UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Produção e caracterização de *whiskers* de beta-quitina por diferentes tratamentos ácidos e sua aplicação na remoção de corantes em meio aquoso

FILIPE HABITZREUTER

São Carlos

2021

FILIPE HABITZREUTER

Produção e caracterização de *whiskers* de beta-quitina por diferentes tratamentos ácidos e sua aplicação na remoção de corantes em meio aquoso

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos na Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Paulo Campana Filho

Exemplar Revisado
O exemplar original encontra-se em acervo reservado na biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:
Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Habitzreuter, Filipe
Produção e caracterização de whiskers de beta-quitina por diferentes tratamentos ácidos e sua aplicação na remoção de corantes em meio aquoso / Filipe Habitzreuter. — São Carlos, 2021.
127 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Paulo Campana Filho

1. Whiskers de quitina. 2. Nanocristais. 3. Tratamentos ácidos. 4. Propriedades físico-químicas. 5. Adsorção (tratamento de água). I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8

Dedico este trabalho ao meu filho Dante, que logo estará em nossos braços, à minha esposa Indyara e aos meus pais Eulóquio (in memorian) e Márcia.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha esposa Indyara. Sem sua parceria, apoio, incentivo e puxões de orelha, este trabalho não seria concluído. Foi em sua companhia que vivi minhas maiores vitórias: superar uma depressão, redigir esta tese e a maior de todas - *ser pai*. Que nosso filho Dante possa se orgulhar dos pais que tem. Aproveito para agradecer a ele que, embora ainda não tenha nascido, foi peça fundamental na motivação para o término deste trabalho. Papai te ama!

À minha família, pedra fundamental de tudo que tenho me tornado, pelo amor, incentivo e dedicação: minha mãe Márcia, que sempre me incentivou e acreditou em mim; meu pai Eulóquio que, embora tenha partido cedo demais ainda se faz presente diariamente em nossas vidas. Aos meus irmãos Mateus e Ester, por todos os momentos de descontração que, mesmo à distância, fizeram toda a diferença nesta trajetória. Aos meus avós Núfia e Antônio, tios Daniel e Maristela e primos Iuri e Igor, que fazem parte deste meu núcleo familiar tão incrível. Agradeço também aos meus cunhados Naiara e Bruno, bem como meus sogros Elenice e Enoc.

Ao professor doutor Sérgio Paulo Campana Filho, pelas oportunidades tanto na pesquisa quanto no ensino, pela orientação e auxílios valorosos durante todo este período, mas sobretudo pela amizade, que não se limita às atividades de laboratório. Estendo meus agradecimentos à Regiane, sua esposa, que foi peça importante durante um dos momentos mais complicados de minha vida. O acolhimento foi fundamental durante este período.

À professora doutora Elisabete Frollini, pela parceria e oportunidades que me foram abertas no Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas.

Ao professor doutor Daniel de Souza Corrêa, por ter aberto as portas da Embrapa Instrumentação para diversas análises.

Aos amigos e colegas do Grupo de Físico-Química Orgânica e do Macromolignocell, que fizeram parte desta jornada: Amanda (e Marco), Leonardo, Linicker, Gabriela, Deyvid, Roberta Lopes, Roberta Polez, Bianca, Rachel, Joyce, Daniella, Tatiane, Gleiciara, Ana, Lucas, Patrícia e Virgínia (espero não ter esquecido de ninguém!). Um agradecimento especial a Danilo, Andrea e William, que tanto me ajudaram.

Aos funcionários da Central de Análises Químicas Instrumentais (Caqi) e do Departamento de Físico-Química Orgânica do IQSC, em especial, Aldimar, Ana, André, Luiz Antônio, Marcelo, Márcio, Luiz Ramos, Sylvana.

Ao Serviço de Pós-Graduação pelo auxílio incansável no depósito.

A todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela finalização deste trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo, instituição pública de excelência que cumpre com seu papel social de ensino, pesquisa e extensão. Seguirei defendendo o acesso ao ensino superior público e de qualidade que representa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro. Que em breve se vejam livres das sufocantes garras da atual gestão federal e voltem aos seus históricos e elevados níveis de financiamento e respeito atingidos no início da década anterior.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

PAULO FREIRE

Pedagogia da Indignação

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo principal a produção de *whiskers* de beta-quitina por acidólise com ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4), e busca avaliar as diferenças estruturais e físico-químicas promovidas em função do ácido empregado e das condições reacionais. A estrutura da beta-quitina de partida foi caracterizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) e também quanto a grau médio de acetilação (GA ≈ 96 %), e massa molecular viscosimétrica média ($\overline{Mv}$ = 413000 g/mol). A caracterização dos *whiskers* revelou que não ocorreu *N*-desacetilação, visto que o grau médio de acetilação se manteve inalterado e que a acidólise promoveu predominantemente a ruptura das ligações glicosídicas, levando a acentuada despolimerização, o que se refletiu em significativa redução da massa molecular viscosimétrica média dos *whiskers*, para valores próximos de $\overline{Mv}$ ≈ 10000 g/mol. A morfologia dos *whiskers* de beta-quitina foi caracterizada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), bem como de força atômica (MFA). Assim, os *whiskers* produzidos por acidólise com HCl (WHCl) e H_2SO_4 (WH_2SO_4) se assemelham a agulhas, *i. e.* são cristais estreitos e alongados, do tipo *needle-like*, enquanto aqueles produzidos por acidólise com H_3PO_4 (WH_3PO_4) exibem forma esférica e tamanho reduzido, como consequência do tratamento mais agressivo utilizado neste caso ([H_3PO_4] ≈ 9M). Estas características também foram observadas por espalhamento de luz, indicando predominância de partículas esféricas na amostra WH_3PO_4. Além disso, os espectros no infravermelho e de RMN da amostra WH_3PO_4 mostraram diferenças importantes em relação aos das outras amostras, sendo constatado que houve conversão de beta-quitina em alfa-quitina neste caso, o que é evidenciado pela presença de picos característicos de ressonância, *i.e.* desdobramento dos sinais referentes a C3-C5 (≈ 75 ppm) e C6 (≈ 65 ppm), e desdobramento das bandas de amida I (≈ 1610 cm^{-1}). Adicionalmente, a amostra WH_3PO_4 exibiu valores mais elevados de índices de cristalinidade determinados a partir dos espectros de difração de raios X (DRX) e de RMN ^{13}C. Diferenças também foram observadas no comportamento de degradação térmica da amostra WH_3PO_4, que exibiu temperatura de início da degradação mais elevada (≈ 300 ºC) em comparação às demais amostras (≈ 250ºC), revelando maior estabilidade térmica. Não foram observadas evidências espectroscópicas da presença de grupos sulfato e fosfato nas superfícies dos *whiskers* e todas as amostras exibiram potencial ζ ≈ +20 mV em pH 7. Os estudos sobre o uso dos w*hiskers* de beta-quitina para remoção de corantes em meio aquoso, a saber alaranjado de metila (MO; corante aniônico) e azul de metileno (MB; corante catiônico), revelaram que não há interação significativa dos *whiskers* com azul de metileno, ao passo que os resultados de capacidade máxima de adsorção de MO das amostras WHCl (q_m ≈ 65 mg/g) e WH_2SO_4 (q_m ≈ 62 mg/g), determinadas pelo ajuste dos pontos experimentais à isoterma de Langmuir se mostraram muito mais elevadas que os encontrados na literatura para o mesmo corante e utilizando quitina como adsorvente (q_m ≈ 7 mg/g). Os valores das constantes de adsorção foram calculados pelo ajuste dos pontos experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem e indicaram rápida adsorção de MO no caso da amostra WH_2SO_4, com valores de k_2 = 3,5 mg g^{-1} min^{-1}.

Palavras-chave: *whiskers* de beta-quitina, acidólise, propriedades físico-químicas, adsorção de corantes.

Abstract

The main objective of the present work was the production of beta-chitin whiskers by acidolysis with hydrochloric acid (HCl), sulfuric acid (H_2SO_4) and phosphoric acid (H_3PO_4), and aimed to evaluate the structural and physicochemical differences promoted by the acids employed and the reaction conditions. The structure of the starting beta-chitin was characterized by carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{13}C NMR) and average degree of acetylation ($\overline{GA}$ ≈ 96%), and average viscosimetric molecular weight ($\overline{Mv}$ = 413000 g/mol). Characterization of whiskers revealed that N-deacetylation did not occur, since the average degree of acetylation remained unchanged and that acidolysis predominantly promoted the breakdown of glycosidic bonds, leading to high depolymerization, which was reflected in significant reduction of the average viscosimetric molecular mass of the whiskers, to values of about Mv ≈ 10000 g/mol. The morphology of beta-chitin whiskers was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) techniques, as well as atomic force (AFM). Thus, whiskers produced by acidolysis with HCl (WHCl) and H_2SO_4 (WH_2SO_4) resemble needles, *i.e* they are narrow and elongated, needle-like crystals, while those produced by acidolysis with H_3PO_4 (WH_3PO_4) exhibited a spherical shape and reduced size, as a consequence of the more aggressive treatment used in this case ([H_3PO_4] ≈ 9M). These features were also observed by light scattering, indicating the predominance of round particles for the WH_3PO_4 sample. Furthermore, structural differences were observed by NMR and infrared spectroscopy (FTIR) techniques, especially in the case of the WH_3PO_4 sample. It was found that there was a conversion of beta-chitin to alpha-chitin in this case, evidenced by the presence of characteristic resonance peaks, *i.e.* the splitting of signals referring to C3-C5 (≈ 75 ppm) and C6 (≈ 65 ppm) and splitting of the bands of amide I (≈ 1610 cm-1) in the FTIR spectrum and also higher indices of short-range crystallinity (≈ 89%) calculated by 13C NMR. This differente in crystallinity was also observed in the thermal degradation profiles, in which WH_3PO_4 showed higher degradation temperatures (≈ 300 ºC), whereas the other samples had peak degradation at ≈ 250ºC. Spectroscopic evidence of the presence of sulfate and phosphate groups on whisker surfaces was not observed. Whiskers were used to remove dyes in aqueous media, such as methyl orange (MO) and methylene blue (MB), chosen for their different chemical structures. Through the adsorption tests, it was observed that there is no significant interaction of whiskers with MB, while there was considerable maximum MO adsorption capacity for WHCl (q_m ≈ 65 mg/g) and $WHSO_4$ (qm ≈ 62 mg) samples, calculated by the Langmuir isotherm fit. These values were significantly higher than the ones found in other studies (q_m ≈ 7 mg/g). Adsorption constant rates were calculates by fitting the pseudo-second order model and indicated slightly faster MO adsorption for the WH_2SO_4 sample, with values of k_2 = 3,5 mg g^{-1} min^{-1}.

Keywords: chitin whiskers, acidolysis, physical-chemical properties, dye adsorption.

Lista de Figuras

Figura 1 - Número de publicações anuais com os termos "chitin or chitosan"..... 28
Figura 2. Estruturas químicas da (a) N-acetil-D-glicosamina; (b) D-glicosamina..... 33
Figura 3. Estruturas da (a) quitina e quitosana e (b) celulose..... 34
Figura 4. Representação dos terminais não-redutores e redutores na celulose e quitina. 35
Figura 5. Estrutura e configurações polimórficas da quitina. 36
Figura 6. Métodos químicos de extração de alfa e beta-quitina..... 38
Figura 7. Estruturas cristalinas da (a) alfa-quitina e (b) beta-quitina..... 39
Figura 8. Representação dos domínios cristalinos e amorfos na quitina..... 40
Figura 9. Mecanismos propostos para hidrólise ácida da quitina. 41
Figura 10. Mecanismo de desacetilação parcial da quitina por hidrólise em meio ácido. 41
Figura 11. Mecanismo de sulfatação de celulose através de hidrólise em ácido sulfúrico. 42
Figura 12. Representação esquemática de nanocristais de quitina e seus arranjos (a) isotrópicos e (b) anisotrópicos em suspensão. 44
Figura 13. Imagens de suspensões de nanocristais de quitina por (a) fotografia digital e (b) microscopia ótica de luz polarizada..... 45
Figura 14. Número de publicações anuais com os termos "cellulose nano*" e "chitin nano*". 46
Figura 15. Número de publicações anuais com o termo "chitin nano*"..... 46
Figura 16. Visualização do efeito Tyndall nas suspensões de whiskers com concentração de 10mg/g. (a) dia 0; (b) dia 10. 61
Figura 17. Visualização das suspensões de *whiskers* de beta-quitina: (a) 20 mg/g sem polarizadores; (b) 10 mg/g sem polarizadores cruzados e (c) entre polarizadores cruzados. 62
Figura 18. Espectros de RMN de ^{13}C das amostras de beta-quitina e *whiskers*..... 64
Figura 19. Deconvolução dos picos de C=O dos espectros de RMN de ^{13}C. 65
Figura 20. Métodos de deconvolução dos picos C2 a C6 dos espectros de RMN de ^{13}C das amostras de beta-quitina e *whiskers* para quantificação do ICr_{CP}. 67
Figura 21. Espectros de FTIR da beta-quitina e whiskers. 69

Figura 22. Espectros de FTIR das amostras de beta-quitina e whiskers, na região entre 4000 cm^{-1} e 2300 cm^{-1}.....72
Figura 23. Espectros de FTIR das amostras de beta-quitina e *whiskers*, na região entre 2200 cm-1 e 600 cm-1. 73
Figura 24. Difratogramas de beta-quitina e *whiskers*. 75
Figura 25. Difratogramas de beta-quitina e *whiskers* após subtração da região amorfa. 77
Figura 26. Valores de potencial ζ em diferentes pH para as amostras de *whiskers*. 80
Figura 27. Curvas de termogravimetria das amostras de beta-quitina e *whiskers*. ...81
Figura 28. Curvas de dTG para as amostras de beta-quitina e *whiskers*. 82
Figura 29. Imagens de MEV das amostras (a) beta-quitina, (b) WHCl, (c) WH_2SO_4 e (d) WH_3PO_4. 84
Figura 30. Imagens de MET das amostras (a) WHCl, (b) WH_2SO_4 e (c) WH_3PO_4. ...85
Figura 31. Imagens de AFM das amostras (a) WHCl, (b) WH_2SO_4 e (c) WH_3PO_4. ...86
Figura 32. Distribuição da água na Terra: (a) reservas totais e (b) reservas de água doce. 89
Figura 33. Número de publicações envolvendo quitina e quitosana para tratamento de água. 93
Figura 34. Estruturas químicas de (a) alaranjado de metila e (b) azul de metileno. ..95
Figura 35. Curvas de calibração de (a) Alaranjado de Metila e (b) Azul de Metileno. 96
Figura 36. Eficiência de remoção (R%) de Alaranjado de Metila para as amostras de whiskers. 100
Figura 37. Capacidade de adsorção (q_e) de Alaranjado de Metila pelas amostras de *whiskers*. 101
Figura 38. Ajustes lineares da cinética de adsorção pelos modelos de pseudo primeira e segunda ordem para as amostras de *whiskers*. 102
Figura 39. Mecanismo de adsorção descrito pela isoterma de Langmuir. 104
Figura 40. Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de MO nas suspensões de *whiskers*. 104
Figura 41. Deconvolução dos picos C=O das amostras de beta-quitina e *whiskers*. 123
Figura 42. Deconvolução dos picos C2-C6 das amostras de beta-quitina e *whiskers*. 124

Figura 43. Linhas de base utilizadas para subtração da parte amorfa nos difratogramas de beta-quitina e *whiskers*. 125
Figura 44. Deconvolução dos picos (110) e (020) para cálclo de cristalinidade das amostra de beta-quitina e *whiskers.* 126

Lista de Tabelas

Tabela 1. Fontes de quitina e quitosana em organismos aquáticos, terrestres e microorganismos. 29
Tabela 2. Dados estimados da produção anual de caranguejos, camarões e cefalópodes. 30
Tabela 3. Teores de quitina e carbonato de cálcio em espécies marinhas de importância industrial. 31
Tabela 4. Parâmetros estruturais de nanocristais de quitina extraído de diferentes fontes. 43
Tabela 5. Uso de nanocristais de quitina para remoção de poluentes em meio aquoso. 48
Tabela 6. Condições das reações de acidólise visando à produção dos whiskers de beta-quitina.....53
Tabela 7. Diferentes condições estudadas para produção de whiskers de b-quitina. 60
Tabela 8. Concentrações das suspensões de whiskers de beta-quitina. 61
Tabela 9. Valores de GA determinados a partir do tratamento quantitativo dos espectros de RMN de ^{13}C das amostras de beta-quitina e *whiskers*.....63
Tabela 10. Contribuições relativas dos picos deconvoluídos no sinal de carbonila (C=O) das amostras de beta-quitina e whiskers. 66
Tabela 11. Valores de ICrCP estimados pelos espectros de RMN de ^{13}C. 68
Tabela 12. Principais modos de vibração no espectro de beta-quitina na região do infravermelho.....70
Tabela 13. Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molecular viscosimétrica média (Mv) e graus médios de polimerização (GPv) da beta-quitina e *whiskers*. 74
Tabela 14. Picos característicos de difração das amostras de β-quitina e whiskers. 76
Tabela 15. Índices de cristalinidade obtidos por DRX (ICr) e RMN (ICr_{CP}) e tamanhos dos domínios cristalográficos das amostras de beta-quitina e whiskers. 78
Tabela 16. Diâmetros médios de partícula, Índice de Polidispersividade (IPd) e Potencial Zeta (ζ) obtidos por espalhamento de luz.....79
Tabela 17. Resultados dos perfis de degradação térmica das amostras de beta-quitina e *whiskers*. 81

Tabela 18. Capacidades de adsorção máxima (q_m) de materiais à base de alfa-quitina em relação a diferentes corantes. 92
Tabela 19. Modelos cinéticos e isotermas de adsorção adotados nos estudos. 98
Tabela 20. Adsorção de MO e MB em suspensões de *whiskers* a 2,0 mg/g. 99
Tabela 21. Eficiência de Remoção (R%) e Capacidade de Remoção (q_e) de MO 25 e 50 mg L^{-1} pelas suspensões de *whiskers* 2mg g^{-1}. 101
Tabela 22. Resultados de cinética de adsorção de Alaranjado de Metila nas concentrações 25mg/L e 50mg/L. 103
Tabela 23. Parâmetros calculados pelo ajuste de isotermas de Langmuir e Freundlich. 105
Tabela 24. Comparação entre valores de q_m de adsorventes de quitina para diferentes corantes. 106

Sumário

Resumo 8
Abstract.....10
Lista de Figuras 12
Lista de Tabelas 15
Sumário 17
Apresentação.....20
Motivação 21
Capítulo 1 – Introdução e Revisão Bibliográfica 24
1. Introdução.....25
1.1. Quitina: Histórico e Atualidade 25
1.2. Ocorrência e fontes de obtenção 28
1.3. Estrutura e propriedades físico-químicas.....32
1.4. Extração de quitina 37
1.5. Nanocristais de quitina.....39
1.6. Aplicações de *whiskers* de quitina 47
Objetivos.....50
Objetivo Geral 50
Objetivos Específicos.....50
Capítulo 2: Produção de *whiskers* de beta-quitina.....51
2.1. Materiais e métodos 52
2.1.1. Materiais 52
2.1.2. Produção dos *whiskers* de beta-quitina 52
2.1.3. Caracterizações.....54
2.1.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C 54

2.1.3.2. Viscosimetria Capilar em Regime Diluído 54

2.1.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 56

2.1.3.4. Difração de Raios X (DRX) 56

2.1.3.5. Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS) e Dinâmico (DLS) . 57

2.1.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)..... 57

2.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 58

2.1.3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)..... 58

2.1.3.9. Microscopia de Força Atômica (AFM) 58

2.2. Resultados e Discussões..... 59

2.2.1. Caracterização estrutural por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e no Infravermelho..... 62

2.2.2. Viscosimetria Capilar 73

2.2.3. Difração de Raios X 74

2.2.4. Espalhamento de Luz e Potencial Zeta (ζ) 78

2.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)..... 80

2.2.6. Caracterização Morfológica *via* técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de Transmissão (MET) e de Força Atômica (MFA) 83

2.3. Conclusões Parciais 87

Capítulo 3 – Estudos de Remoção de Corantes 88

3.1. Introdução..... 89

Objetivos 94

Objetivo Geral..... 94

Objetivos Específicos 94

3.2. Materiais e Métodos..... 95

3.2.1. Materiais..... 95

3.2.2. Procedimentos para os estudos de adsorção 95

3.2.3. Ensaios Preliminares..... 97

3.2.4. Ensaios cinéticos e termoninâmicos 97
3.3. Resultados e discussões 98
3.4. Conclusões Parciais 107
Conclusões Finais e Perspectivas Futuras 108
APÊNDICE A – Espectros de RMN de ^{13}C 123
APÊNDICE B – Linhas de base e deconvolução dos difratogramas de Raio X 125

Apresentação

Esta tese foi dividida em três capítulos com intuito de organizar os assuntos discutidos e facilitar sua compreensão. O Capítulo 1 trata da fundamentação teórica e revisão bibliográfica necessárias para as principais discussões deste trabalho. Em seguida, no Capítulo 2, será tratada a produção de *whiskers* de beta-quitina a partir da hidrólise por diferentes ácidos. Finalmente, o Capítulo 3 versa sobre a aplicação dos *whiskers* de beta-quitina para adsorção e remoção de corantes em meio aquoso.

Motivação

Os primeiros polímeros sintéticos foram desenvolvidos no início do século XX, e suas diferentes estruturas e propriedades fizeram desta classe de macromoléculas, excelentes matérias-primas para diversas aplicações. Com isso, desde a década de 1950 (1951-1960), já foram produzidas aproximadamente 8 bilhões de toneladas de polímeros, 400 milhões de toneladas somente em 2018 (GOWTHAMAN et al., 2021). A principal fonte de matéria-prima para produção de polímeros é o petróleo, importante insumo para o desenvolvimento industrial da segunda metade do século XX. No entanto, sua exploração, em se tratando de recurso natural limitado, não-renovável e de acesso desigualmente distribuído globalmente, é insustentável seja do ponto de vista econômico como ambiental. Assim, tais bases insustentáveis são responsáveis pela degradação do solo, mangues e ecossistemas aquáticos, bem como pelas mudanças climáticas, pois aos danos ambientais decorrentes das operações de exploração e refino do petróleo se somam aqueles decorrentes do consumo de combustíveis derivados dele, geradores de gases de efeito estufa, os quais são fortemente associados ao aquecimento global.

Embora a versatilidade, variedade de aplicações e durabilidade dos polímeros os tenham tornado praticamente onipresentes no dia a dia, os impactos ambientais decorrentes da utilização e descarte anual de centenas de milhões de toneladas de materiais poliméricos, sobretudo plásticos, são cada vez mais visíveis e preocupantes. Além do acúmulo de lixo, inclusive com formação de imensas ilhas de plásticos nos oceanos, a quantidade de carbono liberada na atmosfera tanto pela extração de petróleo como pela queima dos plásticos é bastante elevada, intensificando as mudanças climáticas. Estima-se que cada quilograma de plástico incinerado libere cerca de 2,8 quilogramas de dióxido de carbono na atmosfera, um dos principais gases do efeito estufa (GOWTHAMAN et al., 2021). Adicionalmente, os aditivos presentes nos materiais poliméricos podem ser disseminados no ambiente e assimilados na cadeia alimentícia, com consequências à saúde humana, enquanto os materiais vão se fragmentado como consequência de vários fatores ambientais. Assim, partículas muito pequenas, denominadas microplásticos, também podem ser levadas por correntes marítimas e ventos para locais muito distantes de onde foram geradas.

Desta forma, há uma busca pela diminuição do uso de polímeros derivados do petróleo e sua substituição pelos chamados polímeros naturais (ou biopolímeros). Esta classe de polímeros é proveniente de fontes naturais e renováveis, sendo divididos em dois grupos: (i) aqueles produzidos por organismos vivos (como carboidratos e proteínas) e (ii) produzidos a partir da polimerização de monômeros naturais (por exemplo ácido lático e triglicerídeos) (JOHN; SABU, 2012). Os biopolímeros são, portanto, fontes renováveis alternativas aos derivados de petróleo, e geralmente são produzidos para serem biodegradáveis e compostáveis, diminuindo seu impacto ambiental. Estima-se que seu uso poderia ajudar a reduzir quantidade de fontes fósseis utilizadas para produzir os 21 milhões de toneladas anuais de plásticos empregados em embalagens, bem como diminuir os quase 17 milhões de toneladas descartados anualmente em aterros (GOWTHAMAN et al., 2021).

Um dos principais biopolímeros estudados atualmente é a quitina. Assim como a celulose, a quitina é um polissacarídeo linear e vem ganhado destaque por ser muito abundante na natureza, além de ter propriedades interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade e elevada taxa de renovação anual. Tanto a quitina, como seu principal derivado – a quitosana – vêm sendo estudados para substituir polímeros de origem fóssil em diversas áreas como embalagens. Outras áreas de aplicação mais avançadas também são estudadas, como carreadores de fármacos, curativos inteligentes e também como removedores de poluentes em efluentes industriais (JOHN; SABU, 2012).

Por ser um polissacarídeo semicristalino e conter diferentes grupos funcionais em sua estrutura, a quitina é passível de diversas modificações químicas. Uma delas, a acidólise, tem intuito de obter nanocristais e nanofibras, chamados de *whiskers*, em processos similares aos utilizados para obtenção de *whiskers* de celulose. Tais *whiskers* são amplamente utilizados como reforços de matrizes poliméricas, mas eles também são estudados para outras aplicações, como por exemplo remoção de poluentes em meio aquoso (HUANG et al., 2015a).

Neste contexto, este trabalho visou ao estudo da produção de *whiskers* de beta-quitina a partir de diferentes tratamentos ácidos, com intuito de agregar valor a este importante biopolímero. Além disso, estes *whiskers* foram utilizados para verificar sua aplicação na área ambiental para remover corantes em meio aquoso. É importante destacar que alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas como “Água Potável e Saneamento” e “Vida na Água”, são

contemplados por este trabalho, uma vez que busca o melhor manejo de descartes da indústria pesqueira, bem como a aplicação da biomassa na despoluição de meios aquáticos.

Capítulo 1 – Introdução e Revisão Bibliográfica

1. Introdução

1.1. Quitina: Histórico e Atualidade

A quitina foi descoberta na França no início do século XIX pelo químico Henry Braconnot, a partir da extração alcalina de fungos. Braconnot denominou o composto insolúvel em água de *fungina*, além de relatar a formação de ácido acético durante a extração alcalina. No entanto, é possível que a primeira menção sobre o produto isolado por Braconnot seja de 1799, quando o químico inglês Charles Hatchett descreveu a formação de “um material particularmente resistente a produtos químicos usuais” ao realizar experimentos com carapaças de animais marinhos. Como não há indicativos de que Hatchett tivesse dado conta da importância de sua descoberta, bem como não existam outros estudos de sua autoria sobre o assunto, o crédito pelo isolamento da quitina geralmente é dado a Braconnot (CRINI, 2019; ROBERTS, 1992).

Em seus estudos realizados com as frações extraídas dos fungos, Braconnot analisou a quantidade de nitrogênio no líquido obtido pela destilação da fração contendo *fungina* e constatou a presença de acetato de amônio. Além disso, ele também notou a formação de ácido acético quando esta fração era tratada com ácido sulfúrico concentrado. Com isso, ele concluiu que a *fungina* era diferente dos compostos obtidos a partir da extração de materiais lenhosos, contendo mais nitrogênio que elas, embora em menor quantidade que na proteína de trigo ou em compostos de origem animal (CRINI, 2019).

Em 1823, outro químico francês, Antoine Odier, ao submeter élitros (carapaças) de besouros a tratamentos alcalinos, isolou uma fração insolúvel que ele denominou de *quitina*. A escolha do nome tem origem no grego *chiton* (χιτον), e significa “cobertura”. Em seus experimentos, Odier não detectou presença de nitrogênio em suas amostras, o que o levou a concluir erroneamente que “é muito notável encontrar na estrutura dos insetos a mesma substância que forma as plantas”, confundindo-a com a celulose (isolada somente uma década e meia depois, em 1838). É importante destacar que Odier também identificou a presença de quitina na carapaça de

caranguejos e sugeriu que as carapaças de todos os insetos e também aracnídeos também tivessem quitina (CRINI, 2019; ROBERTS, 1992).

Ao se deparar com os escritos de Odier, o químico inglês John Children tratou com certo ceticismo a conclusão acerca da ausência de nitrogênio na quitina. Children realizou outros experimentos e observou que “durante a ação dos álcalis, há uma ligeira liberação de amônia”. A partir de análises elementares, Children encontrou cerca de 10% de nitrogênio nas amostras, inclusive sugerindo a fórmula empírica $C_{11}H_{17}O_7N_2$. Atualmente se imagina que, como ambos realizaram extrações com KOH a quente, é muito provável que tanto Odier quanto Children tenham isolado quitosana ao invés de quitina (CRINI, 2019; ROBERTS, 1992).

A quitosana, no entanto, somente foi isolada e descrita em 1859 pelo fisiologista francês Charles Rouget. Ele descobriu que o aquecimento da quitina em soluções concentradas de KOH sob condições de refluxo resultava em um produto solúvel em ácidos orgânicos diluídos, que ele chamou de *quitina modificada*. O termo quitosana, porém, só foi cunhado em 1894 pelo fisiologista alemão Felix Hoppe-Seyler (CRINI, 2019).

Ao longo do século XIX e início do século XX, diversos cientistas europeus descreveram a obtenção de quitina (e quitosana) a partir de extrações de carapaças de diversos artrópodes (terrestres e marinhos) e de fungos. Em 1876, o médico Georg Ledderhose, ao trabalhar com hidrólise ácida de quitina proveniente de cascas de lagosta (utilizando HCl concentrado), determinou que o composto formado consistia de um novo açúcar contendo nitrogênio: a glucosamina. Ledderhose inclusive sugeriu que este açúcar diferia da glicose pela presença de um grupo amino em substituição de uma das hidroxilas (CRINI, 2019).

No entanto, mesmo com avanços de quase um século acerca da composição exata da quitina, havia muita confusão entre os cientistas. Um exemplo consiste nos estudos do químico suíço Ernst Winterstein. Ao extrair proteínas de fungos, em 1893, ele concluiu que os resíduos insolúveis do processo - quitina - seriam “celulose de fungos”, que teria presença de nitrogênio. Fica evidente que até o início do século XX, não havia consenso a respeito das estruturas de quitina (e quitosana) e celulose. Somente a partir da década de 1930, com o avanço de técnicas de difração de raios X, que as estruturas dos três polissacarídeos foi melhor elucidada (CRINI; LICHTFOUSE, 2019a).

