quitosana é um biopolímero derivado da desacetilação da quitina e apresenta em sua estrutura grupos aminos livres, os quais são fortemente reativos aos íons metálicos. Considerando os aspectos mencionados, este trabalho teve por objetivo realizar a desacetilação da quitosana por meio da tecnologia de irradiação por micro-ondas e avaliar a capacidade da quitosana obtida em adsorver cobre (II) da cachaça. A quitina foi extraída de exoesqueleto de camarão, a quitosana foi desacetilada e sua capacidade de adsorção foi avaliada através de estudo cinético aplicando-se modelos matemáticos. A concentração de cobre (II) remanescente na cachaça, em todos os experimentos cinéticos foi estimada pela técnica de espectrofotometria na região do visível e confirmada por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). A quitosana foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho com reflectância atenuada (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios-X (DRX) e massa molecular. Os resultados da caracterização mostraram que o processo de desacetilação por micro-ondas ocorreu de forma eficiente, uma vez que a quitosana obtida apresentou propriedades satisfatórias quanto suas principais características observadas, grau de desacetilação (acima de 85%), peso molecular, morfologia e cristalinidade. Com relação à cinética de adsorção, a melhor condição para a adsorção do cobre foi a de 6 mg de quitosana por mL de cachaça, em um tempo de equilíbrio de 60 min que resultou em uma taxa de redução de 84,09 % de cobre na bebida, de acordo com resultados obtidos por MIP OES. A análise cinética indicou o melhor ajuste dos dados pela equação de Elovich, sugerindo que o mecanismo de quimissorção controla o processo cinético. Portanto, a quitosana mostrou ser um bom adsorvente para a remoção do cobre na cachaça e neste aspecto, um alvo promissor para futuros investimentos tecnológicos.

Palavras-Chave: Cinética; adsorção; aguardente de cana-de-açúcar; cobre (II); quitosana.

ABSTRACT

Cachaça is a typical drink in Brazil and has been reaching more and more the national and international market. The cachaças produced in copper stills present unique characteristics, however they may be more susceptible to suffer contamination by copper (II). Adsorption by biopolymers has shown to be a very promising technique for the removal of metal ions. Chitosan is a biopolymer derived from the deacetylation of chitin and has free amino groups in its structure, which are strongly reactive to metal ions. Considering the aforementioned aspects, this work aimed to perform the deacetylation of chitosan using microwave irradiation technology and to evaluate the capacity of the chitosan obtained in adsorbing copper (II) from cachaça. Chitin was extracted from shrimp exoskeleton, chitosan was deacetylated and its adsorption capacity was evaluated through kinetic study using mathematical models. The copper (II) concentration remaining in the cachaça, in all kinetic experiments was estimated by the spectrophotometry technique in the visible region and confirmed by microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). Chitosan was characterized by infrared spectroscopy with attenuated reflectance (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and molecular mass. The results of the characterization showed that the microwave deacetylation process it occurred efficiently, since the chitosan obtained had satisfactory properties in terms of its main characteristics observed, degree of deacetylation (above 85%), molecular weight, morphology and crystallinity. Regarding the adsorption kinetics, the best condition for copper adsorption was 6 mg of chitosan per mL of cachaça, in an equilibrium time of 60 min which resulted in a reduction rate of 84.09% of copper in the drink, according to results obtained by MIP OES. The kinetic analysis indicated the best fit of the data by the Elovich equation, suggesting that the chemisorption mechanism controls the kinetic process. Therefore, chitosan proved to be a good adsorbent for the removal of copper in cachaça and in this respect, a promising target for future technological investments.

Keywords: Kinetics; adsorption; sugar cane brandy; copper (II); chitosan.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 Estrutura química da celulose e da quitina.....	19
Figura 2 Representação esquemática das estruturas polimórficas da quitina. As setas representam as cadeias poliméricas no sentido "terminal não redutor→terminal redutor".....	20
Figura 3 Reação de transformação da quitina para quitosana por hidrólise alcalina. (a) ataque da hidroxila ao carbono da acila da amida; (b) captura pelo nitrogênio de íon H^+ do meio, quebra da ligação entre carbono e nitrogênio;(c) estruturas formadas: quitosana, hidróxido de potássio e ácido acético.....	24
Figura 4 Estrutura química da quitosana.....	28
Figura 5 Estruturas propostas para complexos de Cu (II) com quitosana: (a) <i>pendant model</i> ; (b) <i>bridge model</i>	41

CAPÍTULO II

Figura 1 Curva de titulação linear para o cálculo do grau de desacetilação.....	66
Figura 2 Curva de viscosidade reduzida da quitosana.....	67
Figura 3 Espectro de absorção no Infravermelho na região de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} das amostras de quitina (Qi) (—), quitosana obtida (Qt) (—) e quitosana adsorvida com cobre (Qc) (—).....	68
Figura 4 Fotomicrografias ERE da quitina (A) e (B) com aumento de 500x e 1500x, respectivamente; quitosana (C) e (D) com aumento de 500x e 1500x, respectivamente; e quitosana adsorvida com cobre (E) e (F) com aumento de 180x e 300x, respectivamente.....	70
Figura 5 Espectros EDS para quitosana (Qt) (a), quitosana adsorvida com cobre (Qc) (b) e porcentagem dos elementos encontrados.....	71
Figura 6 Comparação dos padrões DRX para quitina (Qi), quitosana (Qt) e quitosana adsorvida com cobre (Qc).....	72
Figura 7 Padrões DRX modelados segundo as funções pseudoVoigt e Pearson VII no Highscore Plus.....	72
Figura 8 Perfis cinéticos da adsorção de Cu (II) em diferentes valores de massa de quitosana: 6mg/ mL (A), 4mg/mL (B) e 2 mg/ mL (C), em cachaça com concentração de 50 mg L ⁻¹ de cobre.....	74
Figura 9 Percentual de adsorção do Cu (II) na cachaça sobre as diferentes massas de quitosana em função do tempo.....	76

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 Conteúdo aproximado de quitina em diferentes fontes.....	21
Tabela 2 Técnicas propostas para a desacetilação da quitina.....	25
Tabela 3 Técnicas utilizadas para a determinação do grau médio de desacetilação da quitosana.....	31

CAPÍTULO II

Tabela 1 Dados de posição 2θ , distância d dos planos atômicos e intensidade dos picos característicos.....	73
Tabela 2 Parâmetros referentes aos modelos cinéticos analisados para a quitosana.....	75
Tabela 3 Comparação entre o percentual de adsorção de cobre em cachaça por diferentes adsorventes.....	77
Tabela 4 Teores médios de cobre (mg L^{-1}) nas amostras de cachaça analisadas e seus respectivos esvios padrão ($n=3$).....	77

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	15
2.OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3.ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	18
4.REVISÃO DA LITERATURA.....	19
4.1 QUITINA.....	19
4.1.1 Estruturas polimórficas da quitina.....	20
4.1.2 Fontes de quitina	21
4.1.3 Potencialidades dos resíduos da indústria do camarão.....	21
4.1.4 Processo de extração da quitina	22
4.2 DESACETILAÇÃO.....	23
4.2.1 Desacetilação convencional	25
4.2.2. Desacetilação por irradiação Micro-ondas	26
4.3 QUITOSANA	27
4.3.1 Quitosana na indústria de alimentos	28
4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	29
4.4.1 Determinação do grau médio de desacetilação.....	30
4.4.2 Massa Molecular.....	33
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.4.4 Difração de Raios-X (DRX).....	34
4.5 CACHAÇA	35
4.5.1 Histórico da Produção de cachaça no Estado do Pará.....	35
4.5.2 Etapas do processo de produção da cachaça.....	36
4.5.3 Importância do cobre para a qualidade da cachaça.....	36
4.5.4 Desvantagens do excesso de cobre na cachaça.....	37
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	38
4.6.1 Biossorção.....	40
4.6.2 Quitosana como bioadsorvente.....	40
REFERÊNCIAS.....	42
CAPÍTULO II.....	53
RESUMO.....	54
INTRODUÇÃO.....	55
MATERIAL E MÉTODOS.....	58

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
CONCLUSÃO.....	79
REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICE.....	85
ANEXOS.....	92

1. INTRODUÇÃO

A Quitina e a quitosana são polímeros considerados materiais de grande potencial futurista, com imensas possibilidades de modificações estruturais para conferir propriedades e funções desejadas, que estão ganhando destaque em diversas áreas de aplicação, como no campo da tecnologia de alimentos (VARGAS; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, 2010; PRASHANTH; THARANATHAN, 2007).

A quitina é um polímero linear composto de N-acetil-D-glucosaminas, ligadas entre si por meio de ligações β - (1,4). É o segundo biopolímero mais abundante na natureza, atrás somente da celulose (KAUR; DHILLON, 2013). No entanto, as cadeias da quitina têm como característica numerosas ligações de hidrogênio fortemente ligadas, o que dificulta a sua aplicabilidade. Em contrapartida, a quitosana, um biopolímero modificado derivado da desacetilação da quitina, constitui-se de unidades alternadas de N-acetil glucosamina e glucosamina unidas por ligações lineares β - (1,4) (BADAWY; RABEA, 2011). A importância dos biopolímeros quitina e quitosana reside nas propriedades biológicas e físico-químicas, que possibilitam potenciais aplicações em diferentes campos (SHAMS et al., 2011; USMAN et al., 2016).

O método de extração de biomoléculas determina o grau de preservação dos arranjos estruturais originais. Novos métodos de extração e purificação para polissacarídeos de interesse comercial, tais como a quitina, são rotas importantes para alcançar a expansão das tecnologias existentes para separação e solubilização dessas biomoléculas. Desse modo, estratégias que busquem a extração de polissacarídeos com a preservação da integridade estrutural, otimização de processos de extração para máxima funcionalidade e minimização de fatores negativos (degradação de qualidade, contaminação, perda de produto), podem ser empregadas para auxiliar na extração de polissacarídeos com melhores características (PERSIN et al., 2011).

A extração assistida por micro-ondas pertence às técnicas de alta energia, as quais de forma rápida e não convencional fornecem energia para um sistema químico, com o objetivo de possibilitar e melhorar a extração de componentes como polissacarídeos (SUN et al., 2011). Em vista disso, tecnologias como o uso de micro-ondas estão sendo aplicadas como rotas para a desacetilação de quitina, em busca de atender a expectativa de inovação à desacetilação química convencional, em termos de redução de produtos químicos, energia e tempo de processamento (MAHDY et al., 2013).

A cachaça é uma bebida alcoólica fabricada pela fermentação e destilação do caldo ou mosto da cana-de-açúcar. É composta basicamente de água, álcoois, aldeídos, ácidos, cetonas

e ésteres (ALCARDE et al., 2014). Ela geralmente é produzida em alambiques de cobre, o qual confere melhor qualidade ao produto, quando comparado aos alambiques constituídos por outros materiais como, por exemplo, o aço inox (NASCIMENTO et al., 1998). É atribuído ao cobre o papel de catalisador durante o processo de destilação da aguardente. Porém, a presença de cobre na aguardente em elevadas concentrações é indesejável (LIMA NETO; FRANCO, 1994).

Nesse contexto, estudos que tenham como finalidade pesquisar a adsorção desse metal, são indispensáveis, uma vez que a adsorção realizada por derivados de polissacarídeos é considerada um processo de baixo custo para a descontaminação, extração e separação de compostos. Desse modo, os polímeros quitina e quitosana apresentam-se como candidatos importantes a serem utilizados como agentes quelantes de metais, principalmente devido à sua combinação diversificada e única de propriedades como a biodegradabilidade, biocompatibilidade, bioatividade, não toxicidade e excelentes desempenhos físicos e mecânicos (SARODE et al., 2019).

Portanto, a busca pela produção de quitosana com características satisfatórias se faz necessária, bem como o estudo para aplicações desse biopolímero como adsorvente de metais. Assim, este trabalho está sendo descrito com base em mecanismos científicos e tecnológicos, buscando realizar a desacetilação da quitosana por meio da tecnologia de irradiação por micro-ondas e avaliar a capacidade da quitosana obtida em adsorver Cu (II) da cachaça.

2. OBJETIVOS

2.1.GERAL

Realizar a desacetilação da quitosana por meio da irradiação assistida por micro-ondas e avaliar a capacidade da quitosana obtida em adsorver Cu (II) da cachaça.

2.2.ESPECÍFICOS

- Extrair quitina das cascas de camarão;
- Empregar o processo de irradiação por micro-ondas na etapa de desacetilação da quitosana;
- Caracterizar a quitosana por Espectroscopia no Infravermelho Transformada por Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raios-X (DRX) e massa molecular;
- Avaliar a cinética de adsorção do Cu (II) da cachaça pela quitosana e determinar o tempo de equilíbrio;

3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este estudo foi organizado em capítulos descritos da seguinte forma:

CAPÍTULO I- REVISÃO DA LITERATURA.

CAPÍTULO II- ADSORÇÃO DE COBRE (II) PRESENTE EM CACHAÇA UTILIZANDO QUITOSANA OBTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO. Este capítulo corresponde ao artigo da dissertação submetido para a revista *Food Control* e encontra-se sob avaliação.

4.1.1. Estruturas polimórficas da quitina

A quitina possui três diferentes estruturas polimórficas (diferentes arranjos cristalinos no estado sólido) denominadas como: α -quitina, β -quitina e γ -quitina, representados na Figura 2 (CAMPANA-FILHO et al., 2007) As formas α e γ -quitina são definidas como estruturas celulares unitárias de pilha antiparalelas e a forma β atribui uma estrutura de pilha paralela (WALTON; BLACKWELL, 1973). Essas variações estão intimamente relacionadas ao organismo do qual ela é extraída. A α -quitina é extraída de estruturas rígidas e resistentes como a carapaça de crustáceos (camarões, lagostas ou caranguejos); as formas β -quitina e γ -quitina são encontradas em estruturas flexíveis como nos gládios de lulas (MUZZARELLI, 2010). A forma α -quitina tem uma forte rede de ligação de hidrogênio tridimensional, o que dificulta o inchaço e a dissolução. A forma β -quitina apresenta maior solubilidade, reatividade, afinidade com solvente, devido suas fracas ligações de hidrogênio intermoleculares decorrentes dos arranjos paralelos de suas principais cadeias, o que permite a fácil formação de hidratos e é responsável pela maior reatividade da β -quitina (JENKINS; HUDSON, 2001; ABDON et al., 2008). Acredita-se que a forma γ -quitina seja uma distorção das outras duas estruturas polimórficas (MUZZARELLI, 1977).

A associação de inúmeras cadeias de lamelas adjacentes é responsável pela estrutura microfibrilar da quitina, o que confere ao polímero propriedades tais como: resistência física, insolubidade a maioria dos solventes e uma maior resistência a degradação por enzimas hidrolíticas (MUZZARELLI, 1977).

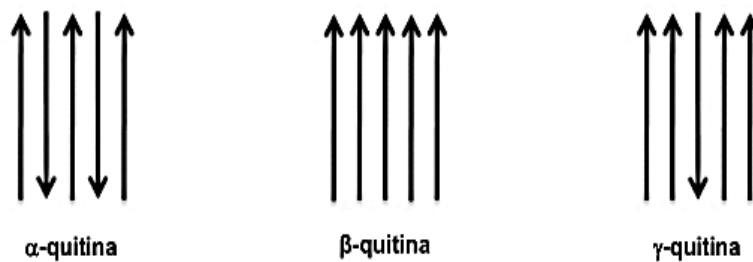


Figura 2. Representação esquemática das estruturas polimórficas da quitina. As setas representam as cadeias poliméricas no sentido "terminal não redutor→terminal redutor".

Fonte: Campana-Filho et al. (2007).

4.1.2. Fontes de quitina

Os polissacarídeos em plantas superiores, algas e bactérias fotossintéticas (organismos autotróficos), são produzidos por uma via metabólica redutora, que começa com água, dióxido de carbono e luz. Em bactérias não fotossintéticas, plantas inferiores, fungos e animais (organismos heterotróficos), eles são sintetizados a partir de alimentos ingeridos. Nos crustáceos e insetos, a maior parte da biossíntese da quitina ocorre na camada de células epidérmicas situada logo abaixo do exoesqueleto (MUZZARELLI, 1977; SMUCKER, 1991).

A quitina é encontrada na superfície externa do corpo do artrópode, na parede celular de fungos, nas estruturas celulares de algas e leveduras (KAYA et al., 2015). Embora seja distribuída amplamente na natureza, a quitina comercial é em sua maioria extraída dos resíduos de crustáceos da indústria pesqueira. Esses resíduos são constituídos por quitina (20-30%), proteína (30% a 40%), sais inorgânicos (principalmente carbonato e fosfato de cálcio) (30% a 50%) e lipídios (0 a 14%). Estas porcentagens variam com a espécie e a estação do ano (KUMARI et al., 2015). A Tabela 1, mostra o conteúdo aproximado de quitina em diferentes fontes.

Tabela 1 Conteúdo aproximado de quitina em diferentes fontes.

Fontes	Quitina (%)
Cutículas de insetos	36,6
Exoesqueleto do camarão	36,43
Gládios de lulas	31,2
Conchas do mexilhão	23,25
Exoesqueleto do caranguejo	16,73

Fonte: Knidri et al. (2018).

4.1.3. Potencialidades dos resíduos da indústria do camarão

A captura global de espécies de valor econômico significativo, tais como lagosta, caranguejos e camarões foi de 11,6 milhões de toneladas em 2016, representando 12,8 % da produção global total da pesca de captura, o que significou um aumento global de 2,0% em relação ao ano anterior e de 10,5 % em comparação com a média de 2005–2014 (FAO, 2018).

Contudo, o processamento de grandes volumes da produção pesqueira resulta em volume correspondente de resíduos (ISLAMA et al., 2004).

Considera-se como resíduo todo material que não é aproveitado durante a sua produção ou consumo, podendo resultar em danos ao meio ambiente, quando não manejado de forma adequada (REBOUÇAS et al., 2012). A utilização dos resíduos agroindustriais como matérias-primas para geração de novos produtos, representa uma solução para os graves prejuízos gerados ao meio ambiente, principalmente, devido ao grande volume gerado durante o processamento industrial e, muitas vezes, pelo descarte inadequado. Desse modo, a utilização de resíduos, além de trazer benefícios ambientais, gera vantagens econômicas, uma vez que, esses resíduos, são subprodutos de determinados processos, que passam a ser insumos e matérias-primas para um novo processo (WOICIECHOWSKI, 2013).

Os resíduos provenientes da carnicultura correspondem à cabeça e à casca do camarão e são superiores a 40% de seu peso inicial. São constituídos principalmente por quitina, proteínas e carbonato de cálcio (DUAN et al., 2012). No beneficiamento do camarão para a obtenção do filé; atividade esta que gera maior quantidade de resíduo; perde-se em média 45% do peso corporal, sendo 32% cabeça e 13% carapaça (HEU et al., 2003). Devido ao elevado valor biológico de seus constituintes, esses resíduos podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de quitosana. Além disso, deve ser considerada a comercialização de outros subprodutos valiosos, como pigmentos, hidrolisados proteicos e sais minerais (GÓMEZ-RÍOS et al., 2017).

4.1.4. Processo de extração da quitina

Em crustáceos, a quitina ocorre naturalmente associada a outros materiais celulares, como proteínas, carbonatos, pigmentos e lipídeos. Nessas fontes, ela é encontrada como um constituinte de uma rede complexa com proteínas, nas quais depósitos de carbonato de cálcio formam a casca rígida. Por esta razão, o processo de extração da quitina ocorre em três etapas: (i) tratamento ácido para remoção de sais metálicos, principalmente carbonato de cálcio (desmineralização); (ii) tratamento alcalino para decompor proteínas e boa parte dos pigmentos (desproteinação) e, (iii) em alguns casos, um tratamento com solventes orgânicos para a retirada de pigmentos residuais (despigmentação). No final do processo de extração, a quitina pode apresentar aspecto de flocos esbranquiçados ou de material em pó (SANNAN et al., 1976; ROBERTS, 1992; YOUNES; RINAUDO, 2015).

Tratamentos enzimáticos também são empregados, nos quais a ordem das etapas apresentadas pode ser alterada, caso haja algum objetivo específico no processo de extração.

Quando é empregada a fermentação microbiana, as etapas de desproteínação e desmineralização são processadas simultaneamente (YOUNES; RINAUDO, 2015). Proteases e bactérias produtoras de ácido láctico têm sido usadas para as etapas de desproteínação e desmineralização, respectivamente (KNIDRI et al., 2018).

Vale ressaltar que todos esses tratamentos devem ser adaptados à fonte de quitina, devido às diferenças na estrutura inicial do material, por exemplo, no caso dos camarões, a parede da casca é mais fina, assim, o isolamento da quitina é mais fácil do que de outros tipos de cascas (YOUNES; RINAUDO, 2015). Battisti e Campana-Filho (2008), em estudos sobre extração de quitina de *M. Rosenbergii*, por duas sequências distintas, observaram que a sequência em que as cascas foram desmineralizadas e desproteínadas, foi favorável devido ser mais eficiente na retirada de cálcio e magnésio e ainda resultou em quitosanas com maiores viscosidades intrínsecas e grau médio de acetilação.

4.2.DESACETILAÇÃO

A quitina pode ser transformada em quitosana por meio enzimático ou por desacetilação alcalina, sendo este último o método mais utilizado. A reação responsável pela transformação da quitina em quitosana é a N-desacetilação (SYNOWIECKI; AL-KHATEEB, 2003), na qual ocorre à hidrólise de parte das ligações N-acetil do biopolímero com a formação de unidades de D-glicosamina, que contém um grupo amimo livre (CRAVEIRO et al., 1999). Como pode ser observado na Figura 3, trata-se de uma reação de hidrólise básica de amida, em que a hidroxila da base ataca o carbono da acila da amida (a). Como a reação ocorre em meio aquoso, o nitrogênio captura o íon H^+ do meio, quebrando a ligação entre carbono e nitrogênio (b). Assim, forma-se a estrutura da quitosana, hidróxido de potássio e ácido acético (c) (HENNIG, 2009).