O período entre 1930 e 1950 é considerado por Crini (2019) como fase de “exploração” da quitina. Um ano antes, em 1929, os químicos Paul Karrer e Albert Hofmann haviam concluído que a “quitina é um polímero formado por N-acetilglucosamina, e a quitosana contém tanto glucosamina quanto N-acetilglucosamina”, o que permitiu grandes avanços nas décadas seguintes. Foi neste período que as estruturas cristalinas desses polissacarídeos foram elucidadas, indicando a formação de ligações glicosídicas do tipo β-1→4, e já era consenso de que celulose e quitina eram de fato polímeros diferentes (ROBERTS, 1992).

Ao final da década de 1940 já não havia mais dúvidas acerca das estruturas da quitina e quitosana. No entanto, as próximas décadas (1950-1970) trouxeram poucos avanços no estudo destes polissacarídeos, principalmente pelo rápido desenvolvimento das aplicações de polímeros sintéticos. Neste período foram revistos os métodos de isolamento e purificação de quitina, bem como o refinamento da elucidação de suas estruturas cristalinas, com a descoberta de três polimorfas (α, β e γ quitina) (CRINI, 2019; CRINI; LICHTFOUSE, 2019a).

O interesse pela quitina e quitosana só foi redescoberto a partir da década de 1970, movido pelo interesse em melhor utilizar os resíduos da pesca de animais marinhos, principalmente crustáceos. Eugene Khor (2014) descreve este período como sendo uma Era de Ouro para a pesquisa sobre estes polissacarídeos. Segundo ele, houve desenvolvimento em quatro áreas: (i) a recuperação de quitina a partir de biomassa marinha; (ii) estudos estruturais para elucidar as propriedades da quitina; (iii) a derivatização química de quitina e quitosana e (iv) a descoberta das diversas aplicações em potencial da quitina.

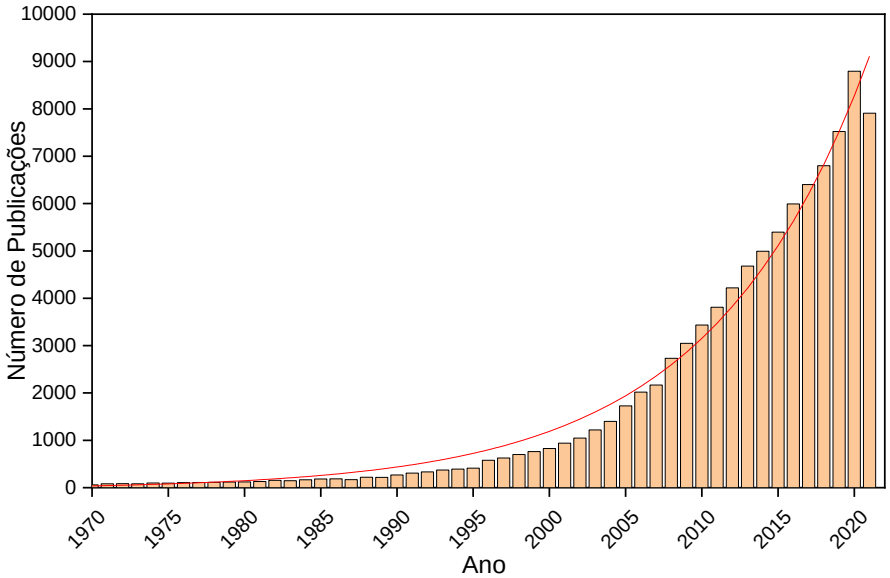
Além disso, Khor (2014) também cita a importância da internacionalização e estreitamento de colaborações entre os cientistas da área, destacando a primeira Conferência internacional de Quitina e Quitosana (ICCC), de 1977. Outras entidades foram formadas, como a Sociedade Europeia de Quitina (EUCHIS), o Asia Pacific Chitin and Chitosan Symposium (APCCS) e a Sociedade Iberoamericana de Quitina. Alain Domard (2011), cita importantes avanços neste período de trinta anos, principalmente: (i) melhorias nas formas de obtenção de quitina; (ii) controle nas reações de decacetilação e produção de quitosana e (iii) estudos relativos ao comportamento deste biopolímero em soluções aquosas, que ampliaram suas possibilidades de aplicação. Importantes contribuições também foram dadas por

cientistas como Marguerite Rinaudo (2006) e Martin Peter (1995), além dos já citados George Roberts (1992) e Alain Domard (2011), dentre outros.

De fato, este desenvolvimento pode ser visualizado pelo número de publicações anuais contendo os termos “chitin” ou “chitosan” em títulos, abstracts e palavras-chave, realizada na plataforma Scopus (

Figura 1). Foram considerados artigos científicos, revisões, capítulos de livros e livros nesta busca. Além da internacionalização, houve enorme desenvolvimento de pesquisas que visam aplicar a quitina e quitosana em diversas áreas do conhecimento, como por exemplo biomateriais, cosméticos, alimentos, ambiental, entre outros.

Figura 1 - Número de publicações anuais com os termos "chitin or chitosan".



Fonte: Scopus (outubro/2021).

1.2. Ocorrência e fontes de obtenção

A quitina é um polissacarídeo de elevada incidência na natureza, sendo considerado como o mais abundante aminopolissacarídeo produzido por organismos vivos (ELIEH-ALI-KOMI; HAMBLIN, 2016). A quitina pode ser encontrada no exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos e algumas algas, conforme descrito pela Tabela 1. Estima-se que somente em

ambientes marinhos, sejam produzidos mais de 1 bilhão de toneladas de quitina por ano (CAUCHIE, 2002).

Tabela 1. Fontes de quitina e quitosana em organismos aquáticos, terrestres e microorganismos.

Crustáceos aquáticos	Outros animais marinhos	Insetos	Fungos e cogumelos	Outros microorganismos	Outros animais terrestres
Camarões Caranguejos Lagostas Lagostins Krill	Lulas Chocos (sépias) Anelídeos Moluscos Celenterados Braquiópodes	Escorpiões Aranhas Baratas Besouros Bichos-da-seda Formigas Mosquitos Abelhas	Cogumelo de Paris Orelha de Pau Shiitake *Trametes versicolor* Ascomicetos *Aspergillus niger* *Mucor rouxii*	Algas verdes Algas marrons Leveduras Esporos	Nemátodos *Porcellio scaber* Tatuzinho-de-jardim

Fonte: Adaptado de (CRINI; LICHTFOUSE, 2019a).

Embora a quitina seja encontrada em diversos tipos de animais (e fungos) dos mais variados ambientes marinhos e terrestres, atualmente sua principal fonte de obtenção são crustáceos (caranguejos e camarões) e moluscos (lulas), a partir de rejeitos da indústria pesqueira (CAMPANA-FILHO et al., 2007; PENICHE; ARGÜELLES-MONAL; GOYCOOLEA, 2008).

Segundo dados da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO) da Organização das Nações Unidas (ONU), a produção de caranguejos e camarões corresponde a cerca de 8% do total de pescados, enquanto os cefalópodes (lulas, sépias e polvos) chegam a quase 4% do total (FAO, 2020), somando mais de 15 milhões de toneladas em 2018. Os dados apresentados na Tabela 2 indicam a produção anual, bem como valores financeiros das principais fontes de quitina. Embora os valores para lulas estejam somados aos de outros cefalópodes como sépias e polvos, estima-se que lulas correspondam a 70% da captura total desta classe de moluscos (VIANA et al., 2021).

Tabela 2. Dados estimados da produção anual de caranguejos, camarões e cefalópodes.

			2012	2014	2016	2018
Caranguejos	Captura	*ton (mi)*	1,431	1,682	1,650	1,581
		US$ / ton	3850	4100	4150	4220
		US$ (mi)	5511	6895	6847	6673
	Aquicultura	*ton (mi)*	280	341	393	400
		US$ / ton	4957	6441	6325	5970
		US$ (mi)	1387	2196	2485	2383
Camarões	Captura	*ton (mi)*	3350	3401	3384	3455
		US$ / ton	3700	4000	4200	4500
		US$ (mi)	12374	13603	14213	15549
	Aquicultura	*ton (mi)*	7064	4565	5113	6004
		US$ / ton	5613	6366	6221	6408
		US$ (mi)	22813	29063	31808	38479
Lulas, sépias e polvos	Captura	*ton (mi)*	4032	4857	3518	3637
		US$ / ton	2000	2200	2250	2600
		US$ (mi)	8064	10685	7916	9455
	Aquicultura	Não há dados				

Fonte: Adaptado de (FAO, 2020).

Ainda de acordo com a Tabela 2, é possível notar que a produção de caranguejos e camarões, além de muito mais elevada que de lulas, tem expressiva contribuição da aquicultura (produção em cativeiro). Por outro lado, a fonte de cefalópodes é exclusivamente pesqueira. Com isso, sua produção é dependente da sazonalidade é possível perceber variações nas produções entre 2014 e 2016, porém estes números se mantém estáveis ao se considerarem dados da década anterior (ARKHIPKIN et al., 2015; JEREB; ROPER, 2010). Vários países possuem legislações para regulamentar a pesca e aquicultura de crustáceos e moluscos, com objetivo de reduzir os impactos da exploração animal e evitar o esgotamento das espécies. Exemplos são Argentina, China, EUA, Indonésia, Nova Zelândia e Peru (AGUILERA, 2018; ARKHIPKIN et al., 2015; COUNCIL OF AGRICULTURE, 2017; GAICHAS et al., 2018; SAPUTRA, 2020; ZOU; WANG, 2021).

Dados referentes ao Brasil indicam que o país não é grande produtor de pescados, embora possua o 16º maior litoral do mundo, com mais de 7500 km de extensão. De acordo com o relatório da FAO (2020), o Brasil não se encontra no *ranking* dos maiores produtores mundiais, mas aparece como grande importador de

insumos da pesca. Dados de 2017 presentes no relatório indicam produção total de pescados de aproximadamente um milhão e trezentas mil toneladas. Segundo Ximenes (XIMENES, 2021), nosso país tem elevado potencial tanto para pesca como para aquicultura, principalmente no nordeste (com seus 3300 km de costa).

Um recorte específico para camarões e lulas indicam bom potencial para produção dos primeiros: A carcinicultura no nordeste foi responsável pela produção de cerca de 45 mil toneladas em 2018 e quase 55 mil toneladas de camarões em 2019, representando quase a totalidade da produção nacional (XIMENES, 2021). Por outro lado, a pesca de lulas é negligenciável no país, e a produção local geralmente está restrita ao arraste da pesca de outros animais (GASALLA; POSTUMA; TOMÁS, 2005; NETO; FÁTIMA, 2015; VIANA et al., 2021).

A elevada produção de crustáceos e lulas para consumo humano é responsável por uma quantidade significativa de rejeitos. Estima-se que 75% da massa total de frutos do mar, incluindo crustáceos e moluscos, seja descartada após o processamento (HAMED; ÖZOGUL; REGENSTEIN, 2016). Para caranguejos e camarões esta porcentagem pode chegar a 60 a 80%, e para lulas, 40% (WANG et al., 2019). Em ambos os casos, estes descartes contêm quantidade expressiva de quitina, conforme visualizado na Tabela 3 (as porcentagens correspondem à massa seca de material descartado). Estima-se que anualmente cerca de 1 milhão de toneladas de quitina possam ser recuperados a partir destes resíduos (SCHMITZ et al., 2019).

Tabela 3. Teores de quitina e carbonato de cálcio em espécies marinhas de importância industrial.

Tipo	Quitina (%)	CaCO3 (%)	Localização
Crustáceos			
Krill	20-30	20-25	Cutícula/exoesqueleto
Caranguejo	15-30	40-50	Cutícula/exoesqueleto
Caranguejo-real	~35	40-50	Cutícula/exoesqueleto
Caranguejo-azul	~14	40-50	Cutícula/exoesqueleto
Camarão	17-40	20-30	Cutícula/exoesqueleto
Camarão-grande	~40	20-30	Cutícula/exoesqueleto
Lagosta	60-75	20-30	Cutícula/exoesqueleto
Craca	~59	20-30	Concha
Moluscos			
Mexilhões e mariscos	~3	85-90	Concha
Ostras	~6	85-90	Concha
Lulas	20~40	Negligenciável	Penas/Gládios

Fonte: Adaptado de (KIM, 2011).

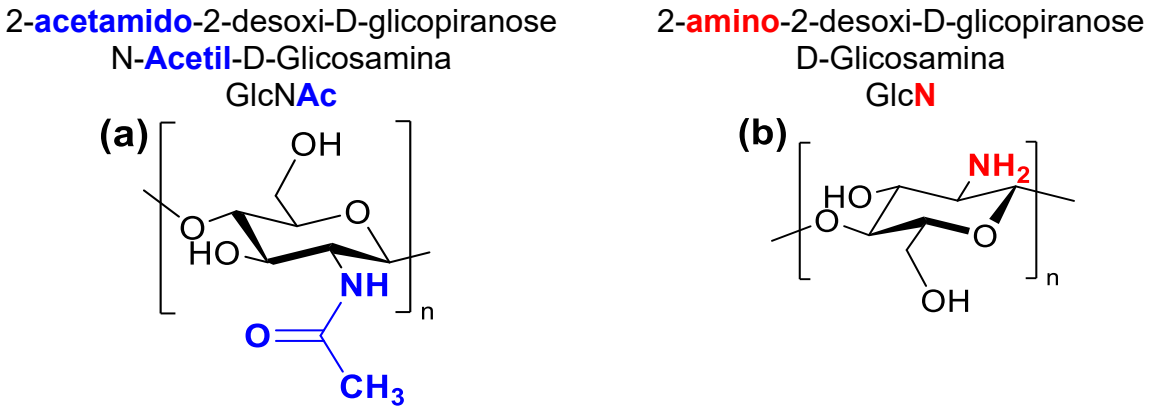
Apesar desta importante fonte de quitina, maioria dos resíduos é destinada para compostagem, incineração ou conversão em produtos de baixo valor agregado, como rações para animais e fertilizantes (SANTOS et al., 2020; SCHMITZ et al., 2019). Além disso, existe um forte apelo ambiental para que estes resíduos não sejam descartados incorretamente, pois são formados majoritariamente por compostos orgânicos, chegando a apresentar elevadas Demandas Bioquímicas de Oxigênio (DBO) - da ordem de 1000 a 5000 mg/L (PARK et al., 2001). Para efeitos de comparação, a legislação vigente no Brasil estabelece o limite de 120 mg/L para DBO de efluentes sanitários (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

A partir destes dados, fica evidente que a recuperação de quitina a partir destes resíduos é uma excelente forma de obter um biopolímero com elevada taxa de renovação anual, e que com os cuidados necessários, pode ser obtido de maneira a respeitar as diretrizes de sustentabilidade previstas pela ONU (MADDALONI; VASSALINI; ALESSANDRI, 2020; URANGA et al., 2020).

1.3. Estrutura e propriedades físico-químicas

A quitina e a quitosana são copolímeros formados por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose (GlcNAc) (Figura 2a) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranose (GlcN) (Figura 2b). Estas unidades também são usualmente chamadas de N-Acetil-D-Glicosamina e D-glicosamina, respectivamente (Figura 2) e são bastante similares à D-glicose, principal constituinte da celulose (Figura 3).

Figura 2. Estruturas químicas da (a) N-acetil-D-glicosamina; (b) D-glicosamina.



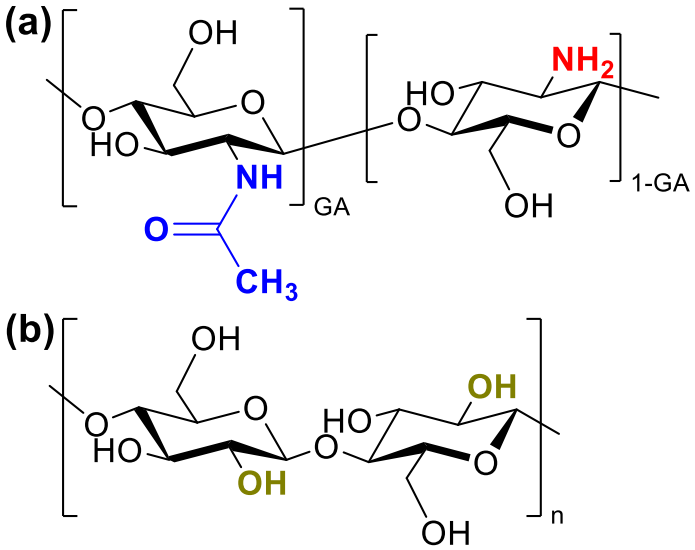
Fonte: Adaptado de (RINAUDO, 2006).

A diferença química entre quitina e seu principal derivado, a quitosana, consiste nas proporções de unidades GlcNAc e GlcN, ou seja, na quantidade de unidades acetiladas e desacetiladas. Este teor é descrito como grau médio de acetilação ($\overline{GA}$), e para quitina são encontrados valores de $\overline{GA} > 50\%$, embora na natureza somente algumas unidades da quitina sejam de GlcN (TSURKAN et al., 2021). Por outro lado, quando $\overline{GA} < 50\%$, o polissacarídeo passa a ser chamado de quitosana (RINAUDO, 2006). Esta diferenciação se dá principalmente pela diferença de solubilidade entre os biopolímeros, pois enquanto a quitina é insolúvel na maioria dos solventes aquosos e orgânicos comuns, a quitosana apresenta solubilidade em meios aquosos levemente ácidos, devido à protonação dos grupos amino das unidades GlcN (CAMPANA FILHO; SIGNINI; CARDOSO, 2007; RINAUDO, 2006). Por muitas décadas estes valores de $\overline{GA}$ foram utilizados para diferenciar quitina da quitosana, baseando-se em suas solubilidades. No entanto, um recente trabalho desenvolvido por Fiamingo e colaboradores (FIAMINGO; OLIVEIRA; CAMPANA-FILHO, 2020) descreveram a produção de quitosanas solúveis em ampla faixa de pH, com elevada massa molecular (cerca de 1 milhão de gramas por mol) e com $\overline{GA}$ de 60 a 70% (que até então seriam consideradas como quitina).

As semelhanças estruturais entre quitina e celulose, razão pela qual estes biopolímeros foram confundidos por décadas por cientistas do século XIX, ficam evidentes na Figura 3. As diferenças ocorrem pela substituição de uma hidroxila do carbono C-2 da D-glicose por grupos acetamido ou amino. A formação das cadeias

da quitina ocorre por ligações glicosídicas do tipo β(1→4) (Figura 3a), levando à produção de polissacarídeos lineares, assim como a celulose (Figura 3b). É importante destacar que a estrutura da Figura 3a é idealizada para ilustrar somente as unidades GlcNAc e GlcN da quitina e quitosana, não representando o ordenamento dessas unidades na formação dos biopolímeros.

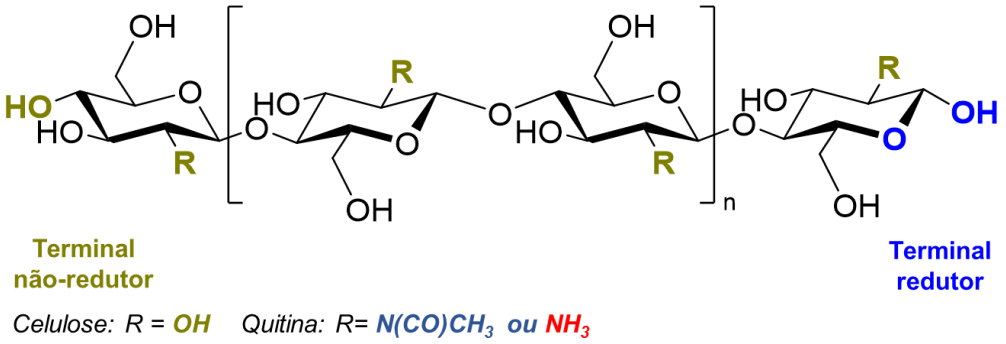
Figura 3. Estruturas da (a) quitina e quitosana e (b) celulose.



Fonte: Adaptado de (RINAUDO, 2006).

Tanto a quitina como a celulose podem formar domínios cristalinos em decorrência das diferentes ligações hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, as quais podem assumir orientações diferentes com relação às suas extremidades redutoras e não-redutoras (Figura 4). Na celulose I, também chamada de celulose nativa (por ser a forma encontrada na natureza), suas cadeias estão dispostas de forma paralela. No entanto, através de tratamentos como mercerização e recristalização, a celulose é convertida em celulose II, a qual possui cadeias antiparalelas. A produção de celulose II é termodinamicamente favorável, indicando que a configuração de cadeias antiparalelas é a termodinamicamente mais estável (KROON-BATENBURG; KROON, 1997).

Figura 4. Representação dos terminais não-redutores e redutores na celulose e quitina.



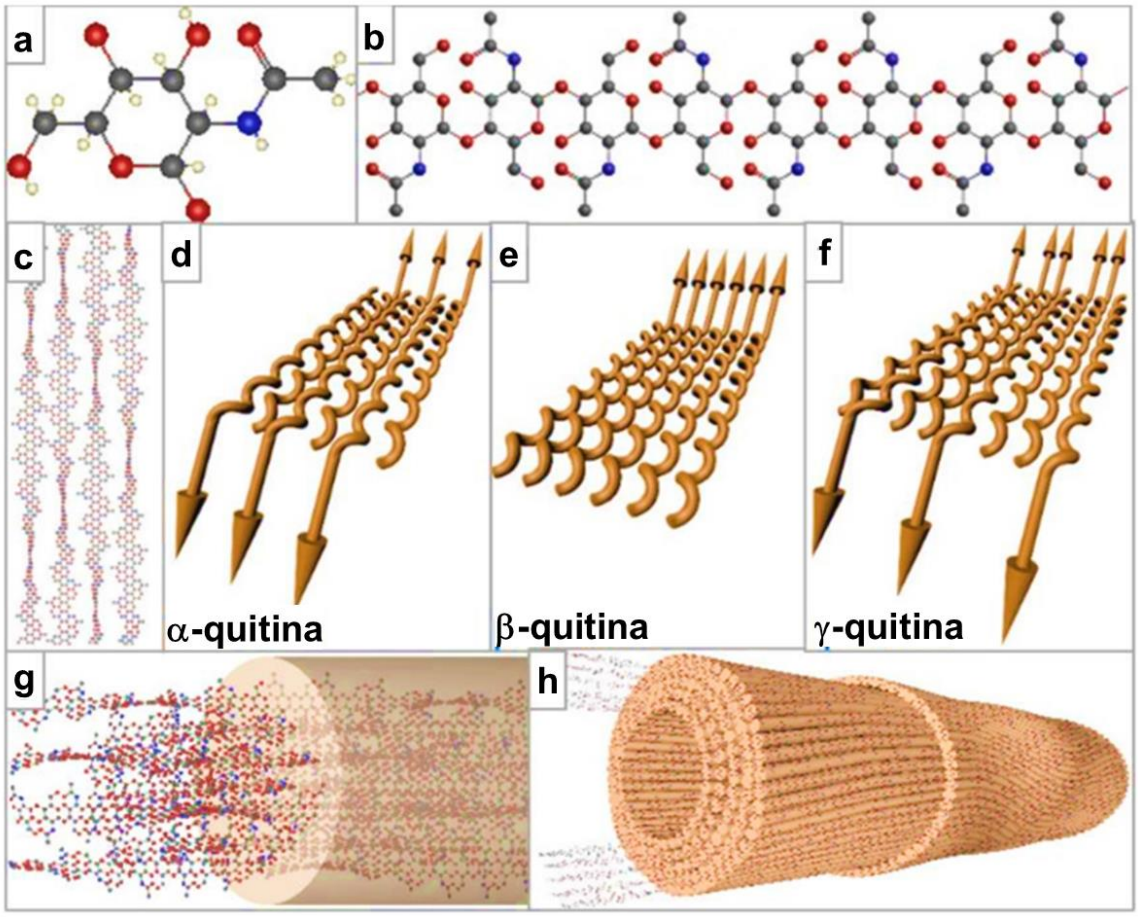
Fonte: Autoria própria.

A quitina também apresenta estruturas similares às da celulose I e II, denominadas de alfa e beta-quitina. Porém, enquanto somente celulose I é encontrada na natureza, as duas polimorfas da quitina estão presentes no mundo natural. A α-quitina (Figura 5d) possui cadeias antiparalelas e é a forma mais abundante, encontrada principalmente em artrópodes. Por outro lado, a beta-quitina (Figura 5e) é composta por cadeias paralelas e é menos abundante, sendo extraída principalmente de gládios de lulas (CAMPANA-FILHO; SIGNINI; CARDOSO, 2007; RINAUDO, 2006). Há também uma terceira polimorfa, denominada de gama-quitina (Figura 5f) que possui duas cadeias paralelas seguidas por uma terceira com orientação contrária (KAYA et al., 2017). Por ser a polimorfa menos estudada e abundante, não será tratada com mais detalhes neste trabalho.

A partir da Figura 5 é possível visualizar como as cadeias de quitina interagem entre si, a partir dos modelos de bola e bastão de unidades GlcNAc (Figura 5a e b). Na Figura 5c estão representadas diferentes cadeias de quitina, destacando a formação de folhas ou lamelas entre as cadeias. As orientações espaciais das três polimorfas citadas anteriormente (alfa, beta e gama) encontram-se nas Figura 5d-f, com destaque para as direções dos terminais não-redutores para os redutores, representados pelas flechas. Por fim, as Figura 5g-h representam as interações entre as lamelas de quitina na formação de nanofibrilas e seu subsequente empacotamento em fibras de quitina (TSURKAN et al., 2021). As três últimas representações podem ser comparadas às estruturas secundária, terciária e quaternária de proteínas, respectivamente. Além disso, este tipo de empacotamento evidencia a função que a

quitina exerce nos crustáceos e moluscos (CAMPANA FILHO; SIGNINI; CARDOSO, 2007). A α-quitina, mais rígida, possui papel de proteção, enquanto a β-quitina ajuda a manter a forma do manto de lulas, mas sem perder a flexibilidade exigida para sua locomoção (TSURKAN et al., 2021).

Figura 5. Estrutura e configurações polimórficas da quitina.



Fonte: Adaptado de (TSURKAN et al., 2021). (a) modelo de bola e bastão da unidade GlcNAc (vermelho = oxigênio, azul = nitrogênio, cinza = carbono e branco = hidrogênio); (b) modelo 2D da estrutura da quitina; (c) visão esquemática do alinhamento molecular das cadeias de quitina; orientação das cadeias na (d) alfa-quitina; (e) beta-quitina e (f) gama-quitina; (g) ilustração do empacotamento das cadeias de quitina em uma nanofibrila e (h) ilustração do empacotamento das nanofibrilas na formação de fibras de quitina.

Como consequência destes diferentes arranjos cristalinos, alfa e beta-quitina apresentam algumas diferenças em suas propriedades. Por exemplo, a α-quitina possui maior cristalinidade e absorve menor quantidade de água, é menos solúvel e menos reativa que a beta-quitina (CAMPANA FILHO; SIGNINI; CARDOSO, 2007;

YOUNES; RINAUDO, 2015). Por ser insolúvel em água, a quitina é frequentemente convertida em quitosana por reações de desacetilação que podem ocorrer por meio de hidrólise alcalina. Dentre diversos métodos de preparo de quitosana, destaca-se o processo DAIUS (Desacetilação Assistida por Irradiação de Ultrassom), desenvolvido no Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (*MacromoLignocell*), do Instituto de Química de São Carlos. Este processo permite conversão de quitina em quitosanas com variados $\overline{GA}$ e massas moleculares (BIROLLI; DELEZUK; CAMPANA-FILHO, 2016; FIAMINGO et al., 2016).

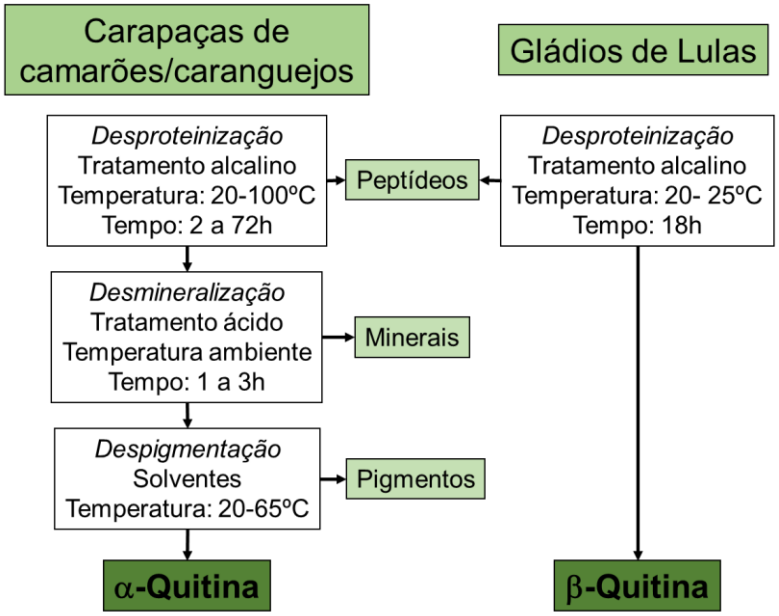
1.4. Extração de quitina

Os métodos de extração de quitina dependem do tipo de organismo na qual é encontrada. Como citado anteriormente, a alfa-quitina é mais abundante, sendo encontrada em carapaças de artrópodes e extraída principalmente de camarões e caranguejos. Nestes casos, a alfa-quitina geralmente está associada a sais minerais (como carbonatos de cálcio e magnésio), proteínas e pigmentos (ROBERTS, 1992). Já a beta-quitina é menos abundante e é extraída principalmente de gládios de lulas, uma estrutura mais flexível que as cascas de crustáceos. Neste caso, ela está associada somente a proteínas, conforme visualizado na Tabela 3.

Para extração de alfa-quitina a partir de carapaças de crustáceos, são necessários tratamentos químicos capazes de remover as frações minerais (desmineralização), proteínas (desproteinização) e pigmentos (despigmentação). Geralmente são empregados tratamentos ácidos para remoção dos sais e alcalinos para remoção das proteínas. Os pigmentos são então removidos por extrações com solventes como etanol e acetona, ou por uso de agentes oxidantes (por exemplo, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio) (CAMPANA FILHO; SIGNINI; CARDOSO, 2007). As condições reacionais para realização destas etapas devem ser as mais brandas possíveis para preservar ao máximo as características originais da quitina. No entanto, é inevitável que o uso de ácidos, bases e temperaturas elevadas acarretem na despolimerização e desacetilação parcial da quitina durante esses procedimentos sequenciais (YOUNES; RINAUDO, 2015).

Por outro lado, conforme visto na Tabela 3, a beta-quitina somente está associada a proteínas, o que torna sua extração e purificação mais simples, dispensando as etapas de desmineralização e despigmentação (LAVALL; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2007). Tipicamente, a desproteinização é conduzida em condições brandas, com solução de NaOH 1M a 30ºC por 18h (CHAUSSARD; DOMARD, 2004). Neste sentido, embora a alfa-quitina seja mais abundante, o uso da beta-quitina é encorajado por ser extraída de uma fonte rica no biopolímero (20-40%, conforme Tabela 3) e que requer menos processos químicos para sua extração (LAVALL; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2007; YOUN; NO; PRINYAWIWATKUL, 2013). A Figura 6 traz um resumo dos principais métodos químicos utilizados para extração de alfa e beta-quitina, evidenciando a facilidade da obtenção da última.

Figura 6. Métodos químicos de extração de alfa e beta-quitina.



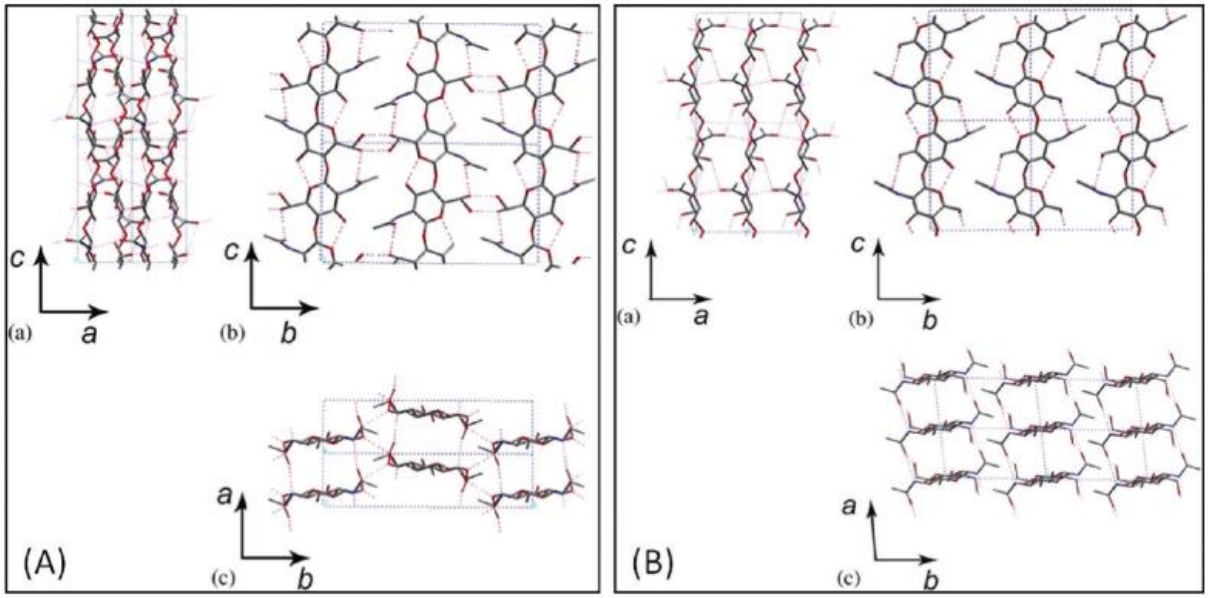
Fonte: Adaptado de (CASADIDIO et al., 2019; CHAUSSARD; DOMARD, 2004).

Recentemente, processos mediados por enzimas e microorganismos têm sido extensivamente estudados com o objetivo de tornar a extração de quitina ainda mais amigável ao meio ambiente, além de melhor preservar suas propriedades originais (ARANDAY-GARCÍA et al., 2017; CASADIDIO et al., 2019; MAO et al., 2017). No entanto, estes processos tendem a ser mais caros e apresentarem rendimentos menores, o que inviabiliza sua utilização em escala industrial.

1.5. Nanocristais de quitina

Conforme visto anteriormente, a quitina é um polissacarídeo semicristalino, apresentando duas polimorfas principais que diferem pela orientação de suas cadeias (Figura 5d-f). A orientação antiparalela da alfa-quitina leva a maior número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, tornando mais compacta sua estrutura (Figura 7A). Há formação de intensas ligações hidrogênio entre C─O⋯NH, que mantém as cadeias a uma distância de ~0,47nm nas celas unitárias (Figura 7Ac). Por outro lado, devido à disposição paralela das cadeias na beta-quitina, não há tantas ligações e hidrogênio, conforme visualizado na Figura 7Bb, e seu arranjo cristalino é menos compacto que na alfa-quitina (Figura 7Bc). Com isso, a beta-quitina é mais suscetível a ataques químicos, bem como tem maior acessibilidade a absorção de água (ZENG et al., 2012a).

Figura 7. Estruturas cristalinas da (a) alfa-quitina e (b) beta-quitina.

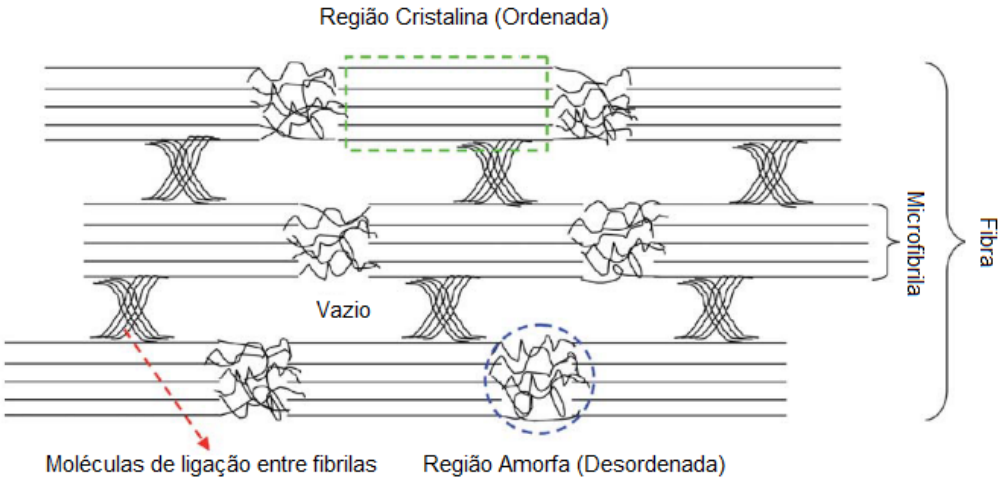


Fonte: (RINAUDO, 2006). Os eixos a, b e c indicam as direções das células unitárias das regiões cristalinas.

Devido a essas características, é possível realizar modificações químicas na quitina com intuito de remover os domínios amorfos do biopolímero, resultando em nanocristais. Tipicamente, os nanocristais de quitina (e também de celulose) são obtidos através de reações de hidrólise em meio ácido, principalmente utilizando

ácidos clorídrico e sulfúrico. Estas reações ocorrem preferencialmente nas ligações glicosídicas dos domínios amorfos, pois eles são mais suscetíveis a ataques químicos quando comparados aos domínios cristalinos. A Figura 8 ilustra as regiões amorfas e cristalinas das fibras de quitina, evidenciando o elevado empacotamento das regiões cristalinas, que são mais resistentes ao tratamento químico (ZENG et al., 2012a).

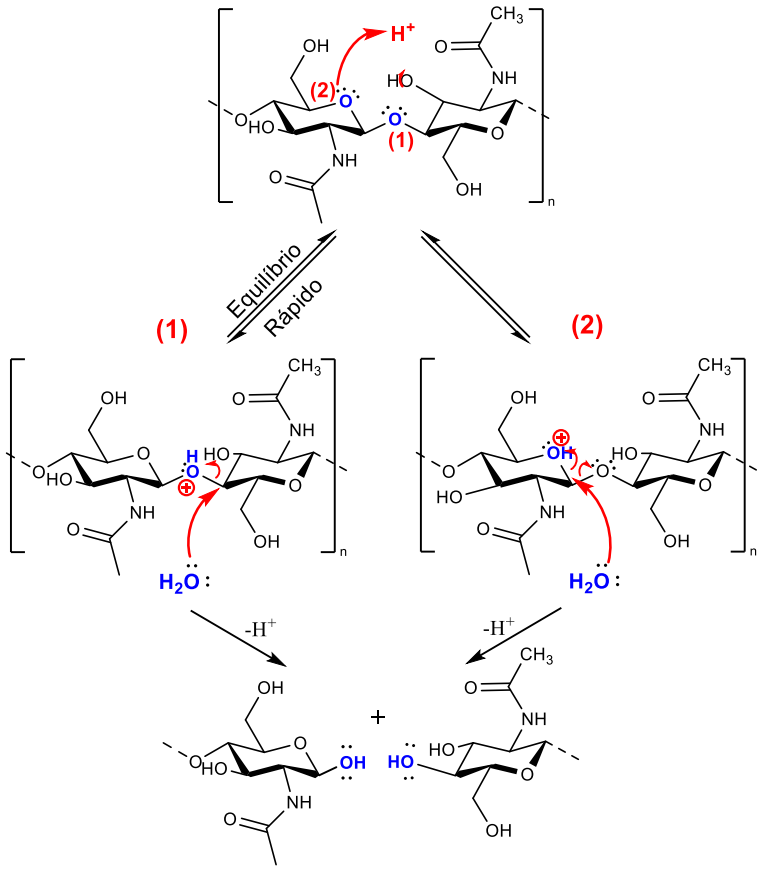
Figura 8. Representação dos domínios cristalinos e amorfos na quitina



Fonte: Adaptado de: *(LIN; HUANG; DUFRESNE, 2012)*.

A Figura 9 descreve os mecanismos de reação propostos para hidrólise ácida de quitina. Este processo pode ocorrer por duas vias de rápida protonação: (1) do oxigênio da ligação glicosídica ou (2) do oxigênio cíclico das unidades GlcNAc, seguidos pela quebra das ligações glicosídicas por intermédio de moléculas de água (HUANG et al., 2015a).

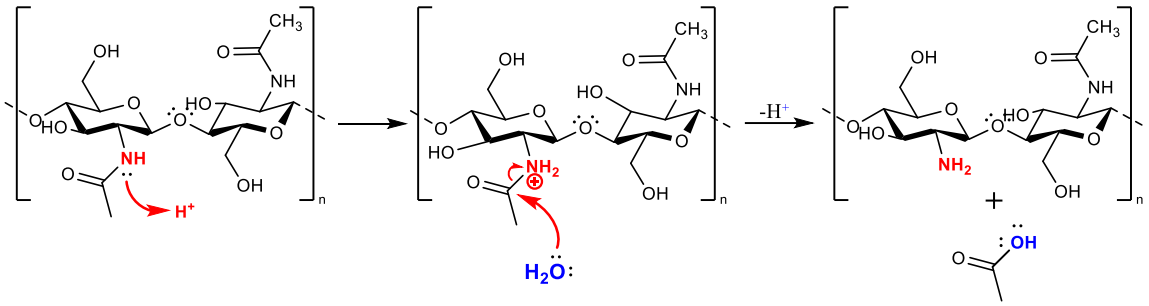
Figura 9. Mecanismos propostos para hidrólise ácida da quitina.



Fonte: Adaptado de *(HUANG et al., 2015a)*.

É importante destacar que também existe possibilidade, embora em menor extensão, de ocorrer desacetilação parcial da quitina durante a reação de hidrólise, conforme mecanismo descrito na Figura 10.

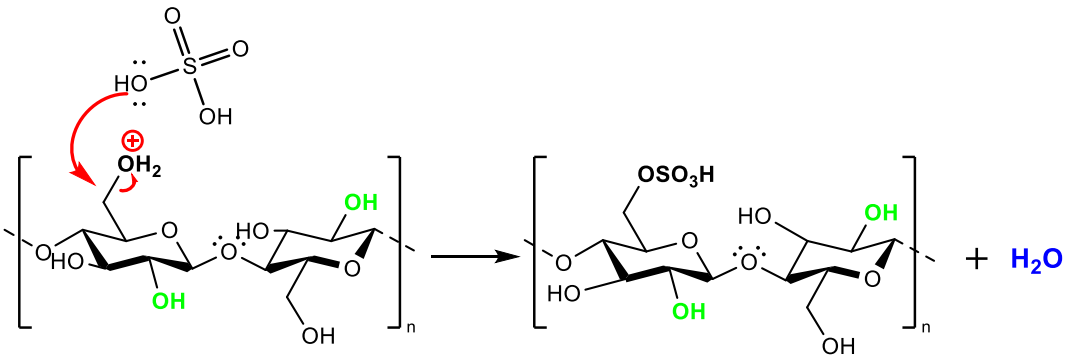
Figura 10. Mecanismo de desacetilação parcial da quitina por hidrólise em meio ácido.



Fonte: Autoria própria.

A morfologia dos nanocristais após o processo de hidrólise depende de alguns fatores. Estudos recentes realizados no MacromoLignocell/IQSC indicam que controlar o tamanho médio das partículas da beta-quitina de partida pode levar à formação de nanocristais com diferentes razões de aspecto (razão entre comprimento e largura). Partículas maiores produzem nanocristais finos e alongados (denominados de *whiskers*), enquanto partículas menores levam a nanocristais de forma esférica (FACCHINATTO et al., 2021). Outro fator importante é o tipo de ácido utilizado. Para celulose, o uso de ácido sulfúrico leva a reações de esterificação, conforme descrito pelo mecanismo da Figura 11. Esta é uma importante modificação na superfície dos nanocristais de celulose, pois a carga negativa introduzida pelo grupo sulfato dificulta a formação de agregados, levando a suspensões estáveis (HUANG et al., 2015a).

Figura 11. Mecanismo de sulfatação de celulose através de hidrólise em ácido sulfúrico.

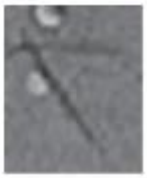


Fonte: Adaptado de *(HUANG et al., 2015a)*.

A condição mais utilizada para produção de nanocristais de quitina envolve reação com HCl 3M sob refluxo por 90min, geralmente na razão 1:30 (g de quitina por mL e solução ácida) (HUANG et al., 2015a; ZENG et al., 2012a). Após etapas de

purificação através de diálise, são recuperadas suspensões de nanocristais que são então dispersas pelo uso de ultrassom, permanecendo estáveis. As razões de aspecto dos nanocristais dependem da fonte de extração, e alguns exemplos estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros estruturais de nanocristais de quitina extraído de diferentes fontes.

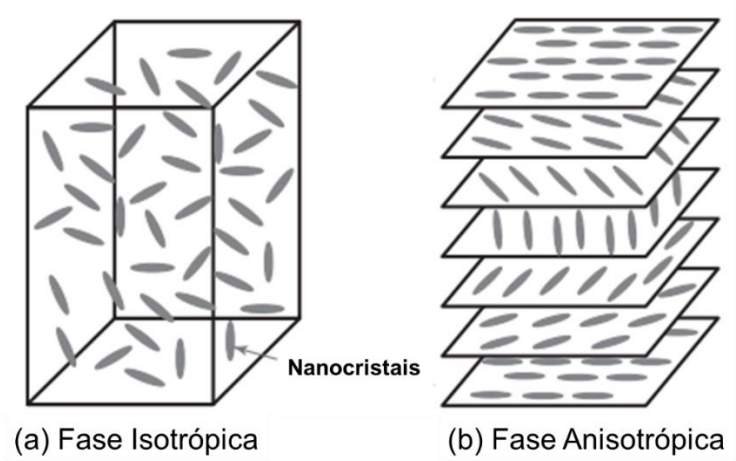
Fonte de quitina	**Método de extração**	**Parâmetros Estruturais**		**Imagem de Microscopia de Transmissão**
		Comprimento (nm)	Largura (nm)	
Carapaças de caranguejos	Hidrólise com HCl	50-600	4-80	
Carapaças de camarões	Hirólise com HCl	110-975	8-74	
Gládios de Lulas	Hidrólise com HCl	50-300	18	

Fonte: Adaptado de *(HUANG et al., 2015a)*.

Os nanocristais de quitina possuem características peculiares, por exemplo elevada área superficial, alta rigidez e resistência mecânica e baixa densidade. Além disso, conservam as propriedades de atoxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, importantes para aplicações biomédicas (ZHONG et al., 2019). Por geralmente apresentarem elevadas razões de aspecto (com formatos que lembram bastões), os nanocristais de quitina se arranjam espontaneamente em estruturas anisotrópicas em determinadas concentrações. A Figura 12 ilustra este fenômeno, em que a fase anisotrópica (

Figura 12b) consiste no empilhamento de planos de nanocristais espacialmente alinhados em suspensão. As orientações dos planos é ligeiramente rotacionada em relação às demais, e esta configuração resulta em propriedades como birrefringência e formação de cristais líquidos.

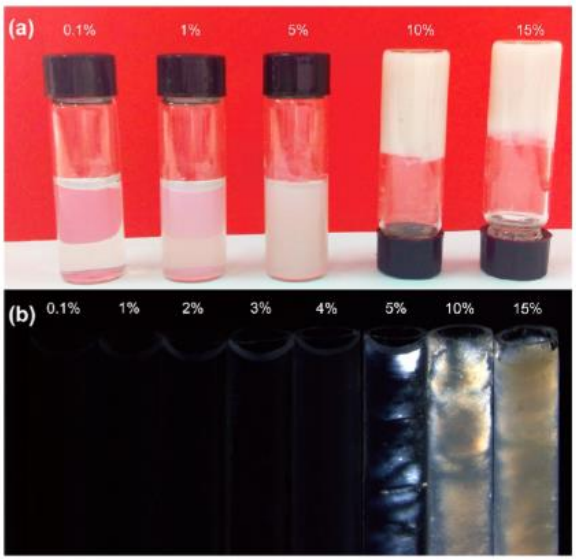
Figura 12. Representação esquemática de nanocristais de quitina e seus arranjos (a) isotrópicos e (b) anisotrópicos em suspensão.



Fonte: Adaptado de (HUANG et al., 2015).

A Figura 13 ilustra as distintas propriedades de suspensões de quitina em diferentes concentrações. Enquanto a Figura 13a demonstra a estabilidade das suspensões formadas, a Figura 13b evidencia o efeito de birrefringência em concentrações acima de 5% em massa, indicando a formação de fases líquido-cristalinas (LIU et al., 2018).

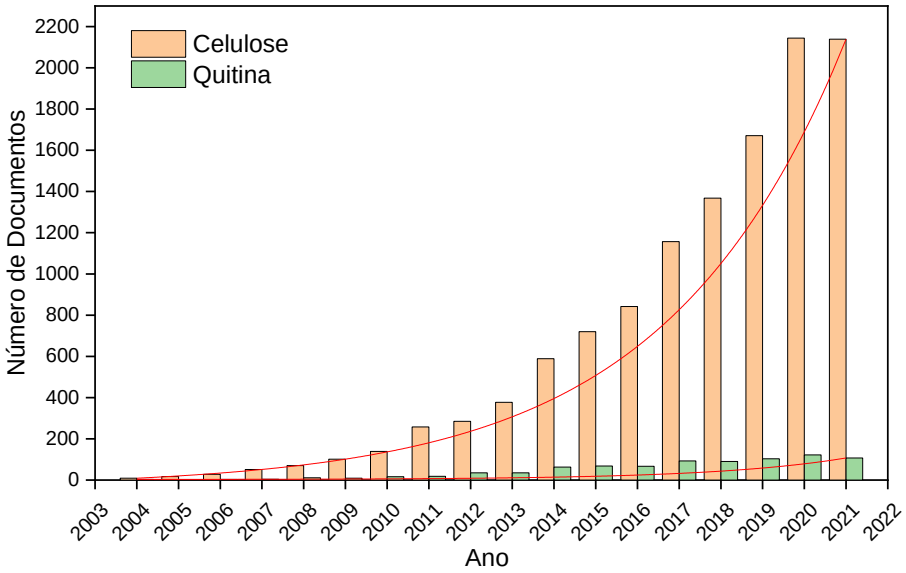
Figura 13. Imagens de suspensões de nanocristais de quitina por (a) fotografia digital e (b) microscopia ótica de luz polarizada.



Fonte: *LIU et al., 2018*.

Dados da literatura indicam que a pesquisa envolvendo nanocristais de polissacarídeos está amplamente concentrada na celulose. Buscas na plataforma Scopus pelos termos “celulose nano*” e “chitin nano*” em títulos, resumos e palavras-chave de artigos científicos, de revisão, bem como capítulos de livro e livros estão representados na Figura 14. Os asterisco no termo *nano**** foi utilizado para incluir nos resultados termos mais abrangentes, como nanocristais, nanofibras e nanopartículas.

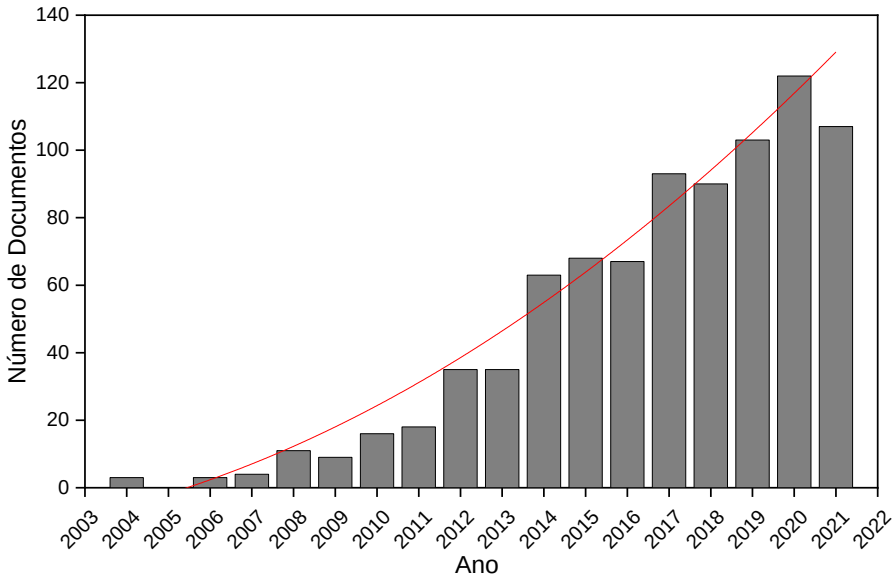
Figura 14. Número de publicações anuais com os termos "cellulose nano*" e "chitin nano*".



Fonte: SCOPUS (outubro/2021).

Mesmo com as enormes divergências no número de publicações, fica evidente que o interesse em nanocristais de quitina tem crescido nos últimos anos (Figura 15) embora ainda seja tímido quando comparado à celulose. Desta forma, mais estudos envolvendo a produção de nanocristais de quitina (especialmente beta-quitina) são necessários para ampliar o rol de aplicações que este importante biopolímero apresenta.

Figura 15. Número de publicações anuais com o termo "chitin nano*".



Fonte: SCOPUS (outubro/2021).

1.6. Aplicações de *whiskers* de quitina

As aplicações dos *whiskers* de quitina são bastante variadas. Devido às suas boas propriedades mecânicas, são comumente utilizados como reforços na formação de compósitos com outros polímeros (ANWER et al., 2019; OFEM; ANYANDI; ENE, 2017). Segundo Zeng e colaboradores (ZENG et al., 2012a), *whiskers* de quitina possuem módulos longitudinais e transversais de cerca de 150 e 15GPa, respectivamente, o que os torna bastante atrativos para esta aplicação. Ma e colaboradores (MA et al., 2014) estudaram a formação de filmes de quitosana reforçados com *whiskers* de quitina e constataram que a presença dos nanocristais triplicou a resistência à tração dos filmes obtidos. Outro estudo (WANG; CHEN; CHEN, 2017) também indicou a melhora de propriedades mecânicas de hidrogéis à base de quitosana contendo *whiskers* de quitina. Além de reforços de matrizes poliméricas, os nanocristais de quitina também podem ser utilizados para formação de filmes finos através da técnica de *spin coating*, conforme demonstrado por Wang e Esker (WANG; ESKER, 2014).

O uso de *whiskers* de quitina é bastante encorajado na área biomédica, por se tratar de um polímero biocompatível. Suas aplicações vão desde hidrogéis para regeneração óssea (HUANG et al., 2015b), curativos para pele e outros tecidos, bem

como carreadores de fármacos (MUZZARELLI; EL MEHTEDI; MATTIOLI-BELMONTE, 2014). Recentemente, Hong e colaboradores (HONG et al., 2018) utilizaram *whiskers* de beta-quitina e fibroína de seda para formação de filmes transparentes com propriedades biomiméticas, indicando seu uso para formação de sensores de glicose na forma de lentes de contato (HONG et al., 2018).

Outra característica importante de materiais à base de quitina consiste na sua biodegradabilidade. Por isso, seus nanocristais possuem papel importante na utilização em compósitos para formação de embalagens (ZHONG et al., 2019) e espumas biodegradáveis que podem ser aplicadas como substitutos de poliestireno expandido (HUANG et al., 2018). Outra aplicação na área de revestimentos utilizou nanofibras de quitina para formação de compósitos com excelente propriedade anti-chama (RIEHLE et al., 2019).

Whiskers de quitina podem ser utilizados na área ambiental para remoção de poluentes em meio aquoso. Por se tratar de um biopolímero insolúvel em água, mas que possui diferentes grupos funcionais em sua superfície, há diversos estudos que descrevem a adsorção de compostos orgânicos como corantes, além de metais (SARODE et al., 2019). A Tabela 5 descreve algumas aplicações de nanocristais de quitina na remoção de poluentes.

Tabela 5. Uso de nanocristais de quitina para remoção de poluentes em meio aquoso.

Poluente	**Quantidade removida (mg/g)**	**Referência**
Azul de Metileno	6,9 26,69	(DHANANASEKARAN; PALANIVEL; PAPPU, 2016) (DOTTO et al., 2015)
Violeta Cristal	39,56 59,52	(GOPI; PIUS; THOMAS, 2016) (DRUZIAN et al., 2019)
Índigo-carmim	72,6	(GOPI et al., 2017)
Vermelho do Congo	261,89	(HOU et al., 2021)
Ag+	19,8	(LIU et al., 2014)
As3+	149	(YANG et al., 2015)

Fonte: Autoria própria.

É importante destacar que a maioria dos artigos citados e encontrados na literatura utiliza alfa-quitina em seus estudos, reflexo de sua maior abundância. Desta forma, fica evidente que estudos envolvendo quitina e, particularmente, *whiskers*

produzidos à base de beta-quitina, consiste em um promissor campo de pesquisa. O reaproveitamento de um importante descarte da biomassa, rico em um biopolímero versátil como a quitina, por si só, é justificado no contexto de alguns dos ODS da ONU (ONU, 2015). Além disso, sua aplicação em novos materiais nanoestruturados para remoção de poluentes (sobretudo corantes) representa um importante pilar para sustentabilidade, pois se trata de um biopolímero de origem marinha sendo aplicado para remediar a poluição aquática de origem humana.

Objetivos

Objetivo Geral

Desenvolvimento de estudo da produção de *whiskers* por acidólise de beta-quitina utilizando diferentes tratamentos ácidos, avaliação de suas propriedades físico-químicas e de seu potencial uso na remoção de corantes de meio aquoso.

Objetivos Específicos

- Produção de *whiskers* de beta-quitina por acidólise empregando ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico em reações independentes;
- Caracterização estrutural e avaliação de propriedades físico-químicas dos *whiskers*, especificamente viscosidade intrínseca, dimensões e potencial zeta, cristalinidade, morfologia e estabilidade térmica;
- Avaliação do uso dos *whiskers* para adsorção de corantes aniônicos e catiônicos, nominalmente alaranjado de metila e azul de metileno, respectivamente.

Capítulo 2: Produção de *whiskers* de beta-quitina

2.1. Materiais e métodos

2.1.1. Materiais

Beta-quitina foi adquirida da empresa Glentham Lifesciences (Inglaterra) e utilizada sem purificação prévia. Antes do uso, os flocos de beta-quitina, inicialmente com cerca de 5 mm de tamanho, foram triturados em moinho de facas (MA-048, Marconi/Brasil). Com o intuito de preservar ao máximo as características iniciais do biopolímero, a trituração foi executada de maneira intermitente, visando minimizar a ocorrência de degradação térmica. Após esta etapa, o triturado resultante foi transferido para peneiras de diferentes granulometrias e três frações com diâmetros médios (d) foram separadas: $d < 125$ μm $125 < d < 425$ μm e $d > 425$ μm. Estudos recentes indicam que o tamanho médio das partículas de beta-quitina tem influência nas características finais dos *whiskers* obtidos por acidólise (FACCHINATTO et al., 2021). Desta forma, a fração correspondente a partículas exibindo $d > 425$ μm foi escolhida para este trabalho, pois leva à formação de *whiskers* com maiores razões de aspecto.

Os demais reagentes, de grau analítico, foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia. As membranas de diálise foram adquiridas da empresa Merck (Sigma-Aldrich/Alemanha), com *cutoff* de 14000 g/mol.

2.1.2. Produção dos *whiskers* de beta-quitina

Os *whiskers* de beta-quitina foram obtidos por acidólise empregando soluções concentradas de HCl, H_2SO_4 ou H_3PO_4, com intuito de verificar a possibilidade de funcionalização da superfície dos *whiskers*, principalmente com grupos sulfato e fosfato e comparar com resultados já obtidos anteriormente em nosso grupo a partir da utilização de HCl.

O processo de acidólise com HCl foi realizado conforme procedimento já utilizado em nosso laboratório(FACCHINATTO et al., 2021). Algumas modificações foram realizadas para os tratamentos com H_2SO_4 e H_3PO_4, com intuito de explorar as melhores condições de reação (Tabela 6). Inicialmente, 10 g de beta-quitina foram suspensos em 300mL de solução ácida (Tabela 6) e deixadas em refluxo sob agitação magnética. Após determinado tempo (Tabela 6), as suspensões foram submetidas a sucessivas etapas de centrifugação a 5000 rpm por 10 minutos para remoção do excesso de ácido. Em seguida, foram dialisadas contra água por no mínimo três dias, até total neutralização das suspensões (pH ≈ 6 e 7). Após este período, os *whiskers* foram dispersos utilizando um agitador de alta velocidade (ultra turrax da marca IKA, modelo T25), sob 20000 rpm por 3 minutos. Por fim, as suspensões foram submetidas à irradiação de ultrassom de alta intensidade empregando dispositivo ultrassônico Hielscher UP400S, com frequência de 24kHz e pulso de 0,5 s por 3 min, com objetivo de promover desagregação e estabilizar a suspensão. As suspensões aquosas dos *whiskers* obtidos por acidólise com HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 foram nomeadas WHCl, WH_2SO_4 e WH_3PO_4, respectivamente, e armazenadas em geladeira até o uso. Na Tabela 6 são mostradas as condições em que as reações de acidólise foram executadas visando à produção de suspensões aquosas estáveis de *whiskers* de beta-quitina.

Tabela 6. Condições das reações de acidólise visando à produção dos whiskers de beta-quitina.

Ácido (HA)	**[HA] (mol/L)**				**Tempo de reação (h)**			**Temperatura (ºC)**		**Amostra**
HCl	3				3			90		WHCl
H_2SO_4	3	6		10	3			90		WH_2SO_4
H_3PO_4	3	6	9	10	1,5	2	3	4	90	WH_3PO_4

Fonte: Autoria própria.