Desse modo, quando mais de 50% dos grupos laterais de acetila são removidos do polímero de quitina nativo, o copolímero resultante de glicosaminas e N-acetil glicosaminas é denominado quitosana (RINAUDO, 2006; KHOR e WAN, 2014). No entanto, esse processo não ocorre de maneira uniforme e completa ao longo de toda a estrutura da quitina, de forma que a quitosana obtida apresenta uma estrutura parcialmente desacetilada. Esta variação no grau de desacetilação influencia nas características da quitosana, principalmente na viscosidade, massa molecular, grau de polimerização e, conseqüentemente, no tamanho da cadeia do biopolímero; na solubilidade e no desempenho da quitosana nas aplicações (TASKIN; CANISAG; SEN, 2014).

Rolim et al. (2018) apresentaram em estudos as principais características da quitosana como biomaterial. Dentre as propriedades que dependem do grau de desacetilação da quitosana, os autores destacaram a variação da massa molar, a cristalinidade, a capacidade de absorção de água, a taxa de degradação, a solubilidade, as propriedades mecânicas, a resposta biológica do biomaterial, a ação antimicrobiana e a porosidade das matrizes tridimensionais para o reparo ósseo.

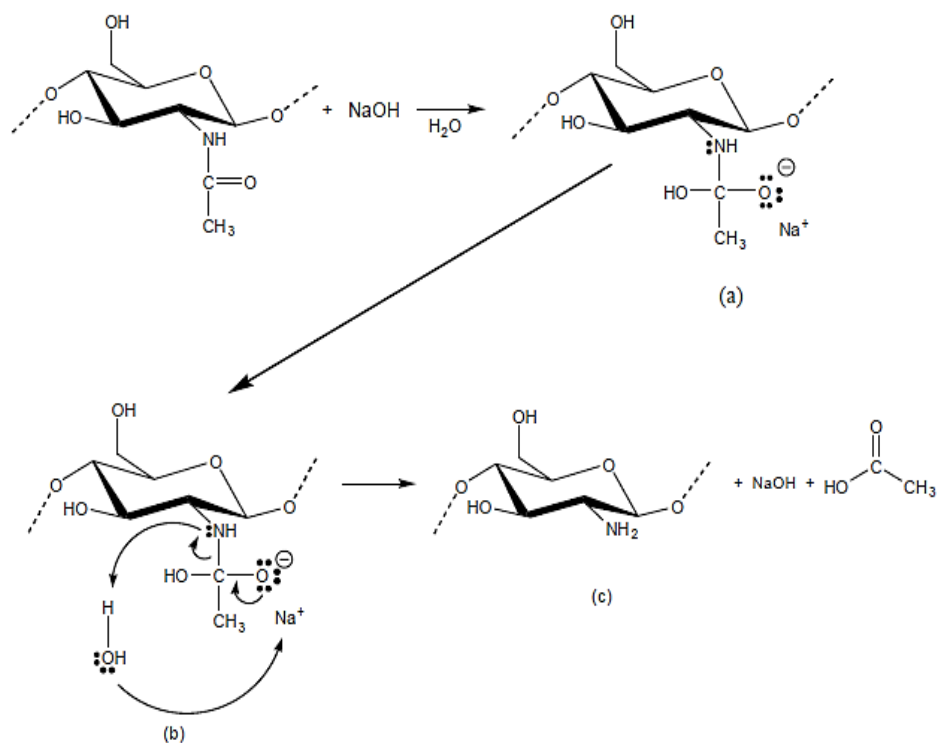


Figura 3 Reação de transformação da quitina para quitosana por hidrólise alcalina. (a) ataque da hidroxila ao carbono da acila da amida; (b) captura pelo nitrogênio de íon H^+ do meio, quebra da ligação entre carbono e nitrogênio; (c) estruturas formadas: quitosana, hidróxido de sódio e ácido acético.

Fonte: HENNIG (2009).

A aplicação de materiais provenientes de polissacarídeos está diretamente ligada à disponibilidade de métodos adequados para coletar, extrair e purificar a fração desejada o polissacarídeos (PERSIN et al., 2011). É relatado pela literatura várias técnicas de modificações em procedimentos experimentais para a desacetilação da quitina (Tabela 2), com o objetivo de melhorar a eficiência da reação de desacetilação e o controle das características das quitosanas resultantes (DELEZUK et al., 2011).

Tabela 2 Técnicas propostas para a desacetilação da quitina.

Técnica	Referência
Diluição com solvente	Sannan et al. (1975).
Explosão a vapor (processo ‘flash’)	Focher et al. (1990).
Uso de extrusão relativa	Rogovina et al. (1998).
Atmosfera inerte	Campana-Filho e Siginini (2001).
Irradiação por ultrassom	Cardoso et al. (2001).
Uso de agentes redutores	Campana-Filho e Siginini (2002).
Bomba de congelamento e descongelamento	Lamarque et al. (2005).
Irradiação por micro-ondas	Al Sagheer et al. (2009).
Irradiação por micro-ondas (nas três etapas de extração)	Knidri et al. (2016).

Fonte: Delezuk et al. (2011).

4.2.1. Desacetilação Convencional

O método mais utilizado para realizar a hidrólise dos grupos acetamida é a desacetilação convencional, que consiste no tratamento do polímero com soluções aquosas alcalinas, sendo mais comumente utilizadas as soluções concentradas de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (30–50 %), em altas temperaturas (80–115 °C) e por longo tempo (1-6 h) (LAMARQUE et al., 2004; DELEZUK et al., 2011). Na desacetilação convencional, o acesso do reagente aos sítios reativos da quitina ocorre principalmente nas regiões não-ordenadas das cadeias, tendo como resultado as unidades de β - D-glicosamina (GlcN) e N-acetil-D-glicosamina (GlcNac), distribuídas em blocos, o que necessita que as cadeias poliméricas estejam extensivamente desacetiladas para serem solubilizadas em soluções ácidas diluídas (LIN et al., 1992). Devido às severas condições da reação, principalmente a concentração do álcali, o tempo e a temperatura de reação, ocorre à despolimerização severa da quitosana e a perda de algumas propriedades do polímero (DELEZUK et al., 2011).

4.2.2. Desacetilação por irradiação Micro-ondas

Micro-ondas é uma onda eletromagnética composta de dois campos perpendiculares oscilantes: campos elétricos e magnéticos. As radiações eletromagnéticas resultantes das micro-ondas atuam na frequência de 0,3 a 300 GHz, correspondendo a 0,1 a 100 cm de comprimento de onda (ADETUNJI et al., 2017).

O princípio do aquecimento por micro-ondas é baseado no impacto direto das ondas com materiais / solventes e é governado pela combinação de dois fenômenos: condução iônica e rotação dipolar (TATKE; JAISWAL, 2011). A condução iônica se refere à migração eletroforética de íons sob a influência do campo elétrico em mudança; a resistência oferecida pela solução para a migração de íons gera atrito e, conseqüentemente, o aquecimento. Enquanto isso, a rotação dipolar lida com um realinhamento das moléculas polares (do solvente ou do material de destino), com a rápida mudança de micro-ondas no campo eletromagnético, transformando a energia de micro-ondas em calor (LETELLIER; BUDZINSKI, 1999), o que produz aquecimento interno rápido devido à interação direta da irradiação eletromagnética com as moléculas (solventes, reagentes, catalisadores), que estão presentes na mistura. Assim, transformações que exigem várias horas quando realizadas em um solvente em temperatura de refluxo, podem chegar ao final em poucos minutos, em micro-ondas (KAPPE et al., 2009).

O uso de micro-ondas apresenta vários aspectos interessantes, como economia de energia, devido ao aquecimento interno rápido, que proporciona uniformidade no aquecimento e redução do tempo de processamento e custo operacional (SALAZAR-GONZÁLEZ et al., 2011; DUAN et al., 2016). Embora a eficiência energética possa não ser o único fator para o uso de micro-ondas, o consumo reduzido de energia é um fator-chave, que contribui para tornar esse processo economicamente viável (MOSELEY; KAPPE, 2011).

A irradiação por micro-ondas é uma técnica utilizada tanto na química orgânica sintética, quanto para processos biológicos, como na síntese de peptídeos, oligopeptídeos, carboidratos, no campo da proteômica (COLLINS; LEADBEATER, 2007) e em reações de polimerização em cadeia (BOGDAL; PROCIAK, 2008). No processamento de alimentos, a aplicação de processos assistidos por micro-ondas inclui a secagem e a extração enzimática (LIU et al., 2016), a liofilização (DUAN et al., 2016) e a esterilização (REGIER, 2015).

Segundo Xing et al. (2005), o aquecimento assistido por micro-ondas é uma maneira adequada para obter uma vasta gama de produtos de diferentes pesos moleculares, mudando o tempo de reação e /ou o poder de radiação. Os autores investigaram o efeito de sais inorgânicos, como cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio na hidrólise da quitosana, sob

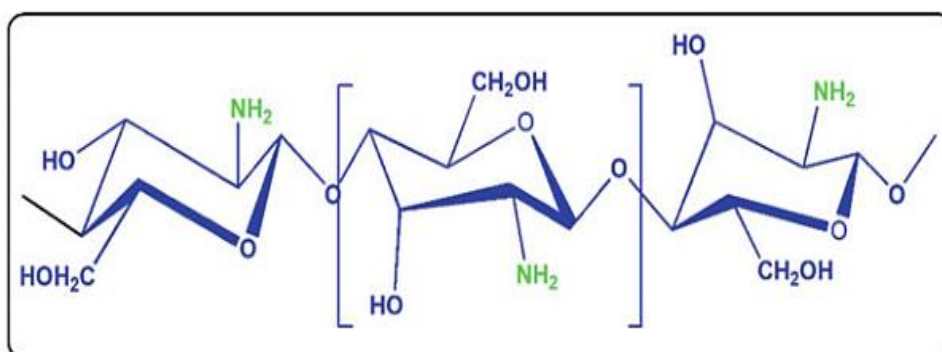
irradiação de micro-ondas, e verificaram que o peso molecular da quitosana degradada, obtida por irradiação micro-ondas, foi consideravelmente inferior ao obtido por aquecimento convencional. Os autores concluíram que a irradiação por micro-ondas acelerou significativamente a degradação da quitosana, em comparação com o aquecimento convencional.

Al Sagheer et al. (2009) utilizaram a irradiação por micro-ondas para converter a quitina em quitosana. Da mesma forma, Abreu et al. (2013), em seus estudos, obtiveram quitosanas produzidas pelo método por irradiação por micro-ondas, o qual mostrou-se particularmente vantajoso, pois neste processo ocorreu uma maior conversão dos grupos acetâmidos em amino, com um consumo energético de 10% comparado ao método convencional de desacetilação.

Knidri et al. (2016) aplicaram pela primeira vez a irradiação por micro-ondas nas etapas da extração da quitina, desmineralização e desproteínização, na desacetilação da quitosana, e realizaram um estudo comparativo utilizando o método de aquecimento convencional para preparar quitina e quitosana. Os autores obtiveram quitosana com grau de desacetilação de 82,73% e a tecnologia de micro-ondas permitiu uma redução de aproximadamente dezesseis vezes do tempo de extração não convencional.

4.3.QUITOSANA

Quitosana é um polissacarídeo linear composto por unidades de β - (1-4) -2-amino-2D-glucosamina (desacetilada) e β - (1-4) -2-acetamido-2-d-glucosamina (acetilada) (Figura 4) distribuídas aleatoriamente com o número de unidades desacetiladas, relatadas como grau de desacetilação (PRASHANTH et al., 2002). A quitosana é obtida a partir da reação química de N-desacetilação da quitina (LOPEZ- RUBIO et al., 2016).



Quitosana

Figura 4 Estrutura química da quitosana

Fonte: Sabir et al. (2019)

A quitosana é insolúvel em água, porém solúvel em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico, cítrico, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído; resultando em soluções viscosas. A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica, logo quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias, levando à solubilização das macromoléculas (RINAUDO et al., 1993). A solubilidade da quitosana em ácidos diluídos / soluções aquosas permite a transformação em filmes, fibras, géis, esponjas e partículas, e os grupos laterais amino e hidroxila fornecem numerosos sítios e mecanismos para modificações químicas (DASH et al., 2011; SHUKLA et al., 2013; AZUMA et al., 2014).

A quitosana tem recebido uma atenção especial em diversos setores de aplicações, principalmente em razão de suas características e propriedades singulares, como a biodegradabilidade, a biocompatibilidade e a atoxicidade (SHIMOJO et al., 2016).

Dados publicados no mercado mundial estimam que o mercado global de quitosana deva atingir US\$ 17,84 bilhões até 2025, com crescente aplicação de uso final em várias indústrias, incluindo tratamento de água, produtos farmacêuticos, médicos, alimentos, bebidas e cosméticos (CHITOSAN MARKET, 2017).

4.3.1. Quitosana na indústria de alimentos

A quitosana vem sendo aplicada em diferentes áreas e com diferentes finalidades. Sua natureza policatiónica e capacidade de se modificar fisicamente lhe permite ser trabalhada em diferentes formas, tais como: pó, micro-esferas, nanopartículas, membranas, fibras, filmes, géis, além de seus grupos laterais amino e hidroxila fornecerem numerosos sítios e mecanismos para modificações químicas (RINAUDO, 2006; DASH et al., 2011).

Devido apresentar grande habilidade em formar biofilmes e géis, estabilidade mecânica e biocompatibilidade, a quitosana vem sendo utilizada como imobilizadora de biomoléculas (enzimas); protetora de frutas (uma fina camada de quitosana permite uma proteção contra entrada de micro-organismos) e bem como a modificação da atmosfera, emulsificante e suplemento dietético (WU et al., 2009).

A quitosana sob a forma de revestimento ou filme é amplamente utilizada em alimentos devido às suas características bioativas, como atividades antioxidante, antifúngico e antibacteriana (BAZARGANI-GILANI et al., 2015). Kanatt et al., (2013) em seus estudos mostraram que o revestimento de quitosana não afetou a qualidade sensorial da carne pronta para cozinhar, em termos de mudanças na aparência e no sabor. Bilbao-Sainz et al. (2018) produziram revestimentos comestíveis, camada por camada (LBL), a base de quitosana, e observaram que os revestimentos ajudaram a preservar a qualidade e aumentar a vida útil de barras de frutas enriquecidas com ácido ascórbico, retardando a degradação e a perda de capacidade antioxidante, bem como a redução do amolecimento das barras.

Análises microbiológicas também mostraram um atraso no crescimento de fungos e leveduras. Sobre isso, Kuntzlera et al. (2018) desenvolveram nanofibras poliméricas, a partir de quitosana, contendo compostos fenólicos, as quais apresentaram temperatura de máxima degradação elevadas. Um parâmetro importante para embalagens de alimentos, além de potencial atividade antibacteriana confirmada pela inibição de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Os autores concluíram que as nanofibras poliméricas apresentaram propriedades que permitem sua aplicação como embalagem ativa.

Segundo Matté da Rosa (2013) as características antimicrobianas e antifúngicas da quitosana podem estar relacionadas com as interações eletrostáticas entre os grupos aminas da quitosana e os sítios aniônicos na parede celular dos micro-organismos, devido à presença de resíduos de ácido carboxílicos e de fosfolipídios.

4.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

Quitosanas com diferentes propriedades e diversas aplicações podem ser obtidas com a variação nas condições de reação, tais como a fonte de obtenção da quitina; temperatura e tempo de reação; concentração da solução de álcali e adição de diluente (álcoois ou cetonas de cadeias curtas); razão quitina/álcali; tamanho das partículas de quitina; atmosfera da reação e presença de reagentes que evitem a despolimerização (KUMIRSKA et al., 2009). O efeito das condições reacionais influencia principalmente nas propriedades físico-químicas dos polímeros

(ARANTES et al., 2014). Muitas das propriedades da quitosana estão intimamente relacionadas com o grau médio de desacetilação e com a massa molecular, o que torna fundamental a determinação dos mesmos (JANEGITZ et al., 2007). A seguir, será discutido um pouco mais sobre as formas de determinação dessas características estruturais.

4.4.1. Determinação do grau médio de desacetilação

O Grau de desacetilação (GD) refere-se à fração de grupos acetila removidos da quitina, deixando os grupos aminos livres (-NH₂). Esse valor pode variar dependendo das condições específicas da reação de desacetilação (YOUNES; RINAUDO, 2015). O GD. é uma característica importante de ser determinada, pois está relacionada com o desempenho da quitosana em diferentes aplicações como, por exemplo, a capacidade de quelar íons metálicos, as características ácido-base, as propriedades de sorção, a auto-agregação, a solubilidade e a biodegradabilidade (KHAN et al., 2003). Como descrito na Tabela 3, várias técnicas têm sido utilizadas para a determinação do grau de desacetilação.

Tabela 3 Técnicas utilizadas para a determinação do grau médio de desacetilação da quitosana.

Métodos	Referências
Teste de ninidrina	Curotto e Aros (1993).
Espectroscopia de infravermelho (IR)	Abdou et al. (2008). Brugnerotto et al. (2001). Sabnis e Block (1997). Domszy e Roberts (1985).
Titulação potenciométrica	Balázs e Sipos (2007). Broussignac (1968) Jiang et al. (2003).
Espectroscopia de dicroísmo circular	Domard (1987).
Titulação ácido-base	Baxter et al. (1992). Domszy e Roberts (1985).
Croamatografia Gasosa (CG)	Aiba (1986).
Espectroscopia no ultravioleta (UV)	Tan et al. (1998). Wu e Zivanovic (2008).
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	Desbrières et al. (1996). Zhang et al. (2005).
Determinação enzimática	Nanjo et al. (1991).
Análise Elementar	Santos et al. (2009). Jiang et al. (2003).
Titulação condutimétrica	Raymoud et al. (1993) Medeiros et al. (2003). Santos et al. (2009).

Fonte: HUSSAIN et al., (2013).

Muitos dos métodos citados na Tabela 3, não são adequados para fins rotineiros, devido, principalmente, ao custo das instalações e sofisticação. A titulação potenciométrica proposta por Broussignac, 1968 (DOMARD; RINAUDO, 1983) é caracterizada como uma técnica simples e de baixo custo para a determinação do grau de desacetilação da quitosana. É vantajosa devido à aplicabilidade para turbidez, cor, soluções diluídas, bem como adaptabilidade para automação (LIN et al., 1992). Neste método, a quitosana é dissolvida em um excesso conhecido de ácido clorídrico, a solução é então titulada potenciometricamente com hidróxido de sódio. Os valores do grau de desacetilação são determinados calculando o número de moles de hidróxido sódio correspondentes ao número de moles de íons amônio ($-NH_3^+$) presentes, que é igual ao número de moles de unidades β -D-glicosamina presentes na amostra de quitosana (LIN et al., 1992).

Jiang et al. (2003) apresentaram um método de titulação potenciométrica, no qual duas novas funções para titulação foram sugeridas, com o objetivo de melhorar os erros nas medições de pH. Dessa maneira, uma região de restrição de pH para titulação foi definida (pH 2,0-6,0); assim, os dados obtidos para a extrapolação da reta se encontram na faixa de não precipitação da quitosana, visto que, a quitosana, normalmente precipita na solução em pH=6,0. A precipitação reduz a concentração do polímero em solução, o que resulta em um erro considerável na função linear. Além disso, a quitosana precipitada pode cobrir a superfície do eletrodo e, portanto, o eletrodo perder a sua precisão. Com isso, um dos principais erros na potenciometria ácido-base, método de titulação, foi minimizado pela restrição da região de pH da titulação.

A espectroscopia no infravermelho fornece informações que comprovam a hidrólise dos grupamentos acetila da estrutura da quitina, por meio da redução da banda de estiramento da carbonila da amida. A espectroscopia no infravermelho transformada por Fourier oferece uma alta razão entre o sinal e o ruído e alta precisão espectral. Dessa forma, é um método analítico padrão, frequentemente usado para caracterizar a estrutura de polímeros (RATNER, 2004).

No espectro de infravermelho, as diferentes bandas de absorção representam os diferentes grupos funcionais presentes na quitosana, para determinar o grau de desacetilação duas bandas de absorção são selecionadas - uma banda característica (também conhecida como banda sonda), representando o grupo amida da N-acetil-D-glucosamina e uma banda de referência que representa um grupo que está presente em ambos, N-acetil-D- espécies de glucosamina e D-glucosamina. Uma função linear com inclinação negativa pode ser

determinada relacionando a porcentagem do grau de desacetilação e a razão de absorbância das duas bandas (BAXTER et al., 1992; DUARTE et al., 2002).

4.4.2. Massa Molecular

A massa molecular é identificada como uma das principais características na determinação das propriedades físico-químicas de materiais de quitosana (PARK, 2002; MECWAN et al., 2011). Uma vez que várias propriedades de um polímero são influenciadas por seu peso molecular, tais como, a viscosidade da solução, a temperatura de fusão, a força elástica e a resistência ao calor (PAHARI; CHAUHAN, 2007).

Dessa forma, a determinação dessa propriedade pode ser realizada por espectroscopia de espalhamento de luz, cromatografia de permeação em gel e viscosimetria (SATO; YAMAMOTO, 2000). Contudo, a estimativa da massa molecular de um polímero a partir de medições da viscosidade intrínseca, é um método econômico, prático e útil para uma análise de rotina. Assim, a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica está relacionada com o peso molecular do polímero, de acordo com a Equação 1, equação de Mark Houwink-Sakurada (KASAAI, 2008).

$$[\eta] = KM_V^a \quad (1)$$

Onde: $[\eta]$ = viscosidade intrínseca; M_V = massa molecular média da viscosidade; K e a = constantes para um sistema soluto-solvente.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) permite a avaliação da morfologia de amostras, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre o material analisado, permitindo a obtenção de informações estruturais e químicas dos materiais analisados por essa técnica (MOREIRA et al., 2019).