A concentração das suspensões aquosas de *whiskers* foi determinada por gravimetria através da pesagem em triplicata de 1,0 g de suspensão. Estas alíquotas foram então liofilizadas e submetidas a nova pesagem para a determinação da concentração mássica (mg/g) de *whiskers* em suspensão. Outras alíquotas foram liofilizadas e armazenadas em dessecador para realização das demais caracterizações.

2.1.3. Caracterizações

2.1.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN-ES) de ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Advance 400 (Bruker), acoplado a uma sonda de dupla-ressonância de 4 mm com rotação no ângulo mágico (MAS), operando a 100,5 MHz. Cerca de 100 mg das amostras liofilizadas foram utilizados e os espectros foram obtidos a 25±1 ºC.

O grau médio de acetilação ($\overline{GA}$) de beta-quitina como de *whiskers* de beta-quitina foi calculado a partir da equação (1), onde A_{CH3} corresponde à área do sinal referente ao carbono metílico das unidades GlcNAc e $A_{C1\text{-}C6}$ é a soma das integrais dos sinais de carbonos do anel glicosídico.

$$\overline{GA}\ (\%) = \left(\frac{A_{CH3}}{A_{C1-C6}/6}\right) x\ 100 \quad (1)$$

O ordenamento molecular de curto alcance foi avaliado e o índice de cristalinidade ICr_{CP} foi calculado pelo ajuste dos sinais dos carbonos C4 e C6, de acordo com o método de deconvolução recentemente proposto (FACCHINATTO et al., 2020).

2.1.3.2. Viscosimetria Capilar em Regime Diluído

A determinação das massas moleculares médias viscosimétricas ($\overline{M_v}$) de beta-quitina como de *whiskers* de beta-quitina foi realizada a partir das respectivas viscosidades intrínsecas ([η]) e graus médios de acetilação ($\overline{GA}$). Para a determinação da viscosidade intrínseca, tanto a beta-quitina de partida quanto os *whiskers* foram solubilizados em solução de *N,N*-dimetilacetamida (DMAc) contendo 5% de cloreto de lítio (m/v). Cerca de 15 mg de amostra foram solubilizados em 20 mL de DMAc/LiCl

por 24h e a solução resultante foi filtrada sob pressão positiva utilizando membranas com diâmetro médio de poros de 0,45 um (Millipore). As concentrações das soluções foram suficientemente baixas para resultar em $1,2 < \eta_{rel} < 1,8$, onde η_{rel} é a viscosidade relativa da solução, assegurando que as medidas foram realizadas no regime diluído. Alíquotas das soluções (15 mL) foram então transferidas para capilar de vidro de 0,84 mm de diâmetro, o qual foi fixado em estator com sensores de células fotoelétricas, e o conjunto foi imerso em banho termostático a 25,00 ± 0,01 ºC. As medidas foram realizadas em viscosímetro AVS-360 acoplado a bureta automática AVS-20, ambos da empresa Schott-Geräte. A bureta automática foi previamente programada de maneira a adicionar volumes definidos de solvente, *i. e.* solução DMAc/LiCl, ao capilar de maneira a promover a diluição seriada das soluções iniciais de beta-quitina e de *whiskers* de beta-quitina. A partir das medidas de tempo de escoamento do solvente puro e das soluções poliméricas, que permitem a determinação de viscosidade relativa (η_{rel}) e viscosidade reduzida (η_{sp}), e do conhecimento das suas concentrações (C_p), foram elaboradas as curvas (η_{sp}/C) *versus* concentração polimérica (C_p), para verificar o ajuste à Equação de Huggins (2). Os coeficientes lineares das retas obtidas permitem a determinação dos valores de viscosidade intrínseca ([η]) por extrapolação à diluição infinita, enquanto as respectivas constantes de Huggins (K_H), são determinadas a partir dos coeficientes angulares das retas, permitindo avaliar a qualidade das soluções em termos da ocorrência de agregação polimérica. Assim, em geral, $K_H \leq 0,5$ indica ausência de agregação em soluções poliméricas (HUGGINS, 1942; RINAUDO; MILAS; LE DUNG, 1993). Estes ensaios foram realizados em triplicata.

$$\frac{\eta_{SP}}{C} = [\eta] = K_H.[\eta]^2.C \quad (2)$$

Onde η_{sp} corresponde à viscosidade específica, [η] à viscosidade intrínseca, K_h a constante de Huggins e C a concentração inicial do polímero.

Com os valores de viscosidade intrínseca, a Massa Molecular Viscosimétrica Média ($\overline{M_v}$), em g mol^{-1}, foi determinada através dos parâmetros de Mark-Houwink-Sakurada (3) (KNAUL et al., 1998) (K' e α), específicos para cada polímero, solvente e temperatura. Estes coeficientes foram determinados para a quitina em DMAc/5%LiCl a 25 ºC, e possuem valores de 2,4x10^{-1} mL g^{-1} e 0,69, respectivamente

(TERBOJEVICH et al., 1988). Além disso, foram calculados os graus médios de polimerização viscosimétrica ($\overline{GP_v}$) das amostras de beta-quitina e *whiskers*, utilizando os valores de $\overline{GA}$ obtidos por RMN, através da equação 4.

$$[\eta] = K.\overline{M_v}^{\alpha} \quad (3)$$

$$\overline{GP_v} = \frac{(\overline{Mv}*100)}{[161*(1-\overline{GA})+203*\overline{GA}]} \quad (4),$$

Onde 161 e 203 correspondem às massas moleculares (g mol^{-1}) das unidades GlcN e GlcNAc, respectivamente.

2.1.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras liofilizadas de beta-quitina e *whiskers* foram pulverizados em almofariz de ágata com KBr de grau espectroscópico previamente seco em estufa a 105ºC por 24h, na proporção de 1/100. As misturas foram prensadas em formato de pastilhas e analisadas utilizando um espectrofotômetro IRAffinity (Shimadzu) com Transformada de Fourier, na região entre 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

2.1.3.4. Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras liofilizadas de beta-quitina e *whiskers* foram adquiridos em difratômetro AXS D8 Advance (Bruker), com fonte de radiação de Cu K_α (λ = 0,1548 nm). As medidas foram realizadas no intervalo 5º < 2θ < 50º, com velocidade de varredura de 5º min^{-1}. Os índices de cristalinidade (*ICr*) foram estimados a partir do método de subtração da contribuição da região amorfa (A_{am}) pelo ajuste de curvas de *spline* cúbicas, da área total do padrão de

difração (A_{tot}) utilizando o software Microcal Origin 2020 (OSORIO-MADRAZO et al., 2010).

Além disso, as dimensões dos cristalitos (L_{hkl}) foram estimadas a partir da largura à meia altura (LMA) dos picos de difração em $2\theta \approx 8{,}3^{o}$ (plano 010) e ≈ 19,7º (plano 100), ajustando curvas Lorentzianas e aplicando a equação de Scherrer (5) (FACCHINATTO et al., 2020, 2021).

$$L_{hkl} = \left(\frac{(0{,}9)\,(l_{K\alpha})}{(LMA)_{hkl}(\cos\theta)_{hkl}} \right) \quad (5)$$

2.1.3.5. Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS) e Dinâmico (DLS)

Para a determinação do diâmetro hidrodinâmico e da mobilidade eletroforética dos *whiskers* de beta-quitina, expressos em valores de D (nm) e de potencial zeta (ζ /mv), respectivamente, foram realizadas medidas de espelhamento de luz. As suspensões aquosas das amostras foram diluídas a 0,01 mg/g em água deionizada e as análises foram realizadas nas seguintes condições de pH: ≈ 6 nas diluições originais e também ajustados para ≈ 4, 7 e 10. Os dados foram obtidos em equipamento Zetasizer Nano NZ (Malvern Instruments) equipado com laser de He-Ne a 633 nm, localizado na Embrapa Instrumentação – São Carlos. As análises foram realizadas em triplicada, obtendo perfis monomodais para cálculo correto dos valores de distribuição de tamanhos de partículas, índice de polidispersividade (IPD) e potencial zeta (ζ).

2.1.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de beta-quitina e *whiskers* foi avaliada através de equipamento TGA-50 (Shimadzu). Foram utilizados aproximadamente 8 mg das amostras, alocadas em porta-amostra de platina, e aquecidas de 25 a 700 ºC,

com taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1} sob atmosfera de N_2 com vazão de 50mL min^{-1}.

2.1.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de elétrons de 15 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60 nm/s.

2.1.3.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de MET foram obtidas em equipamento JEM-2100 (JEOL) com voltagem de 200 kV. As suspensões (10 μL) de *whiskers* foram diluídas a 0,1 mg/g e depositadas em *grids* (400 mesh) de cobre recobertas com filme de carbono e secas a temperatura ambiente em dessecador. As amostras foram coradas com solução 3% (m/m) de acetato de uranila e secas novamente pelo mesmo método.

2.1.3.9. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de AFM foram realizadas em equipamento Shimadzu SPM-9600 utilizando suspensões de *whiskers* com concentração de 0,01 mg/g, depositados sob superfície de mica e secos a temperatura ambiente. As imagens foram obtidas na

mesma temperatura em modo intermitente sem contato, usando um cantilever de silício com raio de curvatura inferior a 10 nm e constante de mola de 48 N m^{-1}, a taxa de varredura de 1 Hz.

2.2. Resultados e Discussões

Com base em trabalhos anteriores do grupo (FACCHINATTO et al., 2021), as reações de acidólise foram realizadas a partir de beta-quitina comercial com tamanhos médios de partícula de ≈ 425 μm. Com objetivo de avaliar o efeito de diferentes ácidos no processo de hidrólise, os *whiskers* foram produzidos utilizando soluções de HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4.

Como as condições reacionais para o uso de HCl já haviam sido estabelecidas em trabalhos anteriores do grupo para beta-quitina extraída diretamente de gládios de lulas (FACCHINATTO et al., 2021), optou-se por mantê-las para a execução da acidólise de beta-quitina comercial neste trabalho. Desta forma, a reação foi realizada sob refluxo a 90 ºC por 3h, com 10g de beta-quitina suspensos em 300 mL de HCl 3M (Tabela 6). Após a acidólise, foram realizadas etapas de centrifugação para remoção do excesso de ácido e diálise até neutralização. Após dispersão com agitação e ultrassom, foi obtida suspensão estável e de coloração branca.

As reações com H_2SO_4 foram inicialmente realizadas com base em protocolos estabelecidos para alfa-quitina e celulose, que utilizam concentrações elevadas de ácido (entre 6 M a 10 M) (BONDESON; MATHEW; OKSMAN, 2006; HUANG et al., 2015a; PASQUINI et al., 2010). No entanto, quando utilizadas estas condições para acidólise de beta-quitina, houve total degradação do polímero, caracterizada por total solubilização da beta-quitina de partida. Isso pode ser explicado pelas interações entre as cadeias de beta-quitina (Figura 5 e Figura 7), em que a disposição paralela das cadeias confere maior permeabilidade do solvente, levando à maior acessibilidade do reagente ácido e aumentando a extensão do processo de acidólise, que também atinge os domínios cristalinos. Foram obtidas suspensões de características similares àquelas da amostra WHCl quando as condições de reação foram as mesmas, conforme destacado na Tabela 7.

.

Tabela 7. Diferentes condições estudadas para produção de whiskers de b-quitina.

Ácido (HA)	[HA] (mol L^{-1})	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Resultado
HCl	3	90	180	*whiskers*
H_2SO_4	10	90	180	Solubilização total
H_2SO_4	6	90	180	Solubilização total
H_2SO_4	3	90	180	*whiskers*
H_3PO_4	10	90	120	Solubilização total
H_3PO_4	10	40	120	*slurry*
H_3PO_4	6	90	180	*slurry*
H_3PO_4	3	90	180	*slurry*
H_3PO_4	9	90	90	*whiskers*

Fonte: Autoria própria.

Para as reações com H_3PO_4, também foram testadas diferentes condições de acidólise. Quando a concentração de ácido foi elevada (10 M), observou-se hidrólise total com 120 min de reação, caracterizada pela completa dissolução da beta-quitina. Este resultado foi obtido tanto nas reações conduzidas a 90 ºC quanto a 40 ºC. Por outro lado, concentrações menores de H_3PO_4 (3 M e 6 M) foram insuficientes para que o processo de acidólise ocorresse, levando à formação de uma suspensão de consistência pastosa (*slurry*), provavelmente em decorrência do ácido fosfórico ser moderado (e não forte, como HCl e H_2SO_4). No entanto, ao reduzir o tempo de reação para 90 min e manter a concentração em 9 M a 90ºC, foram recuperadas partículas por centrifugação, que levaram à formação de suspensões estáveis. Resultados similares foram encontrados para *whiskers* de celulose, conforme descrito por Camarero Espinosa e colaboradores (2013).

As concentrações iniciais das suspensões de *whiskers* foram determinadas por gravimetria. Três alíquotas de 1g de cada suspensão foram pesados, congelados e liofilizados por 48h. Em seguida, os *whiskers* secos foram pesados novamente e estes

valores foram utilizados para obtenção da concentração final da suspensão (mg/g) (Tabela 8).

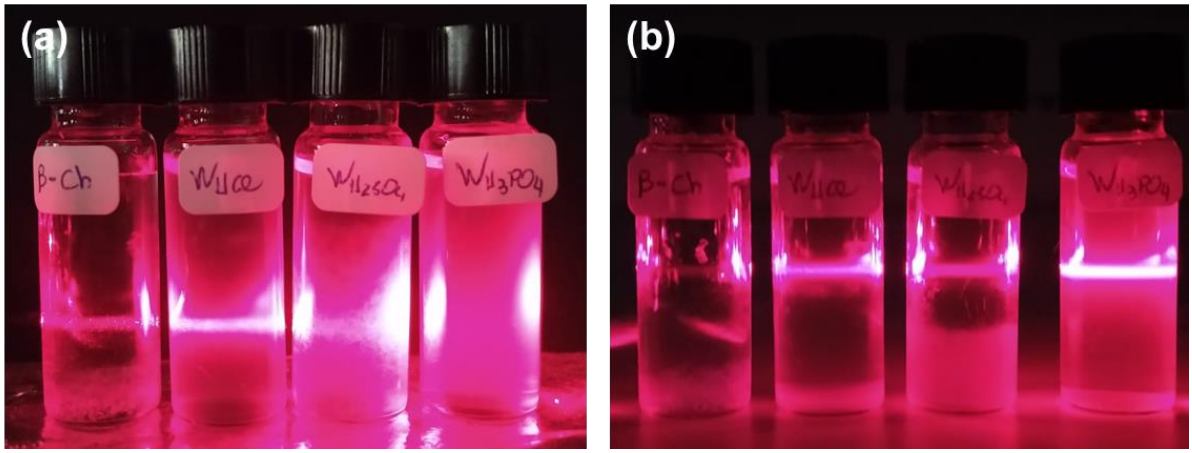
Tabela 8. Concentrações das suspensões de whiskers de beta-quitina.

Amostra	Concentração (mg/g)
WHCl	32,0
WH_2SO_4	55,2
WH_3PO_4	38,7

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 16, suspensões aquosas de beta-quitina e *whiskers* na concentração de 10 mg/g foram iluminadas por um feixe de laser para verificar a presença de nanopartículas em suspensão. Este fenômeno é denominado de Efeito Tyndall, e é caracterizado pelo espalhamento do feixe de luz que atravessa partículas em suspensão. As fotografias foram tiradas no dia de preparação das suspensões (Figura 16a) e após 10 dias (Figura 16b). Enquanto há formação de precipitados nas suspensões de WHCl e WH_2SO_4, o mesmo não é observado para WH_3PO_4, indicando maior estabilidade desta suspensão.

Figura 16. Visualização do efeito Tyndall nas suspensões de whiskers com concentração de 10mg/g. (a) dia 0; (b) dia 10.

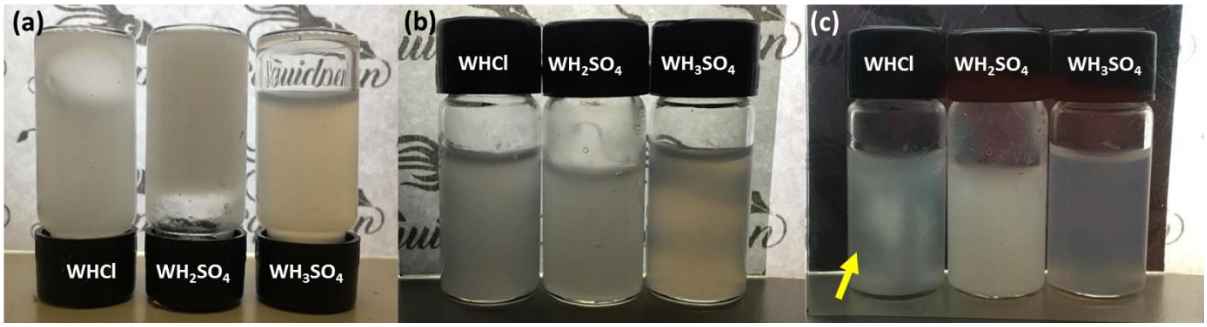


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 estão representadas três fotografias das suspensões recém-preparadas de *whiskers* de beta-quitina. A Figura 17a ilustra suspensões de *whiskers*

na concentração de 20 mg/g, e é possível observar que a amostra WH_2SO_4 apresenta elevada viscosidade, pois não há evidências de escoamento, ao passo que WHCl escoa e WH_3PO_4 possui a menor viscosidade aparente. Outro efeito ótico pode ser observado na Figura 17c, em que as suspensões de *whiskers* com concentrações de 10 mg/g foram colocadas entre duas placas polarizadoras de luz. O efeito de birrefringência pode ser observado na amostra WHCl, indicada pela seta amarela. Este efeito não é observado na Figura 17b, sem a presença dos polarizadores cruzados. Estas imagens indicam a formação das estruturas anisotrópicas descritas na Figura 12b, características da formação de cristais líquidos.

Figura 17. Visualização das suspensões de *whiskers* de beta-quitina: (a) 20 mg/g sem polarizadores; (b) 10 mg/g sem polarizadores cruzados e (c) entre polarizadores cruzados.



Fonte: Autoria própria.

2.2.1. Caracterização estrutural por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e no Infravermelho

Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido de beta-quitina e *whiskers* estão representados na Figura 18. São observados sete sinais referentes aos oito carbonos presentes nas unidades GlcNAc, que estão destacados nos espectros. O grau médio de acetilação ($\overline{GA}$) foi calculado a partir da Equação 1 através da razão entre as áreas dos picos do grupo CH_3 e dos carbonos C1-C6 do anel glicosídico (FOCHER et al., 1992; HEUX et al., 2000), e os resultados se encontram na Tabela 9.

A beta-quitina de partida apresentou $\overline{GA} = 96{,}1\%$, indicando que os processos de extração da biomassa, que foi executado na empresa comercial da qual o produto

foi adquirido, e de moagem, que foi executado nos laboratórios do IQSC, não afetaram esta característica. Da mesma forma, os processos de acidólise não ocorreram nos grupos acetamido das unidades GlcNAc, o que é indicado pelos elevados valores de $\overline{GA}$ dos *whiskers*, independentemente do ácido empregado (Tabela 9). Estes resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente em nosso grupo (FACCHINATTO et al., 2021).

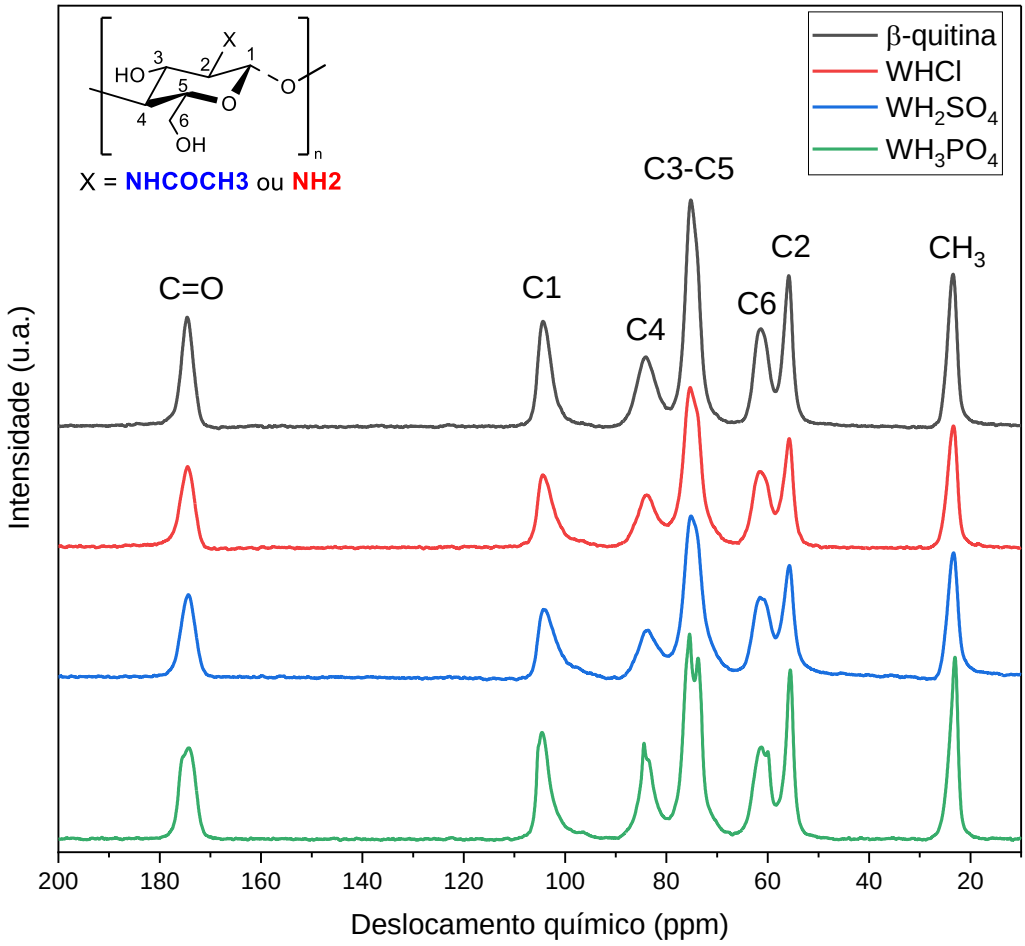
Tabela 9. Valores de $\overline{GA}$ determinados a partir do tratamento quantitativo dos espectros de RMN de ^{13}C das amostras de beta-quitina e *whiskers*.

Amostra	$\overline{GA}$ **(%)**
Beta- quitina	96,1
WHCl	94,8
WH_2SO_4	97,1
WH_3PO_4	99,0

Fonte: Autoria própria.

A partir da Figura 18, é possível constatar as semelhanças entre os espectros de beta-quitina e das amostras de *whiskers*, exceto com relação ao espectro da amostra WH_3PO_4, que exibe algumas diferenças, sendo que a principal delas consiste no desdobramento do pico em ≈ 75 ppm, referente aos sinais dos carbonos C3 e C5. Tipicamente, para amostras de beta-quitina, estes sinais são observados como um único pico, ao passo que para a alfa-quitina, as ligações de hidrogênio intermoleculares conferem ambientes químicos diferentes a esses carbonos, levando a deslocamentos dos sinais do carbono C3. Com isso, há diferenciação entre esses sinais, que pode ser observada por RMN (ABDELMALEK et al., 2017; FOCHER et al., 1992). Este efeito é observado nitidamente no espectro da amostra WH_3PO_4, mas não é nítido nos espectros das amostras WHCl e WH_2SO_4, indicando a possibilidade de que os tratamentos ácidos executados promovem alterações nas disposições das cadeias poliméricas de beta-quitina, principalmente na superfície.

Figura 18. Espectros de RMN de ^{13}C das amostras de beta-quitina e *whiskers*.



Fonte: Autoria própria.

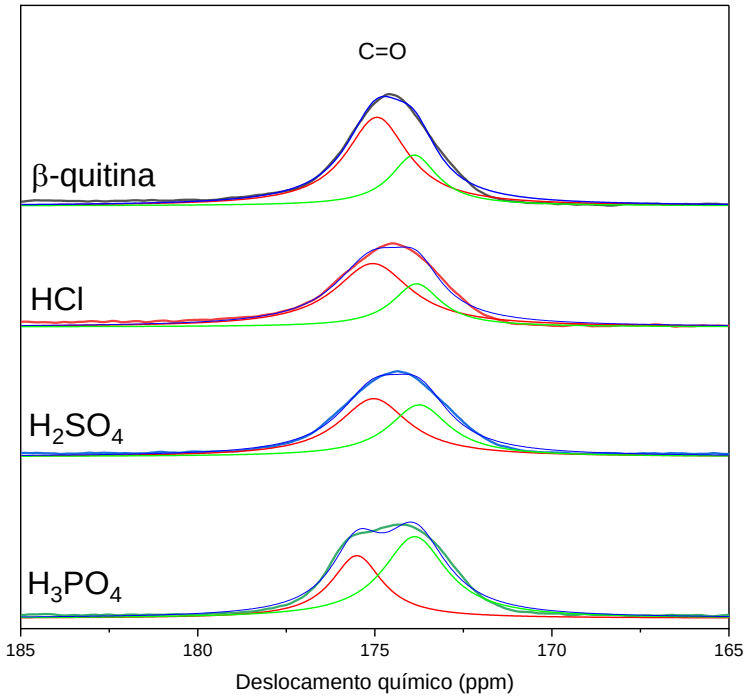
O pico centrado em ≈ 60 ppm, referente ao carbono C6 ($-CH_2OH$), também exibe este efeito de desdobramento de sinal, embora em menor escala, observado principalmente no espectro da amostra WH_3PO_4. Como mencionado, para amostras de alfa-quitina há desdobramento deste sinal, indicando diferentes ambientes químicos, uma vez que nesta polimorfa são estabelecidas ligações de hidrogênio tanto intramoleculares quanto intermoleculares, sendo que neste último caso são envolvidas cadeias pertencentes à mesma lamela como cadeias de outras lamelas.

Outra diferença que pode indicar a formação de alfa-quitina está no sinal próximo de 173 ppm, correspondente às carbonilas ($C = O$) dos grupos GlcNAc, responsável pela formação de diversas das ligações hidrogênio entre as cadeias de quitina (Figura 7). Este sinal foi criteriosamente estudado por Kameda e colaboradores (2005) em amostras de alfa-quitina. Através da deconvolução deste sinal, foram observadas duas contribuições em ≈ 175 e ≈ 173 ppm, que foram associadas à

quantidade de ligações hidrogênio formadas pelo grupo $C = O$. Também foi observado que o pico em 175 ppm corresponde a carbonilas que efetuam ligações hidrogênio intra e intermoleculares, ao passo que o sinal em 173 ppm tem origem em carbonilas que participam exclusivamente de ligações intermoleculares. Por fim, os pesquisadores concluem que, para a alfa-quitina à temperatura ambiente, a razão entre estes picos é de 2:3, ou seja, aproximadamente 60% das carbonilas efetuam somente ligações hidrogênio intermoleculares.

O tratamento de deconvolução do sinal centrado em ≈ 175 ppm nos espectros de beta-quitina e de *whiskers* (Figura 19) permite observar que as contribuições dos dois picos, *i. e.* em ≈ 175 e ≈ 173 ppm, variam de acordo com as amostras de beta-quitina e WH_3PO_4 (Tabela 10), indicando, também, que o tratamento com H_3PO_4 provocou conversão de beta-quitina em alfa-quitina. Este efeito pode ser justificado pois a menor distância entre as cadeias antiparalelas da alfa-quitina favorece a formação de ligações hidrogênio intermoleculares, ao passo que na beta-quitina, a probabilidade dos grupos $C = O$ formarem ligações intramoleculares é maior (Figura 7).

Figura 19. Deconvolução dos picos de C=O dos espectros de RMN de ^{13}C.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10. Contribuições relativas dos picos deconvoluídos no sinal de carbonila (C=O) das amostras de beta-quitina e whiskers.

Amostra	$C_{175,0}$ (%)	$C_{173,8}$ (%)	$C_{175}/C_{173,8}$
Beta-quitina	64,1	35,9	1,785
WHCl	69,7	30,3	2,300
WH_2SO_4	56,5	43,5	1,299
WH_3PO_4	37,8	62,2	0,608
Alfa-quitina[1]	37,5	62,5	0,600

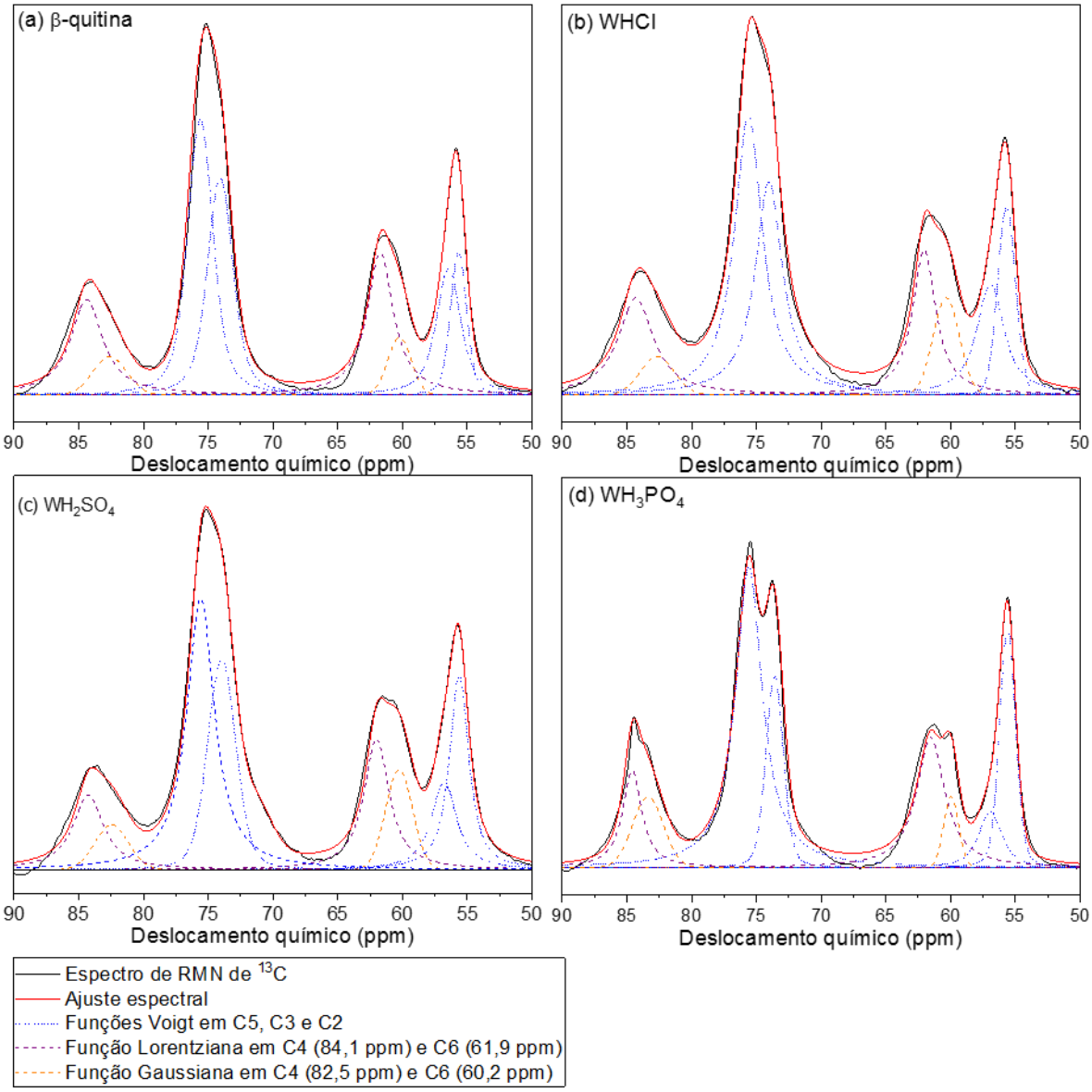
Fonte: Autoria própria, com dados de [1] (KAMEDA et al., 2005).

Os dados da Tabela 10 correspondem às áreas relativas os picos em ≈ 175 ppm e ≈ 173,8 ppm, bem como a razão entre elas, para as amostras de beta-quitina, *whiskers* e também dados de alfa-quitina obtidos a partir dos estudos de Kameda e colaboradores (2005). As amostras WHCl e WH_2SO_4 apresentaram maior contribuição de C_{175}, assim como a beta-quitina de partida. As diferenças de C_{175}/C_{173} entre estas amostras podem ser atribuídas a modificações em disposições locais após o processo de acidólise, principalmente na superfície. A amostra WH_3PO_4 apresentou razão $C_{175}/C_{173,8}$ muito próxima à da amostra de alfa-quitina (≈ 0,6), evidenciando a possível conversão de beta-quitina em alfa-quitina neste caso.

Na Figura 20 estão representados os espectros de RMN na região entre 90 ppm e 50 ppm, destacando os sinais dos carbonos C2 a C6, bem como ajustes espectrais utilizando funções Gaussianas, Lorentzianas e de Voigt, conforme método descrito recentemente (FACCHINATTO et al., 2020, 2021). Este tratamento matemático permite elucidar os ordenamentos moleculares de curto alcance, possibilitando calcular os índices de cristalinidade ($\overline{ICr}_{CP}$). Para isso, são utilizados os sinais dos carbonos C4 e C6, divididos em suas contribuições cristalinas (pelas funções de Lorentz) e amorfas (funções de Gauss). Os resultados de índices de cristalinidade estão listados na Tabela 11.

Outro importante resultado evidenciado pela Figura 20 consiste na confirmação da formação de alfa-quitina na amostra WH_3PO_4, evidenciada pelo desdobramento dos picos dos carbonos C3 e C6 (Figura 20d). Este efeito também é observado, em menor intensidade, nas amostras WHCl e WH_2SO_4, possivelmente como consequência do desordenamento causado pelos ataques ácidos nas superfícies dos *whiskers* formados.

Figura 20. Métodos de deconvolução dos picos C2 a C6 dos espectros de RMN de ^{13}C das amostras de beta-quitina e *whiskers* para quantificação do ICr_{CP}.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados da Tabela 11, é possível notar que os valores de índice de cristalinidade sofrem alterações após o tratamento ácido. As diferenças de $\overline{ICr}_{CP}$ entre as amostras de beta-quitina e *whiskers* também estão relacionadas aos diferentes tipos de ligações hidrogênio em suas estruturas, afetadas pelo ordenamento local de curto alcance entre as cadeias. Este ordenamento é afetado pelo $\overline{GA}$ que, por sua vez possui relação direta com $\overline{ICr}_{CP}$ (FACCHINATTO et al., 2021). Como os valores de $\overline{GA}$ permaneceram praticamente constantes para todas as amostras (Tabela 9), é possível concluir que as variações em $\overline{ICr}_{CP}$ ocorrem por variações locais causadas

pela acidólise. Maiores valores de $\overline{ICr}_{CP}$ para C6 podem indicar maior ordenamento de curto alcance devido ao maior número de ligações hidrogênio envolvendo a hidroxila ligada a este carbono. Este efeito é observado para a amostra WH_3PO_4, correspondendo a outra evidência da possível conversão de beta-quitina em alfa-quitina. Por outro lado, efeito contrário é observado para as amostras WHCl e WH_2SO_4, o que pode indicar maior desordenamento como consequência de ataque ácido nas superfícies dos cristalitos.

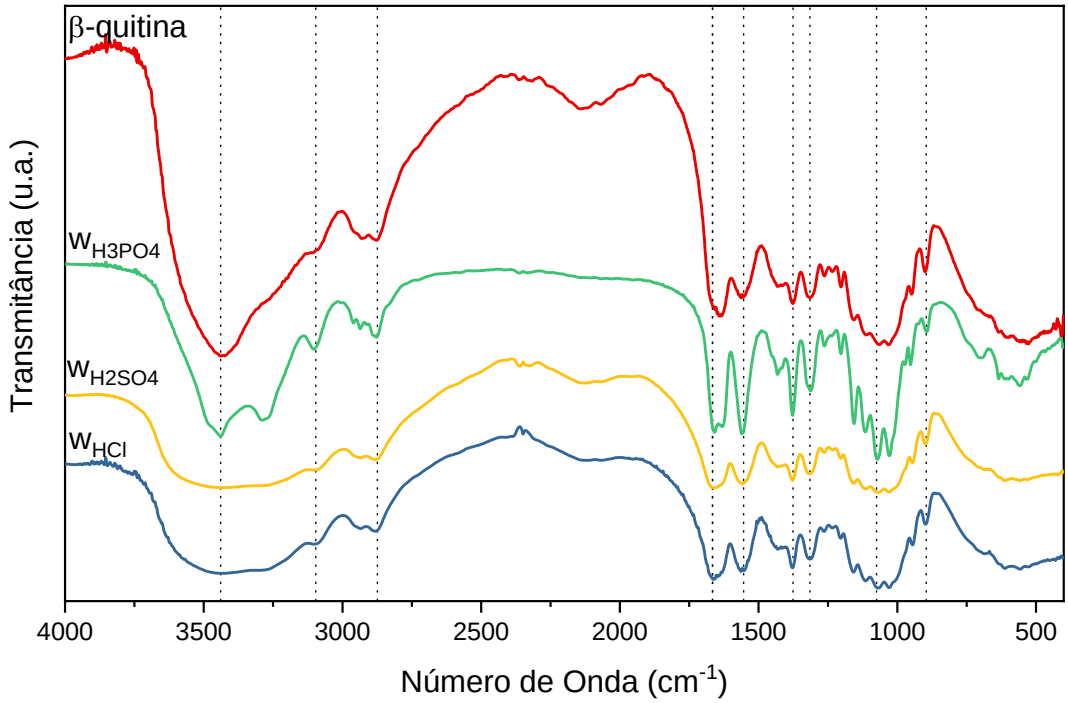
Tabela 11. Valores de $\overline{\mathrm{ICr}}_{\mathrm{CP}}$ estimados pelos espectros de RMN de ^{13}C.

Amostra	$\overline{ICr}_{CP}$ **(%)**	
	C4	C6
beta-quitina	76,7	79,7
WHCl	79,4	66,0
WH_2SO_4	67,7	63,4
WH_3PO_4	54,25	83,2

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de FTIR da beta-quitina e *whiskers* obtidos a partir da liofilização das suspensões se encontram na Figura 21. É possível notar a presença de várias bandas características de beta-quitina em todos os espectros, destacadas pelas linhas pontilhadas na Figura 21 e descritas na Tabela 12, conforme a literatura (BRUGNEROTTO et al., 2001; JANG et al., 2004; TSURKAN et al., 2021).

Figura 21. Espectros de FTIR da beta-quitina e whiskers.



Fonte: Autoria própria.

As semelhanças entre os espectros consistem na presença de bandas de deformação axial das ligações $O-H$ e $N-H$ na região entre 3000 cm^{-1} a 3600 cm^{-1}, caracteristicamente alargadas devido ao estabelecimento de ligações hidrogênio envolvendo estes grupos e também moléculas de água presentes nas amostras. Além disso, são encontradas bandas de deformação axial e angular das ligações $C-H$ dos anéis glicosídicos nas regiões entre 2879 e 895 cm $^{-1}$, respectivamente.

No entanto, as principais bandas que caracterizam beta- quitina se encontram na região abaixo de 2000 cm^{-1}, relacionadas às vibrações das ligações do grupo acetamido. As bandas de deformação axial da carbonila ($-(\boldsymbol{C}=\boldsymbol{O})-NH_2$) (amida I) se encontram na região de 1660 cm^{-1}, a deformação angular das ligações $N-H_2$ ($-(C=O)-\boldsymbol{NH_2}$) (amida II) em 1560 cm^{-1} e as deformações axiais de $C-N$ e angulares de $N-H$ ($-(\boldsymbol{C}=O)-\boldsymbol{NH_2}$) (amida III) em 1315 cm^{-1}, bem como as bandas em 1377 cm^{-1} da deformação simétrica das ligações $C-H_3$, são típicas dos grupos acetamido presentes nas unidades GlcNAc da quitina.

Outras bandas características se encontram na região de *fingerprint* (entre 1100 a 800 cm^{-1}), na qual é observada banda referente à vibrações das ligações

glicosídicas ($C - O - C$) centrada em ≈ 1070 cm^{-1}, bem como as bandas referentes à deformação angular das ligações $C - H_3$ do anel glicosídico, na região de 898 cm^{-1}.

Tabela 12. Principais modos de vibração no espectro de beta-quitina na região do infravermelho.

Modos de Vibração	**Número de onda (cm-1)**			
	beta-quitina	WHCl	WH2SO4	WH3PO4
Deformação axial OH	3439	3439	3439	3439
Def. axial NH	3095	3095	3095	3101
Def. axial CH	2877	2879	2879	2877
Def. axial CO (amida I)	1656	1664	1662	1658
Def. angular NH (amida II)	1556	1562	1558	1560
Def. simétrica CH3 e Def. angulares CH e OH	1377	1377	1377	1377
Def. axial C-N e Def. angular N-H (amida III)	1315	1315	1315	1311
Def. axial CO	1064	1068	1068	1072
Def. angular CH do anel	898	899	898	893

Fonte: Autoria própria.

Apesar das semelhanças apontadas, principalmente na região abaixo de 2000 cm^{-1}, algumas diferenças podem ser observadas, especialmente no espectro da amostra WH_3PO_4. Com intuito de melhor descrever tais diferenças, bem como buscar explicar suas origens, os espectros foram separados em duas regiões. Assim, a Figura 22 consiste na ampliação dos espectros entre 4000 cm^{-1} a 2200 cm^{-1}, enquanto a Figura 23 detalha a região entre 2200 a 600 cm^{-1}.

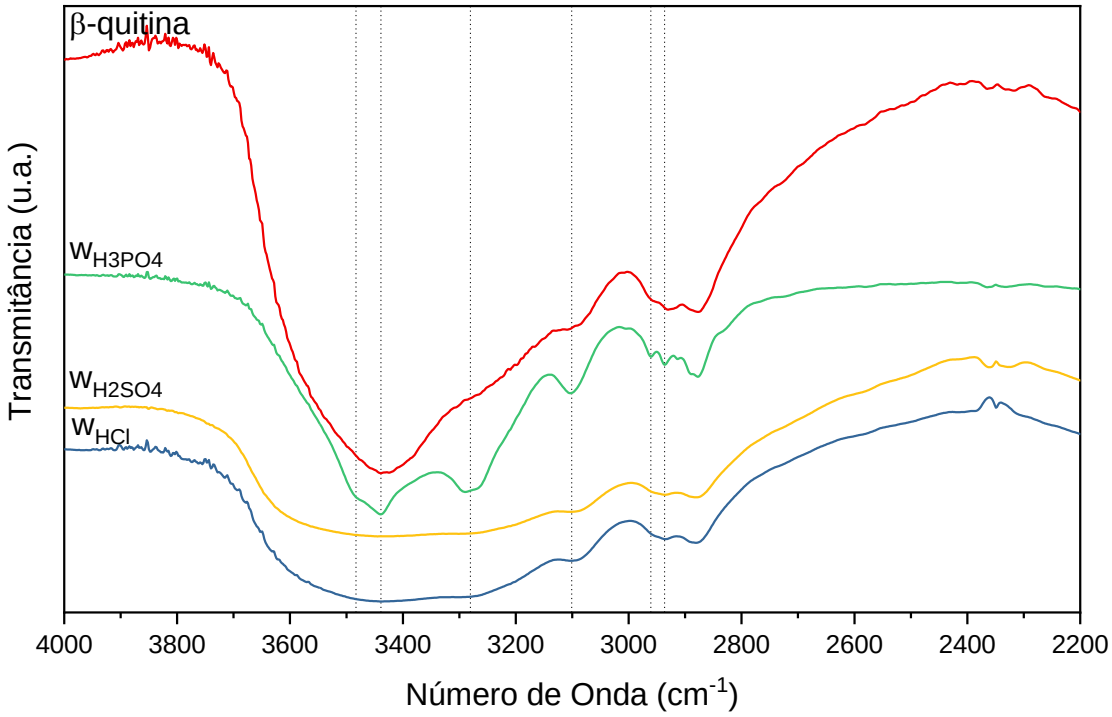
As principais diferenças na visualizadas na Figura 22 estão na região entre 3700 a 3000 cm^{-1}. Enquanto bandas bastante largas estão presentes nos espectros das amostras de beta-quitina, WH_2SO_4 e WHCl, o espectro da amostra WH_3PO_4 exibe três bandas mais evidentes em 3483, 3439 e 3278 cm^{-1}, que podem ser compreendidas de duas maneiras complementares.

Por um lado, o menor teor de água na amostra WH_3PO_4, a ser confirmado nas análises termogravimétricas, pode desfavorecer o estabelecimento de ligações hidrogênio e ser responsável pelas diferenças observadas. Adicionalmente, as diferenças nos espectros de infravermelho podem ser atribuídas à própria estrutura

da amostra WH_3PO_4. Conforme discutido nas análises de RMN, há evidências de prevalência da polimorfa alfa-quitina neste caso, o que leva ao estabelecimento de ligações hidrogênio específicas entre suas cadeias. Segundo Focher e colaboradores (1992), há uma mistura nas interações dos grupos $-CH_2OH$, sendo que metade deles estabelece ligações hidrogênio intermoleculares com outros grupos $-CH_2OH$ de cadeias adjacentes, ao passo que a outra metade forma ligações intramoleculares com grupos $-C=O$ de unidades GlcNAc vizinhas. Estas duas populações diferentes de grupos $-CH_2OH$ na alfa-quitina originam as bandas em 3483 e 3439 cm^{-1}, diferentemente do ocorrido nas demais amostras. De fato, nesses casos, há uma única banda alargada em 3439 cm^{-1}, pois a beta-quitina somente faz ligações hidrogênio intramoleculares envolvendo os grupos $-CH_2OH$ e $-C=O$, conforme visto na Figura 7.

A banda mais intensa em 3278 cm^{-1} no espectro da amostra WH_3PO_4 é atribuída às vibrações relacionadas a estiramento de $N-H$ de unidades GlcNAc, também observada com maior facilidade no espectro de alfa-quitina, devido à menor mobilidade desses grupos. Este efeito também é observado, embora em menor intensidade, nas bandas localizadas em 2960 cm^{-1} e 2935 cm^{-1}, referentes ao estiramento das ligações $-C-H_3$, indicando diferenças nos ambientes químicos dos grupos acetamido entre as polimorfas de quitina (FOCHER et al., 1992).

Figura 22. Espectros de FTIR das amostras de beta-quitina e whiskers, na região entre 4000 cm^{-1} e 2300 cm^{-1}.

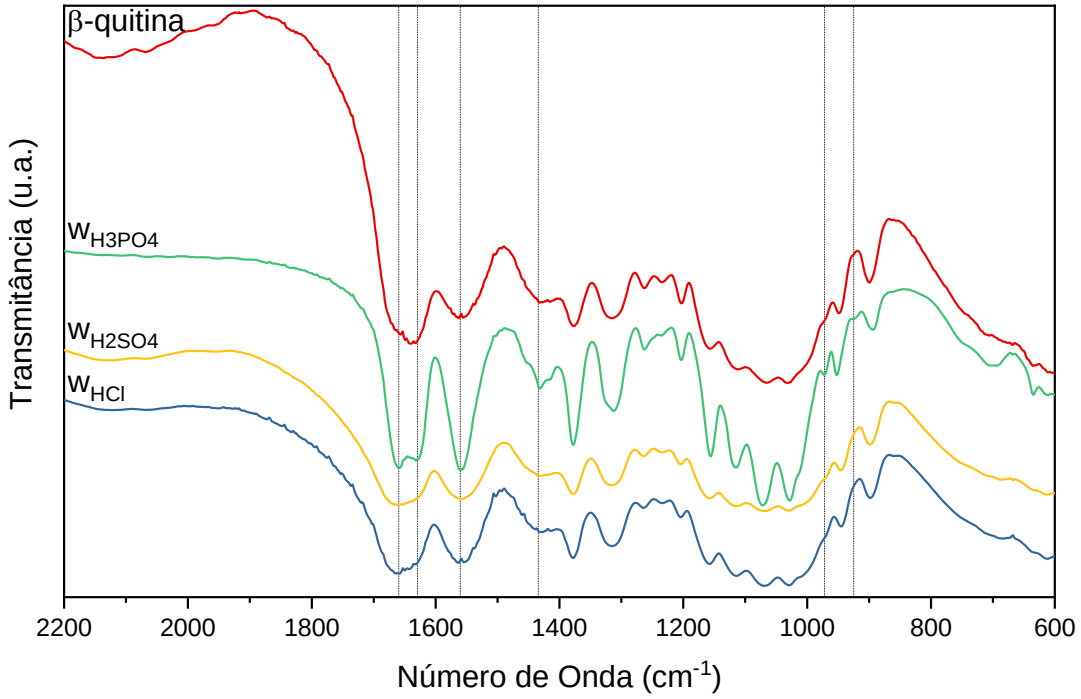


Fonte: Autoria própria.

Outras evidências da formação de alfa-quitina no espectro da amostra de WH_3PO_4, especificamente na região entre 2200 cm^{-1} e 600 cm^{-1} (Figura 23), também ocorrem como consequência das diferentes ligações hidrogênio intra e intermoleculares presentes nesta polimorfa. As bandas típicas de carbonila ($-C=O$) aparecem como dois sinais na alfa-quitina, um localizado em 1662 cm^{-1}, formado pelas ligações hidrogênio entre os grupos $-C=O$ e $-N-H$ e outro em 1627 cm^{-1}, referente à interação entre $-C=O$ e $-CH_2-OH$ das unidades GlcNAc. Como na beta-quitina o estabelecimento de ligações hidrogênio intermoleculares é desfavorecido, nesta região é observada uma só banda para as demais amostras (FOCHER et al., 1992; JANG et al., 2004). As bandas dos grupos $-C-H_3$ também apresentam diferenças, embora menos intensas, nesta parte do espectro. Bandas de baixa intensidade são encontradas em ≈ 1431, 972 e 923 cm^{-1} no espectro de WH_3PO_4, o que também é tomado como evidência da formação de alfa-quitina neste caso.

Por fim, é importante destacar que, através da espectroscopia na região do infravermelho, não foram encontradas evidências de substituição química de grupos sulfato e fosfato nas amostras tratadas com esses ácidos.

Figura 23. Espectros de FTIR das amostras de beta-quitina e *whiskers*, na região entre 2200 cm-1 e 600 cm-1.



Fonte: Autoria própria.

2.2.2. Viscosimetria Capilar

As medidas de viscosimetria foram realizadas para determinação da viscosidade intrínseca ([η]) das amostras de beta-quitina e *whiskers*. A partir dos valores de viscosidade intrínseca e grau médio de acetilação em cada caso, as respectivas massas moleculares viscosimétricas médias ($\overline{M_v}$) foram calculadas utilizando a equação de Mark-Houwink-Sakurada. Além disso, com os valores de graus de acetilação médios ($\overline{GA}$) obtidos por RMN, foram calculados os graus médios de polimerização viscosimétrica ($\overline{GP_v}$). Os resultados se encontram na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de viscosidade intrínseca ([η]), massa molecular viscosimétrica média ($\overline{M_v}$) e graus médios de polimerização ($\overline{GP_v}$) da beta-quitina e *whiskers*.

Amostra	[η] (mL.mg^{-1})	$\overline{M_v}$ (g mol^{-1}) (x10^3)	$\overline{GP_v}$	$\overline{GA}$ (%)
Beta-quitina	1,795 ± 0,171	413,0 ± 56,0	2050 ± 280	96,1
WHCl	0,1269 ± 0,019	8,91 ± 1,87	44,3 ± 9,0	94,8
WH_2SO_4	0,1470 ± 0,008	11,0 ± 0,8	55,3 ± 4,1	97,1
WH_3PO_4	0,1102 ± 0,009	7,23 ± 0,89	35,7 ± 4,4	99,0

Fonte: Autoria própria.

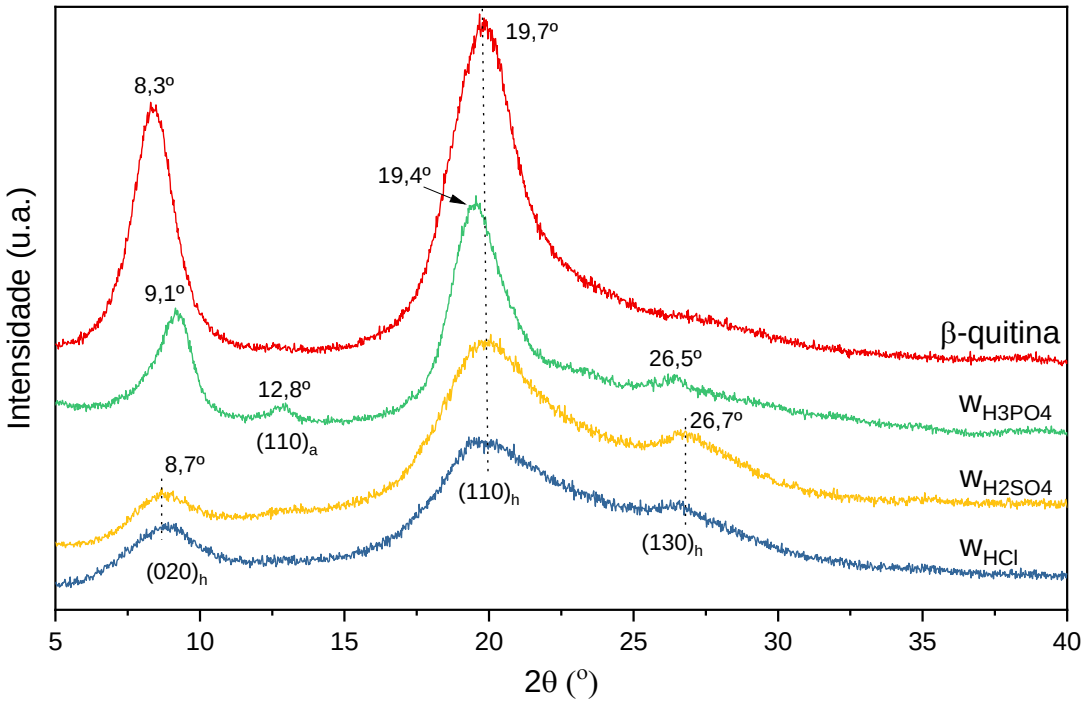
É possível notar pelos dados da Tabela 13 que as viscosidades intrínsecas dos *whiskers* são consideravelmente menores que a da beta-quitina. Estas diferenças são refletidas nos valores de $\overline{M_v}$ e $\overline{GP_v}$, e são justificadas pelo procedimento de acidólise aos quais beta-quitina foi submetida para a produção dos *whiskers*. Assim, a quebra das ligações glicosídicas promovida durante a acidólise leva a uma acentuada despolimerização da beta-quitina. É importante destacar que, embora estas reações tenham levado a *whiskers* com baixa $\overline{M_v}$, os valores de $\overline{GA}$ não foram substancialmente alterados, indicando que o ataque dos ácidos ocorreu preferencialmente nas ligações glicosídicas, sem afetar as unidades GlcNAc.

Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores do grupo, em que o mesmo comportamento (redução de $\overline{M_v}$ sem alteração no $\overline{GA}$) foi observado no caso da hidrólise ácida de beta-quitina extraída dos gládios de lulas (FACCHINATTO et al., 2021).

2.2.3. Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos a partir das amostras liofilizadas e secas em estufa a 30 ºC por 24h. Os resultados foram coletados entre 5º e 50º e estão apresentados na Figura 24. Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização, porém as intensidades relativas dos picos não foram alteradas.

Figura 24. Difratogramas de beta-quitina e *whiskers*.



Fonte: Autoria própria.

Os principais picos de difração estão listados na Tabela 14. O espectro de beta-quitina exibe dois picos característicos nas regiões entre 2θ ≈ 8º e 2θ ≈ 20º, referentes às reflexões dos planos cristalinos hidratados $(020)_h$ e $(110)_h$, respectivamente (CUONG et al., 2016; JANG et al., 2004). É possível notar deslocamento do pico $(020)_h$ para maiores ângulos de Bragg nas amostras de *whiskers*, indicando mudanças na cristalinidade após acidólise. No entanto, apenas no espectro da amostra WH_3PO_4 foi observado que o pico $(110)_h$ apresentou deslocamento para 2θ = 19,4º. Novos picos de difração foram observados nos espectros dos *whiskers*, como reflexões do plano $(130)_h$ em 2θ ≈ 26,5º, que estão presentes nos espectros das três amostras, e reflexão do plano anidro $(110)_a$ em 2θ = 12,8º apenas no espectro da amostra WH_3PO_4.

Tabela 14. Picos característicos de difração das amostras de β-quitina e whiskers.

Amostra	**2θ (º)**			
	$(020)_h$	$(110)_a$	$(110)_h$	$(130)_h$
beta-quitina	8,3	NO	19,7	NE
WHCl	8,7	NO	19,7	26,7
WH_2SO_4	8,7	NO	19,7	26,7
WH_3PO_4	9,1	12,8	19,4	26,5

Fonte: Autoria própria. *NO = não observado

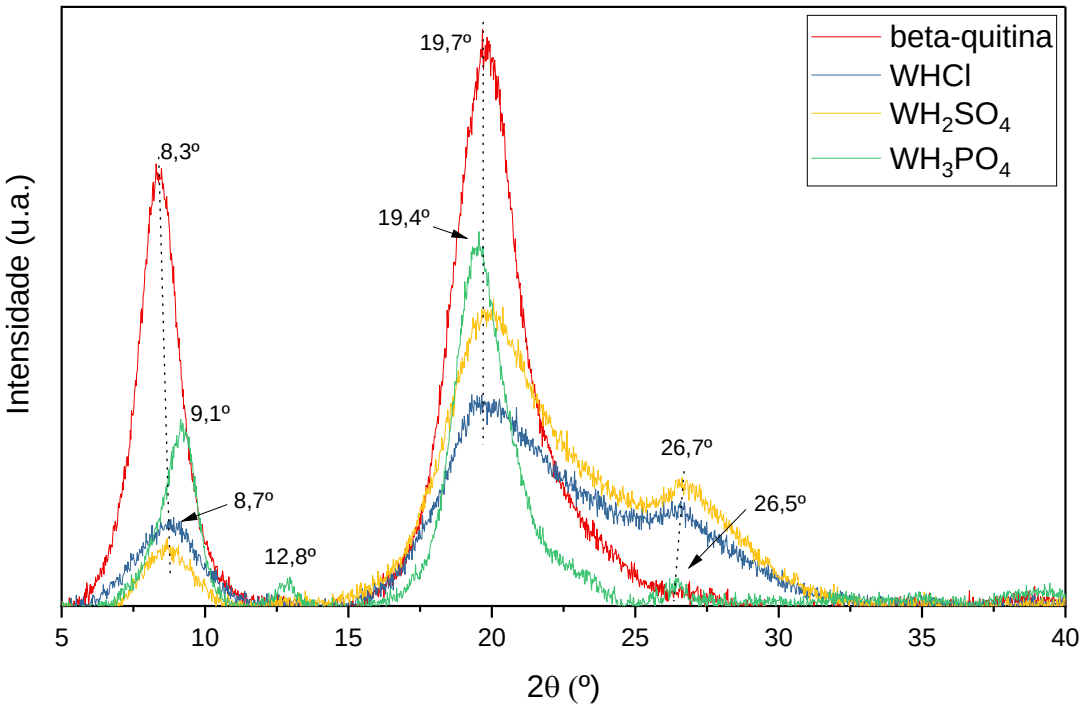
Os difratogramas apresentados na Figura 24 correspondem aos perfis totais de difração, incluindo as regiões amorfas das amostras. As regiões cristalinas (A_{cr}) foram separadas pelo ajuste de uma função de *spline* cúbico, conforme método proposto por Osorio-Madrazo e colaboradores (2010). O difratograma obtido após a subtração da fase amorfa se encontra na Figura 25, e detalhes deste procedimento estão descritos no Apêndice A.

A partir da Figura 25 ficam mais evidentes as semelhanças e diferenças entre os espectros das amostras de beta-quitina e *whiskers*. Assim, os picos em 2θ ≈ 9,1º e 2θ ≈ 19.4º no espectro da amostra WH_3PO_4 são caracterizados pela formação da polimorfa alfa-quitina, conforme já evidenciado pelas análises de RMN e FTIR. Além disso, o pico encontrado em 2θ ≈ 12.8º é outro indicativo da sua formação, correspondendo à difração do plano anidro $(110)_a$ observado no espectro de alfa-quitina (OSORIO-MADRAZO et al., 2010). Estes resultados corroboram a proposta de que haveria um menor teor de água na amostra WH_3PO_4, desfavorecendo interações com moléculas de água e resultando em menor alargamento da banda de vibração axial de grupos hidroxila em ligação hidrogênio, conforme a discussão dos espectros de FTIR. Outro indicativo deste efeito consiste no pico hidratado $(130)_h$ em 2θ = 26.5º, de baixa intensidade nesta amostra.

Adicionalmente, a observação de picos de difração do pico hidratado $(130)_h$ em 2θ ≈ 26,7º para as amostras WHCl e WH_2SO_4, bem como o alargamento dos picos em 2θ ≈ 19,7º $(110)_h$ e o deslocamento para 2θ ≈ 8,7º do sinal relativo ao plano $(020)_h$, indicam que também ocorrem modificações nas estruturas cristalinas destas amostras. Estes resultados corroboram as análises de RMN de ^{13}C e com outros

trabalhos do grupo (FACCHINATTO et al., 2021), e estão associadas ao desordenamento ocorrido na superfície dos *whiskers* após o tratamento ácido.

Figura 25. Difratogramas de beta-quitina e *whiskers* após subtração da região amorfa.