As estruturas presentes em um polímero refletem as variáveis do processo. Desse modo, as propriedades dos materiais poliméricos são influenciadas por sua composição química, processo de extração e sua morfologia resultante. Nesse sentido, estudos morfológicos são de extrema importância para a correlação da estrutura dos polímeros e suas propriedades. (SAWYER et al., 2008).

Trimukhe e Varma (2008), em estudos utilizaram as técnicas de MEV e difração de raios X, para avaliar a morfologia de complexos de metais pesados com quitosana e quitosana reticulada, foi observado forte interação dos íons metálicos entre a quitosana e a quitosana

reticulada. De acordo com os autores, os resultados das morfologias dos complexos metálicos obtidos são importantes para o entendimento sobre os fatores que afetam a ligação dos metais com a quitosana e os polímeros reticulados.

Na pesquisa desenvolvida por Menezes e colaboradores (2020), na qual tiveram como objetivo a preparação, caracterização estrutural e espectroscópica de membranas de quitosana, quitosana com glicerol, quitosana com glicerol e alantoína como princípio ativo. As morfologias da superfície das membranas foram analisadas por MEV, no qual foi possível observar principalmente as diferenças de uniformidade entre as membranas preparadas.

De acordo com Sharma e Bhardwaj (2019), no campo da ciência dos alimentos, o MEV pode ser utilizado como um método promissor e confiável para análise de microestrutura, principalmente em novas formulações, inovações com propriedades particulares, textura de alimentos e ainda, na detecção de defeitos em alimentos.

4.4.4. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização que fornece informações importantes como identificação de fase, a pureza e a morfologia da amostra. Um feixe de raios-x incide sobre um material que absorve parte desse feixe e reflete a outra parte, os feixes espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração, de acordo com o ângulo de espalhamento. A combinação da intensidade dos feixes refletidos e difratados com os ângulos de incidência do feixe e de reflexão fornece informações das posições dos átomos no material. A técnica de DRX é bastante utilizada para identificar a cristalinidade dos materiais poliméricos (ROE, 1985, HOLDER e SCHAAK, 2019).

Os polímeros quitina e quitosana apresentam a característica de exibir polimorfismo. As diferenças nas formas de empacotamento e na ordenação das cadeias moleculares dos polímeros são consideradas como variante nos padrões de difração de Raio-X (MOURYA e INAMDAR, 2008).

Kumirska et al., (2010) relataram em suas pesquisas que as propriedades da quitina e da quitosana dependem principalmente do grau de desacetilação, peso molecular, polidispersividade e cristalinidade. Ainda segundo os autores, os estudos atuais sobre quitina e quitosana buscam novos derivados com propriedades incomuns e diferentes aplicações em potencial, e a difração de raios-X é empregada frequentemente para caracterizar a maioria desses novos derivados.

Trimukhe e Varma (2008), em estudos morfológicos de complexos de metais pesados de quitosana e quitosana reticulada utilizando as técnicas de MEV e DRX, os autores puderam

obsevar mudanças significativas na morfologia da quitosana e da quitosana reticulada para os complexos metálicos estudados.

Nos estudos de Kumar e Koh (2012), no qual os autores relataram a atividade físico-química, óptica e biológica do gel derivado de quitosana-cromona para aplicações biomédicas, os resultados da avaliação por difração de raios X sugeriram que a quitosana possui boa compatibilidade, o que leva à formação de uma rede porosa de xerogel, além disso o padrão de DRX também indicou que o derivado de quitosana-cromona exibe uma forma amorfa evidenciando possíveis aplicações biomédicas.

4.5.CACHAÇA

A cachaça, uma das bebidas destiladas mais produzidas no mundo, é tipicamente brasileira; obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, apresenta características sensoriais peculiares, com graduação alcoólica entre 38 - 48% v/v a 20°C, pode ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose (BRASIL, 2005).

Conforme os dados de registro de cachaças e aguardentes, apresentados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, os produtores de cachaça totalizam 951 estabelecimentos registrados (GERK; MULLER; MARCUSSO, 2019). Porém, estima-se que 85% dos produtores, na maioria micro e pequenos, sejam informais. Em relação às exportações, no ano de 2017, a cachaça foi exportada para mais de 60 países, por mais de 50 empresas exportadoras, gerando receita de US\$ 15,80 milhões (8,74 milhões de litros) (IBRAC, 2018).

4.5.1. Histórico da Produção de cachaça no Estado do Pará

No século XIX, sobretudo a partir da crise da economia da borracha, muitas sociedades ribeirinhas paraenses tiveram sua dinâmica econômica sustentada pelos engenhos de cachaça. A produção de açúcar era uma atividade que necessitava de recursos e mão-de obra em grau consideravelmente elevado e a produção de aguardente exigia bem menos recursos e mão-de-obra. As aguardentes de cana eram mais simples de produzir e geravam lucros mais fáceis que o açúcar (NAHUM, 2011).

Os municípios de Abaetetuba e Igarapé-Miri tiveram suas economias fundamentadas na fabricação de cachaça de ótima qualidade. De acordo com os registros da época (AMANAJÁS, 1972), o município de Abaetetuba ficou conhecido como a “Terra da Cachaça”. Desse modo, foi a partir da produção da cachaça que houve o desenvolvimento do município. No início do século XX, a cachaça abaetetubense atingiu a produção de cinco milhões de litros (PACHECO, 1988).

Nos dias atuais, o município de Abaetetuba vem ganhando destaque pela produção da “Cachaça Indiazinha”, desta, a versão “Indiazinha Flecha de Ouro”, que é um blend (armazenada por 1,5 anos em tonéis de Amburana e Castanheira). Está entre as 20 melhores cachaças do Brasil, de acordo com o “3º Ranking da Cúpula da Cachaça”, concurso nacional de cachaças que acontece a cada dois anos (IBRAC, 2019).

4.5.2. Etapas do processo de produção da cachaça

O processo de produção da cachaça envolve as etapas de extração do caldo de cana, fermentação, destilação e envelhecimento (BRASIL, 2005). Durante a etapa de destilação é de fundamental importância o fracionamento da cachaça. Desse modo, a cada “alambicada” o destilado é separado em três porções: a primeira é a “cabeça” (5% a 10% do destilado total), esta fração contém elevados teores de compostos secundários indesejáveis, como metanol, aldeídos e alcoóis superiores, e é imprópria para o consumo (GONÇALVES; ROSA; UETANABARO, 2009).

A segunda parte destilada é denominada “coração” (80% do destilado) e corresponde à cachaça. O limite de recolhimento desta fração ocorre quando o teor alcoólico do destilado no recipiente de recolhimento atinge o estabelecido pelo produtor, geralmente acrescido de 1 a 2% v/v para compensar futuras perdas no armazenamento ou envelhecimento da cachaça. A terceira e última parte destilada é chamada de “cauda” ou “água fraca” (10 a 15% do destilado), esta parte também é imprópria para o consumo, pois contém álcoois superiores.

É recomendado que o teor de álcool das misturas das frações “cabeça” e “água fraca” sejam concentradas para serem utilizadas como combustíveis e/ou para a venda a indústrias de tintas ou solventes, dentre outros (GONÇALVES; ROSA; UETANABARO, 2009). A etapa de envelhecimento não é obrigatória na fabricação da cachaça, mas é de fundamental importância, pois confere complexidade e intensidade aromática, características dessa bebida, devido os compostos formados, o que contribui para as suas características sensoriais peculiares (ALCARDE et al.; 2014).

4.5.3. Importância do cobre para a qualidade da cachaça

O cobre desempenha função catalítica essencial na produção de cachaças, na qual a etapa de destilação ocorre em alambiques de cobre. Durante a etapa de destilação, os alambiques são aquecidos na base, pela queima do bagaço da cana ou de madeira. Nesse processo, uma coluna oca acoplada à parte superior da panela do alambique favorece a condensação de vapores de baixo teor alcoólico, devolvendo-os, por refluxo, o que contribui

para o aumento de substâncias de baixa volatilidade no mosto fermentado, responsáveis por atribuir gosto indesejado e acidez elevada ao destilado. No entanto, essas substâncias sofrem reações químicas induzidas pelo calor e ação catalítica do cobre, formando outras menos prejudiciais (PINHEIRO et al., 2003).

O cobre consegue coordenar compostos sulfurados, com isso reduzir a acidez e os níveis de aldeídos, os quais são responsáveis por conferir à bebida, sabor e odor desagradáveis. Além disso, o cobre em baixas concentrações é fundamental para o organismo humano, pois participa do funcionamento de vários sistemas enzimáticos importantes como, por exemplo, atividades das enzimas tirosinase, citocromo oxidase e ceruloplasmina são basicamente regidas pelo cobre (AZEVEDO et al., 2003; CANTANHEDE, 2005).

4.5.4. Desvantagens do excesso de cobre na cachaça

Na etapa de destilação da cachaça ou durante o tempo em que o alambique não está em uso, há formação de uma substância esverdeada nas paredes internas dos alambiques de cobre, o “azinhavre” (carbonato básico de cobre). Essa mistura solúvel $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ é dissolvida pelos vapores alcoólicos ácidos, sendo responsável pela contaminação da bebida. O excesso de cobre pode ser tóxico por causa da afinidade do metal com grupos S-H de muitas proteínas e enzimas, sendo associado a várias doenças (LIMA et al., 2009).

Uma das maiores dificuldades nacionais para a exportação da cachaça é o teor de cobre no destilado. A legislação estabelece os limites máximos de cobre em 5 mg L^{-1} (BRASIL, 2005), contudo, a legislação internacional é mais exigente. A lei americana, por exemplo, estabelece a concentração máxima de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ (CANTANHEDE et al., 2005). Em estudo sobre o levantamento da qualidade de cachaça e aguardentes brasileiras, Miranda et al. (2007) observaram que de um total de 94 marcas analisadas, 15% apresentaram teor de cobre acima do limite estabelecido; o valor máximo verificado foi de 12 mg mL^{-1} . Azevedo et al. (2003), ao analisarem 45 aguardentes de cana-de-açúcar produzidas no estado de Minas Gerais, constataram a contaminação de cobre em 6,7% das amostras.

De acordo com Cantanhede et al. (2005), a remoção do íon cobre na cachaça tem como principal objetivo, garantir os níveis seguros de ingestão e enquadrar o produto dentro das especificações internacionais, permitindo a sua exportação, além do interesse ambiental e tecnológico. As principais técnicas utilizadas para a remoção de íons Cu^{2+} da cachaça são a remoção por adsorção em carvão ativado, a bidestilação e a tridestilação em alambiques de cobre e alumínio, a troca iônica com resinas de troca iônica, baseadas em sítios fortemente ácidos de ácido sulfônico (LIMA, 2006).

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético de um processo tem como principal objetivo dar informações sobre as vias dos mecanismos e tempos de reação para atingir o equilíbrio. A cinética de adsorção mostra uma grande dependência das características físicas e químicas do material adsorvente aos resultados de sorção. Nos processos de adsorção e na avaliação dos materiais que serão aplicados, a taxa ou cinética de adsorção é um aspecto importante para determinar a capacidade de sorção do adsorvente e assim, projetar aplicações de forma efetiva para os materiais adsorventes (LARGITTE e PASQUIER, 2016; MOREIRA et al., 2019). Em estudos de adsorção com bioadsorventes e íons metálicos, os modelos cinéticos Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula são os mais usados para investigar as cinéticas de adsorção (VITALI, 2008; CUNHA, 20019).

Em 1898, Lagergren apresentou o modelo de equação de primeira ordem para descrever o processo cinético de adsorção líquido-sólido. Para diferenciar as equações cinéticas, nas quais a taxa de adsorção são baseadas na concentração da solução, a equação de primeira ordem de Lagergren foi chamada de pseudo-primeira ordem e vem sendo amplamente utilizada na avaliação dos processos de adsorção em diferentes campos de pesquisa (QIU, 2009).

O modelo de pseudo-primeira ordem é baseado na capacidade de adsorção de sólidos. A forma linear mais comumente usada está descrita na Equação 2 (HO, 2004).

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (2)$$

No qual, Q_{eq} (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e K_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada ao se traçar uma reta do gráfico de $\log(Q_{eq}-Q_t)$ em função de t (HO, 2004).

Em 1995, Ho em suas pesquisas, descreveu um modelo cinético, equação de segunda ordem, para a adsorção de íons metálicos bivalentes em turfa, no qual relatou que a ligação química entre os íons metálicos bivalentes e os grupos funcionais polares presentes na turfa, tais como aldeídos, cetonas, ácidos e grupos fenólicos são os responsáveis pela capacidade da turfa em adsorver metais. A equação de segunda ordem de Ho, foi chamada de pseudo-segunda ordem para diferenciar as equações cinéticas nas quais a capacidade de adsorção é baseada na concentração da solução. Esse modelo de equação vem sendo empregado em estudos de

adsorção a partir de soluções aquosas de íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos, entre outros (QIU, 2009).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 3) foi desenvolvido por Ho e Mckay e caracteriza processos de natureza química, os quais envolvem forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (QIU, 2009; ESCUDERO et al., 2018).

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{h_0}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (3)$$

$$h_0 = k_2 q_e^2$$

Na qual, q_e (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e h_0 (mg /g min) é a taxa inicial de biossorção, K_2 (g / mg min) é a constante cinética de pseudo segunda ordem.

A Equação de Elovich (Equação 4), é aplicada em geral à cinética de quimissorção. É frequentemente válida para sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênia (PÉREZ-MARÍN et al., 2007).

$$\frac{d_{at}}{d_t} = \alpha_e - \beta_{qt} \quad (4)$$

A integração dessa equação é dada como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5)$$

Onde: α (mg g⁻¹ min⁻¹) é a taxa inicial de adsorção, β (g mg⁻¹) é a constante de desorção e q_t (mg⁻¹) é a quantidade adsorvida no tempo t (min).

O modelo de difusão intrapartícula, representado pela Equação (6), é empregado quando se tem por objetivo identificar se a etapa limitante do processo de remoção é consequência de um possível mecanismo de difusão intrapartícula (DEBRASSI et al., 2011).

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (6)$$

No qual, K_p é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min).

4.6.1 Bioissorção

De acordo com Gadd (2009) a adsorção caracteriza a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de um biomaterial sólido. Nesse caso, o material acumulado na interface é chamado de adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula é chamado de adsorvente.

A bioissorção é caracterizada pela propriedade de certas biomoléculas não vivas ou biomassas em ligar ou concentrar íons ou outras moléculas selecionadas. O processo é verificado por meio da afinidade entre o bioissorvente (superfície sólida do biosubstrato) e o adsorbato (produto químico acumulado na interface). Mecanismos tais como, ligação química (complexação e quelação), troca iônica, fisissorção, microprecipitação e / ou redução de óxido, podem estar simultaneamente presentes na bioissorção de metais. Grupos funcionais como COOH , NH_2 , OH , e SH são alguns grupos frequentemente presentes na superfície de um bioissorvente (AZARUDEEN et al., 2013; NÚÑEZ-GÓMEZ et al., 2016; ESCUDERO et al., 2018).

4.6.2 Quitosana como bioadsorvente

A bioissorção é considerada uma área emergente, na qual se estuda o processo de adsorção de metais pesados pelos biomateriais. Essa área do estudo da adsorção tem como principais vantagens a biocompatibilidade, a biodegradabilidade, o preço acessível com alta eficácia, o uso mínimo de produtos químicos, a restauração de bioissorvente e o possível uso do metal recuperado (ANBINDER, et al., 2019).

O biopolímero quitosana, destaca-se como excelente bioadsorvente de metais pesados, devido a sua estrutura possuir grupos amino livres (PENG et al., 2015; NITAYAPHAT, 2017). O grupo funcional amina reage fortemente com íons metálicos, liga-se aos cátions metálicos em pH próximo ao neutro. Em pH baixo, a quitosana é mais protonada e, portanto, capaz de se ligar aos ânions por atração eletrostática (OLOHIGBE et al., 2018). Com base nessa característica, vem sendo descritas propriedades quelantes seletivas para ferro, cobre, cádmio ou magnésio, entre outros, bem como diversas aplicações em diferentes áreas (MUXIKA et al., 2017). Olohigbe e Colaboradores (2018) concluíram em seus estudos que o uso de quitosana para remoção de metais pesados tem se mostrado tecnicamente viável, ambientalmente

favorável e com alta eficácia. No entanto, mais estudos são necessários para entender os mecanismos que envolvem o processo de completa interação entre a quitosana e os metais. O aumento da capacidade de adsorção tem relação com o grau de intumescimento do material, que contribui para a quantidade de grupos acessíveis, uma vez que ele se expande em contato com uma solução de um metal iônico, ocorre uma maior acessibilidade dos grupos funcionais, aumentando a capacidade de adsorção (ROBERTS, 1992).

O processo cinético da adsorção de íons metálicos pela quitosana ocorre primeiro pela transferência de massa do soluto, presente na solução para a superfície da quitosana; em seguida ocorre a difusão para dentro da partícula, e a terceira etapa é caracterizada pela adsorção em um sítio no interior da partícula. Esta última etapa é considerada a mais rápida, e as duas primeiras, dependendo das condições reacionais, são etapas determinantes na taxa de captação.

Dois modelos (Figura 5) têm sido propostos para demonstrar o mecanismo de formação do complexo metal-quitosana: um, denominado “*pendant model*”, o qual propõe que uma espécie metálica liga-se a um grupo amino da quitosana (OGAWA; OKA; YUI, 1993) e outro o “*bridge model*”, que propõe que os íons metálicos são coordenados por vários grupos amino, originários da mesma ou de cadeias diferentes do polímero. No processo de quelatação são evidentes o papel dos grupos hidroxil ativos nas posições C3 e C6 da molécula de quitosana (SCHLICK, 1986).

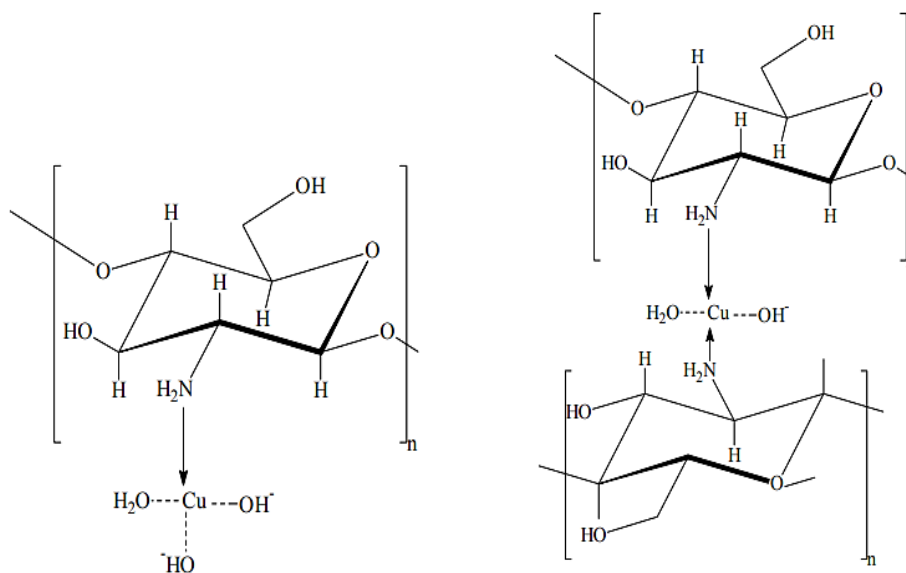


Figura 5 Estruturas propostas para complexos de Cu (II) com quitosana: (a) *pendant model*; (b) *bridge model*.

Fonte: OGAWA; OKA; YUI, (1993).

REFERÊNCIAS

- ABDOU, E.S.; NAGY, K.S; ELSABEE M.Z. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. **Bioresour. Technol.** v.99, pp:1359–1367. 2008.
- ABREU, F. O. M. S.; CAVALCANTE, L. G.; DOUDEMMENT, P. V.; CASTRO, A. M., NASCIMENTO A. P. Propriedades e características da quitosana obtida a partir do exoesqueleto de caranguejo-uçá utilizando radiação de micro-ondas. **Polímeros**, vol. 23, n. 5, pp: 630-635. 2013.
- ADETUNJI, L.R., ADEKUNLE, A., ORSAT, V., RAGHAVAN V. Advances in the pectin production process using novel extraction techniques: A review. **Food Hydrocolloids**. v. 62, pp. 239-250, 2017.
- AGULLÓ, E.; PENICHE, C.; TAPIA, C.; HERAS, Á.; ROMÁN, J. S.; ARGÜLLES, W.; GOYCOOLEA, F.; MAYORGA, A.; NAKAMATSU, J.; ABRAM, A. P. Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. **Perú: Pontificia Universidad Católica Del Perú/ Fondo Editorial**. pp. 312, 2004.
- AIBA, S. Studies on chitosan: Determination of the degree of N-acetylation of chitosan by ultraviolet spectrophotometry and gel permeation chromatography, **International Journal of Biological Macromolecules**. v.8, n.3, pp. 173–176. 1986.
- AL SAGHEER, F.A., AL-SUGHAYER, M.A., MUSLIM, S., ELSABEE, M.Z., Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. **Carbohydr. Polym.** v.77, n.2, pp. 410–419. 2009.
- ALCARDE, R; SOUZA, L. M; BORTOLETTO, A. M. Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. **J. Inst. Brew**, v. 120, n. 536, pp. 529–536. 2014.
- AMANAJÁS, W. Engenhos de açúcar e de aguardente no Pará. **Brasil Açúcareiro**. n. 2, pp.156-158.1972.
- ANBINDER, P. S.; MACCHI, C.; AMALVY, J.; SOMOZA, A. A study of the structural changes in a chitosan matrix produced by the adsorption of copper and chromium ions. **Carbohydrate Polymers**, v.222, 2019.
- ARANTES, M. K.; KUGELMEIER, C. L.; CARDOSO-FILHO, L.; MONTEIRO, M. R.; OLIVEIRA, C. R.; ALVES, H. J. Influence of the Drying Route on the Depolymerization and Properties of Chitosan. **Polymer Engineering and Science**, 2014.
- AZARUDEEN, R.S; SUBHA, R; JEYAKUMAR, D.; BURKANUDEEN, A.R.B. Separation studies for the removal of heavy metal ions using a chelating terpolymer: synthesis, characterization and isotherm models, Sep. Purif. Technol. v.11, n. 6, pp:366–377. 2013.
- AZEVEDO, S.M; CARDOSO M. G; PEREIRA, N. E; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F. AGUIAR, F. C. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras. v. 27, n. 3, pp.618-624, maio/jun., 2003.