Fonte: Autoria própria.

Os índices de cristalinidade ICr_{DRX} foram calculados através do método descrito por Osorio Madrazo e colaboradores (2010). Além disso, os tamanhos dos domínios cristalográficos em relação aos planos (020) e (110) foram calculados utilizando a equação de Scherrer (5), e estão mostrados na Tabela 15. Os valores de ICr_{DRX} e ICr_{CP} não são coincidentes, pois os primeiros tratam de interações de maior distância, consequentemente mais afetadas pela reação de acidólise, enquanto que os últimos refletem interações de curto alcance. No entanto, é interessante destacar que ICr_{DRX} da amostra WH_3PO_4 é maior quando comparado com o das demais amostras de *whiskers*, corroborando a conclusão de que houve conversão parcial de beta-quitina em alfa-quitina neste caso. Este resultado foi descrito na literatura por Jung e colaboradores (2019), indicando que pode ocorrer, no caso de quitina, processo similar à mercerização da celulose.

Tabela 15. Índices de cristalinidade obtidos por DRX (ICr) e RMN (ICr_{CP}) e tamanhos dos domínios cristalográficos das amostras de beta-quitina e whiskers.

Amostra	**ICr_{DRX} (%)**	**ICr_{CP} (%)**		**L_{020} (nm)**	**L_{110} (nm)**
		C4	**C6**		
beta-quitina	64,8	76,7	79,7	4,33	2,90
WHCl	35,1	79,4	66,0	3,03	2,05
WH_2SO_4	34,4	67,7	63,4	4,19	2,41
WH_3PO_4	58,1	54,25	83,2	5,11	4,49

Fonte: Autoria própria.

Os valores das dimensões dos cristalitos também levam a conclusões na mesma direção, *i.e.* enquanto houve diminuição de suas dimensões nos casos das amostras WHCl e WH_2SO_4, o que é atribuído aos ataques ácidos à superfície dos *whiskers*, estes valores foram ligeiramente maiores no caso da amostra WH_3PO_4, caracterizada pelo melhor empacotamento e consequentemente maior ordenamento das cadeias poliméricas após o tratamento com ácido fosfórico.

2.2.4. Espalhamento de Luz e Potencial Zeta (ζ)

As suspensões de *whiskers* foram diluídas para 0,01mg/g e tiveram seu pH ajustado para ≈ 4, 7 e ≈ 10 com soluções aquosas 0,1 M de NaOH e HCl. Medidas de espalhamento de luz foram realizadas para determinar o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas em suspensão, além do potencial zeta (ζ), caracterizado como carga na superfície dos *whiskers* solvatados. Os resultados destas análises se encontram na Tabela 16.

Tabela 16. Diâmetros médios de partícula, Índice de Polidispersividade (IPd) e Potencial Zeta (ζ) obtidos por espalhamento de luz.

Amostra	**Diâmetro (nm)**	**IPd**	**Potencial Zeta (ζ) (mV)**		
			pH 4	*pH 7*	*pH 10*
WHCl	3023 ± 1920	0,808	22,1 ± 2	16,6 ± 5,8	-12 ± 4,6
WH_2SO_4	2273 ± 568	0,880	19,7 ± 3,9	17,0 ± 4,0	-19,5 ± 10,4
WH_3PO_4	452,8 ± 154,4	0,626	26,0 ± 2,7	17,5 ± 3,1	-13,1 ± 2,0

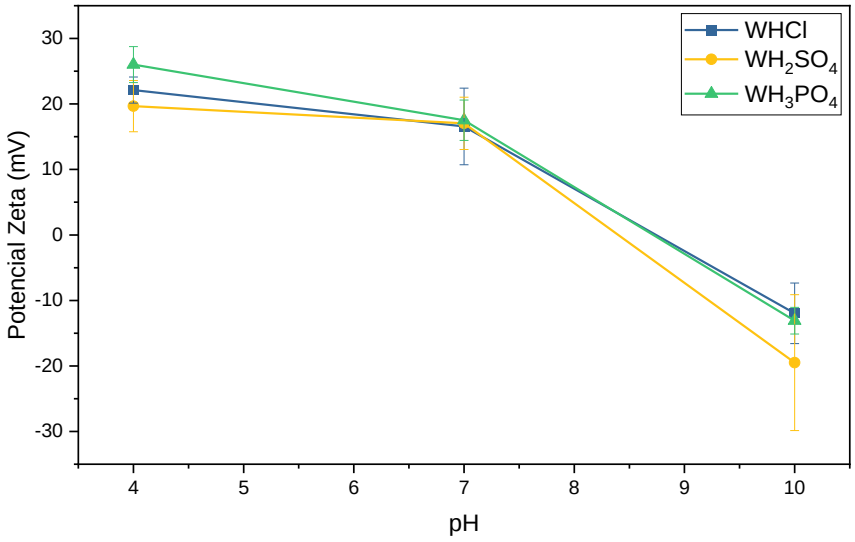
Fonte: Autoria própria.

Em relação aos dados de espalhamento de luz, é possível notar que as partículas das amostras WHCl e WH_2SO_4 apresentaram diâmetros hidrodinâmicos médios bastante superiores em comparação à amostra WH_3PO_4. Estes dados, associados aos valores elevados de IPd, indicam que as partículas de WHCl e WH_2SO_4 podem não ter forma esférica, o que pode ser confirmado pelas análises de microscopia de transmissão e de força atômica. Por outro lado, as partículas de WH_3PO_4, além de serem menores, possuem IPd mais baixo.

Embora os valores de potencial ζ de quitosana sejam comumente associados à protonação das unidades GlcN, este não é o caso das amostras de quitina. De fato, como os valores de $\overline{GA}$ de beta-quitina e de *whiskers* são bastante elevados, há poucas unidades GlcN passíveis de protonação em meios ácidos (SILVA et al., 2021). Por outro lado, os potenciais na faixa de +20 mV em 4 < pH < 7 são condizentes com os observados na literatura (FACCHINATTO et al., 2021). Valores mais elevados de potencial ζ podem levar a suspensões mais estáveis devido à maior repulsão eletrostática entre as cadeias. No entanto, como visualizado na Figura 13, somente a suspensão de WH_3PO_4 apresentou estabilidade após 10 dias, possivelmente explicada pelo menor tamanho de partículas, e não apenas pelo potencial ζ em si.

A Figura 26 ilustra as variações do potencial ζ em função do pH das suspensões. Embora os *whiskers* tenham sido tratados por ácidos diferentes, não houve variação entre si nas cargas superficiais, corroborando a ausência de substituições químicas por grupos sulfato e/ou fosfato, conforme indicado por FTIR.

Figura 26. Valores de potencial ζ em diferentes pH para as amostras de *whiskers*.

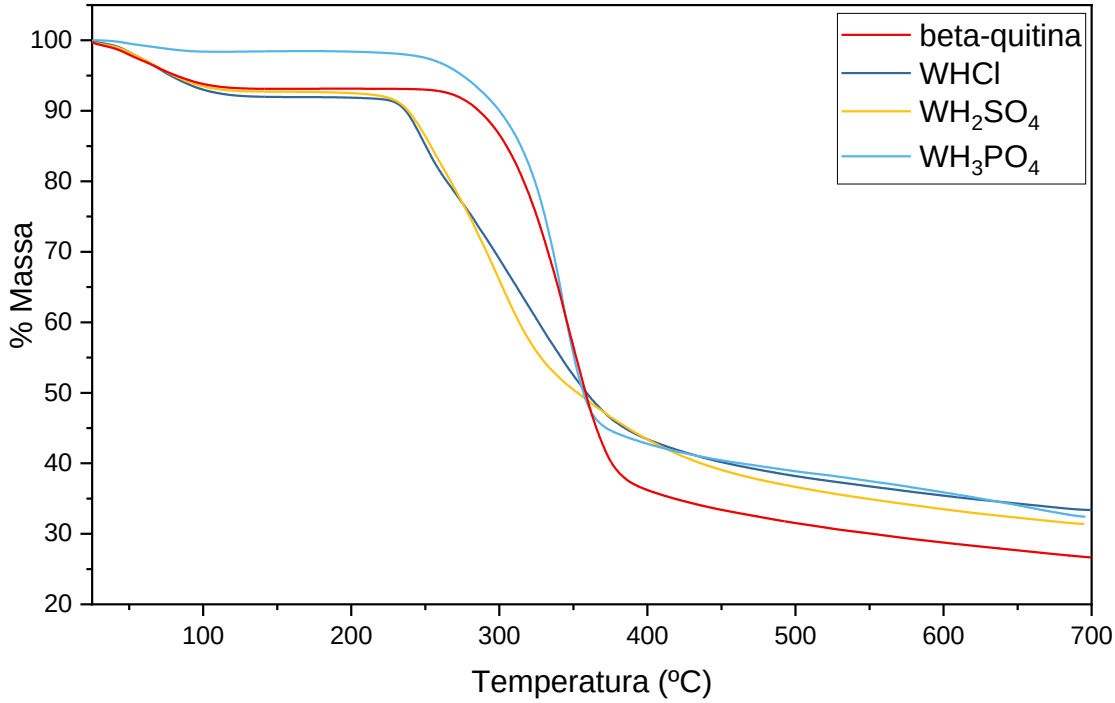


Fonte: Autoria própria.

2.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os perfis de degradação térmica da beta-quitina e dos *whiskers* liofilizados estão representados na Figura 27. São identificados dois eventos de perda de massa, sendo que o primeiro ocorre em torno de 60 ºC, e caracteriza a evaporação de água fracamente ligada às cadeias poliméricas e o segundo na região entre 230 ºC – 300 ºC, que caracteriza a degradação térmica do polímero e a liberação de compostos voláteis, o que é evidenciado pela elevada perda de massa nessa região. Os resultados se encontram na Tabela 17.

Figura 27. Curvas de termogravimetria das amostras de beta-quitina e *whiskers*.



Fonte: Autoria própria.

No primeiro estágio, é possível notar que a amostra WH_3PO_4 perdeu muito menos massa (menos de 2%), em comparação às outras amostras, indicando baixa presença de moléculas de água ligadas a suas cadeias e corroborando as discussões dos resultados das análises de FTIR e DRX desta amostra. As demais amostras apresentaram perdas de massa da ordem de ≈ 7% - 8%, similares aos valores encontrados em trabalhos prévios (FACCHINATTO et al., 2021).

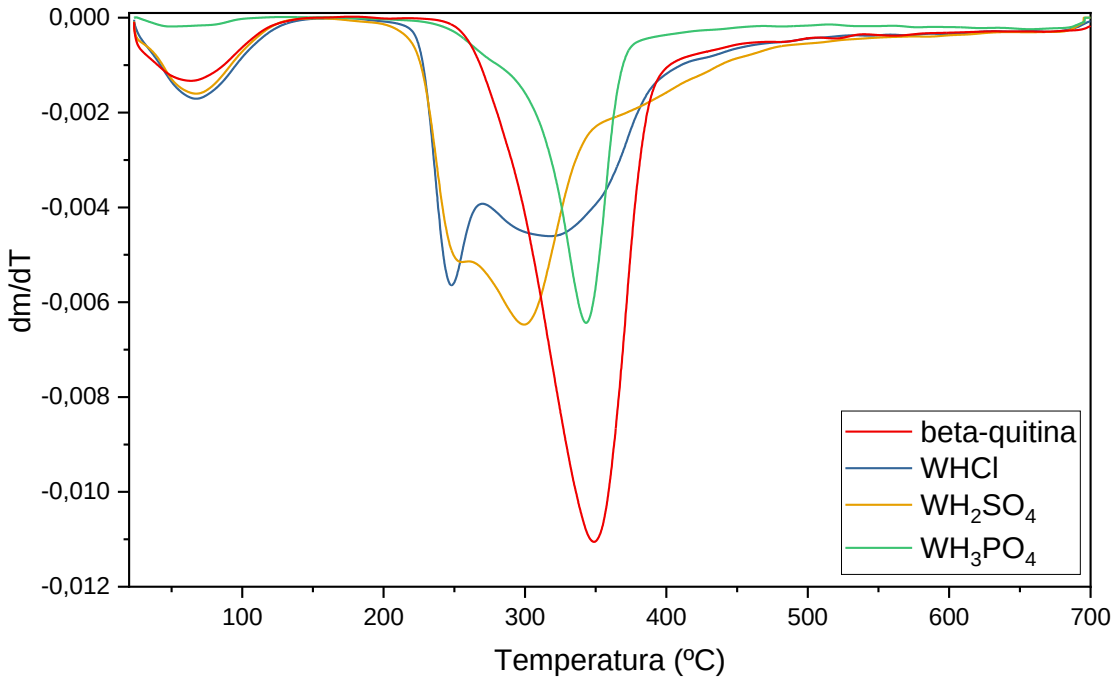
Tabela 17. Resultados dos perfis de degradação térmica das amostras de beta-quitina e *whiskers*.

Amostra	**Estágio I**		**Estágio II**		
	T_{MAX} (º C)	PM* (%)	T_{onset} (ºC)	PM (%)	T_{MAX} (º C)
beta-quitina	67	7	303	60	350
WHCl	66	8	231	52	247
WH_2SO_4	66	7	236	54	298
WH_3PO_4	62	2	305	58	342

Fonte: Autoria própria. * PM: perda de massa.

De acordo com Huang e colaboradores (2015a) e Zeng ((ZENG et al., 2012b), o segundo estágio de degradação é bastante influenciado pela cristalinidade do polímero. Através das curvas de derivada primeira (dTG) apresentadas na Figura 28, ficam mais evidentes as diferenças nos perfis de decomposição das amostras. Assim, o segundo estágio de decomposição de beta-quitina e de WH_3PO_4, que apresentam maior cristalinidade em comparação às outras amostras, é iniciado em ≈ 300 ºC e a maior taxa de decomposição ocorre em torno de ≈ 350 ºC. Por outro lado, as curvas dTG das amostras WHCl e WH_2SO_4, mostram significativa perda de estabilidade em comparação à beta-quitina e WH_3PO_4, sendo a decomposição iniciada em ≈ 235 ºC e um pequeno pico observado em ≈ 250 ºC. Adicionalmente, importantes perdas de massa foram observadas em ≈ 330 ºC e ≈ 300 ºC nos casos das amostras WHCl e WH_2SO_4, respectivamente, indicando que os tratamentos com HCl e H_2SO_4 provavelmente levaram a modificações nas superfícies dos *whiskers*. Estes resultados corroboram trabalhos anteriores (FACCHINATTO et al., 2021) e indicam que as menores temperaturas de início do segundo estágio de decomposição provavelmente se referem às degradações na superfície dos cristais, seguidas pela degradação das partes mais internas, que tiveram sua cristalinidade mantida mesmo após os tratamentos ácidos.

Figura 28. Curvas de dTG para as amostras de beta-quitina e *whiskers*.



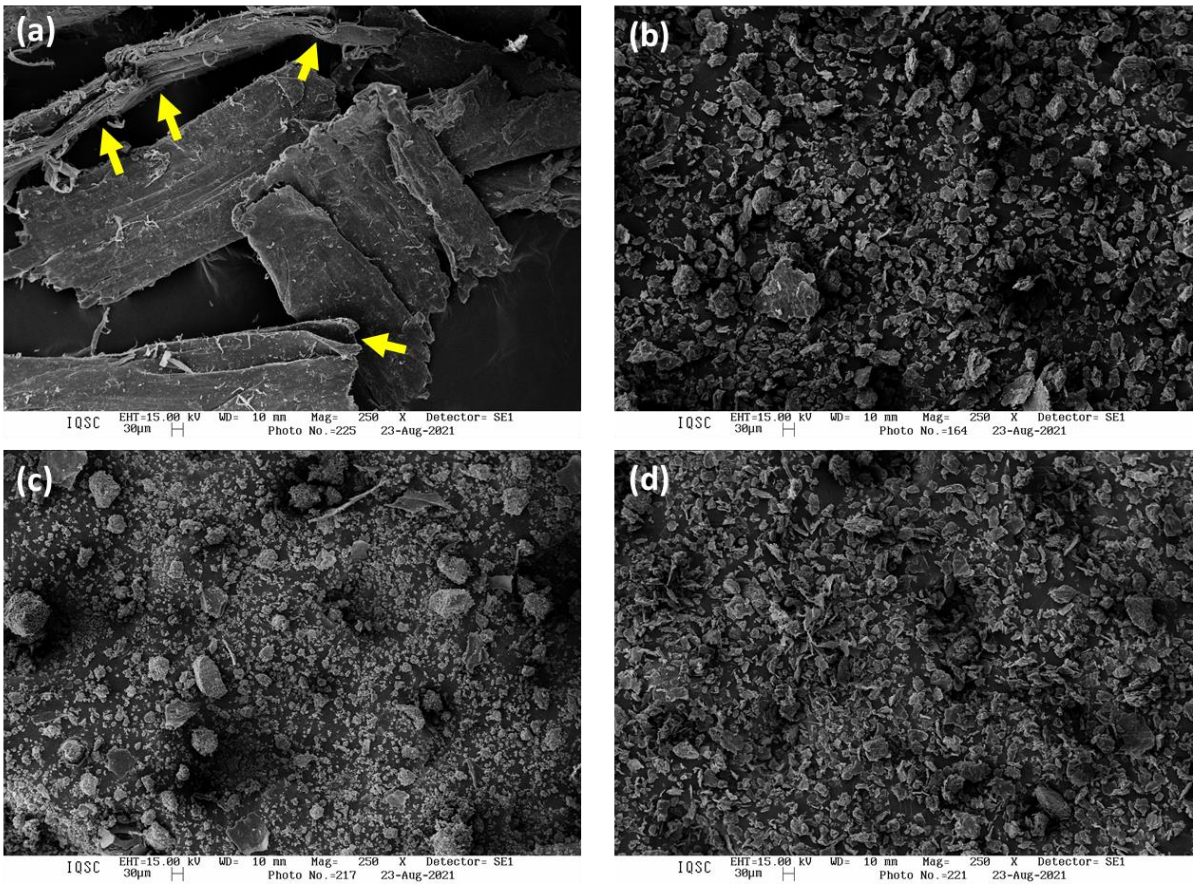
Fonte: Autoria própria.

2.2.6. Caracterização Morfológica *via* técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), de Transmissão (MET) e de Força Atômica (MFA)

As imagens obtidas pelas técnicas de microscopia possibilitaram a caracterização das diferentes morfologias e formatos dos *whiskers* obtidos. Na Figura 29 estão apresentadas, na mesma ampliação, as micrografias de varredura das amostras de beta-quitina e *whiskers* liofilizados. É possível observar que os tratamentos ácidos levaram a considerável diminuição dos tamanhos médios de partículas.

A amostra de beta-quitina (Figura 29a), é formada por grandes partículas (> 425 μm), recuperadas do fracionamento após o processo de moagem. É possível observar a natureza caracteristicamente lamelar da quitina (LAVALL; ASSIS; CAMPANA-FILHO, 2007), indicada pelas setas amarelas. As setas na região superior apontam para uma partícula orientada na transversal, e diversas camadas são observadas.

Figura 29. Imagens de MEV das amostras (a) beta-quitina, (b) WHCl, (c) WH_2SO_4 e (d) WH_3PO_4.



Fonte: Autoria própria.

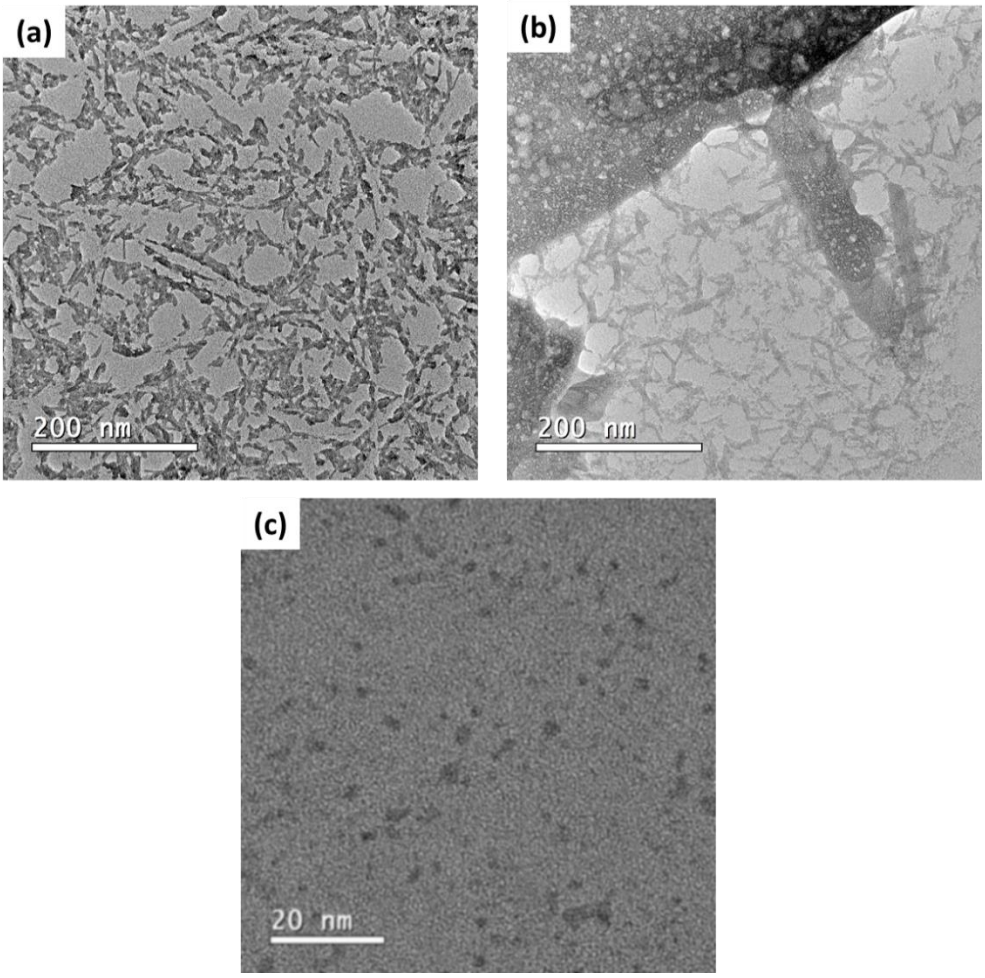
A partir das Figura 29b-d, fica evidente que o processo de acidólise leva à formação de partículas consideravelmente menores, embora de tamanhos variados devido à formação de agregados.

A morfologia dos *whiskers* fica mais evidente através da técnica de MET (Figura 30). As suspensões de *whiskers* foram diluídas para 0,1 mg/g e depositadas em *grids* de cobre para realização da análise e foi utilizada solução de acetato de uranila como corante (FACCHINATTO et al., 2021). A formação de cristais individuais de forma alongada, ou forma de agulha (*needle-like*) é observada nos casos das amostras WHCl e WH_2SO_4 (Figura 30a-b), característico de *whiskers*. No entanto, diversos agregados são observados em ambos os casos, provavelmente em consequência da elevada área superficial dos *whiskers*, que favorece a formação de ligações hidrogênio entre cadeias poliméricas durante a etapa de secagem da amostra (FLAUZINO NETO

et al., 2013). Além disso, a concentração de 0,1 mg/g também pode ter favorecido na formação de agregados.

Os nanocristais da amostra WH_3PO_4 (Figura 30c) estão representados em imagem com aproximação maior que das demais amostras, pois a formação de agregados impossibilitou a visualização dos cristais em ampliações menores. Por outro lado, foi possível encontrar regiões contendo nanopartículas isoladas. Fica evidente que o formato dos nanocristais obtidos a partir de acidólise com H_3PO_4 é mais aproximadamente esférico, conforme também indicado pelas análises de espalhamento de luz. É provável que com o tratamento mais agressivo, possivelmente associado à elevada concentração de ácido fosfórico, a extensão da reação tenha sido maior levando à formação de cristais menores e de formato esférico, não podendo ser denominados de *whiskers*.

Figura 30. Imagens de MET das amostras (a) WHCl, (b) WH_2SO_4 e (c) WH_3PO_4.

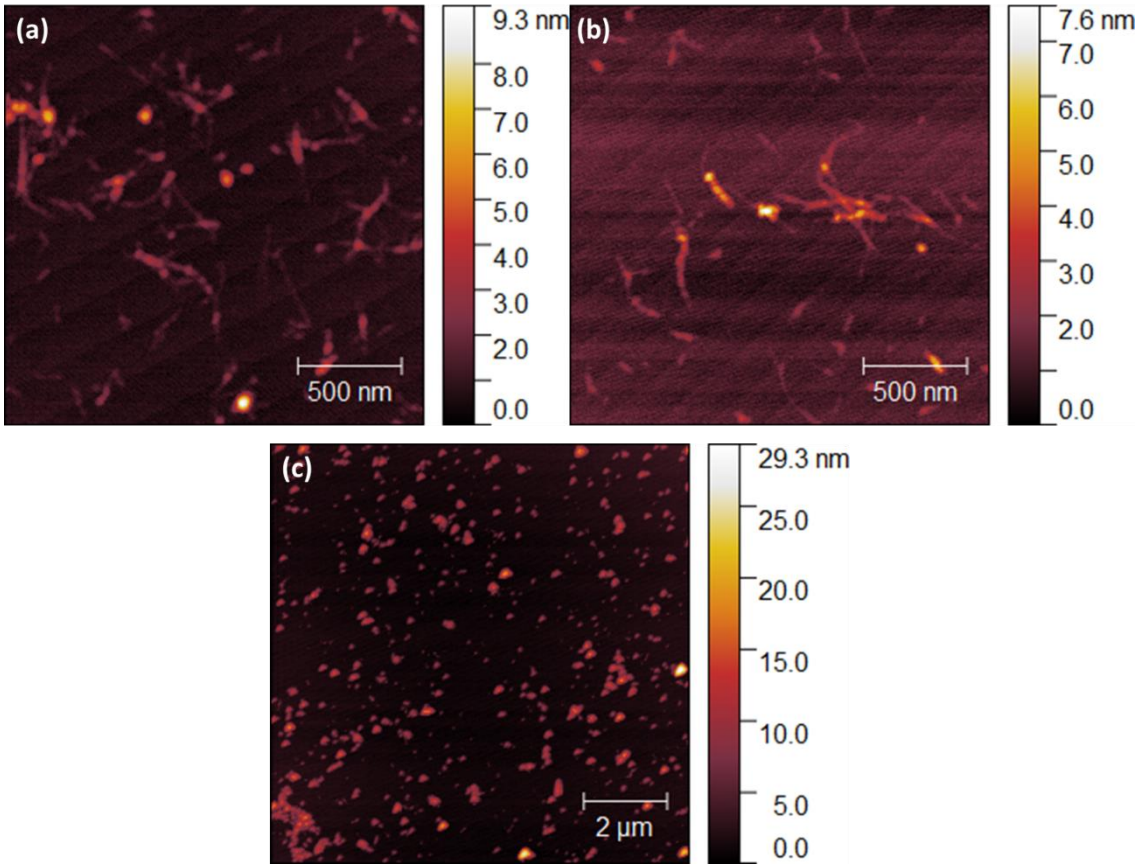


Fonte: Autoria própria.

Com objetivo de melhor visualizar a morfologia de *whiskers* isolados, a técnica de AFM foi utilizada. As suspensões de *whiskers* foram diluídas a 0,01 mg/g, com intuito de evitar a formação dos agregados observados por MET, e depositadas em superfície de mica. As Figura 31a-b confirmam a formação de cristais de elevada razão de aspecto para os tratamentos com HCl e H_2SO_4. Estes resultados foram observados para HCl anteriormente (FACCHINATTO et al., 2021). O formato alongado dos *whiskers* já havia sido indicado pela análise de espalhamento de luz, em que partículas de diâmetro hidrodinâmico médio elevado foram encontradas, inclusive com índices de polidispersividade elevados.

A Figura 31c corresponde a menores ampliações quando comparada às demais amostras, e as partículas de aparente formato esférico indicam a formação de grandes agregados, possivelmente formados durante o processo de secagem na superfície da mica.

Figura 31. Imagens de AFM das amostras (a) WHCl, (b) WH_2SO_4 e (c) WH_3PO_4.



Fonte: Autoria própria.

2.3. Conclusões Parciais

A preparação de *whiskers* de beta-quitina a partir de diferentes tratamentos ácidos foi concluída com sucesso. Através das técnicas de microscopia foram identificadas diferenças em suas morfologias, sobretudo para a amostra WH_3PO_4, que apresentou formação de partículas mais esféricas e menores que as demais.

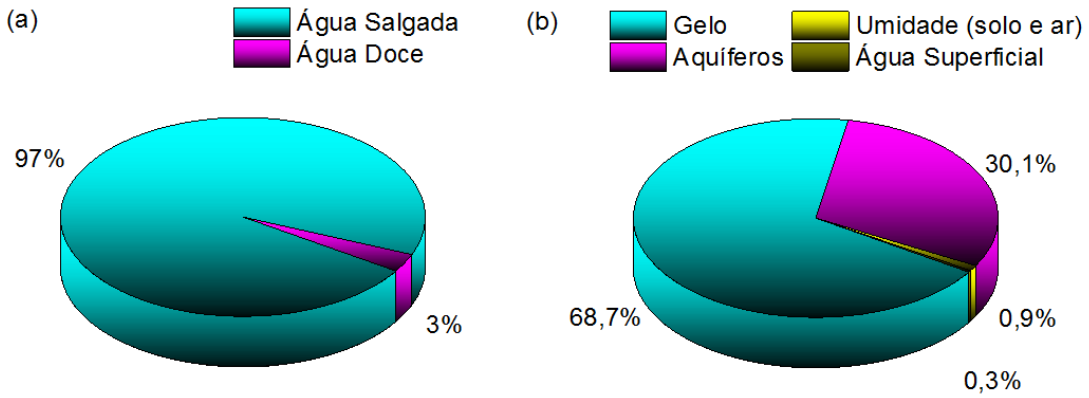
Além disso, houve modificação estrutural para a amostra WH_3PO_4, sendo identificada como alfa-quitina pelas técnicas de RMN, FTIR e DRX.

Capítulo 3 – Estudos de Remoção de Corantes

3.1. Introdução

O planeta Terra possui 71% de sua superfície recoberta por água, porém quase a totalidade desta água é salgada (97%). Apenas 3% são reservas de água doce, das quais 68,7% estão na fase sólida (gelo) e 30,1% são reservas subterrâneas que constituem os aquíferos, enquanto 1,2% das reservas correspondem majoritariamente (75%) à umidade do solo e do ar, e minoritariamente a rios e lagos. Em vista da baixa disponibilidade de reservas de água doce para o consumo humano, o tratamento de efluentes domésticos e industriais é de suma importância, principalmente em decorrência do descarte de efluentes contaminados pela presença de poluentes em rios, lagos e mares, além de evitar a contaminação do solo e de lençóis freáticos.

Figura 32. Distribuição da água na Terra: (a) reservas totais e (b) reservas de água doce.