AZUMA, K., IFUKU, S., OSAKI, T., OKAMOTO, Y., MINAMI, S. Preparation and biomedical applications of chitin and chitosan nanofibers. **Journal of Biomedical Nanotechnology**. v.10, pp: 2891–2920. 2014.

BADAWY M., RABEA, E. A biopolymer chitosan and its derivatives as promising antimicrobial agents against plant pathogens and their applications in crop protection. **Int J Carbohydr Chem**. v1. pp:29. 2011.

BALÁZS; N., SIPOS; P. Limitations of pH-potentiometric titration for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. **Carbohydrate Research**, v.342. n.1, pp:124-130.2007.

BATTISTI M. V. E CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 8, pp: 2014-2019. 2008.

BAXTER, A.; DILLON, M.; TAYLOR, K. D. A. Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.14, n.3, pp:166-169. 1992.

BAZARGANI-GILANI, B., ALIAKBARLU, J., TAJIK, H. Effect of pomegranate juice dipping and chitosan coating enriched with *Zataria multiflora* Boiss essential oil on the shelf-life of chicken meat during refrigerated storage. **Innov. Food Sci. Emerg. Technol**. v. 29, pp:80-287. 2015.

BILBAO-SAINZ, C.; CHIOU, B.; PUNOTAI, K.; OLSON, D.; WILLIAMS, T.; WOOD, D.; RODOV, V.; POVERENOV, E; MCHUGH, T. Layer-by-Layer. Alginate and Fungal Chitosan Based Edible Coatings Applied to Fruit Bars. **Journal of Food Science**. v. 0, Iss. 0. 2018.

BOGDAL, D.; PROCIAK, A. **Frontmatter**. In **Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology**. 2008. doi:10.1002/9780470390276.fmatter.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa n.13, de 29 de junho de 2005**. Aprova o regulamento técnico para a fixação dos Padrões de identidade e Qualidade para aguardente de cana e para cachaça. Diário Oficial da União, Brasília, 30 de junho de 2005. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>> Acesso em: 02 de jan. 2019.

BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F. M., ARGÜELLES-MONAL, W., DESBRIÈRES, J., RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, **Polymer**, v.42. n.8, pp: 3569–3580. 2001.

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

CAMPANA-FILHO S.P.; SIGNINI R, **Polímeros**. v.11, pp.175–179. 2001.

CAMPANA-FILHO SP; SIGNINI R, **Int J PolymMater**. v.51, pp.701–709. 2002.

CANTANHEDE, L B; LIMA, J. B; LOPES, G.S; FARIAS, R.; BEZERRA. C. W. B. Uso de sílica e sílica-titânia organofuncionalizadas para a remoção de Cu (II) em aguardente. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. Campinas, v.25, n.3, pp: 500-505, jul.-set. 2005.

CARDOSO, M. B.; SIGNINI, R.; CAMPANA-FILHO, S. P. **Polym Bull** 47:183–190.2001.

CHITOSAN MARKET. Estimates And Trend Analysis By Application (Water Treatment, Pharmaceutical & Biomedical, Cosmetics, Food & Beverage), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, RoW). **By Country, And Segment Forecasts, 2018 – 2025**. pp:90. 2017.

COLLINS, J.; LEADBEATER. N. E. Microwave energy: a versatile tool for the biosciences. **Org. Biomol. Chem.**, v. 5, pp.1141–1150. 2007.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana: a fibra do futuro**. Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC, Fortaleza, Ceará, pp:124.1999.

CUNHA, B. S.; BATAGLIOLI, R. A; TAKETA, T. B; LOPES, L. M; BEPPU, M. M. Ionic liquid functionalization of chitosan beads for improving thermal stability and copper ions uptake from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7. 2019.

CUROTTO; E; AROS, F. Quantitative Determination of Chitosan and the Percentage of Free Amino Groups. **Analytical Biochemistry**, v.211.n. 2, pp: 240-241. 1993.

DASH, M., CHIELLINI, F., OTTENBRITE, R.M., CHIELLINI, E. Chitosan – a versatile semin-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n.8, pp. 981–1014. 2011.

DEBRASSI, A; LARGURA, M. C.T; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, v.34, n°. 5, pp: 764-770. 2011.

DELEZUK, J. A. M.; M. B CARDOSO; A. DOMARDB; S. P CAMPANA-FILHO. Ultrasound-assisted deacetylation of beta-chitin: Influence of processing parameters. **Polymer International**, v. 60, n. 6, pp. 903–909. 2011.

DOMARD, A. Determination of N-acetyl content in chitosan samples by c.d. measurements, **International Journal of Biological Macromolecules**. v.9, n. 6, pp. 333–336, 1987.

DOMARD, A., RINAUDO, M. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.5, pp. 49–52.1983.

DOMSZY, J. G.; ROBERTS, G. A. F. Evaluation of infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan, **Die Makromolekulare Chemie**, v.186, n.8, pp.1671–1677, 1985.

DOTTO, G. L.; CUNHA, J. M.; CALGARO, C. O.; E. H. TANABE, D. A. BERTUOL. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. v. 295, pp: 29–36. 2015.

DUAN, S.; LI, L.; ZHUANG, Z.; WU, W.; HONG, S.; ZHOU, J. Improved production of chitin from shrimp waste by fermentation with epiphytic lactic acid bacteria. **Carbohydrate Polymers**, v.89, n. 4, pp:1283–1288, 2012.

DUAN, X.; LIU, W. C.; REN, G. Y.; LIU, L. L.; LIU, Y. H. Browning behavior of button mushrooms during microwave freeze-drying. **Drying Technology**, v.34, n.11, pp.1373-1379, 2016.

DUARTE, M.L.; FERREIRA, M.C.; MARVÃO, M.R.; ROCHA J. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 31, pp.1- 8, 2002.

ESCUADERO, L. B; QUINTAS, P. Y; WUILLOUD, R. G; DOTTO, G. L. Biosorption of Metals and Metalloids. Chapter 2. pp:35-86. 2018. Springer Nature Switzerland AG . 2018 35G. Crini, E. Lichtfouse (eds.), Green Adsorbents for Pollutant Removal, **Environmental Chemistry for a Sustainable World** 19. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92162-4_2

FAO.The State of World Fisheries and Aquaculture Meeting the sustainable development goals. Rome. 2018.

FOCHER B; BELTRAME P.L.; NAGGI, A. TORRI, G. **CarbohydrPolym**, v.12.pp: 405-418. 1990.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 84, pp:13 28, 2009. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>.

GERK, A. de O.; MULLER, C. V.; MARCUSSO, E. F. A Cachaça no Brasil: Dados de registro de Cachaças e Aguardentes. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Mapa, Brasília, pp: 27. 2019.

GÓMEZ-RÍOS, D., BARRERA-ZAPATA, R.; E RÍOS-ESTEPA, R. COMPARAÇÃO de tecnologias de processo para produção de quitosana a partir de resíduos de casca de camarão: Uma abordagem técnico-econômica usando o Aspen Plus®. **Processamento de Alimentos e Bioprodutos**, v.103, pp:49-57, 2017.doi: 10.1016 / j.fbp.2017.02.010.

GONÇALVES, C. M.; ROSA, C.; TROVATTI, U. A. P. **Manual de boas práticas de fabricação da cachaça de alambique**. Editora:EDITUS. 80p.2009. ISBN:9788574551616.

HENNIG, E. L Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe³⁺. **Dissertação de mestrado**, Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande-RS. 73p. 2009.

HEU, M. S; KIM, J.S.; SHAHIDI, F. Components and nutritional quality of shrimp processing by-products. **Food Chemistry**, Easton. v. 82, pp. 235-242, 2003.

HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**. v.13.n.7, pp:7359–7365. 2019.

HSIEH, Y.Y., CHIN, H.Y., TSAI, M.L. Enrichment desired quality chitosan fraction and advance yield by sequential static and static-dynamic supercritical CO₂. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, pp: 313–319. 2015.

HUSSAIN, M. R.; IMAN, M.; MAJI, T. K. Determination of degree of deacetylation of chitosan and their effect on the release behavior of essential oil from chitosan and chitosan-gelatin complex microcapsules. **International Journal of Advanced Applications**, v. 2, n. 4, pp: 4-12. 2013.

IBRAC (Instituto Brasileiro de Cachaça). Disponível em: <http://www.ibrac.net/index.php?option=com_content&view=article&id=47&Itemid=44>. Acesso em: 03 de jan.2019.

ISLAMA, M. S.; KHANB, S.; TANAKA, M. Waste loading in shrimp and fish processing effluents: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. **Marine Pollution Bulletin**, n. 49, pp. 103-110, 2004.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Quim. Nova**, Vol. 30, n. 4, pp.879-884. 2007.

JENKINS, D. W.; HUDSON, S. M. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers. **Chem Rev.** v.101, pp. 3245–74. 2001.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.54, n.4, pp.457–463. 2003.

KANATT, S.R., RAO, M.S., CHAWLA, S.P., SHARMA, A. Effects of chitosan coating on the shelf-life of ready- to- cook meat products during chilled storage. **LWT-Food Sci. Technol.** v. 53, pp.321-326. 2013.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies Instruments and Protocols, **Wiley-VCH, Weinheim**, 2009.

KASAAI, M. R. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 4, pp. 497–508. 2008.

KAUR, S., DHILLON, G.S. Recent trends in biological extraction of chitin from marine shell wastes: a review. **Crit. Rev. Biotechnol.** v.35, pp.1–18. 2013.

KAYA, M.; BARAN, T.; ASAN-OZUSAGLAM, M.; CAKMAK, Y.; TOZAK, K.; MOL, A.; MENTES, A.; SEZEN, G. Extraction and characterization of chitin and chitosan with antimicrobial and antioxidant activities from cosmopolitan Orthoptera species (Insecta). **Biotechnol. Bioprocess.** v. 20, n. 1, pp. 168–179. 2015.

KHAN, T. A.; PEH, K. K.; CH'NG, H. S. Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. **J Pharmaceut Sci.** v. 59, pp. 205-212, 2003.

KHOR, E., WAN, A.C.A. **Chitin: Fulfilling a biomaterials promise**, 2.ed. Elsevier. 2014.

KNIDRI, H. EL; BELAABED, R. A; ABDELLAH, L; AHMED, A, L.. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules** v.120 pp.1181–1189. 2018.

KNIDRI, H. EL; KHALFAOUY, R. EL; LAJEB, A; ADDAOU, A.; LAHSINI A. Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation, **Process Safety and Environmental Protection.** v.104, pp: 395–405. 2016

KUMAR; S. KOH; J. Physiochemical, Optical and Biological Activity of Chitosan Chromone Derivative for Biomedical Applications. **Int. J. Mol. Sci.**, v.13, pp: 6102-6116. 2012.

KUMARI, S; P. RATH, A.S. HARI, T.N. TIWARI, Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method, **Environ. Technol. Innov.** v.3 pp:77–85. 2015.

KUMIRSKA, J.; WEINHOLD, M. X.; SAUVAGEAU, J. C. M.; THOMING, J.; KACZYNSKI, Z.; STEPNOWSKI, P. Determination of the pattern of acetylation of low-molecular-weight chitosan used in biomedical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 50, pp. 587-590, 2009.

KUNTZLERA, S. G.; COSTAB, J. A. V.; _MORAIS, M. G Development of electrospun nanofibers containing chitosan/PEO blend and phenolic compounds with antibacterial activity. **International Journal of Biological Macromolecules**. online 02 Jun 2018.

LAMARQUE G.; VITON C.; DOMARD A. **Biomacromolecules**. v. 5, pp: 992–1001, 2004.

LAMARQUE, G. CRETENET, M; VITON, C.; DOMARD, A. **Biomacromolecules**, v.6, pp:1380 – 1388. 2005.

LARGITTE, L; PASQUIER, R A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical engineering research and design** v. 109, pp:495–504. 2016.

LETELLIER, M.; BUDZINSKI, H. Microwave assisted extraction of organic compounds. **Analysis**. v. 27, pp. 259-271. 1999.

LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W.A aguardente e o controle químico de sua qualidade. **Engarrafador Moderno**, São Caetano do Sul, v. 4, n. 33, pp:5-8.1994.

LIMA, A. J. B. M. G. CARDOSO, L. G. D. L. GUERREIRO, M. C.; PIMENTEL, F. A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça. **Quím. Nova** vol.29 n.2. 2006.

LIMA, A. J. B. M. G. CARDOSO, L. G. D. L. GUIMARÃES, J. M. LIMA e D. L. NELSON, “Efeito de Substâncias Empregadas para Remoção de Cobre sobre o Teor de Compostos Secundários da Cachaça”, **Química Nova**, vol. 32, n. 4, pp. 845- 848, 02 2009.

LIN, R; JIANG, S.; ZHANG, M. The determination of degree of deacetylation. **Chem Bull**. v. 3, pp.39-42. 1992.

LIU, Z.; QIAO, L.; YANG, F.; GU, H.; YANG, L. Bronsted acidic ionic liquid based ultrasound microwave synergistic extraction of pectin from pomelo peels. **International Journal of Biological Molecules**, v. 94, pp. 309-318. 2016.

LOPEZ-RUBIO, A.; TARANCON P.; GOMEZ-MASCARAQUE L. G. Development of glucomannan-chitosan interpenetrating hydrocolloid networks (IHNs) as potential tool creating satiating ingredients. **Food Hydrocolloids**, v-60, pp. 533-542, 2016.

MAHDY SAMAR, M.; EL-KALYOUBI, M.H.; KHALAF, M.M.; ABD EL-RAZIK, M.M. Physicochemical, functional, antioxidant and antibacterial properties of chitosan extracted from

shrimp wastes by microwave technique. **Annals of Agricultural Sciences**. v 58, pp.33-41. 2013

MATTÉ, G. M.; DA ROSA, S. A tecnologia da microencapsulação através das microesferas de quitosana. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Vasco, v. 14, n.5, 2013.

MECWAN, M.M.; RAPALO, G.E.; MISHRA, S.R.; HAGGARD, W.O.; BUMGARDNER, J.D. Effect of molecular weight of chitosan degraded by microwave irradiation on lyophilized scaffold for bone tissue engineering applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**. v. 97 n.1, pp. 66–73. 2011.

MENEZES, J. E. S. A.; SANTOS, H. S.; FERREIRA, M. K. A.; MAGALHÃES, F. E. A.; SILVA, D. S.; BANDEIRA, P. N.; SARAIVA, G. D.; PESSOA, O. D. L.; RICARDO, N. M. P. S.; CRUZ, B. G.; TEIXEIRA, A. M. R. Preparation, structural and spectroscopic characterization of chitosan membranes containing allantoin. **Journal of Molecular Structure**, v. 1199. 2020.

MIRANDA. M. B; MARTINS, N. G. S. BELLUCO, A. E. S.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Qualidade química de cachaças e aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas.v.27 n.4.pp: 897-901. 2007.

MOREIRA, J. V. I.; SOUSA, R. B.; MORAIS, L. N.; BORBA, R. D., XAVIER, G. R.; SIGNINI, R. Quitosana, Quitosana Reticulada e Carboximetilquitosana Reticulada. **Rev. Virtual Quim.**, vol 11, n. 1, pp: 237-254, 2019.

MOREIRA, J. V. I.; SOUSA, R. B.; MORAIS, L. N.; BORBA, R. D., XAVIER, G. R.; SIGNINI, R. Quitosana, Quitosana Reticulada e Carboximetilquitosana Reticulada. **Rev. Virtual Quim.** ,v.11, n. 1, pp: 237-254. 2019.

MOSELEY, J. D.; KAPPE, C. O. A critical assessment of the greenness and energy efficiency of microwave-assisted organic synthesis. **Green Chem**.v. 13, pp. 794. 2011. MPA - Ministério da Pesca e Aquicultura. Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura, Brasília, 2011.

MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. **Reactive and Functional Polymers**, v.68. n.6, pp:1013–1051.2008.

MUXIKA, A. ETXABIDE, J. URANGA, P. GUERRERO, K. de la Caba. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.105 pp:1358–1368. 2017.

MUZZARELLI, R. A. A. “Chitin,” in **Naturally Chelating Polymers**, Pergamon Press, New York, pp. 83. 1973.

MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin**. Oxford, UK: Pergamon Press. pp.103–108. 1977.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitins and chitosans as immunoadjuvants and non-allergenic drug carriers. **Marine Drugs**, v. 8, n. 2, pp. 292-312. 2010.

NAHUM. J. S. De ribeirinha a quilombola: dinâmica territorial de comunidades rurais na Amazônia paraense. **Campo território: revista de geografia agrária**, v. 6, n. 12, pp. 79-103, ago., 2011.

NANJO, F, KATSUMI, R., SAKAI, K. Enzymatic method for determination of the degree of deacetylation of chitosan. **Analytical Biochemistry**, v.193, n. 2, pp:164–167, 1991.

NASCIMENTO, R. F.; CARDOSO, D. R.; LIMA NETO, B. dos S.; FRANCO, D. W. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 6, pp. 735-39, 1998.

NITAYAPHAT, W. Chitosan/coffee residue composite beads for removal of reactive dye. **Mater. Today Proc.** v 4, pp: 6274–6283. **2017**.

NÚÑEZ-GÓMEZ, D., HASSEMER, M. E. N., LAPOLLI, F. R. LOBO-RECIO, M. A. Potencial dos resíduos do processamento de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral. **Polímeros**, 26 (número especial), pp. 1-7, 2016.

OGAWA; K; OKA; K; YUI, T. X-ray Study of Chitosan-Transition Metal Complexes. **Chem. Mater.** v 5.n.5, pp: 726. 1993.

OLOHIGBE; A. ETIOSA; B O. R.; OKIEI W. Highly Deacetylated Chitosan as Low-cost Adsorbent Material for Removal of Heavy Metals from Water. **Asian Journal of Physical and Chemical Sciences**. v5.n.2, pp:1-7. 2018.

PACHECO, J C. **Os Engenhos Remanescentes de Cana no Município de Abaetetuba**. Abaetetuba. UFPA, 1988.

PAHARI, A.K.; CHAUHAN, B.S. **Engineering Chemistry**. Ed.2. ISBN 10: 8131801993. 2007.

PARK, S.Y.; MARSH, K.S.; RHIM, J.W. Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. **Journal of Food Science**, v. 67, n.1, pp:194–197. 2002.

PENG. W.; X, ZHENZHEN.; CHENG, GE; SHI. L; ZHANG, Y. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu (II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials** v.294 pp: 9–16. 2015.

Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v 139(1), pp: 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>

PERSIN, Z; STANA-KLEINSCHEK, K; FOSTER, T.J; VAN DAM, J.E.G. Challenges and opportunities in polysaccharides research and technology: The EPNOE views for the next decade in the areas of materials, food and health care. **Carbohydrate Polymers** v. 84, pp. 22-32. 2011.

PINHEIRO, P.C.; LEAL, M.C.; ARAÚJO, D.A. Origem, produção e composição química da cachaça. **Química Nova na escola**, São Paulo, n.18, pp.3 -8, Dez. 2003.

PRASHANTH, K.V.H., KITTUR, F.S., THARANATHAN, R.N. Solid state structure of chitosan pre- pared under different N-deacetylating conditions. **Carbohydrate Polymers**, v.50, pp. 27–33. 2002.

PRASHANTH, K.V.H.; THARANATHAN. R.N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. **Trends Food Sci Technol.** v.18, pp:117-131, 2007.

QIU, H.; Lu L.V; PAN, B; ZHANG, Q. j.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A.** v.10, n.5, pp:716-724. 2009. ISSN 1673-565X (Print); ISSN 1862-1775 (Online).

RATNER, B. D., HOFFMAN A. S., SCHOEN F. J., LEMONS J. E. (eds), *Biomaterials science: Na introduction to materials in medicine.* 2ª Ed, Seção 1,4, San Diego, Elsevier. 2004.

REBOUÇAS, M.C.; RODRIGUES, M.C.P.; CASTRO, R.J.S.; VIEIRA, J.M.M. Caracterização do concentrado protéico de peixe obtido a partir dos resíduos da filetagem de tilápia do Nilo. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 33, n. 2, pp. 697-704, 2012

REGIER, M. **Microwave processing of foods and its combination with electron beam processing.** pp: 49-60, 2015.

RINAUDO M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Polymer Science.** v.31, n.7, pp. 603–632, 2006.

RINAUDO, M., MILAS, M., DUNG, P. L., Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **Int. J. Biol. Macromol.** v 15, pp. 281-285. 1993.

ROBERTS, G.A.F. *Chitin Chemistry.* London. Editora. The Macmillian Press LTD, pp: 1-349. 1992.

ROE, R. X-ray diffraction. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** v.17. Nova York, 1985

ROGOVINA, S. Z.; AKOPOVA, T.A.; VIKHOREVA, G.A.J. **Appl Polym Sci**, v.70, pp: 927-933 1998.

ROLIM; A E. H; AUGUSTO, F; CARVALHO, R C.; COSTA, F P R. Arcabouços de Quitosana - Propriedades Físico-Químicas e Biológicas para o Reparo Ósseo. **Rev. Virtual Quim.** Vol 10 nº.2. 2018.