Fonte: UNESCO

O tratamento de efluentes tem como objetivo minimizar os impactos ambientais decorrentes do seu descarte no ambiente. Assim, a poluição das águas é uma preocupação constante para a sociedade e para autoridades públicas, correspondendo diretamente a dois dos dezessete Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs) da ONU (ONU, 2015). As principais fontes de poluição aquática são efluentes industriais, rejeitos de atividades mineradoras, esgotos domésticos, lixiviação de agrotóxicos empregados intensivamente na agricultura, entre outras (CRINI; LICHTFOUSE, 2019b). As legislações que regulam o descarte de efluentes industriais estão se tornando mais rígidas, impondo tratamentos compulsórios nos

casos de diversos tipos de efluentes antes que eles sejam descartados no ambiente. Na Europa, a *Water Framework Directive* classifica produtos químicos em duas categorias principais de prioridade para tratamento: *i*) compostos persistentes altamente tóxicos e bioacumuladores, *ii*) com compostos perigosos, porém sem capacidade de bioacumulação (CRINI; LICHTFOUSE, 2019b).

Dentre as diferentes técnicas de tratamento de efluentes que visam à remoção de poluentes, a adsorção tem ganhado protagonismo, pois apresenta excelente relação custo-benefício. Além disso, é uma técnica eficiente e que tem sido intensivamente estudada de maneira a modelar os diferentes comportamentos de adsorção e permitir a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos e a elucidação dos mecanismos de adsorção. Os materiais utilizados como adsorventes são obtidos de diversas fontes, tais como minerais (*e.g.* zeólitas naturais e alumina), biológicas (*e.g.* biossílica) e orgânicas (*e.g.* carbono ativado). Outra importante fonte de adsorventes de baixo custo é a biomassa, abundante na forma de resíduos agroindustriais (SARODE et al., 2019).

Quitina e, principalmente, quitosana vêm sendo estudadas visando ao desenvolvimento de materiais com capacidade de adsorção de poluentes presentes em efluentes aquosos, tais como íons metálicos (GUIBAL, 2004; UPADHYAY et al., 2021), corantes (LUO et al., 2011), fármacos (RIZZI et al., 2019) e óleos (VIDAL et al., 2020). Quitosana possui algumas características que possibilitam sua aplicação na área ambiental, tais como: *i*) custo relativamente baixo em comparação com carbono ativado ou resinas sintéticas, *ii*) elevada capacidade de adsorver diferentes poluentes com seletividade, *iii*) possibilidades de processamento como filmes, membranas, nanopartículas, nãotecidos, etc e *iv*) baixa toxicidade, biocompatbilidade e biodegradabilidade. Além disso, quitosana e seus derivados podem ser utilizados tanto em forma hidrossolúvel como no estado sólido na forma de hidrogéis, contas ou pérolas (*beads*), esponjas, filmes, membranas e fibras (CRINI; LICHTFOUSE, 2019b).

Quitosana pode ser utilizada para remoção de diferentes classes de compostos orgânicos de águas residuais. Tais contaminantes, que incluem corantes, agrotóxicos, fármacos, etc. são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), pois são apenas muito lentamente degradados no ambiente. O processo de adsorção depende de vários fatores associados aos adsorvatos, como estrutura química e presença de grupos funcionais, dimensões, polaridade, presença e densidade de cargas, dentre outros. Desbrières e Guibal (2018) indicam que quitosana pode ser aplicada na

remoção de diversos contaminantes, como amaranto (corante), cefoperazona e tetraciclina (antibióticos), diclofenaco e dipirona (anti-inflamatórios), diclorofenol e glifosato (agrotóxicos) e ésteres ftálicos (plastificantes). Bhatnagar e Sillanpää (2009) abordaram em artigo de revisão inúmeros estudos sobre o uso de quitina, quitosana e derivados para remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos, sendo citados estudos com aproximadamente 50 corantes diferentes, que exibiram capacidades de adsorção no intervalo 0,5 mg - 2,0 g de corante/g de adsorvente. Além disso, essa revisão menciona estudos sobre adsorção de 10 diferentes compostos fenólicos e que registram capacidades de remoção no intervalo 2,5 mg - 300 mg/g de adsorvente.

Outras formas de aplicação da quitosana na adsorção de poluentes incluem o seu uso para a produção de materiais compósitos com materiais carbonáceos (carvão ativado, óxido de grafeno, nanotubos de carbono) (AHMED; HAMEED; HUMMADI, 2020), partículas magnéticas (AYUB et al., 2020; MASSOUDINEJAD; RASOULZADEH; GHADERPOORI, 2019; RANI; JASSAL, 2019) e cerâmicas (CAO et al., 2017; VARDIKAR et al., 2018).

Mais recentemente, estudos sobre o emprego de *whiskers* de polissacarídeos, como celulose e quitina, na adsorção de poluentes de efluentes aquosos têm indicado o elevado potencial desses materiais para essa aplicação, pois são insolúveis em meio aquoso e possuem elevada área superficial, sendo excelentes candidatos a adsorventes (SARODE et al., 2019). Assim, suspensões aquosas de *whiskers* de alfa-quitina foram utilizados para remoção de corantes tipicamente empregados na indústria têxtil (Tabela 18).

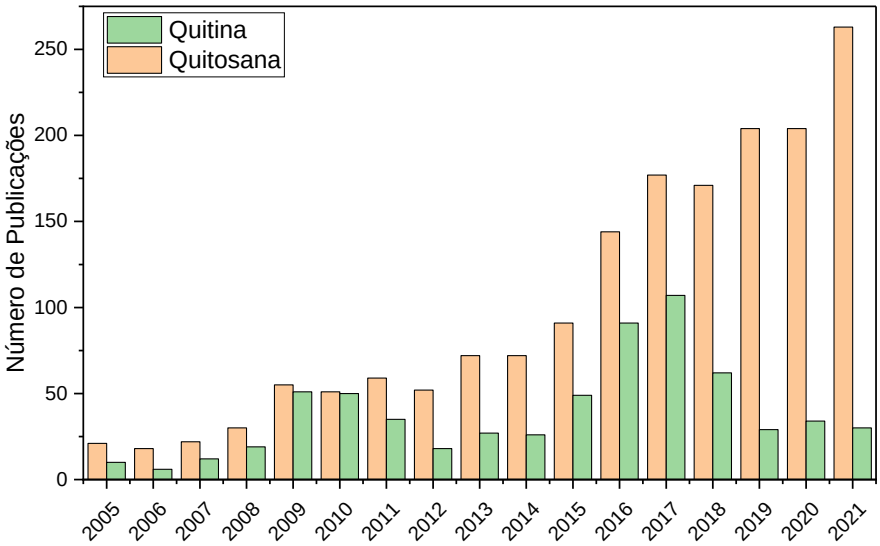
Tabela 18. Capacidades de adsorção máxima (q_m) de materiais à base de alfa-quitina em relação a diferentes corantes.

Adsorvente	Corante	qm (mg/g)	Referência
***Whiskers* de alfa-quitina**	Azul de Metileno Azul de Bromofenol Azul Brilhante	6,90 22,72 8,55	(DHANANASEKARAN; PALANIVEL; PAPPU, 2016)
	Violeta Cristal	39,56	(GOPI; PIUS; THOMAS, 2016)
	Carmim	78,6	(MESHKAT; NEZHAD; BAZMI, 2019)
Quitina modificada por ultrassom	Azul de Metileno Azul Reativo	21,1 211,4	(LIPATOVA; LOSEV; MAKAROVA, 2019)
	Azul de Metileno	26,69	(DOTTO et al., 2015)
	Vermelho do Congo	261,89	(HOU et al., 2021)
Mantas de fluoreto de polivilideno/*whiskers*	Índigo Carmim	72,6	(GOPI et al., 2017)
Quitina **Quitina/Poliestireno**	Alaranjado de Metila	2,99 7,04	(UMAR, 2020)

Fonte: Autoria própria.

Embora existam diversos trabalhos que utilizem quitosana e alfa-quitina para adsorção de poluentes, praticamente não há relatos sobre o uso de *whiskers* de beta-quitina para esta aplicação. A Figura 33 ilustra o número de publicações de artigos, revisões e livros a partir de pesquisa com os termos “*chitosan*” e “*chitin*” associados à expressão “*water treatment*” em títulos, abstracts e palavras-chave. A busca não faz distinção entre alfa- e beta-quitina, porém fica evidente a menor quantidade de trabalhos quando comparados à quitosana.

Figura 33. Número de publicações envolvendo quitina e quitosana para tratamento de água.



Fonte: Scopus (outubro/2021).

É importante destacar que o uso de biopolímeros para tratamento de efluentes e remediação de ambientes aquáticos consiste em nobre aplicação, principalmente considerando o aspecto sustentabilidade previsto nos ODSs da ONU, visto que os biopolímeros são obtidos a partir de fontes renováveis. Neste sentido, quitina se destaca por ser abundante nos rejeitos gerados a partir do processamento de frutos do mar, tais como carapaças de caranguejos e cascas de camarões, pela indústria pesqueira.

Objetivos

Objetivo Geral

Os nanocristais preparados pelos diferentes tratamentos ácidos foram utilizados para estudos de remoção dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB)

Objetivos Específicos

- Avaliar as eficiências e capacidades de remoção de MO e MB dos nanocristais;
- Investigar os mecanismos cinéticos de adsorção através de ajustes lineares de modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Avaliar os ajustes a isotermas de adsorção utilizando modelos de Langmuir e Freundlich.

3.2. Materiais e Métodos

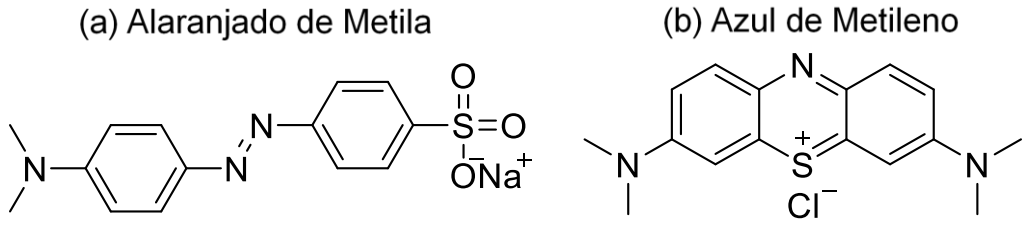
3.2.1. Materiais

As suspensões de *whiskers* obtidas pelos diferentes tratamentos ácidos descritos anteriormente foram utilizadas para os ensaios de adsorção. Os corantes Alaranjado de Metila (MO) e Azul de Metileno (MB) foram adquiridos da empresa Neon Química e utilizados sem purificação prévia.

3.2.2. Procedimentos para os estudos de adsorção

As suspensões de *whiskers* de beta-quitina foram utilizadas para avaliar sua capacidade de remoção dos corantes alaranjado de metila (MO) e azul de metileno (MB) (Figura 34), escolhidos por apresentarem diferentes estruturas, com grupos negativamente e positivamente carregados, respectivamente.

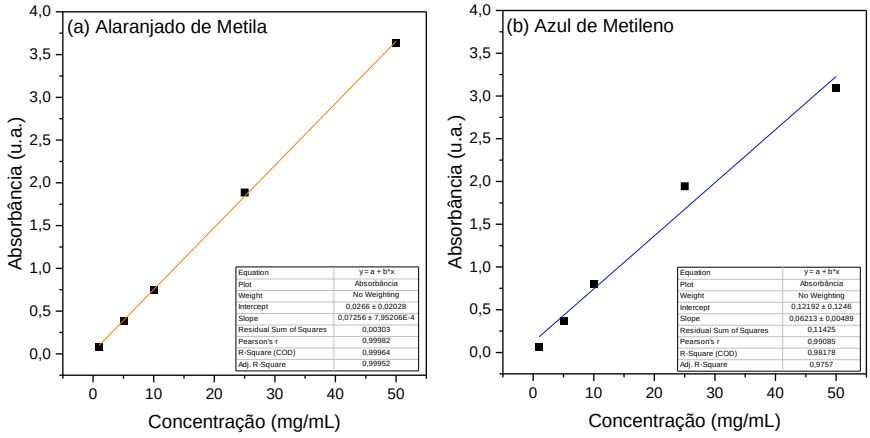
Figura 34. Estruturas químicas de (a) alaranjado de metila e (b) azul de metileno.



Fonte: Autoria própria.

As curvas de calibração dos corantes estão representadas na Figura 35, e foram elaboradas a partir das medidas de absorbância das soluções aquosas de MO e MB em λ_{max} = 464 nm e λ_{max} = 664 nm, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 35. Curvas de calibração de (a) Alaranjado de Metila e (b) Azul de Metileno.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 1 ºC), partindo de diferentes concentrações das suspensões aquosas de *whiskers*, bem como das soluções dos corantes, com objetivo de determinar as capacidades de adsorção em cada caso. As suspensões aquosas de *whiskers* foram analisadas nas concentrações 0,5 , 1,0 e 2,0 mg/g e os corantes foram estudados nas concentrações 25, 50, 75 e 100 mg/L. Os pH das suspensões foram medidos e se mantiveram entre ≈ 6 e 7 durante os ensaios.

A partir dos resultados de adsorção, a eficiência de remoção (R%) e as capacidades de adsorção (q_e) foram determinadas a partir da Equação (6) e da Equação (7), respectivamente.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (6)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad (7)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de corante e C_e a concentração no equilíbrio, ambas em mg/L; m corresponde à massa de *whiskers* (g) em cada alíquota e V o volume da alíquota (L).

3.2.3. Ensaios Preliminares

Inicialmente, foram avaliados os efeitos da concentração das suspensões de *whiskers* (0,5 mg/g, 1 mg/g e 2 mg/g) na adsorção de MO e MB nas concentrações de 25 mg/L e 50 mg/L. Foram misturadas volumes iguais das suspensões de *whiskers* e das soluções de corantes, as quais foram acondicionadas em câmara incubadora com agitação orbital (*shaker*) (MA420, Marconi/SP) com controle de temperatura (25 ± 1 ºC) a 250 rpm por 24h. Após este período, as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos e os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia ultravioleta/vísivel, utilizando espectrofotômetro UV-8000 (Shimadzu).

Estes ensaios foram realizados para definir a melhor concentração das suspensões de *whiskers* a serem estudadas nos ensaios cinéticos e termodinâmicos.

3.2.4. Ensaios cinéticos e termoninâmicos

Após a definição da melhor concentração das suspensões de *whiskers*, estudos cinéticos foram realizados no caso da adsorção de MO, nas concentrações de 25 mg/L e 50 mg/L, com tempos de contato entre 5 min e 120 min e suspensões de *whiskers* na concentração de 2,0 mg/g. Os resultados foram utilizados para verificar os ajustes a modelos de processo de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Tabela 19). Além disso, isotermas de equilíbrio foram obtidas a 25ºC variando a concentração de MO entre 25 mg/L a 100 mg/L, mantendo a concentração das suspensões de *whiskers* em 2,0 mg/g. Foram avaliados os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme Tabela 19.

Tabela 19. Modelos cinéticos e isotermas de adsorção adotados nos estudos.

	Equação	Regressão Linear	Eixos	Parâmetros
PPO	$q_t = q_e[1 - \exp(k_1 t)]$	$\ln(q_e - q_{t)} = \ln(q_e) - k_1 t$	$\ln(q_e - q_{t)}\ vs\ t$	$k_1 = -m$ $q_e = \exp(b)$
PSO	$h = k_2 q_e^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t}\ vs\ t$	$k_2 = m^2/b$ $q_e = 1/m$
Lang.	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 - k_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} . \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e}\ vs\ \frac{1}{C_e}$	$k_L = 1/m.q_m$ $q_m = 1/b$
Freund.	$q_e = k_f C_e^n$	$logq_e = logk_F + nlogC_e$	$logq_e\ vs\ logC_e$	$k_F = 10^b$ $n = 1/m$

Fonte: (SCHNEIDER et al., 2021)

Onde, C_e = concentração no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}), q_m = capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1}), k_1 = constante de velocidade de primeira ordem (min^{-1}), k_2 = constante de velocidade de segunda ordem (g mg min^{-1}), k_L = constante de Langmuir (adimensional), k_F = constante de Freundlich (mg g^{-1}), n = fator de heterogeneidade, m = inclinação da reta após ajuste linear, b = intercepto da reta após ajuste linear.

A partir das equações da Tabela 19 e com auxílio do software Microcal Origin, foram realizados os ajustes lineares para verificar os modelos mais adequados para descrever a adsorção de MO nos *whiskers*.

3.3. Resultados e discussões

Os ensaios preliminares indicaram que as suspensões de *whiskers* nas concentrações de 0,5 mg/g e 1,0 mg/g não foram capazes de remover quantidades relevantes de corantes, independentemente da natureza do corante e de sua

concentração. É provável que a baixa concentração de adsorvente leve a poucos choques efetivos que favoreçam a adsorção das moléculas de corante. Na Tabela 20 encontram-se resultados referentes à adsorção de MO e MB em suspensões de *whiskers* a 2,0 mg/g por 24h. É possível observar que não houve adsorção considerável de MB. Isso provavelmente ocorre devido à natureza catiônica deste corante em pH ≈ 7, desfavorecendo a interação com os *whiskers* de beta-quitina, que possuem cargas superficiais positivas em pH ≈ 6 - 7, evidenciadas pelas medidas de potencial zeta (≈ +20mV).

Tabela 20. Adsorção de MO e MB em suspensões de *whiskers* a 2,0 mg/g.

***Whisker* (2mg/g)**	**Eficiência de Remoção de MO (R%)**		**Eficiência de Remoção de MB (R%)**	
	25 mg/L	50 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
WHCl	68,4	71,8	0,67	0,62
WH_2SO_4	46,3	47,3	0,97	0,62
WH_3PO_4	14,8	17,1	0,42	0,53

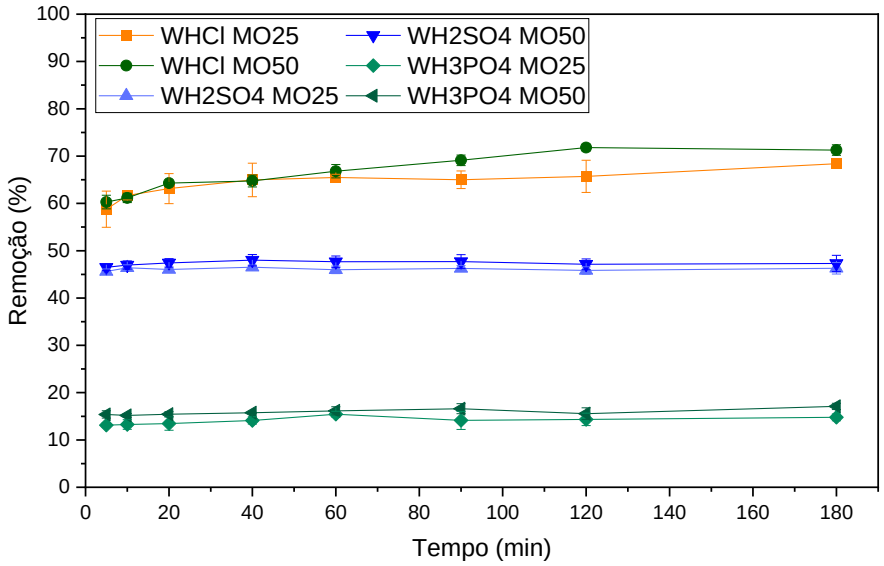
Fonte: Autoria própria.

A adsorção de MO, por outro lado, se mostrou significativa nos casos das amostras WHCl e WH_2SO_4, indicando boa interação entre as moléculas negativamente carregadas deste corante com os *whiskers* de beta-quitina. A amostra WH_3PO_4 não apresentou boa capacidade de adsorção, no entanto estudos mais aprofundados precisam ser realizados, principalmente quanto à caracterização das áreas superficiais e da porosidade dos nanocristais, com intuito de verificar a quantidade de sítios de adsorção em cada amostra. Além disso, não houve mudança significativa na eficiência de remoção (R%) ao se variar a concentração de MO de 25 mg/L para 50 mg/L. No entanto, é possível que conforme os sítios se tornam ocupados, a adsorção de mais moléculas seja desfavorecida.

A partir dos dados da Tabela 20, decidiu-se analisar em mais detalhes a adsorção de MO nas concentrações 25 mg/mL e 50 mg/mL em suspensões de *whiskers* a 2mg/g pelo período de 2h, visto que não houve variação na remoção após este período, sendo considerado como equilíbrio. Os resultados de eficiência de remoção (Figura 36) evidenciam as diferentes eficiências das suspensões de *whiskers* na remoção de MO, com menores valores para WH_3PO_4 seguido por WH_2SO_4 e WHCl

(Tabela 21). É interessante destacar que as quantidades de corante adsorvidas não sofreram significativas alterações ao longo do tempo, indicando rápida adsorção.

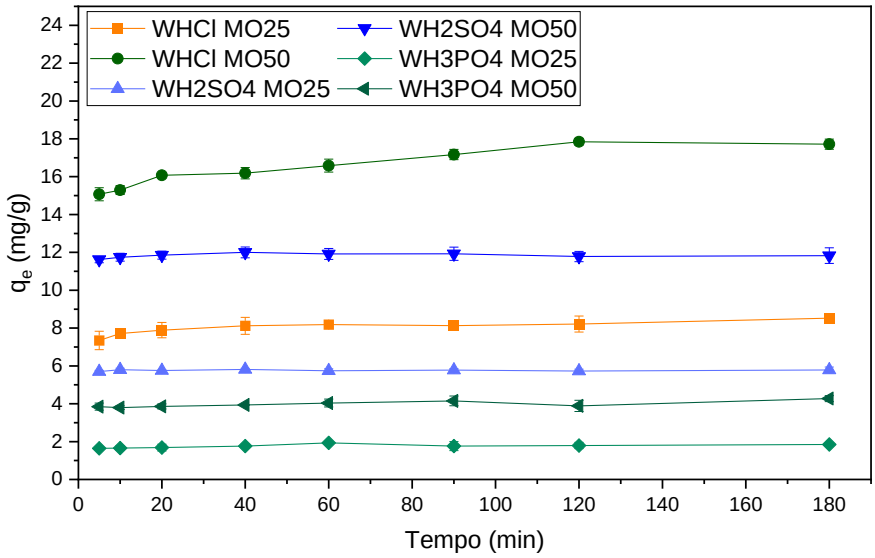
Figura 36. Eficiência de remoção (R%) de Alaranjado de Metila para as amostras de whiskers.



Fonte: Autoria própria.

A partir desses resultados, foram calculadas as capacidades de adsorção de MO pelos *whiskers* em função do tempo (Figura 37), indicando valores mais elevados na concentração de 50mg/L, devido à natureza da Equação 7, que leva em conta as concentrações iniciais de corante e a quantidade de adsorvente (Tabela 21).

Figura 37. Capacidade de adsorção (q_e) de Alaranjado de Metila pelas amostras de *whiskers*.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 21. Eficiência de Remoção (R%) e Capacidade de Remoção (q_e) de MO 25 e 50 mg L^{-1} pelas suspensões de *whiskers* 2mg g^{-1}.

Amostra	MO 25 mg L^{-1}		MO 50 mg L^{-1}	
	Eficiência de Remoção (R%)	Capacidade de Remoção (mg g^{-1})	Eficiência de Remoção (R%)	Capacidade de Remoção (mg g^{-1})
WHCl	65,7 ± 3,4	8,2 ± 0,4	71,8 ± 0,7	17,4 ± 0,2
WH_2SO_4	45,8 ± 0,8	5,8 ± 0,1	47,1 ± 1,1	11,4 ± 0,3
WH_3PO_4	14,3 ± 1,3	1,8 ± 0,2	15,6 ± 1,2	3,7 ± 0,3

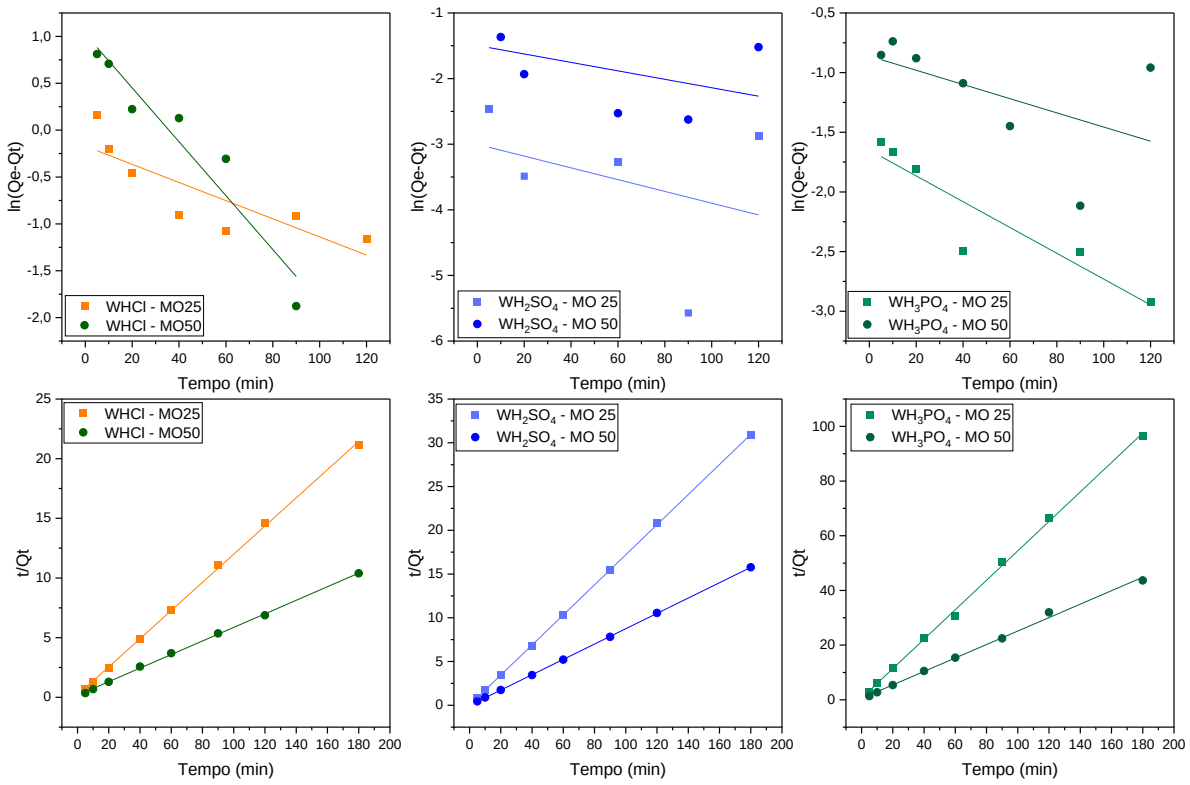
Fonte: Autoria própria.

Com os dados de q_e obtidos na Tabela 21 e em associação às equações da Tabela 19, foram realizados ajustes para modelos cinéticos de PPO e PSO (Figura 38). Os principais resultados se encontram na Tabela 22. É possível notar que o modelo de pseudo segunda ordem (PSO) é mais adequado, pois resulta em coeficientes de determinação (r^2) acima de 0,99 em todos os casos, indicando interações químicas, *i. e.* quimissorção, entre *whiskers* e MO. Os valores mais elevados de k_2 no caso da amostra WH_2SO_4 podem ser indicativos de rápida adsorção através da interação com as moléculas de MO. No entanto, é provável que na superfície da amostra WH_2SO_4 ocorram menos sítios disponíveis para adsorção em

comparação com a amostra WHCl, justificando a menor eficiência de remoção. No sentido de elucidar esse fato, devem ser desenvolvidos estudos visando a determinar as áreas superficiais e a porosidade dos adsorventes.

Os modelos cinéticos PPO e PSO foram escolhidos por serem bastante aplicados em ensaios de adsorção (REVELLAME et al., 2020), além de possuírem significados diferentes, pois enquanto a linearização do modelo de PPO indica independência entre as concentrações de adsorvente e adsorbato, o modelo de PSO descreve situações em que as taxas de adsorção variam conforme os sítios de adsorção dos adsorventes são ocupados pelo adsorbato (HUBBE; AZIZIAN; DOUVEN, 2019). Geralmente, o ajuste ao modelo de PPO é tomado como indicativo de fisissorção e PSO de quimissorção (ZHANG, 2019).

Figura 38. Ajustes lineares da cinética de adsorção pelos modelos de pseudo primeira e segunda ordem para as amostras de *whiskers*.



Fonte: Autoria própria.

É importante destacar que os valores de q_e calculados a partir do modelo de PPO são bastante próximos aos valores obtidos experimentalmente, corroborando o bom ajuste deste modelo cinético.

Tabela 22. Resultados de cinética de adsorção de Alaranjado de Metila nas concentrações 25mg/L e 50mg/L.

Alaranjado de Metila 25mg/L			
Modelo	*Whiskers*	Parâmetros	R^2
PPO	WHCl	$k_1 = 0{,}0097\ min^{-1}$; $q_e = 0{,}84\ mg/g$	0,65368
	WH2SO4	$k_1 = 0{,}0896\ min^{-1}$; $q_e = 0{,}05\ mg/g$	0,16531
	WH3PO4	$k_1 = 0{,}0108 min^{-1}$; $q_e = 0{,}19\ mg/g$	0,82341
PSO	WHCl	$k_2 = 0{,}0742\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$; $q_e = 8{,}47\ mg/g$	0,99901
	WH2SO4	$k_2 = 3{,}5367\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$; $q_e = 5{,}82\ mg/g$	0,99995
	WH3PO4	$k_2 = 0{,}4669\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$; $q_e = 1{,}86\ mg/g$	0,99861
Alaranjado de Metila 50mg/L			
Modelo	*Whiskers*	Parâmetros	R^2
PPO	WHCl	$k_1 = 0{,}0287\ min^{-1}$; $q_e = 2{,}79\ mg/g$	0,90268
	WH2SO4	$k_1 = 0{,}0064\ min^{-1}$; $q_e = 0{,}22\ mg/g$	0,01309
	WH3PO4	$k_1 = 0{,}0059\ min^{-1}$; $q_e = 0{,}42\ mg/g$	0,14191
PSO	WHCl	$k_2 = 0{,}0019\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$; $q_e = 17{,}59\ mg/g$	0,99911
	WH2SO4	$k_2 = 0{,}4467\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$; $q_e = 11{,}41\ mg/g$	0,99995
	WH3PO4	$k_2 = 0{,}0130\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$; $q_e = 4{,}06\ mg/g$	0,99607

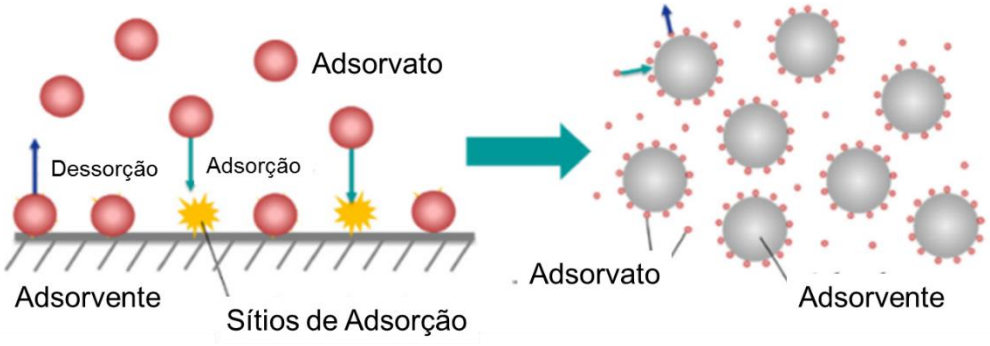
Fonte: Autoria própria.