SABIR A., ALTAF F., SHAFIQ.M. Synthesis and Characterization and Application of Chitin and Chitosan-Based Eco-friendly Polymer Composites.In: Inamuddin Thomas S., Kumar Mishra R., Asiri A. (eds) **Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites.** pp: 1365-1405. 2019.

SALAZAR-GONZÁLEZ, C., MARTÍN-GONZÁLEZ, M. F. S., LÓPEZ-MALO, A., & SOSA-MORALES, M. E. Recent studies related to microwave processing of fluid foods. **Food and Bioprocess Technology**, 5(1), pp: 31–46. 2011.

SANNAN T, KURITA K, IWAKURA Y. Studies on chitin. 2. Effect of deacetylation on solubility. **Makromol Chem.** v.177, pp. 3589–3600.1976.

SANNAN, T. KURITA, K., IWAKURA, Y. Studies on Chitin, 1 Solubility Change by Alkaline Treatment and Film Casting. **Die Mukromolekulure Chrmir.** v. 176, pp: 1191-1 195. 1975.

- SANTOS, Z. M.; CARONI, A. L. P. F. M. R. PEREIRA, D. R. DA SILVA, J. L. C. FONSECA. Determination of deacetylation degree of chitosan: a comparison between conductometric titration and CHN elemental analysis. **Carbohydrate Research**. v. 344, pp. 2591–2595. 2009.
- SARODE S. AUPADHYAY, P. A, KHOSA M. A; A, TONY MAK, B; ABDUS SHAKIR B, SANDRA SONG B, AMAN ULLAHA. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.121, pp:1086–1100. 2019.
- SATO, H.; YAMAMOTO, T. Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship for Poly-2-methyl-5-vinylpyridine. **Nippon kagaku zassi**, v. 80, n. 12, p. 1393–1395, 2000.
- SAWYER, L. C.; GRUBB, D. T; MEYERS, G. F. **Polymer Microscopy**. Third Edition. 2008. ISBN: 978-0-387-72627-4 e-ISBN: 978-0-387-72628-1 DOI: 10.1007/978-0-387-72628-1.
- SCHLICK., S. Binding Sites of Cu²⁺ in Chitin and Chitosan. **An Electron Spin Resonance Study. Macromolecules**, v. 19. n.1, pp: 192. 1986.
- SHAMS, M.I.; IFUKU, S.; NOGI, M.; OKU, T. YANO, H. Fabrication of optically transparent chitin nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**. v.102, pp: 325-331. 2011.
- SHARMA, V.; BHARDWAJ, A. Scanning electron microscopy (SEM) in food quality evaluation. Cap.29. **Evaluation Technologies for Food Quality Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition**, pp: 743-761. 2019.
- SHIMOJO, A. A. M. *et al.* Stabilization of porous chitosan improves the performance of its association with platelet-rich plasma as a composite scaffold. **Materials science & Engineering**. C, Lousanne, v. 60, pp. 538–46, 2016.
- SHUKLA, S.K.; MISHRA, A.K.; AROTIBA, O.A.; MAMBA, B.B. Chitosan-based nanomaterials: a state-of-the-art review. **International Journal of Biological Macromolecules** 59, pp: 46–58, 2013.
- SMUCKER, R. *Biochem. Syst. Ecol.* 19(5), pp: 357. 1991.
- SUN, Y. D. LIU, J. CHEN, X. YE, D. YU, Effects of different factors of ultrasound treatment on the extraction yield of the trans- b-carotene from citrus peels, **Ultrason. Sonochem.** v.18, pp. 243–249. 2011.
- SYNOWIECKI J.; AL-KHATEEB, N. A. Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.43, n. 2, pp:145–171. 2003.
- TAN, S. C., KHOR, E., TAN, T. K., WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UVspectrophotometry method of determination, **Talanta**, v. 45, n. 4, pp: 713–719. 1998.
- TASKIN, P.; CANISAG, H.; SEN, M. The effect of degree of deacetylation on the radiation induced degradation of chitosan. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 94, n. 1, pp. 236–239, 2014.

TATKE, P.; JAISWAL, Y. An overview of microwave-assisted extraction and its applications in herbal drug research. **Res. J. Med. Plant.** v.5, n.1, pp. 21-31, 2011.

TRIMUKHE K. D.; VARMA, A. J. A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. **Carbohydrate Polymers**, v.71 pp: 698–702. 2008.

TRIMUKHE, K.; VARMA, A. A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD. **Carbohydrate Polymers**, v. 71. n.4, pp:698–702. 2008.

USMAN, A.; ZIA, K.M.; BER, M. ZU.; TABASUM, S.; REHMAN, S.; ZIA, F. Chitin and chitosan based polyurethanes: A review of recent advances and prospective biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules.** v.86, pp. 630-645, 2016.

VARGAS, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Recent patents on food applications of chitosan. **Recent Pat Food Nutr Agric.**v. 2, pp.121-128. 2010.

VIANNA, C. R.; SILVA, C.L.C.; NEVES, M.J.; ROSA, C.A. *Saccharomyces cerevisiae* strains from traditional fermentations of Brazilian cachaça: trehalose metabolism, heat and ethanol resistance. **Antonie van Leeuwenhoek, Amsterdam**, v. 93, n. 1-2, pp.205-217, 2008.

VITALI, L; LARANJEIRA; M. C. M; FÁVERE, V. T. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, pp:1400-1404, 2008.

WALTON, A. e BLACKWELL, J. **Biopolymers**, Academic Press, New York, 1973.

WOICIECHOWSKI, A. L; SPIER, M. R.; CARVALHO, J. C.; HABU, S. Emprego de Resíduos Agroindustriais em Bioprocessos Alimentares. n book: Biotecnologia de Alimentos, Edition: 1, Chapter: 6, Publisher: Atheneu Editora, Editors: Juliano Lemos Bicas, Mário Roberto Maróstica Júnior, Gláucia Maria Pastore, pp.30. DOI: 10.13140/RG.2.1.1508.7529. 2013.

WU, J. H., PENG, K., ZANG, Y., HU, X. S., LIAO, S. T., CHEN, F. Comparison of quality of apple pectin between conventional solution extraction and microwave-assisted extraction. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, v. 25, n. 9, pp. 350-355. 2009.

WU, T.; ZIVANOVIC, S. **Carbohydr. Polym.** v.73, pp. 248–253. 2008.

XING, R., LIU, S., YU, H., GUO, Z., WANG, P., LI, C., LI, Z., LI, P. Salt-assisted acid hydrolysis of chitosan to oligomers under microwave irradiation. **Carbohydrate Research**, v.340, pp: 2150–2153. 2005.

YOUNES, I., RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. **Marine Drugs.** v.13, n.3, pp.1133–1174. 2015

ZDARTA, J.; KLAPISZEWSKI L, M.; WYSOKOWSKI, M. NORMAN, A. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, D. MOSZYŃSKI, H. EHRlich, H. MACIEJEWSKI, A. STELLING, T. JESIONOWSKI. Chitin-lignin material as a novel matrix for enzyme immobilization. **Mar. Drugs.** v.13.n.4, pp. 2424. 2015.

CAPÍTULO II

ADSORÇÃO DE COBRE (II) PRESENTE EM CACHAÇA UTILIZANDO QUITOSANA OBTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO

Resumo

Pela primeira vez a quitosana foi utilizada na remoção específica de cobre na cachaça. Nesse contexto, esse estudo tem como finalidade avaliar o desempenho da quitosana, obtida por irradiação micro-ondas, como adsorvente na remoção de cobre (II) na cachaça. O biopolímero quitosana apresenta na estrutura grupos amino livres, os quais são fortemente reativos aos íons metálicos. As características estruturais da quitosana obtida, bem como o efeito do íon metálico adsorvido na microestrutura da quitosana foram estudados por meio das análises de titulação potenciométrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), massa molecular, difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de dispersão de energia EDS. A taxa de redução de cobre na bebida, foi obtida pela técnica de titulação espectrofotométrica com EDTA e pela técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES). Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Os resultados mostraram que a melhor condição para a adsorção do cobre foi a de 6 mg de quitosana por mL de cachaça, em um tempo de equilíbrio de 60 min que resultou em uma taxa de redução de 84,09 % de cobre na bebida. A análise cinética indicou o melhor ajuste dos dados pela equação de Elovich, sugerindo que o mecanismo de quimissorção controla o processo cinético. Os resultados revelaram a quitosana, com potencial para remoção de Cu (II) na cachaça, e neste aspecto um alvo promissor para futuros investimentos tecnológicos.

Palavras-chave: adsorção; aguardentes de cana-de-açúcar; cobre; quitosana

Abstract

For the first time chitosan was used in the specific removal of copper in cachaça. In this context, this study aims to evaluate the performance of chitosan, obtained by microwave irradiation, as an adsorbent in the removal of copper (II) in cachaça. The chitosan biopolymer has free amino groups in the structure, which are strongly reactive to metal ions. The structural characteristics of the obtained chitosan, as well as the effect of the metal ion adsorbed on the chitosan microstructure, were studied by means of potentiometric titration analyzes, Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), molecular mass, X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) equipped with EDS energy dispersion spectroscopy. The rate of copper reduction in the drink was obtained by the spectrophotometric titration technique with EDTA and by the microwave-induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES). The kinetic data were adjusted to the models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion. The results showed that the best condition for copper adsorption was 6 mg of chitosan per mL of cachaça, in an equilibrium time of 60 min which resulted in a reduction rate of 84.09% of copper in the drink. The kinetic analysis indicated the best fit of the data by the Elovich equation, suggesting that the chemisorption mechanism controls the kinetic process. The results revealed chitosan, a bio-based material, with the potential for removing Cu (II) in cachaça, and in this respect a promising target for future technological investments.

Keywords: adsorption; sugar cane spirits; copper (II); chitosan.

1. INTRODUÇÃO

A cachaça é uma bebida produzida a partir da destilação de um mosto fermentado derivado de cana-de-açúcar, o que dá origem a um produto constituído basicamente de água, álcoois, aldeídos, ácidos, cetonas e ésteres (Alcarde, Souza, & Bortoletto, 2014). É uma bebida típica do Brasil e que vem alcançando cada vez mais o mercado internacional devido a qualidade associada ao período de envelhecimento em madeiras tradicionais como carvalho ou em madeiras nacionais como amburana e jequitibá (Parazzi, Arthur, Lopes, & Borges, 2008; Souza; Alcarde, Lima, & Bortoletto, 2013). A legislação brasileira distingue “cachaça” de “água ardente de cana”. A primeira apresenta características sensoriais peculiares, graduação alcoólica entre 38 - 48% v/v a 20 °C, pode ser adicionada de açúcares até 6 g/L, expressos em sacarose. Se a graduação alcóolica do produto oferecido para consumo ultrapassar de 38% até 54% v/v, então a bebida é chamada de “água ardente de cana” (Bortoletto, & Alcarde, 2015; Brasil., 2005).

Existem dois processos distintos quanto à produção de cachaça, que fornecem dois tipos de produtos conhecidos como “cachaça industrial” e “cachaça artesanal”. Vários pontos diferenciam estes processos, todavia, o mais relevante é a destilação. Na cachaça artesanal, a destilação é realizada por meio de alambiques de cobre, enquanto na cachaça industrial utiliza coluna de *inox* (Stupiello, 1992).

Após a etapa de destilação, principalmente em destilarias que utilizam alambiques de cobre, pode ser observada a presença deste metal no destilado alcóolico. Isso acontece devido um arraste natural do cobre durante a destilação, mas que pode ser aumentado se não houver periodicamente uma limpeza efetiva interna do alambique (Souza, Alcarde, Lima, & Bortoletto, 2013).

Na produção de cachaças, o cobre desempenha a função essencial de catalisar reações químicas e contribuir para redução na acidez e nos níveis de aldeídos formados ao longo das etapas de preparo da bebida. No entanto, a presença do cobre na cachaça acima dos limites especificados pode caracterizar falhas na qualidade do processo e trazer prejuízo à saúde humana e ao meio ambiente (Azevedo, Cardoso, Pereira, Ribeiro, Silva, Silva, & Aguiar, 2003; Cantanhede, Lima, Lopes, & Farias, 2005; Pinheiro, Leal, & Araújo, 2003). A legislação brasileira estabelece o limite de 5 mg. L⁻¹ de cobre na cachaça (Brasil, 2005) e a lei internacional um limite de 2,0 mg. L⁻¹. De acordo com diversos estudos, o teor de cobre nas cachaças está entre os parâmetros que não atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação

nacional (Bortoletto, & Alcarde, 2015; Miranda, Martins, Belluco, Horii, & Alcarde, 2007; Vargas, & Glória, 1995). O que representa para o mercado um obstáculo à exportação da bebida (Cantanhede, Lima, Lopes, Farias, & Bezerra, 2005; Zacaroni et al., 2015).

Diferentes técnicas são utilizadas para redução de cobre na cachaça, tais como: filtros com adsorventes, como o carvão ativado e as resinas de troca iônica. Mas, além do alto custo para a utilização dessas técnicas, são recomendados certos cuidados em suas utilização, pois alguns materiais podem retirar além do cobre, substâncias importantes para o sabor e aroma da bebida, descaracterizando-a. Para a redução deste efeito, é possível lançar mão de biopolímeros naturais ou modificados (Fu & Wang, 2011; Zacaroni et al., 2015).

A quitosana é um biopolímero natural, composto por unidades β -1,4 D-glucosamina ligadas a resíduos de N-acetilglucosamina, derivado da N-desacetilação da quitina. A quitosana apresenta em seus resíduos glicosídicos e nas unidades de repetição, dois grupos de hidroxila e um grupo amino livre, os grupos aminos livres atuam como locais ativos com alta capacidade de adsorção (Ishchenko & Vasylykivskyi, 2020; Vakili et al., 2019). Devido aos abundantes grupos funcionais em sua estrutura, a quitosana destaca-se como excelente bioadsorvente de metais pesados (Nitayaphat, 2017; Peng, Xie, Cheng, Shi, & Zhang, 2015). O processo de adsorção em adsorventes naturais (biossorção) é relativamente recente e vem apresentando crescimento em aplicações na remoção de metais pesados, fenóis, tintas e outros poluentes orgânicos (Krstić, Urošević, & Pešovski, 2018), as interações da quitosana com os íons metálicos podem ocorrer por quelação, atração eletrostática ou troca iônica (Vakili et al., 2019). Além disso, a quitosana apresenta características como a biodegradabilidade, a biocompatibilidade e a não-toxicidade (Ishchenko & Vasylykivskyi, 2020). Com base em todas essas características, vem sendo descritas propriedades quelantes seletivas para ferro, cobre, cádmio ou magnésio, entre outros metais, bem como diversas aplicações desse biopolímero em várias áreas (Muxika, Etxabide, Uranga, Guerrero, & de la Caba, 2017).

A busca de métodos para melhor extração da quitosana vem sendo relacionado em vários estudos, os quais buscam principalmente tecnologias limpas para os métodos de extração. A tecnologia micro-ondas tem se mostrado como possibilidade alternativa para desacetilação da quitina, em busca de atender a expectativa de inovação à desacetilação química convencional, em termos de redução de produtos químicos, energia e o tempo de processamento (Mahdy Samar, El-Kalyoubi, Khalaf, & Abd El-Razik, 2013).

Este é o primeiro estudo que utiliza quitosana obtida por irradiação de micro-ondas para reduzir o teor de Cu (II) em cachaça produzida em alambique de cobre. Desse modo, o presente trabalho visa avaliar a capacidade da quitosana em adsorver Cu (II) da cachaça nas

condições experimentais estabelecidas, abrindo um precedente tecnológico para futuro aprimoramento da técnica.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção da quitosana

2.1.1. Extração da quitina

Os resíduos do processamento do camarão (exoesqueleto) foram cedidos por uma empresa de pesca local, situada no município de Belém (Pará-Brazil). Todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica, o material coletado foi encaminhado ao laboratório de processamento para a conversão da quitina em quitosana e os testes de aplicação.

As cascas de camarão foram secas em estufa com circulação de ar a 60 ± 1 °C por 6 horas, trituradas em moinho de facas e peneiradas. Foram obtidas partículas finas com diâmetro de 351 μm . A extração de quitina envolveu as etapas de desmineralização e desproteínação, de acordo com a metodologia proposta por Tolaimate, Desbrieres, Rhazi, & Alagui (2003), com algumas modificações. A etapa de desmineralização consistiu em três ciclos de imersão (dois primeiros ciclos com imersão de 15 min e último de 60 min) em solução de ácido clorídrico (0,55 M), na razão de sólido/solução de 10/100 (p/v). A temperatura foi mantida em 25 ± 1 °C sob agitação constante. O conteúdo foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. O material desmineralizado foi submetido a três ciclos de imersões alcalinas durante 20 min com hidróxido de sódio (0,3 M). A razão sólido/solução foi de 10/100 (p/v) em temperatura de $83,0 \pm 2,0$ °C, sob agitação constante, para a retirada de proteínas. O material foi lavado com água destilada até pH neutro filtrado e seco a 60 ± 1 °C por 2 h. O produto obtido foi designado quitina de camarão (Q_i), sob a forma de um pó castanho claro.

2.1.2. Desacetilação da quitina

A etapa de desacetilação foi realizada com assistência de irradiação micro-ondas, efetivada conforme metodologia de Sagheer, Al-Sughayer, Muslim, & Elsabee, (2009). A quitina foi imersa em solução de NaOH (50%), na proporção quitina/solução de 1/100 (p/v) por 24 horas, em temperatura ambiente de 25 °C. Em seguida, todo o conteúdo (100 mL) foi colocado em cadinhos de porcelana de 250 mL, devido à corrosividade das soluções alcalinas e submetido à irradiação em forno de micro-ondas doméstico com potência ajustada para 700 W por 10 min. A amostra foi resfriada nas condições ambientais, lavada com água destilada até pH neutro, filtrada à vácuo e seca em estufa a $60 \pm 1,0$ °C por 2 h. O produto deste processo foi denominado quitosana (Q_t).

2.2. Caracterização da quitosana

2.2.1. Grau de desacetilação

A determinação do grau de desacetilação (*GD*) da *QT* foi realizado pelo método de titulação potenciométrica linear (Jiang, Chen, & Zhong, 2003) e confirmada por análise na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme Ramírez-Barragán, Delgado-Fornué & Andrade-Ortega (2016).

a) Titulação potenciométrica

O método de titulação potenciométrica linear foi realizado conforme metodologia de (Jiang et al., 2003). As amostras de *Q_t* foram dissolvidas em HCl (0,1 N) e tituladas com NaOH (0,1 N), na faixa de pH de 2,0 a 6,0 (faixa de não protonação da quitosana). A curva de titulação linear foi obtida graficando-se $f(x)$ em função do volume correspondente de NaOH. O volume de NaOH ao fim da titulação, V_e (mL), foi estimado extrapolando a curva linear de titulação para $f(x) = 0$.

O valor de $f(x)$ correspondente ao volume de NaOH adicionado foi calculado utilizando a Eq (1):

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

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

O *GD* foi calculado utilizando as Eq (2) e (3):

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

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

Onde: N_A é a concentração de HCl (mol L^{-1}), V_A é o volume de HCl (mL), N_B é a concentração de NaOH (mol L^{-1}), V_e é o volume de NaOH ao fim da titulação (mL), W é a massa da amostra (g), 161 é a massa molar da unidade de quitosana em mg mol^{-1} , 204 é a massa molar da unidade de quitina em mg mol^{-1} .

b) *Análise de FTIR-ATR*

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana e suas mudanças estruturais foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. O equipamento utilizado foi o Cary 360 (Agilent), com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Todos os espectros foram editados e tiveram suas linhas bases ajustadas na função *Advanced Baseline* por meio do software Spectragryph[®] (versão 1.2.14/2020). As medidas das áreas dos sinais do espectro de infravermelho da quitosana foram obtidas na absorção das amostras de quitosanas correspondentes aos grupos funcionais de amina (1310 cm^{-1}) e CH_2 (1420 cm^{-1}). O *GD* foi obtido utilizando-se a integração das áreas das bandas específicas, conforme metodologia descrita por Ramírez-Barragán et al., (2016). A integração foi realizada usando a linha de base dos picos, estabelecendo os valores para os cálculos do grau de acetilação, por meio da Eq (4):

$$\frac{A_{1310}}{A_{1420}} = 0,3822 + 0,0313 GA \quad (4)$$

$$\text{Grau de desacetilação (\%GD)} = 100 - GA$$

Onde: GA: Grau de acetilação, A_{1310} : Área sob a curva da banda do espectro infravermelho com número de ondas de 1310 cm^{-1} , A_{1420} : Área sob a curva da banda do espectro infravermelho com número de ondas de 1420 cm^{-1} .

2.2.2 *Determinação da massa molecular da quitosana por viscosimetria*

A Q_i foi dissolvida em tampão de acetato de sódio (0,2 M) e ácido acético (0,1 M). As medições da viscosidade foram realizadas um viscosímetro Cannon-Fenske (Schott AVS 350) a $25 \pm 1,0$ °C, conforme descrito por Garcia (2018). Primeiramente, foi obtida a viscosidade cinemática (ν) ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) das soluções. Por meio desta, calculou-se a viscosidade específica (η_{sp}), e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi obtida segundo Roberts e Domszy (1982), através da extrapolação dos dados de viscosidade à diluição infinita, de acordo com a Equação de Huggins (1942) Eq (5):

$$\eta_{sp}/C=[\eta]+K_H[\eta]^2.C \quad (5)$$

Onde: η_{sp} é a viscosidade específica, (η_{sp}/C) (mL.g^{-1}) é a viscosidade reduzida; C é a concentração de polímero (g/mL); $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca (mL/g); K_H é a constante de Huggins.

A massa molecular da Q_t foi determinada, a partir do valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$, por meio da relação de Mark-Houwink-Sakurada (Kumari, et al.,(2017)); de acordo com a Eq. (6), a qual relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molecular.

$$[\eta]=K'M_V^\alpha \quad (6)$$

Onde: $[\eta]$ é a estimativa da viscosidade intrínseca; K' e α são constantes para um dado solvente e temperatura ($K'=0,074$ e $\alpha=0,76$) e M_V é a massa molar média viscosimétrica.

2.2.3 Análises morfológicas da quitosana

a) Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das amostras de Q_i , Q_t e Q_c (quitosana adsorvida com cobre) foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico Hitachi modelo TM 3000 (Tóquio, Japão). Acoplado à espectroscopia de energia dispersiva EDS, usada para identificar a composição elementar dos materiais. Previamente as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla face, a leitura de área foi realizada com aceleração de voltagem de 15 kV com tempo de aquisição de 100 segundos.

b) Difração de raio-X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas no Difrátômetro de Raios-X (DRX) modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1=1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA, tamanho do passo $0,0263^\circ$ em 2θ , varredura de $3,00^\circ$ a $95,00^\circ$ em 2θ , tempo/passo de 59,92s. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 5.1, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore Plus, versão 4.7.

A identificação de Q_i e Q_t foi feita através da comparação do difratograma obtido com padrões (fichas) do banco de dados do ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data*

– *Powder Diffraction File*). O índice de cristalinidade foi calculado pela seguinte Eq (7), Abdou *et al.* (2008).

$$I_{CR} = \left[\frac{I_{max} - I_0}{I_{max}} \right] \times 100 \quad (7)$$

Onde: I_{CR} é o índice de cristalinidade, I_{max} é Intensidade máxima e I_0 é a base de intensidade inicial dos valores das posições 2θ da curva dos picos característicos.

2.3 Teor de Cu (II) na cachaça

2.3.1 Titulação espectrofotométrica com EDTA.

A eficiência da remoção do íon cobre na cachaça foi calculada com base na análise da concentração total do íon, realizada por titulação espectrofotométrica com EDTA, com leitura no comprimento de onda de 745 nm, na região visível, utilizando espectrofotômetro-UV-Visível (Thermo; modelo: Genesys), conforme metodologia de Cantanhede; Lima, Lopes, & Farias (2005). As quantidades de cobre foram determinadas por comparações das absorvâncias observadas na amostra de cachaça, com valores de absorvâncias referentes a uma curva analítica previamente construída, utilizando-se $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como padrão com limites de quantificação de cobre entre 10 a 200 mg L^{-1} .

2.4.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)

A quantificação do cobre foi realizada usando a técnica MIP OES em um espectrômetro de emissão óptica de plasma induzido por microondas (modelo 4100, Agilent Technologies). O teor de cobre foi avaliado nas amostras de cachaça, cachaça dopada com cobre (50 mg L^{-1}) e cachaça após o processo de adsorção (em condições de equilíbrio). As soluções foram preparadas com água ultra-pura (resistividade 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$). A curva analítica e as amostras foram acidificadas com ácido nítrico a 65% v / v (Sigma-Aldrich) previamente purificado. O limite de quantificação foi de $0,006 \text{ mg L}^{-1}$.

2.4 Avaliação da adsorção Cu (II) na matriz de quitosana

Para o estudo do efeito do tempo de contato entre adsorvente e o adsorvato, foi preparada a solução com cobre na concentração de 50 mg L^{-1} , a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ utilizando com solvente a cachaça de alambique. Diferentes massas de Q_t (6, 4 e 2 mg/mL) foram adicionadas em 30 mL da solução de cachaça com pH 4,0. Cada condição foi preparada

em duplicata e mantidas sob agitação de 125 rpm, em agitador (GFL - modelo 1083), termostaticado a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, na faixa de tempo de 6 a 120 minutos, conforme descrito por Maachou, Bal, Chagnes, & Cote (2019).

A quantidade de cobre adsorvida por unidade de massa de quitosana no equilíbrio (Q_e ; mg g^{-1}) e a eficiência de remoção (%R) foram calculados a partir das Eq (8) e (9), respectivamente (Labidi, Salaberria, Fernandes, Labidi, & Abderrabba, 2016).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (8)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de cobre na cachaça (mg L^{-1}), C_e é a concentração de cobre no equilíbrio (mg L^{-1}), M é a massa do adsorvente (g) e V (L) é o volume da solução de cachaça e C_t é a concentração de cobre no tempo t .

2.5 Modelagem cinética

Para mostrar a evolução da capacidade de adsorção ao longo de tempo e estabelecer o mecanismo que controlam a taxa de reação (reação química, controle de difusão e transferência de massa), é necessário o conhecimento das equações cinéticas que explicam o sistema de reação (Y. S. Ho et al., 2000; Pérez-Marín et al., 2007). Neste estudo, quatro modelos cinéticos foram utilizados para elucidar o mecanismo de adsorção do cobre pela quitosana: modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula.

O modelo cinético Pseudo-primeira ordem foi apresentado por (Lagergren, 1898), Eq (10):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (10)$$

Onde: Q_e e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de íons de cobre adsorvidos pela quitosana no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, k_1 (min^{-1}). é a constante de taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem.

Após a integração da Eq.10 e aplicando-se condições de contorno: $Q_t = 0$, $t = 0$, quando $Q_t = Q_t$, $t = t$ obtém-se a Eq (11) (Zacaroni et al., 2015).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (11)$$

A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada, a partir da inclinação do gráfico de $\ln(Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (Zhang, Zeng, & Cheng, 2016).

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem proposto por (Ho & McKay, 1999) é expresso pela Eq (12):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (12)$$

Onde: Q_e e Q_t (mg g^{-1}) são a quantidade de íons cobre adsorvido pela quitosana no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_2 é uma constante de proporcionalidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Eq (12).

Integrando a Eq.(12), de forma similar à equação (11), tem-se a Eq (13) (Zacaroni et al., 2015).

$$\frac{t}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e^2} + k_2 t \quad (13)$$

Linearizando a Equação 13, tem-se a Equação 14:

$$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (14)$$

A aplicabilidade do modelo Pseudo-segunda ordem é observado a partir do gráfico de (t/Q_t) contra t (Zhang et al., 2016).

A Equação de Elovich está apresentada na Eq (14), é aplicada em geral à cinética de quimissorção. A equação foi encontrada para cobrir uma ampla gama de taxas de adsorção lentas. É frequentemente válida para sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênia (Pérez-Marín et al., 2007).

$$\frac{d_{at}}{dt} = \alpha_e - \beta_{qt} \quad (14)$$

A integração dessa equação é dada como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (15)$$

Onde: α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a taxa inicial de adsorção, β (g mg^{-1}) é a constante de dessorção e q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo t (min).

Outro modelo matemático empregado, foi o de difusão intrapartícula, apresentada na Eq (16) (Pérez-Marín et al., 2007), com o objetivo de identificar um possível mecanismo de difusão intrapartícula como etapa limitante.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (16)$$

Onde: k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$), é a constante da taxa de difusão intrapartícula. C (mg g^{-1}), é a constante relacionada com a resistência à difusão e q_t (mg g^{-1}), é a quantidade adsorvida no tempo t (min).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Grau de desacetilação

A Q_1 obtida apresentou aspecto de flocos esbranquiçado. O GD foi determinado pelos métodos da titulação potenciométrica e FTIR. No método da titulação potenciométrica, a curva de titulação linear foi obtida plotando um gráfico de $f(x)$ em função do volume corresponde de solução de NaOH, como pode ser observado na Fig. 1. Os resultados do grau de desacetilação determinados por titulação potenciométrica e FTIR foram 88,9 e 86,9%, respectivamente, os percentuais calculados indicam que ambas as metodologias são adequadas para esse fim, e os resultados encontram-se dentro da faixa dos valores encontrados na literatura para GD , os quais variam de 50 a 95% (Martino, 1996; Rinaudo, 2006; Khor, 2014). Sagheer et al., (2009) comparando o tempo de reação por micro-ondas e pelo método convencional, os autores confirmaram a redução do tempo de reação causado pelo aquecimento por micro-ondas, o que reflete em economia de energia. A tecnologia por micro-ondas, apesar de não ser uma metodologia estabelecida é um dos protocolos não convencionais que tem mostrado perspectivas na valorização de bio-resíduos devido vantagens como a economia de tempo e energia, eficiência e sustentabilidade (Tabasso et al., 2015).

O rendimento do processo de desacetilação neste estudo foi de 71,7%, que está em acordo com os relatados em estudos de extração de quitosana de acordo com Mahdy Samar et al.(2013), os autores também observaram que o rendimento aumentou com a diminuição do tamanho das partículas de quitina e o aumento na concentração na solução de NaOH usada para a desacetilação, mostrando que a diferença no tamanho das partículas de quitina e na razão quitina-solvente, são fatores relacionados à eficiência da extração.

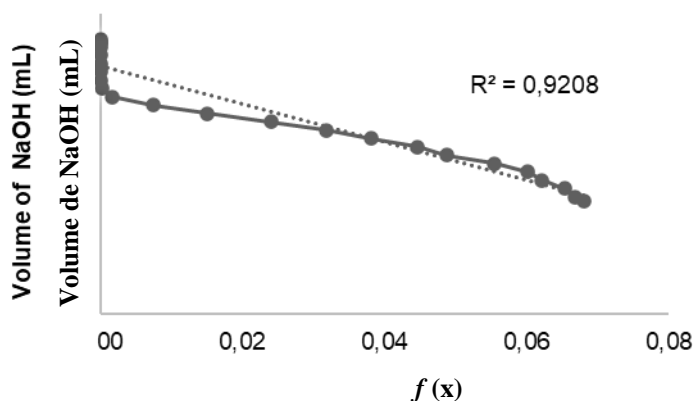


Figura 1 Curva de titulação linear para o cálculo do grau de desacetilação

3.2 Massa molecular da quitosana

A estimativa da viscosidade intrínseca da Q_t foi feita por regressão linear, com os valores da viscosidade reduzida e da concentração da solução de quitosana (Fig. 2). A massa molecular estimada para a Q_t foi de 162,96 kDa, valor calculado pela equação de Mark-Houwink-Sakurada. Conforme descrito por (Goy, Britto, & Assis, 2009), não existe um padrão específico para definir massa molecular, mas é aceito que quitosanas de baixa massa molecular sejam <50 kDa, média 50 - 150 kDa e alta massa molecular > 150 kDa. O que caracteriza a Q_t utilizada nesse estudo como sendo de alta massa molecular. Quanto maior o peso molecular, mais segmentos inteiros a cadeia molecular contém, isso reflete em um aumento na viscosidade da quitosana. Alguns estudos mostram que a quitosana produzida pela técnica de microondas tem um peso molecular maior em comparação ao método convencional (EL Knidri, Dahmani, Addaou, Laajeb, & Lahsini, 2019; Sagheer, Al-Sughayer, Muslim, & Elsabee, 2009).

Na área de alimentos, estudos apontam para o uso de quitosana de maior peso molecular como biofilme protetor de frutas e vegetais contra lesões mecânicas e escurecimento pós-colheita (Liu et al, 2020; Wang et al, 2017).

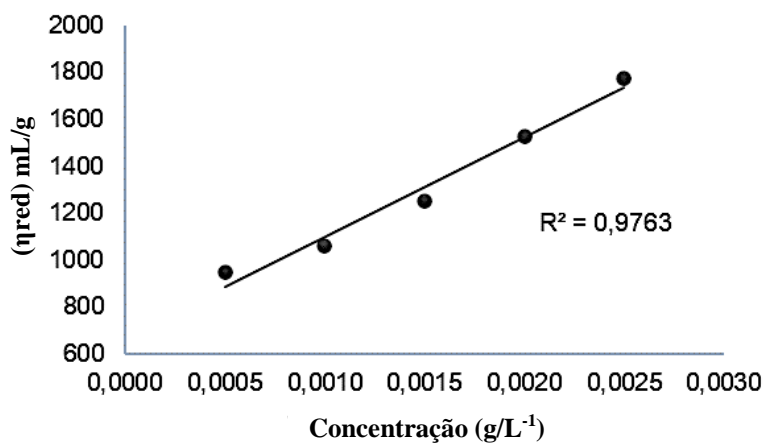


Figura 2 Curva de viscosidade reduzida da quitosa

3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR-ATIR)

A técnica de FTIR foi usada para analisar e identificar os principais grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana e evidenciar mudanças estruturais. A Fig. 3 ilustra os espectros de infravermelho na região de 4000cm^{-1} a 600cm^{-1} , da amostra Q_t , quitosana adsorvida com cobre (II) (Q_c) e quitina (Q_i).

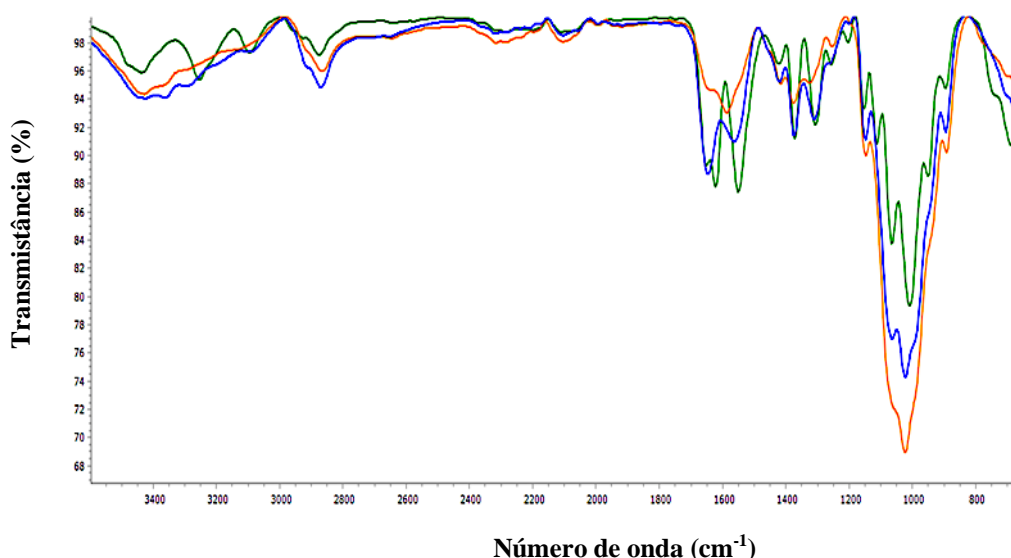


Figura 3 Espectro de absorção no Infravermelho na região de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} das amostras de quitina (Q_i) (—), quitosana obtida (Q_t) (—) e quitosana adsorvida com cobre (Q_c) (—)

As bandas na região de 3430 cm^{-1} , correspondentes à vibração das ligações de alongamento O-H e hidrogênio intramolecular, foram observadas em Q_t , Q_c e Q_i . A banda de absorção a 2850 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento do grupo C-H, bandas típicas características dos polissacarídeos. Os grupos N-acetil (acetamida) foram confirmados pelas bandas em torno de 1650 cm^{-1} (C = extensão da amida I) e 1310 cm^{-1} (extensão C-N da amida III), respectivamente. As bandas de 1585 a 1550 cm^{-1} correspondem à flexão N-H de aminas e amidas secundárias. As deformações simétricas de CH_2 e CH_3 foram confirmadas por bandas em torno de 1420 e 1370 cm^{-1} , respectivamente. A banda de absorção a 1145 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento das ligações glicosídicas C-O-C. As bandas em 1060 e 1023 cm^{-1} correspondem ao alongamento de C-O. O sinal a 1255 cm^{-1} foi designado como vibrações de flexão C-O e o sinal a 895 cm^{-1} corresponde ao desvio do CH fora do plano do anel

monossacarídeo. As bandas descritas são como as encontradas na literatura (Brugnerotto et al., 2001; et al., 2007; Queiroz et al., 2015; Mendoza et al., 2016).

No espectro obtido para Q_i , em comparação com Q_t , é possível notar que a banda atribuída ao grupo funcional O-H que apareceu em 3430 cm^{-1} foi deslocada para 3427 cm^{-1} . Ao comparar Q_i , Q_t e Q_c nessa mesma faixa, observa-se a menor intensidade da banda em Q_i e maior para Q_t e Q_c . Isso pode ocorrer porque o nitrogênio está menos disponível para ligações de hidrogênio em Q_i (amidas) do que em Q_t e Q_c (aminas). A menor intensidade em 1650 cm^{-1} para Q_c sugere um efeito inibitório do cobre (II) no grupo acetamida (alongamento C = O da amida I). As bandas entre 1585 e 1550 cm^{-1} , relacionadas à flexão de aminas em amidas secundárias, apresentam menor intensidade para Q_c (1585 cm^{-1}) e maior intensidade para Q_i (1550 cm^{-1}). Esse resultado corrobora o efeito observado em 1650 cm^{-1} e confirma a maior presença de grupos acetamida na quitina. Um valor mais baixo de intensidade foi observado para Q_c a 1370 cm^{-1} , o que corresponde às deformações simétricas do CH_3 . É possível observar na faixa entre 1150 cm^{-1} e 894 cm^{-1} , o cobre (II) aumenta as interações vibracionais C-O-C das ligações glicosídicas (1150 cm^{-1}). As deformações axiais e angulares das ligações C-O (1060 cm^{-1} e 1023 cm^{-1}) também são aprimoradas pelo cobre (II). Segundo Anbinder, Macchi, Amalvy e Somoza (2019), as mudanças estruturais que influenciam os deslocamentos das bandas e suas diferenças nas intensidades podem ser atribuídas às interações entre quitosana e cobre (II) através dos grupos de hidróxidos e principalmente de os grupos amina presentes no biopolímero.

3.4 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)

3.4.1 Imageamento por Elétrons Retroespalhados (ERE)

Através de imagens de ERE dos biopolímeros (Fig.4), obtidas por MEV, pôde-se observar as alterações estruturais que foram causadas pela reação de desacetilação. As fotomicrografias (a) e (b) da Q_i mostram uma estrutura uniforme, firme com fibras organizadas, característica das partículas de quitina. A estrutura da Q_t (c) e (d), por sua vez, apresenta uma superfície mais rugosa, constituída por partículas geometricamente irregulares, e aparentemente menor do que a estrutura da Q_i , o que também foi observado nos estudos de Sagheer *et al.* (2009) e Wang *et al.* (2013). De acordo com Daraghmeah *et al.* (2011), alterações no grau de desacetilação e no peso molecular, na estrutura do polímero, têm relação direta com o desempenho da quitosana em determinadas aplicações, como por exemplo o seu uso como bioadsorvente. Nas fotomicrografias (e) e (f) da Q_c , observa-se uma superfície com brilho mais

intenso, caracterizado pela presença do metal Cu (II) na estrutura da quitosana. A intensidade do brilho no imageamento por *ERE* é proporcional a presença de elementos com maior número atômico.

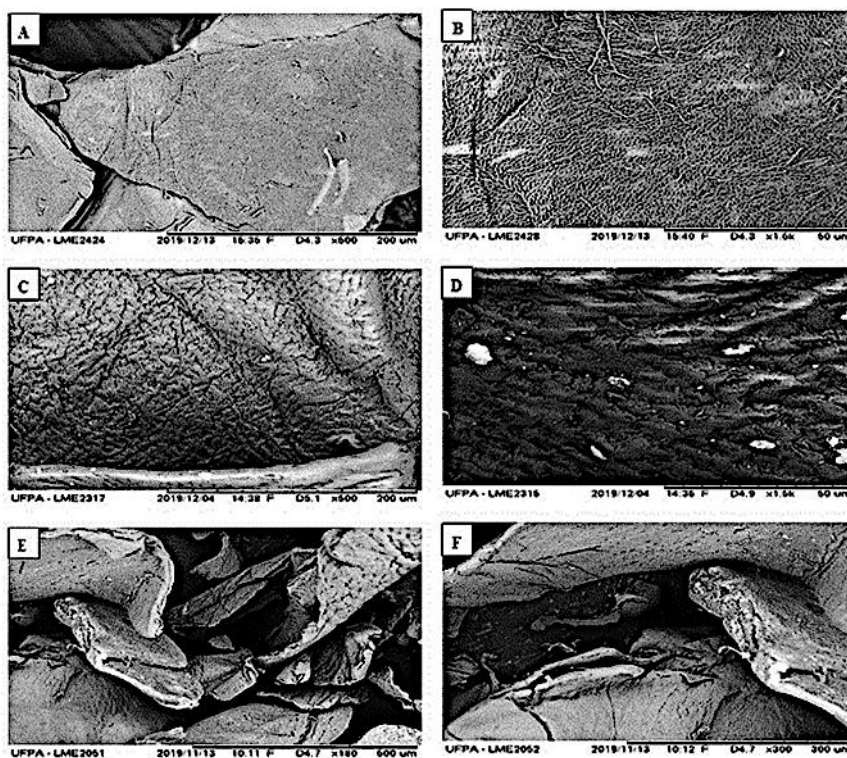


Figura 4 Fotomicrografias ERE da quitina (A) e (B) com aumento de 500 x e 1500 x, respectivamente; quitosana (C) e (D) com aumento de 500 x e 1500 x, respectivamente; e quitosana adsorvida com cobre (E) e (F) com aumento de 180 x e 300 x, respectivamente.

3.4.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Análises químicas por *EDS* foram efetuadas para identificar a composição elementar da quitosana. Os espectrogramas da Q_t e da Q_c , podem ser observados na Fig. 5, e seus respectivos percentuais elementares. A Q_t apresenta C e O em maior quantidade em composição elementar, resultados semelhantes foram observados na pesquisa de El Knidri, El Khalfaouy, Laajeb, Addaou, & Lahsini (2016), onde os autores descreveram esses elementos como alguns dos principais encontrados na quitosana e justificam que pequenas quantidades encontradas de Ca e P está relacionada com a retirada desses elementos nas etapas de desmineralização e desproteínação. Nos espectros EDS da Q_c pode ser observado o aparecimento do pico de Cu (II), o qual apresentou um percentual de 14,2 %, e confirma a presença do íon metálico na estrutura do biopolímero, após a cinética de adsorção, assim como os resultados das análises de FTIR e MEV também mostraram.

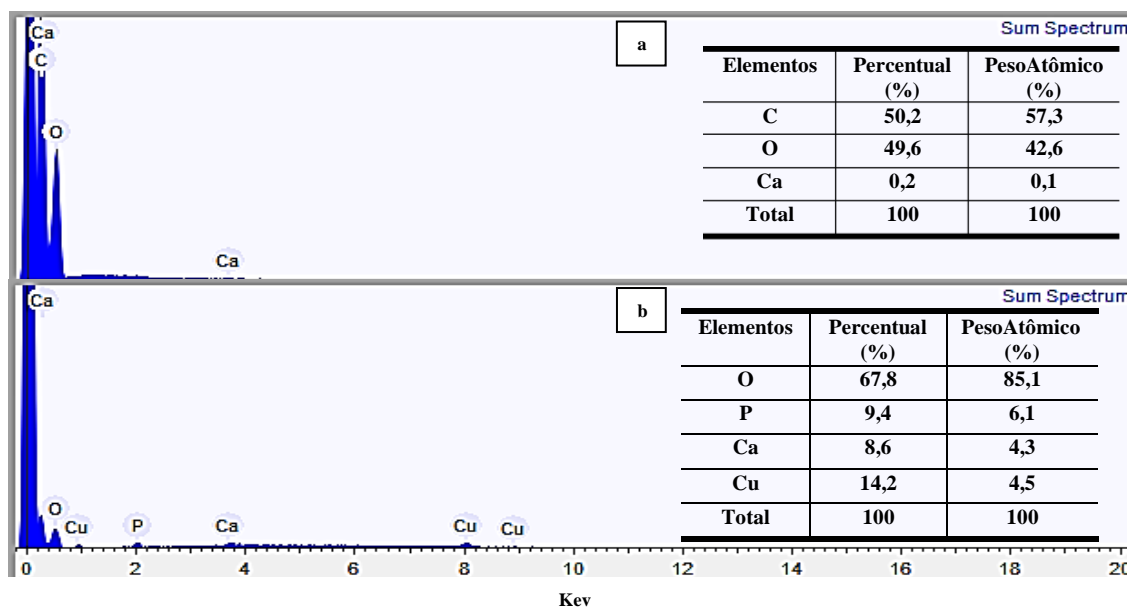


Figura 5 Espectros EDS para quitosana (Q_t) (a), quitosana adsorvida com cobre (Q_c) (b) e porcentagem dos elementos encontrados.

3.5 Diferenciação e Cristalinidade por DRX

Os padrões DRX foram baseados na posição 2θ dos picos característicos da Q_i ($9,5^\circ$ e $22,4^\circ$), Q_t ($9,1$ e $23,5^\circ$) e Q_c ($22,9^\circ$), demonstrados na Fig.6. O perfil difratométrico da Q_i exibe picos mais definidos, mais intensos e menos alargados. O padrão DRX da Q_t mostra picos alargados e de média intensidade, enquanto a Q_c demonstra diminuição da intensidade, estreitamento e deslocamento do pico de $23,5^\circ$ para $22,9^\circ$. Tal deslocamento é resultado de modificações estruturais da Q_t após a adsorção de Cu (II), as quais também podem ser confirmadas pelo aumento da distância d_{hkl} de $4,3\text{\AA}$ para $4,5\text{\AA}$, no plano atômico (031) da estrutura. Esta variação cristalina ocorre devido a interações do Cu (II) na estrutura do biopolímero e à formação do complexo metal-quitosana. As análises revelaram que a estrutura atômica da Q_i apresenta melhor ordenamento cristalino em relação às Q_t e Q_c , assim como já demonstrado por Sagheer et al., (2009).

Para o cálculo da cristalinidade relativa (I_{CR}) dos compostos, os difratogramas foram modelados linear e exponencialmente, através da aplicação *Fit Profile* do software *HighScore Plus*. Esta aplicação combina as funções matemáticas pseudoVoigt e Pearson VII, e gera a curva de modelamento dos picos (Fig. 7). Foram utilizados os valores das posições 2θ da base de intensidade inicial (I_0) e da intensidade máxima (I_{max}) da curva dos picos característicos (Tabela 1), e a Eq (7) de Abdou et al. (2008). Os cálculos mostram que a Q_i apresenta maior

crystalinidade (84,9%) comparado às Q_t (54,2%) e Q_c (59,2%). A diferenciação cristalina entre a quitina e as quitosanas pode ser atribuída à quebra das interações de hidrogênio entre os grupos mais eletronegativos do material (-OH, NH_2 e -C=O), causada durante reação de desacetilação.

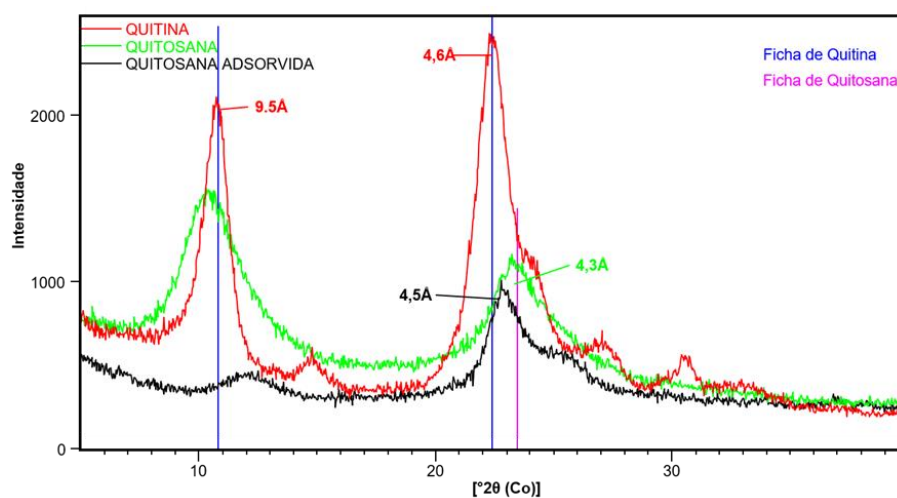


Figura 6 Comparação dos padrões DRX para quitina (Q_i), quitosana (Q_t) e quitosana adsorvida com cobre (Q_c)

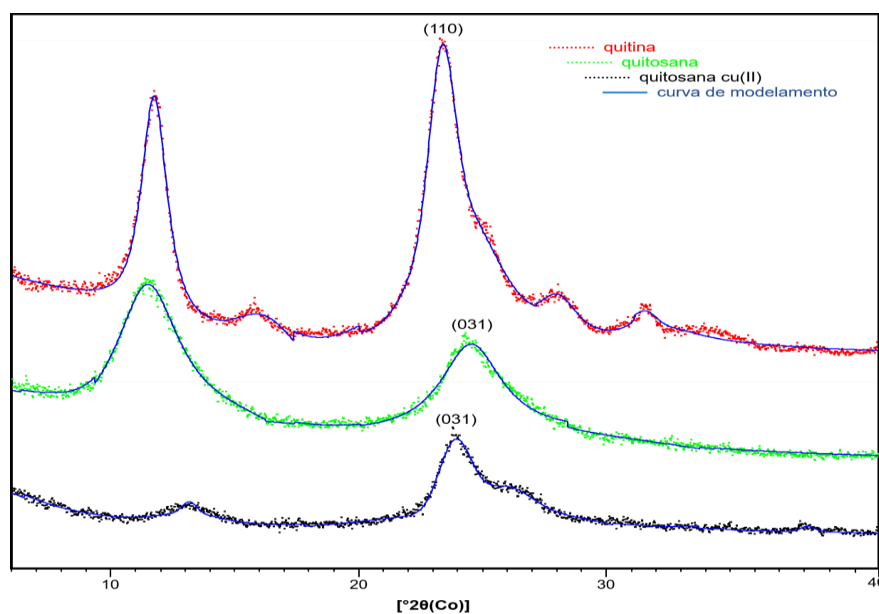


Figura 7 Padrões DRX modelados segundo as funções pseudoVoigt e Pearson VII no Highscore Plus

Tabela 1- Dados de posição 2θ , distância d dos planos atômicos e intensidade dos picos característicos.

Amostra	Pico Característico	d_{hkl} (Å)	I_{max}	I_0	Cristalinidade Relativa I_{CR} (%)
Quitina	$2\theta = 22,4^\circ$ ($h k l = 110$)	4,6	2451	368	84,9
Quitosana	$2\theta = 23,5^\circ$ ($h k l = 031$)	4,3	1086	479	54,2
Quitosana Adsorvida com Cu (II)	$2\theta = 22,9^\circ$ ($h k l = 031$)	4,5	924	377	59,2

d_{hkl} distância d dos planos atômicos I_{max} é Intensidade máxima e I_0 base de intensidade inicial dos valores das posições 2θ da curva dos picos característicos.

3.6 Cinética de adsorção

3.6.1 Perfis cinéticos

Os perfis cinéticos da adsorção de Cu (II) em diferentes valores de massa de Q_t , 6 mg, 4 mg e 2 mg por mL de cachaça, são mostrados na Fig. 8 (A), (B) e (C), respectivamente. Nos perfis cinéticos pode ser observado um rápido aumento na taxa de adsorção para todos os valores de massa estudados nos primeiros 20 minutos e mais lenta próximo ao equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado por uma maior quantidade de sítios disponíveis para adsorção no início de processo, seguidos de uma saturação do metal na superfície do material adsorvente. O mesmo comportamento foi encontrado por Labidi et al., (2016), em estudos sobre a comparação da adsorção de cobre em materiais à base de quitina, quitosana e quitosana modificada.

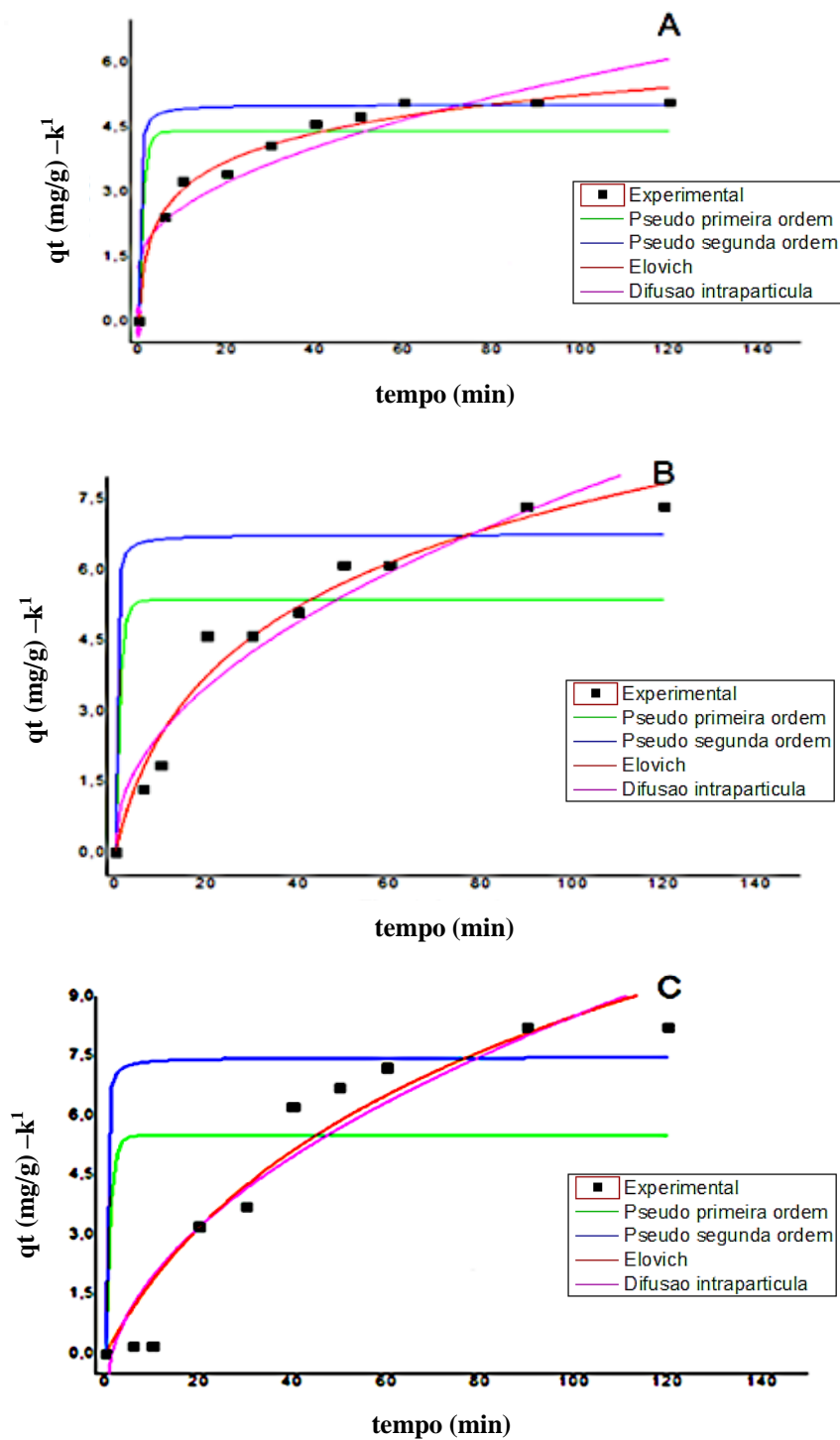


Figura 8 Perfis cinéticos da adsorção de Cu (II) em diferentes valores de massa de quitosana: 6mg/ mL (A), 4mg/mL (B) e 2 mg/ mL (C), em cachaça com concentração de 50 mg L⁻¹ de cobre.

Para avaliar o mecanismo que controlam o processo de adsorção, vários modelos cinéticos lineares foram propostos. Os valores dos parâmetros cinéticos estão listados na Tabela 2 para a adsorção de Cu (II) da cachaça para três diferentes massas de quitosana. Dentre os

modelos avaliados, observa-se que o modelo cinético Elovich apresentou melhor o ajuste com os dados experimentais para a quitosana. O que também pode ser observado pelos valores dos coeficientes de correlação, indicando fortes evidências de que o processo da cinética de adsorção de íons cobre pela Q_t na cachaça é controlado pelo mecanismo de quimissorção (reação química), devido à coordenação e reação entre o soluto e os grupos amino e hidroxí na quitosana. O mecanismo de quimissorção também foi encontrado por Chang & Juang (2005), em estudos de equilíbrio e cinética sobre a adsorção de surfactante, ácidos orgânicos e corantes para biopolímeros naturais.

Tabela 2- Parâmetros referentes aos modelos cinéticos analisados para a quitosana.

Modelos	Parâmetros	6 mg/mL	4 mg/mL	2 mg/mL
Pseudo 1° Ordem	K_1 (min^{-1})	1	1	1
	Q_e (mg g^{-1})	4,3883	5,3617	5,4830
	R^2	0,6192	0,2639	0,0744
Pseudo 2° Ordem	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	1	1	1
	Q_e (mg g^{-1})	5,0079	6,7516	7,4483
	R^2	0,4036	-21485	-50261
Elovich	α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	2,1716	0,4205	0,2215
	β (g mg^{-1})	1,0359	0,3857	0,1985
	R^2	0,9780	0,9665	0,9179
Difusão Intra-Partícula	K_p ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	0,4413	0,7449	0,9591
	C (mg g^{-1})	1,2383	0,1832	-1,1005
	R^2	0,8139	0,9291	0,8858

3.6.2 Efeito da quantidade de adsorvente na adsorção Cu (II) pela quitosana

A influência da quantidade de adsorvente utilizado para a remoção de cobre, na cachaça com concentração inicial de íons igual a 50 mg L^{-1} e $\text{pH} = 4,0$ em função do tempo de contato, é mostrada na figura 9.

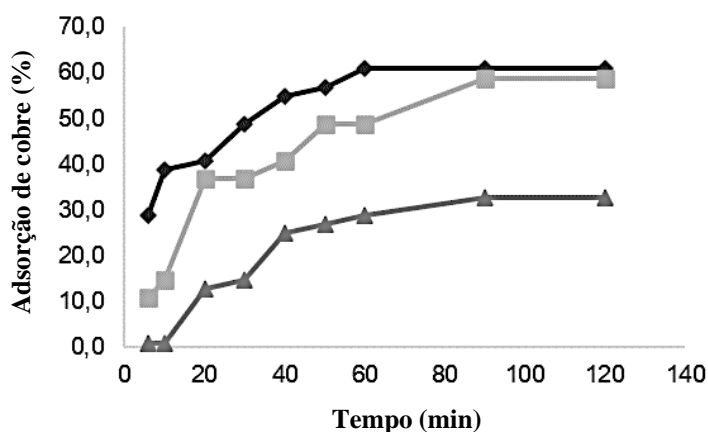


Figura 9 Percentual de adsorção do Cu (II) na cachaça sobre as diferentes massas de quitosana em função do tempo.

De acordo com os resultados apresentados, o equilíbrio no processo de adsorção de cobre em cachaça foi atingido dentro de 60 min para a condição com massa de Q_t com 6 mg/mL de cachaça, com remoção de 60,8 %, enquanto que para as condições de massa de com 4 e 2 mg/mL, o equilíbrio foi atingido a 90 min e a remoção foi de 58,8 % e 38,8 %, respectivamente. O percentual de remoção do cobre alcançado pela Q_t mesmo sem modificações, estão próximos de alguns resultados encontrados na literatura para remoção dos íons cobre, empregando outros adsorventes na cachaça (Tabela 3).

Com o aumento na concentração da massa de adsorvente ocorreu um aumento na eficiência de remoção dos íons cobre e a redução no tempo do processo adsorção. O que pode ser atribuído a um excesso de sítio de adsorção (grupos amino, hidroxila), disponíveis na superfície da quitosana, capazes de se ligar aos íons metálicos. Efeito semelhante foi reportado em estudos de Labidi et al., (2016).

Tabela 3- Comparação entre o percentual de adsorção de cobre em cachaça por diferentes adsorventes.

Adsorvente	Matriz	Percentual de adsorção	Referências
Sílica-Titânia modificada	Cachaça	90,0%	Cantanhede et al., (2005)
Bentonita	Cachaça	88,0%	Cantão et al., (2010)
Carvão ativado	Cachaça	98,3%	Zacaroni et al., (2015)

3.6.3 Quantificação de cobre por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).

Os teores médios de Cu (II) nas três amostras analisadas pela técnica MIP OES: cachaça, cachaça dopada com cobre (50 mg L^{-1}) e a cachaça após o processo de adsorção, são mostrados na Tabela 4. Os resultados mostram que após o ensaio de adsorção a concentração final de Cu (II) na cachaça foi de $7,7 \text{ mg L}^{-1}$, o que representou uma redução em torno de 84,09 % na concentração inicial do metal. Embora não se tenha conseguido atingir a redução do cobre presente na cachaça para os níveis estabelecidos pela legislação nacional com limite máximo de 5 mg L^{-1} e pela internacional de 2 mg L^{-1} , foi observado por meio das condições experimentais estabelecidas, que a quitosana mesmo sem modificação, apresentou alta capacidade em adsorver cobre na cachaça, o que possibilita melhorar os resultados com o aprimoramento da técnica.

Tabela 4- Teores médios de cobre (mg L^{-1}) nas amostras de cachaça analisadas e seus respectivos desvios padrão ($n=3$)

Amostras	Cobre (372.395) ^{* a}
Cachaça	$3,4 \pm 0,003$
Cachaça com cobre	$48,4 \pm 0,52$
Cachaça após adsorção	$7,7 \pm 0,11$

*Comprimento de onda; ^alinha atômica.

A técnica MIP OES vem sendo utilizada por diversos autores devido sua melhor exequibilidade e menor custo na determinação de metais pesados quando comparada a outras técnicas como na espectrometria de absorção atômica com chama (Ozbek e Akman, 2016). Neste

estudo, foi utilizada esta técnica como uma etapa confirmatória dos resultados obtidos pela titulação potenciométrica.

4 CONCLUSÃO

A partir das evidências experimentais obtidas neste trabalho, podemos dizer que a quitosana, obtida por irradiação por microondas, apresentou propriedades satisfatórias nas principais características observadas. O grau de desacetilação, peso molecular, morfologia e cristalinidade confirmaram a eficácia da desacetilação. Na aplicação do biopolímero, os resultados da capacidade de adsorção de Cu (II) mostram que o percentual de adsorção foi maior na condição cinética em que a massa de quitosana foi maior. Isso nem sempre é observado em trabalhos com adsorção. Esse comportamento pode ser atribuído ao excesso de locais de adsorção disponíveis na superfície do biopolímero. A cinética de adsorção foi melhor explicada pelo mecanismo de quimisorção. A redução de 84% de Cu (II) na cachaça mostra que a quitosana tem o potencial de remover esse íon. Novas tecnologias de baixo custo para o uso de subprodutos da pesca podem emergir desses resultados.

REFERÊNCIAS

- Abdou, E.S.; Nagy, K.S; & Elsabee M. Z. (2008). Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technology*, 99, 1359–1367. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.051>
- Alcarde, A. R., Souza, L. M., & Bortoletto, A. M. (2014). Formation of volatile and maturation-related congeners during the aging of sugarcane spirit in oak barrels. *The Institute of Brewing & Distilling*, 120, 529–536. <https://doi.org/10.1002/jib.165>
- Anbinder, P. S., Macchi, C., Amalvy, J., & Somoza, A. (2019). A study of the structural changes in a chitosan matrix produced by the adsorption of copper and chromium ions. *Carbohydrate Polymers*, 222, 114987. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114987>
- Azevedo, S. M; Cardoso M. G; Pereira, N. E; Ribeiro, C. F. S.; Silva, V. F. Silva, & Aguiar, F. C. (2003). Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de açúcar produzidas em Minas Gerais. *Ciência e Agrotecnologia*, 27, 618–624. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542003000300017>
- Bortoletto, A. M., & Alcarde, A. R. (2015). Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. *Food Control*, 54, 1-6 <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.01.030>
- BRASIL. (2005). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Instrução Normativa n.13, de 29 de Junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para a fixação dos Padrões de identidade e Qualidade para aguardente de cana e para cachaça. Diário Oficial da União. Brasília: Diário Oficial da União.*
- Brugnerotto, J., Lizardi, J., Goycoolea, W., Argüelles-Monal, W., Desbrières, J., & Rinaudo, M. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, 42(8), 3569-3580. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8)
- Cantanhede, L B; Lima, J. B; Lopes, G.S; Farias, R. & Bezerra. C. W. B. (2005). Uso de sílica e sílica-titânia organofuncionalizadas para a remoção de Cu (II) em aguardente. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25, 500–505. <http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612005000300018>
- Cantão, F. de O., Melo, W. de C., Cardoso, M. das G., dos Anjos, P. J., & de Oliveira, L. C. A. (2010). Avaliação E Remoção De Cobre Em Aguardentes De Cana Pela Utilização Dos Aluminossilicatos: Zeólita E Bentonita. *Ciência e Agrotecnologia*, 34(5), 1109–1115. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542010000500005>
- Chang, M., & Juang, R. (2005). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.064>
- Daraghmeh, N. H., Chowdhry, B. Z., Leharne, S. A., Al Omari, M. M., & Badwan, A. A. (2011). Chitin. Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology, ch.2, *Elsevier Inc.*, 35–102. <https://doi:10.1016/b978-0-12-387667-6.00002-6>.

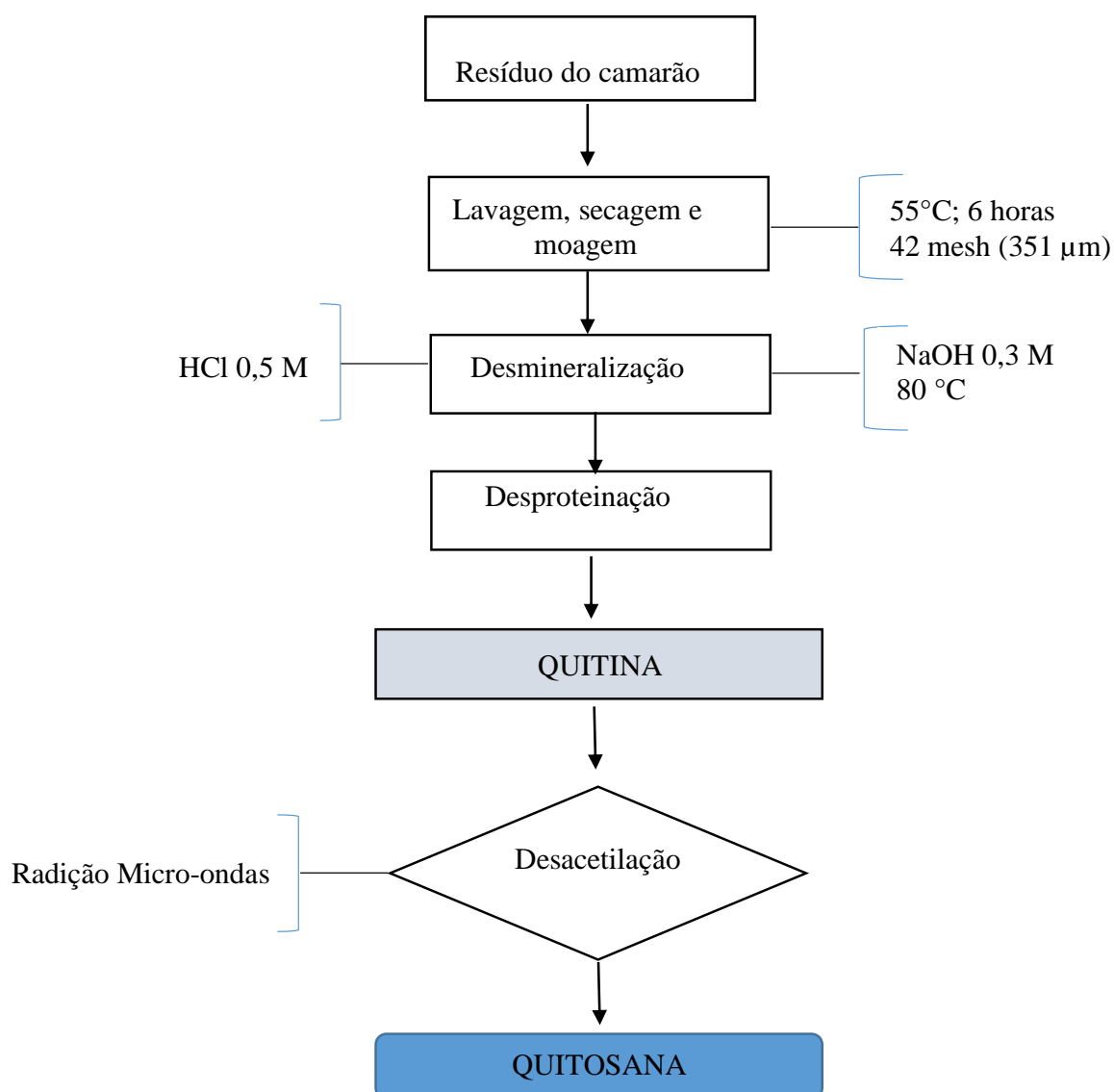
- Miranda, M. B., Martins, N. G. S., Belluco, A. E. D. S., Horii, J., & Alcarde, A. R. (2007). Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27(4), 897–901. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000400034>.
- El Knidri, H., El Khalfaouy, R., Laajeb, A., Addaou, A., & Lahsini, A. (2016). Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 395–405. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.020>
- EL Knidri, H., Dahmani, J., Addaou, A., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2019). Rapid and efficient extraction of chitin and chitosan for scale-up production: Effect of process parameters on deacetylation degree and molecular weight. *International Journal of Biological Macromolecules*. 139, 1092–1102. <https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.08.079>
- Guibal, E.; Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. *Separation Purification Technology*, 38, 43-74, 2004.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Goy, R. C., Britto, D. De, & Assis, O. B. G. (2009). A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19, 241–247. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000300013>
- Ho, Y. S. G. M. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Ishchenko, V., & Vasylykivskyi, I. (2020). Sustainable Production: Novel Trends in Energy, Environment and Material Systems. *Springer Inter. Publishing*, 198, 161–175. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-11274-5>
- Jiang, X., Chen, L., & Zhong, W. (2003). A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 54(4), 457–463. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.05.004>
- Khor, E., & Wan, A. C. A. Chitin: Fulfilling a biomaterials promise, 2 edition. Elsevier. 2014.
- Krstić, V., Urošević, T., & Pešovski, B. (2018). A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science*, 192, 273–287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>
- Kumari, S., Kumar Annamareddy, S. H., Abanti, S., & Kumar Rath, P. (2017). Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1697–1705. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.119>
- Labidi, A., Salaberria, A. M., Fernandes, S. C. M., Labidi, J., & Abderrabba, M. (2016). Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 65, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.030>

- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl*, 24, 1–39.
- Liu, Y., Yuan, Y., Duan, S., Li, C., Hu, B., Liu, A., Wu, W. (2020). Preparation and characterization of chitosan films with three kinds of molecular weight for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155, 15 July, 249-259. <https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.03.217>
- López, F. A., Mercê, A. L. R., Alguacil, F. J., & López-Delgado, A. (2007). A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2), <https://633-639.doi:10.1007/s10973-007-8321-3>
- Maachou, H., Bal, Y., Chagnes, A., & Cote, G. (2019). Copper sorption on chitin and acid-washed shrimp shells from *Palinurus elephas*: isotherm and kinetic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, (0123456789). <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02241-6>.
- Mahdy Samar, M., El-Kalyoubi, M. H., Khalaf, M. M., & Abd El-Razik, M. M. (2013). Physicochemical, functional, antioxidant and antibacterial properties of chitosan extracted from shrimp wastes by microwave technique. *Annals of Agricultural Sciences*, 58(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.aos.2013.01.006>.
- Martino, A.; Durante, M; Pifferi, P.G; Spagna, G; Bianchi, G. (1996). Immobilization of beta-glucosidase from a commercial preparation. Part 1. A comparative study of natural supports. *Process Biochemistry*, New York, v.31, 281-285. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0032-9592(95)00065-8)
- Mendoza, L. J., Argüelles Monal, W. M., & Goycoolea Valencia, F. M. (2016). Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan. Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities, *Academic Press*, Elsevier Inc., Cambridge, 3–31. <https://doi:10.1016/b978-0-12-802735-6.00001>.
- Muxika, A., Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., & de la Caba, K. (2017). Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 1358–1368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>
- Muzzarelli, R. A. A., Rocchetti, R. (1974). Enhanced capacity of chitosan for transition-metal ions in sulphate-sulphuric acid solutions. *Talanta*, 21(11), 1137–1143. 1974. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(74\)80097-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(74)80097-4).
- Nitayaphat, W. (2017). Chitosan/coffee residue composite beads for removal of reactive dye. *Materials Today: Proceedings*, 4(5), 6274–6283. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.127>
- Ozbek, N., & Akman, S. (2016). Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. *Food Chemistry*, 200, 245–248. <https://doi:10.1016/j.foodchem.2016.01.043>.

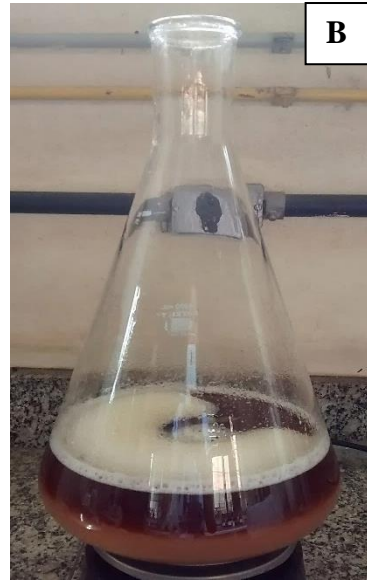
- Parazzi, C., Arthur, C. M., Lopes, J. J. C., & Borges, M. T. M. R. (2008). Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (*Quercus* sp.). *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 28(1), 193–199. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000100028>
- Peng, W., Xie, Z., Cheng, G., Shi, L., & Zhang, Y. (2015). Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu (II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 294, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.046>
- Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.008>
- Pinheiro, P. C.; Leal, M. C.; & Araújo, D. A. (2003). Origem, produção e composição química da cachaça. *Química Nova Na Escola*, 3–8.
- Queiroz, F., M., Melo, K.R., Sabry, D.A., Sasaki, G.L., & Rocha, H.A. (2015). Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?. *Marine Drugs*, 13, 141-158. <https://doi:10.3390/md13010141>.
- Ramírez-Barragán, C. A., Delgado-Fornué, E., & Andrade-Ortega, A. (2016). Determinación del grado de desacetilación de quitosana mediante titulación potenciométrica, FTIR y Raman. *Cim*, 4(October). *Journal CIM*. v. 4. Num 1,769–776. ISSN: 2007-8102.
- Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Polymer Science*. v.31, n.7, 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Roberts, G. A. F.; & Domszy, J. G. (1982). Determination of the viscosimetric constants for chitosan. *Internacional. Journal of Biological Macromoleculas*. v. 4, 374-377. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(82\)90074-5](https://doi.org/10.1016/0141-8130(82)90074-5)
- Routray, W., & Orsat, V. (2011). Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(2), 409–424. <https://doi:10.1007/s11947-011-0573-z>
- Sagheer, F. A. A., Al-Sughayer, M. A., Muslim, S., & Elsabee, M. Z. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.032>
- Souza, L. M.; Alcarde, A. R.; Lima, F. V.; & Bortoletto, A. M. (2013). Produção de cachaça de qualidade. Piracicaba: *USP-ESALQ*.
- Stupiello, J. P. (1992). Destilação do vinho. In: Mutton, M. J. R., Mutton, M. A. *Aguardente de cana - produção e qualidade*, FUNEP.
- Tabasso, S.; Carnaroglio, D; Calcio Gaudinob, E.; Cravotto, G. Microwave, ultrasound and ball mill procedures for bio-waste valorisation. *Green Chem.*, 2015, 17,684–693. <https://doi.org/10.1039/c4gc01545b>

- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., & Alagui, A. (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44(26), 7939–7952. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.10.025>
- Vakili, M., Deng, S., Cagnetta, G., Wang, W., Meng, P., Liu, D., & Yu, G. (2019). Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: A review. *Separation and Purification Technology*, 224(May), 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.040>
- Vargas, E. A.; & Glória, M. B. (1995). Qualidade da cachaça de cana (*Saccharum officinarum*, L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 15, 43–46.
- Wang, Y., Chang, Y., Yu, L., Zhang, C., Xu, X., Xue, Y., & Xue, C. (2013). Crystalline structure and thermal property characterization of chitin from Antarctic krill (*Euphausia superba*). *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.084>
- Wang, Y., Li, B., Zhang, X., Peng, N., Mei, Y., & Liang, Y. (2017). Low molecular weight chitosan is an effective antifungal agent against *Botryosphaeria* sp. and preservative agent for pear (*Pyrus*) fruits. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 1135–1143. <https://doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.10.105>
- Zacaroni, L. M., Magriotis, Z. M., Cardoso, M. das G., Santiago, W. D., Mendonça, J. G., Vieira, S. S., & Nelson, D. L. (2015). Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.07.035>
- Zhang, L., Zeng, Y., & Cheng, Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 175–191. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>

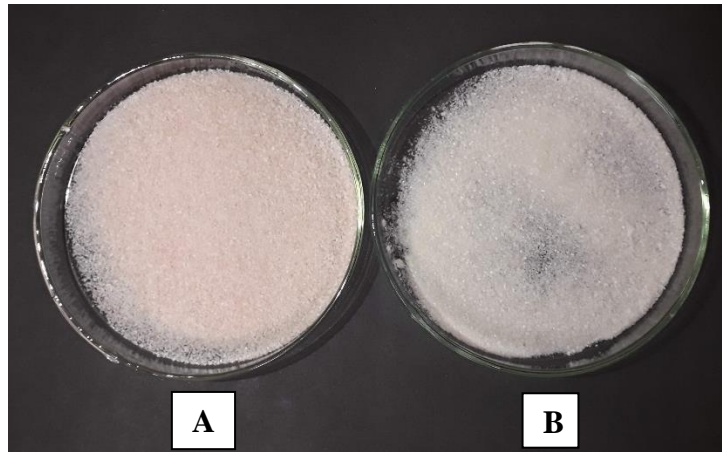
APÊNDICE A- Etapas da extração de quitina e quitosana, a partir do resíduo de camarão



APÊNDICE B: Etapas de extração da quitina: Desmineralização (A); Desproteinação (B) e Quitina Seca (C).



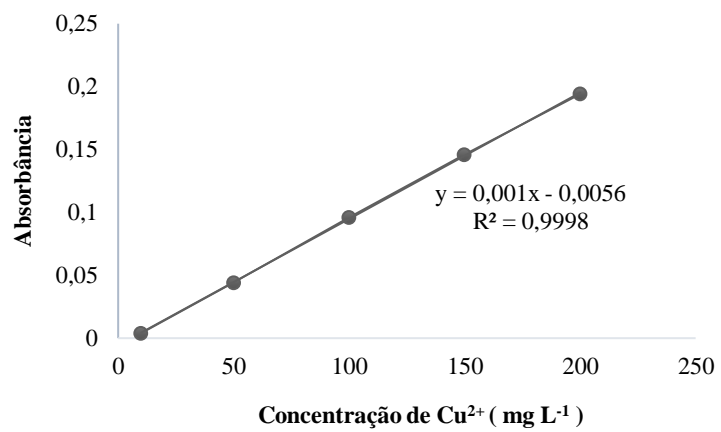
Apêndice C: Quitina (A) e Quitosana (B)



Apêndice D: Rendimento da obtenção de quitina em relação a massa inicial do resíduo de camarão seco e triturado

ETAPAS	MASSA (g)	RENDIMENTO (%)
RESÍDUO TRITURADO	1060	-
QUITINA SECA	220	20,7

Apêndice E: Curva de quantificação espectrofotométrica íons Cu^{2+} na cachaça.



Apêndice F: Tabela de exatidão do procedimento de análise por MIP OES pelo método de adição e recuperação analito.

Concentração adicionada de Cu (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
10	100
15	97,2
20	103,2

Apêndice G: Limite de detecção e limite de quantificação em mg L⁻¹ de cobre por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas

Elemento	LD^a	LQ^b
Cu (372.395 I)	0,002	0,006

^aLimite de detecção; Limite de quantificação^b

ANEXO A: Ficha (padrão) de Identificação da Quitina - banco de dados do ICDD-
(*International Center for Diffraction Data*).

Date: 09/12/2019 Time: 12:33:59

File: HighScore Plus - Grupo de DRXs

User: User

Name and formula

Reference code: 00-035-1974
Compound name: α -Chitin
PDF index name: α -Chitin
Chemical formula: $(C_8H_{13}NO_5)_x$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
a (Å): 4,7400
b (Å): 18,8600
c (Å): 10,3200
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): -1,00
Measured density (g/cm³): -1,00
Volume of cell (10⁶ pm³): 922,57
Z: -1,00

RIR:: -

Subfiles and quality

Subfiles: Organic, Polymer
Quality: Blank (B)

Comments

Comment: Electron diffraction.

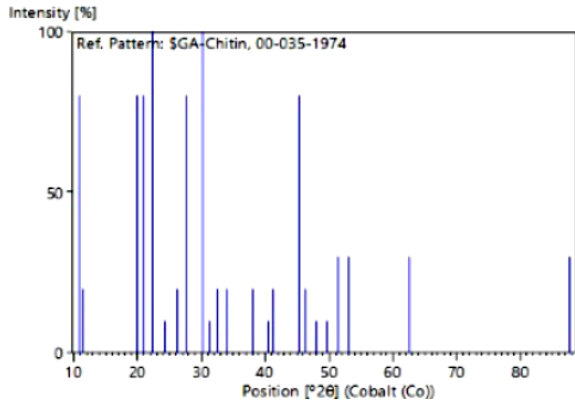
References

Primary reference: Paralikar, K., Balasubramanya, R., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **22**, 543, (1984)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	0	0	2	9,50000	10,806	80,0
2	0	0	1	9,10000	11,282	20,0
3	0	0	0	5,16000	19,966	80,0
4	0	1	2	4,92000	20,950	80,0
5	1	1	0	4,60000	22,426	100,0
6	1	2	0	4,25000	24,300	10,0
7	0	3	2	3,95000	26,177	20,0
8	1	3	0	3,75000	27,600	80,0
9	0	0	3	3,44000	30,144	100,0
10	1	4	0	3,32000	31,261	10,0
11	0	2	3	3,20000	32,465	20,0
12	1	3	2	3,06000	33,994	20,0
13	1	1	3	2,74000	38,108	20,0
14	1	5	2	2,58000	40,572	10,0
15	1	3	3	2,54000	41,240	20,0
16	0	6	3	2,32000	45,357	80,0
17	1	7	1	2,28000	46,199	20,0
18	1	2	4	2,20000	47,982	10,0
19	1	3	4	2,13000	49,664	10,0
20	0	0	5	2,06000	51,472	30,0
21	0	6	4	2,00000	53,135	30,0
22	0	0	6	1,72000	62,673	30,0
23	0	0	8	1,29000	87,802	30,0

Stick Pattern



ANEXO B: Ficha (padrão) de Identificação da Quitosana - banco de dados do ICDD-
(International Center for Diffraction Data)

Date: 09/12/2019 Time: 12:34:20		File: HighScore Plus - Grupo de DRXs		User: User		
Name and formula						
Reference code:	00-040-1517					
Compound name:	Poly-β-D-glucosamine bromide					
Common name:	Chitosan hydrobromide					
PDF index name:	Poly-β-D-glucosamine bromide					
Chemical formula:	(C ₆ H ₃ NO ₂) _n ·xHBr					
Crystallographic parameters						
Crystal system:	Orthorhombic					
a (Å):	11,8700					
b (Å):	14,7200					
c (Å):	10,4200					
Alpha (°):	90,0000					
Beta (°):	90,0000					
Gamma (°):	90,0000					
Calculated density (g/cm ³):	1,77					
Measured density (g/cm ³):	1,67					
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	1820,65					
Z:	-1,00					
RIR::	-					
Subfiles and quality						
Subfiles:	Organic, Polymer					
Quality:	Blank (B)					
Comments						
References						
Primary reference: Ogawa, K., Inukai, S., Carbohydr. Res., 160 , 425, (1987)						
Peak list						
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	0	1	0	14,81000	6,925	20,0
2	1	1	0	8,94000	11,485	10,0
3	1	0	1	7,86000	13,069	10,0
4	0	1	2	4,98000	20,695	50,0
5	0	3	0	4,79000	21,526	50,0
6	0	3	1	4,40000	23,460	75,0
7	1	3	1	4,18000	24,713	100,0
8	2	0	2	3,93000	26,313	20,0
9	3	0	1	3,74000	27,675	10,0
10	0	3	2	3,60000	28,774	20,0
11	1	3	2	3,41000	30,415	20,0
12	1	1	3	3,24000	32,053	20,0
13	0	2	3	3,13000	33,211	10,0
14	4	0	0	3,00000	34,695	75,0
15	0	4	2	2,99000	34,815	75,0
16	2	4	2	2,68000	38,996	10,0
17	4	2	1	2,66000	39,301	10,0
18	0	0	4	2,61000	40,086	50,0
19	4	3	0	2,57000	40,737	10,0
20	1	1	4	2,50000	41,931	60,0
21	1	2	4	2,42000	43,386	50,0
22	0	6	2	2,22000	47,523	20,0
Stick Pattern						