Além da verificação do tipo de cinética de adsorção, experimentos no equilíbrio foram realizados empregando concentrações mais elevadas de MO (75 mg/L e 100 mg/L) para ajustes de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de identificar mecanismo de adsorção de MO nos *whiskers*. Através das equações da Tabela 19, foram realizadas regressões lineares para verificar o melhor ajuste (R^2) a ambos os modelos. Os resultados se encontram na Figura 40 e Tabela 23.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram escolhidos para descrever as isotermas de adsorção. O modelo de Langmuir é amplamente utilizado para descrever processos de adsorção química em que há formação de uma única camada de adsorvente na superfície do adsorbato (Figura 39). Além disso, este modelo assume que a distribuição dos sítios de adsorção é uniforme na superfície do adsorvente e

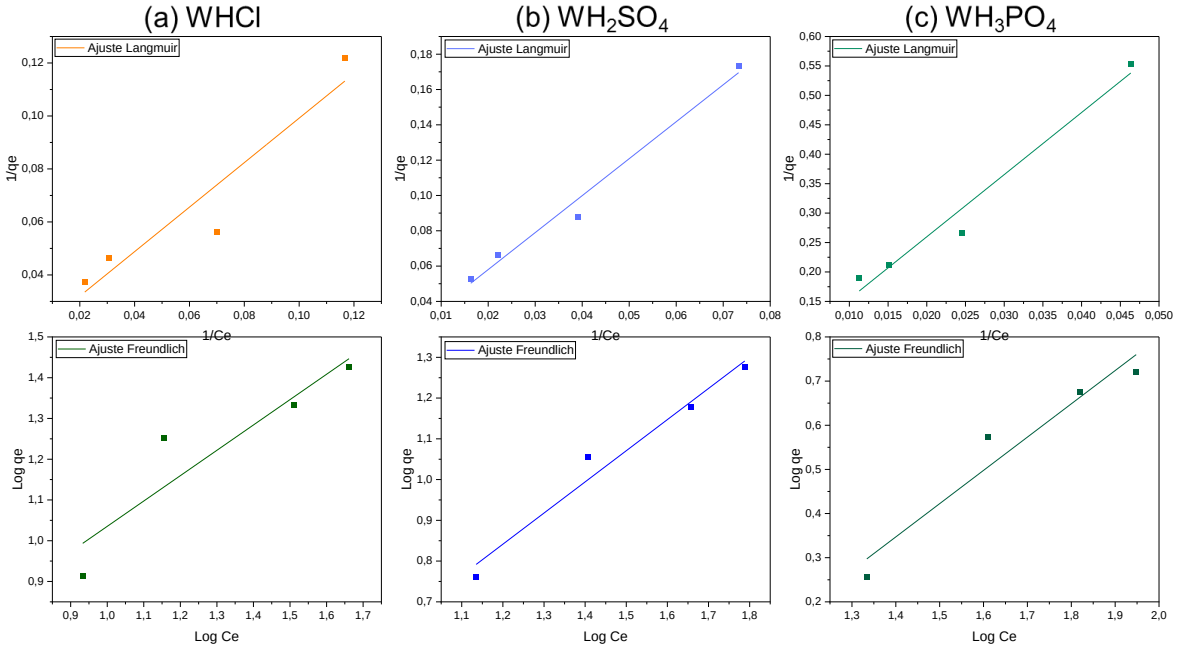
que a energia de adsorção é constante, além de negligenciar interações entre as moléculas de adsorvato (WANG; GUO, 2020). O modelo de Freundlich é empírico, e representa fenômenos de adsorção não lineares sem significado físico. No entanto, em diversos trabalhos este modelo é utilizado para representar adsorções com formação de multicamadas de adsorvato, além de descrever adsorventes com superfícies não homogêneas, servindo como um contraponto ao modelo de Langmuir (WANG; GUO, 2020).

Figura 39. Mecanismo de adsorção descrito pela isoterma de Langmuir.



Fonte: Adaptado de (WANG; GUO, 2020).

Figura 40. Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de MO nas suspensões de *whiskers*.



Fonte: Autoria própria.

Através dos valores do coeficiente de determinação (R^2) é possível verificar que o modelo de Langmuir descreve melhor o mecanismo de adsorção, indicando formação de monocamada de adsorvente na superfície dos *whiskers*. No entanto, a realização de mais experimentos com outras concentrações de MO é necessária, pois alguns dos resultados também indicam bom ajuste ao modelo de Freundlich. Os valores de capacidade de adsorção máxima (q_m) calculados pelo ajuste do modelo de Langmuir indicam que os *whiskers* podem adsorver quantidades ainda maiores de MO do que os resultados obtidos experimentalmente mostram, porém são necessários estudos para caracterizar as superfícies dos *whiskers,* bem como ensaios utilizando maiores concentrações de MO.

Tabela 23. Parâmetros calculados pelo ajuste de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Whisker	Parâmetros	R^2
Langmuir	WHCl	$k_L = 18{,}1x10^{-3}$ $q_m = 65{,}75\ mg/g$	0,851
	WH_2SO_4	$k_L = 7{,}72x10^{-3}$ $q_m = 61{,}84\ mg/g$	0,976
	WH_3PO_4	$k_L = 4{,}61x10^{-3}$ $q_m = 20{,}57\ mg/g$	0,956
Freundlich	WHCl	$k_F = 2{,}589\ mg/g$ $1/n = 0{,}622$	0,785
	WH_2SO_4	$k_F = 0{,}840\ mg/g$ $1/n = 0{,}764$	0,956
	WH_3PO_4	$k_F = 0{,}196\ mg/g$ $1/n = 0{,}753$	0,908

Fonte: Autoria própria.

Ao se comparar os valores de q_e obtidos experimentalmente, bem como os valores de q_m calculados pelo modelo de Langmuir, fica evidente que os *whiskers* de beta-quitina produzidos principalmente por tratamentos com ácidos clorídrico e sulfúrico, *i. e.* as amostras WHCl e WH_2SO_4, apresentam potencial para serem aplicados na remoção de corantes de caráter aniônico, como MO. Para efeitos de comparação, alguns resultados encontrados na literatura para corantes com estas características estão na Tabela 24.

Tabela 24. Comparação entre valores de q_m de adsorventes de quitina para diferentes corantes.

Adsorvente	Corante	q_m (mg/g)	Referência
***Whiskers* de alfa-quitina**	Azul de Bromofenol Azul Brilhante	22,72 8,55	(DHANANASEKARAN; PALANIVEL; PAPPU, 2016)
	Violeta Cristal	39,56	(GOPI; PIUS; THOMAS, 2016)
	Carmim	78,6	(MESHKAT; NEZHAD; BAZMI, 2019)
Quitina modificada por ultrassom	Azul Reativo	211,4	(LIPATOVA; LOSEV; MAKAROVA, 2019)
	Vermelho do Congo	261,89	(HOU et al., 2021)
Mantas de fluoreto de polivilideno/*whiskers*	Índigo Carmim	72,6	(GOPI et al., 2017)
Quitina **Quitina/Poliestireno**	Alaranjado de Metila	2,99 7,04	(UMAR, 2020)
WHCl	***Alaranjado de Metila***	***65,75***	***Este trabalho***
WH_2SO_4	***Alaranjado de metila***	***61,84***	***Este trabalho***

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 24, os valores de q_m obtidos para adsorção de MO através do ajuste à isoterma de Langmuir (≈ 60 mg g^{-1}) foram bastante superiores aos valores encontrados por Umar (2020) , de ≈ 7 mg g^{-1} e similares aos valores encontrados para outros corantes, como Violeta Cristal (≈ 40 mg g^{-1}) e Carmim (≈ 78 mg g^{-1}). No entanto, a modificação da superfície da beta-quitina por irradiação de ultrassom foi responsável por aumentar as capacidades de adsorção para acima de ≈ 200 mg g^{-1} para Azul Reativo e Vermelho do Congo.

Isto indica que, embora os resultados para WHCl e WH_2SO_4 tenham sido bastante satisfatórios para remoção de MO quando comparados a resultados da literatura, é necessário melhor caracterização superficial dos *whiskers*.

3.4. Conclusões Parciais

As capacidades de adsorção calculadas a partir de isotermas de Langmuir atingiram valores relativamente elevados ($q_m \approx 70$ mg/g) para amostras de WHCl e WH_2SO_4, indicando bom resultado comparado a outros adsorventes à base de quitina utilizados para remoção do mesmo corante ($q_m \approx 7$ mg/g).

Ademais, a forma dos *whiskers* e as suas propriedades de superfície parecem afetar as capacidades de remoção de alaranjado de metila pelas diferentes amostras, sobretudo a da amostra WH_3PO_4, que teve baixo desempenho quando comparada às demais amostras, possivelmente em função de sua morfologia (tamanho de partícula menor).

Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

A proposta de produção de nanocristais de beta-quitina a partir da acidólise com HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 foi atingida com sucesso, sendo gerados *whiskers* a partir dos dois primeiros ácidos e nanopartículas esféricas no último. As suspensões de *whiskers* foram caracterizadas e embora diferentes tratamentos tenham sido empregados, os *whiskers* produzidos não apresentaram mudança significativa de $\overline{GA}$, indicando que a escolha das condições de acidólise possibilitou com sucesso a remoção da parte amorfa da beta-quitina, sem alterar as unidades GlcNAc. Estas características abrem possibilidades na subsequente modificação superficial dos *whiskers*, visto que a grande quantidade de grupos acetilados pode ser passível de reações de *N*-desacetilação e substituição por outros grupos funcionais.

Os *whiskers* (WHCl e WH_2SO_4) produzidos apresentaram capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) e adsorção máxima (q_m) consideravelmente elevados para alaranjado de metila em comparação a outros estudos encontrados na literatura. Embora tenham apresentado rápido equilíbrio de adsorção, indicando elevado potencial de interação química com certos tipos de moléculas, estudos mais aprofundados acerca da superfície dos *whiskers* são necessários, notadamente área superficial e porosidade.

É possível concluir que os objetivos propostos por este projeto foram atingidos com sucesso, apesar das dificuldades impostas pela pandemia de Covid-19. Assim, diversos experimentos que haviam sido propostos, como análises de área superficial por isoterma de BET e também análises de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) não foram possíveis de serem realizadas.

Apesar disso e diante dos resultados alcançados, é importante destacar que o presente trabalho abre diversas perspectivas de estudo. Uma delas consiste na melhor avaliação das diferenças conferidas aos *whiskers* pelos tratamentos ácidos. Técnicas poderosas como RMN no estado sólido, XPS e nanotomografia de raios X (encontradas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS) poderiam permitir a avaliação quantitativa de algumas características dos *whiskers*, tais como diferenças na cristalinidade e modificações superficiais, possibilitando a realização de ensaios com planejamento fatorial e, subsequentemente, análises estatísticas para determinar as melhores condições de acidólise em cada caso.

Outra possibilidade consiste em estudos visando modificações químicas e físicas nas superfícies dos *whiskers*, com intuito de conferir novas propriedades físico-químicas às suspensões obtidas.

Além disso, os *whiskers* de beta-quitina produzidos neste trabalho podem ser melhor estudados para rápida adsorção de poluentes, podendo ser aplicados na remoção de fármacos (*e.g.* antibióticos, entre outros), hormônios e íons metálicos, além de outros corantes. Estudos aprofundados nas propriedades e modificações superficiais dos *whiskers* são fundamentais para estas aplicações.

A deposição dos *whiskers* em papel de filtro convencional pode produzir materiais filtrantes de baixo custo, possibilitando aplicações como filtros de seringa para análises laboratoriais, dentre outros. Outra possibilidade decorrente das rápidas taxas de interação superficial consiste na averiguação de outra importante aplicação: a liberação controlada de moléculas, sobretudo fármacos.

Referências Bibliográficas

ABDELMALEK, B. E.; SILA, A.; HADDAR, A.; BOUGATEF, A.; AYADI, M. A. β-Chitin and chitosan from squid gladius: Biological activities of chitosan and its application as clarifying agent for apple juice. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 104, p. 953–962, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.107.

AGUILERA, S. E. Measuring squid fishery governance efficacy: a social-ecological system analysis. **International Journal of the Commons**, Utrecht, v. 12, n. 2, p. 21–57, 2018. DOI: 10.18352/ijc.821.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H.; HUMMADI, E. H. Review on recent progress in chitosan/chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 247, n. June, p. 116690, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116690.

AHMED, S.; IKRAM, S. **Chitosan**: derivatives, composites and applications. Beverly: Scrivener Publishing / Wiley, 2017. v. 1

AKKAYA, G.; UZUN, I.; GÜZEL, F. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. **Dyes and Pigments**, Oxford, v. 73, n. 2, p. 168–177, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.11.005.

ANWER, M. A. S.; WANG, J.; GUAN, A.; NAGUIB, H. E. Chitin nano-whiskers (CNWs) as a bio-based bio-degradable reinforcement for epoxy: evaluation of the impact of CNWs on the morphological, fracture, mechanical, dynamic mechanical, and thermal characteristics of DGEBA epoxy resin. **RSC Advances**, Cambridge, v. 9, n. 20, p. 11063–11076, 2019. DOI: 10.1039/C9RA00769E.

ARANDAY-GARCÍA, R.; ROMÁN GUERRERO, A.; IFUKU, S.; SHIRAI, K. Successive inoculation of Lactobacillus brevis and rhizopus oligosporus on shrimp wastes for recovery of chitin and added-value products. Process Biochemistry, London, v. 58, p. 17–24, 2017. DOI: 10.1016/j.procbio.2017.04.036.

ARKHIPKIN, A. I.; RODHOUSE, P. G. K.; PIERCE, G. J.; SAUER, W.; SAKAI, M.; ALLCOCK, L.; ARGUELLES, J.; BOWER, J. R.; CASTILLO, G.; CERIOLA, L.; CHEN, C. S.; CHEN, X.; DIAZ-SANTANA, M.; DOWNEY, N.; GONZÁLEZ, A. F.; GRANADOS AMORES, J.; GREEN, C. P.; GUERRA, A.; HENDRICKSON, L. C.; IBÁÑES, C.; ITO, K.; JEREB, P.; KATO, Y.; KATUGIN, O. N.; KAWANO, M.; KIDOKORO, H.; KULIK, V. V.; LAPTIKHOVSKY, V. V.; LIPINSKI, M. R.; LIU, B.; MARIÁTEGUI, L.; MARIN, W.; MEDINA, A.; MIKI, K.; MIYAHARA, K.; MOLTSCHANIWSKYJ, N.; MOUSTAHFID, H.; NABHITABHATA, J.; NANJO, N.; NIGMATULLIN, C. M.; OHTANI, T.; PECL, G.; PEREZ, J. A. A.; PIATKOWSKI, U.; SAIKLIANG, P.; SALINAS-ZAVALA, C. A.; STEER, M.; TIAN, Y.; UETA, Y.; VIJAI, D.; WAKABAYASHI, T.; YAMAGUCHI, T.; YAMASHIRO, C.; YAMASHITA, N.; ZEIDBERG, L. D. World squid fisheries. **Reviews in Fisheries Science and Aquaculture**, New York, v. 23, n. 2, p. 92–252, 2015. DOI: 10.1080/23308249.2015.1026226.

AYUB, A.; RAZA, Z. A.; MAJEED, M. I.; TARIQ, M. R.; IRFAN, A.. Development of sustainable magnetic chitosan biosorbent beads for kinetic remediation of arsenic contaminated water. **International Journal of Biological Macromolecules**, Utrecht, v. 163, p. 603–617, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.287.

BARKHORDARI, M. R.; FATHI, M. Production and characterization of chitin nanocrystals from prawn shell and their application for stabilization of pickering emulsions. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v. 82, p. 338–345, 2018. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.04.030.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 152, n. 1–2, p. 26–38, 2009. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.

BIROLLI, W. G.; DELEZUK, J. A. M.; CAMPANA-FILHO, S. P. Ultrasound-assisted conversion of alpha-chitin into chitosan. **Applied Acoustics**, Oxford, v. 103, p. 239–242, 2016. DOI: 10.1016/j.apacoust.2015.10.002.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, Dordrecht, p. 171–180, 2006. DOI: 10.1007/s10570-006-9061-4.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução N° 430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, 2011. p. 1-9.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J; GOYCOOLEA, F. M.; ARGÜELLES-MONAL, W. M.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, London, v. 42, n. 8, p. 3569–3580, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00713-8.

CAMARERO ESPINOSA, S.; KUHNT, T.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. **Biomacromolecules**, Washington DC, v. 14, n. 4, p. 1223–1230, 2013. DOI: 10.1021/bm400219u.

CAMPANA-FILHO, S. P.; DE 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. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000300026.

CAMPANA FILHO, S. P.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e aplicações de quitosana. **Revista de Processos Químicos**, Goiânia, v. 1, n. 2, p. 9–20, 2007.

CAO, J.; CAO, H.; ZHU, Y.; WANG, S.; QIAN, D.; CHEN, G.; SUN, M.; HUANG, W. Rapid and effective removal of Cu2+ from aqueous solution using novel chitosan and laponite-based nanocomposite as adsorbent. **Polymers**, Basel, v. 9, n. 1, p. 1–14, 2017. DOI: 10.3390/polym9010005.

CASADIDIO, C.; PEREGRINA, D. V.; GIGLIOBIANCO, M. R.; DENG, S.; CENSI, R.; DI MARTINO, P. Chitin and chitosans: characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science. **Marine Drugs**, Basel, v. 17, n. 6, p. 369, 2019. DOI: 10.3390/md17060369.

CAUCHIE, H. M. Chitin production by arthropods in the hydrosphere. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 470, p. 63–95, 2002. DOI: 10.1023/A:1015615819301.

CHAUSSARD, G.; DOMARD, A. New aspects of the extraction of chitin from squid pens. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 5, n. 2, p. 559–564, 2004. DOI: 10.1021/bm034401t.

COLIJN, I.; FOKKINK, R.; SCHROËN, K. Quantification of energy input required for chitin nanocrystal aggregate size reduction through ultrasound. **Scientific Reports**, London, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-96657-1.

COUNCIL OF AGRICULTURE, Executive Yuan. **Regulations for Fishing Vessels Conducting Squid Jigging Fishery**. Taipei, 2017.

CRINI, G. Historical review on chitin and chitosan biopolymers. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 17, n. 4, p. 1623–1643, 2019. DOI: 10.1007/s10311-019-00901-0.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Impact of fertilizers and pesticides on soil microflora in agriculture. **Sustainable Agriculture Reviews**. Cham, v. 35 .p. 331-361, 2019. DOI: 10.1007/978-3-319-26777-7.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019. b. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9.

CUONG, H. N.; MINH, N. C.; VAN HOA, N.; TRUNG, T. S. Preparation and characterization of high purity β-chitin from squid pens (Loligo chenisis). **International Journal of Biological Macromolecules**, Utrecht, v. 93, p. 442–447, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.08.085.

DELEZUK, J. M.; CARDOSO, M. B.; DOMARD, A.; CAMPANA-FILHO, S. P. Ultrasound-assisted deacetylation of beta-chitin: influence of processing parameters. **Polymer Internationa**l, Oxford, v. 60, n. 6, p. 903–909, 2011. DOI: 10.1002/pi.3037.

DESBRIÈRES, J.; GUIBAL, E. Chitosan for wastewater treatment. **Polymer International**, Oxford, v. 67, n. 1, p. 7–14, 2018. DOI: 10.1002/pi.5464.

DHANANASEKARAN, S.; PALANIVEL, R.; PAPPU, S. Adsorption of methylene blue, bromophenol blue, and coomassie brilliant blue by α-chitin nanoparticles. **Journal of Advanced Research**, Amsterdam, v. 7, n. 1, p. 113–124, 2016. DOI: 10.1016/j.jare.2015.03.003.

DIAS NETO, J.; DIAS, J. F. O. **O uso da biodiversidade aquática no Brasil:** uma avaliação com foco na pesca. Brasília/DF, Ibama, 2015.

DOMARD, A. A perspective on 30 years research on chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 84, n. 2, p. 696–703, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.083.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E. C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, Philadelphia, v. 446, p. 133–140, 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.01.046.

DOTTO, G. L.; CUNHA, J. M.; CALGARO, C. O.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO2 technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 295, p. 29–36, 2015. b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.009.

DRUZIAN, S. P.; ZANATTA, N. P.; CÔRTES, L. N.; STREIT, A. F. M.; DOTTO, G. L. Preparation of chitin nanowhiskers and its application for crystal violet dye removal from wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 26, n. 28, p. 28548–28557, 2019. DOI: 10.1007/s11356-018-3547-0.

ELIEH-ALI-KOMI, Daniel; HAMBLIN, Michael R. Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials. **International Journal of Advanced Research (Indore)**, *[S. l.]*, v. 4, n. 3, p. 411–427, 2016. DOI: 10.2307/4145104.

FACCHINATTO, William Marcondes; DOS SANTOS, Danilo Martins; DE LACERDA BUKZEM, Andrea; MORAES, Tiago Bueno; HABITZREUTER, Filipe; DE AZEVEDO, Eduardo Ribeiro; COLNAGO, Luiz Alberto; CAMPANA-FILHO, Sérgio Paulo. Insight into morphological, physicochemical and spectroscopic properties of β-chitin nanocrystalline structures. **Carbohydrate Polymers**, *[S. l.]*, v. 273, n. June, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118563.

FACCHINATTO, W. M.; DOS SANTOS, D. M.; DE LACERDA BUKZEM, A.; MORAES, T. B.; HABITZREUTER, F.; DE AZEVEDO, E. R.; COLNAGO, L. A.; CAMPANA-FILHO, S. P. Insight into morphological, physicochemical and spectroscopic properties of β-chitin nanocrystalline structures. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 273, p. 118561-1-118563-14, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118563.

FAO. **FAO yearbook of fishery and aquaculture statistics**. Rome, 2020. DOI: https://doi.org/10.4060/cb1213t.

FIAMINGO, A.; DELEZUK, J. A. M.; TROMBOTTO, S.; DAVID, L.; CAMPANA-FILHO, S. P. Extensively deacetylated high molecular weight chitosan from the multistep ultrasound-assisted deacetylation of beta-chitin. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 32, p. 79–85, 2016. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.02.021.

FIAMINGO, Anderson; OLIVEIRA, Osvaldo N.; CAMPANA-FILHO, Sergio P. Tuning the properties of high molecular weight chitosans to develop full water solubility within a wide pH range. **ChemRxiv**, *[S. l.]*, p. 1–10, 2020. DOI: 10.26434/chemrxiv.11854293.v1.

FILHO, S. P. C.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e Aplicações da Quitosana. **Revista Processos Químicos**, Goiânia, v. 1, n. 2, p. 20, 2007.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041.

FOCHER, B.; NAGGI, A.; TORRI, G.; COSANI, A.; TERBOJEVICH, M. Structural differences between chitin polymorphs and their precipitates from solutions-evidence from CP-MAS 13C-NMR, FT-IR and FT-Raman spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 17, n. 2, p. 97–102, 1992. DOI: 10.1016/0144-8617(92)90101-U.

GAICHAS, S. K.; DEPIPER, G. S.; SEAGRAVES, R. J.; MUFFLEY, B. W.; SABO, M. G.; COLBURN, L. L.; LOFTUS, A. J. Implementing ecosystem approaches to fishery management: risk assessment in the US Mid-Atlantic. **Frontiers in Marine Science**, Lausanne, v. 5, n. NOV, p. 1–25, 2018. DOI: 10.3389/fmars.2018.00442.

GASALLA, M. A.; POSTUMA, F. A.; TOMÁS, A. R. G. Captura de lulas (mollusca: cephalopoda) pela pesca industrial desembarcada em Santos: comparação após 4 décadas. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, Itajaí, v. 9, n. 2, p. 5, 2005. DOI: 10.14210/bjast.v9n2.p5-8.

GOPI, S.; BALAKRISHNAN, P.; PIUS, A.; THOMAS, S. Chitin nanowhisker (ChNW)-functionalized electrospun PVDF membrane for enhanced removal of Indigo carmine. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 165, p. 115–122, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.02.046.

GOPI, S.; PIUS, A.; THOMAS, S. Enhanced adsorption of crystal violet by synthesized and characterized chitin nano whiskers from shrimp shell. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 14, p. 1–8, 2016. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.07.010.

GOPI, S.; THOMAS, S.; PIUS, A. **Handbook of chitin and chitosan**. Amsterdam. Elsevier, 2020. v. 1

GOWTHAMAN, N. S. K.; LIM, H. N.;SREERAJ, T. R.;AMALRAJ, A.; GOPI, S. Advantages of biopolymers over synthetic polymers: social, economi, and environmental aspects. In: Thomas, S.; Gopi, S.; Amalraj, A., (ed.). **Biopolymers and their industrial applications**. Amsterdam. Elsevier, 2021. p. 351-372. DOI: 10.1016/b978-0-12-819240-5.00015-8

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 38, n. 1, p. 43–74, 2004. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.004.

HAMED, I.; ÖZOGUL, F.; REGENSTEIN, J. M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): a review. **Trends in Food Science and Technology**, Oxford, v. 48, p. 40–50, 2016. DOI: 10.1016/j.tifs.2015.11.007.

HEUX, L.;BRUGNEROTTO, J.; DESBRIÈRES, J.;VERSALI, M. F.; RINAUDO, M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 1, n. 4, p. 746–751, 2000. DOI: 10.1021/bm000070y.

HIRAI, A.; ODANI, H.; NAKAJIMA, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by H NMR spectroscopy. **Polymer Bulletin**, Hoboken, v. 26, n. 1, p. 87–94, 1991. DOI: 10.1007/bf00299352.

HONG, M. S.; CHOI, G.M.; KIM, J.; JANG, J.; CHOI, B.; KI, J. K.; JEONG, S.; LEEM, S.; KWON, H. Y.; HWANG, H. B.; IM, H. G.; PARK, J. U.; BAE, B. S.; JUN, J. Biomimetic chitin–silk hybrids: an optically transparent structural platform for wearable devices and advanced electronics. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 28, n. 24, p. 1–11, 2018. DOI: 10.1002/adfm.201705480.

HOU, F.;WANG, D.; MA, X.;FAN, L.; DING, T.;YE, X.;LIU, D. Enhanced adsorption of Congo red using chitin suspension after sonoenzymolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 70, p. 105327, 2021. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105327.

HUANG, J.;CHANG, P. R.; LIN, N.; DUFRESNE, A. **Polysaccharide-based nanocrystals**. Weinheim: Wiley, 2015.

HUANG, Y.; YANG, J.; CHEN, L.; ZHANG, L. Chitin nanofibrils to stabilize long-life pickering foams and their application for lightweight porous materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, DC, v. 6, n. 8, p. 10552–10561, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01883.

HUANG, Y.; YAO, M.; ZHENG, X.; LIANG, X.; SU, X.; ZHANG, Y.; LU, A.; ZHANG, L. Effects of chitin whiskers on physical properties and osteoblast culture of alginate based nanocomposite hydrogels. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 16, n. 11, p. 3499–3507, 2015. DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00928.

HUBBE, M. A.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of Apparent Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics onto Cellulosic Materials: a Review. **BioResources**, Raleigh, v. 14, n. 3, p. 7582–7626, 2019.

HUGGINS, M. L. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. **Journal of the american Chemical Society**, Washington DC, v. 64, n. 11, p. 2716–2718, 1942. DOI: https://doi.org/10.1021/ja01263a056.

JANG, M. K.; KONG, B. G.; JEONG, Y. I.; LEE, C. H.; NAH, J. W. Physicochemical characterization of α-chitin, β-chitin, and γ-chitin separated from natural resources. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 42, n. 14, p. 3423–3432, 2004. DOI: 10.1002/pola.20176.

JEREB, P.;ROPER, C. F. E. **Cephalopods of the world**: an annotated and illustrated catalogue of cephalopod species known to date. Rome: FAO, 2010. v. 2.

JOHN, M. J.; SABU, T. **Natural polymers**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2012. v. 1

JUNG, H. S.; KIM, M. H.; PARK, W. H. Preparation and Structural Investigation of Novel β-Chitin Nanocrystals from Cuttlefish Bone. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, Washington DC, v. 5, n. 4, p. 1744–1752, 2019. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.8b01652.

KAMEDA, T.; MIYAZAWA, M.; ONO, H.; YOSHIDA, M. Hydrogen bonding structure and stability of α-chitin studied by 13C solid-state NMR. **Macromolecular Bioscience**, Weinheim, v. 5, n. 2, p. 103–106, 2005. DOI: 10.1002/mabi.200400142.

KAYA, M.; MUJTABA, M.; EHRLICH, H.; SALABERRIA, A. M.; BARAN, T.; AMEMIYA, C. T.;GALLI, R.; AKYUZ, L.; SARGIN, I.; LABIDI, J. On chemistry of γ-chitin. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 176, p. 177–186, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.076.

KHOR, E. **Chitin fulfilling a biomaterials promise**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2014.

KIM, S. K. **Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives**. Boca Raton: CRC Press, 2011.

KIM, S. J.; HONG, B. M.;PARK, W. H. The effects of chitin/chitosan nanowhiskers on the thermal, mechanical and dye adsorption properties of electrospun PVA nanofibrous membranes. **Cellulose**, Dordrecht, v. 27, n. 10, p. 5771–5783, 2020. DOI: 10.1007/s10570-020-03191

KNAUL, J. Z.; KASAAI, M. R.; BUI, V. T.; CREBER, K. A. M. Characterization of deacetylated chitosan and chitosan molecular weight review. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, v. 76, n. 11, p. 1699–1706, 1998. DOI: 10.1139/cjc-76-11-1699.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, New York, v. 14, n. 5, p. 677–690, 1997. DOI: 10.1023/A:1018509231331.

LAVALL, R. L.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. P. β-chitin from the pens of loligo sp.: extraction and characterization. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, n. 13, p. 2465–2472, 2007. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.09.002.

LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: A review. **Nanoscale**, Cambridge, v. 4, n. 11, p. 3274–3294, 2012. DOI: 10.1039/c2nr30260h.

LIPATOVA, I. M.; LOSEV, N. V.; MAKAROVA, L. I. The influence of the combined impact of shear stress and cavitation on the structure and sorption properties of chitin. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 209, n. November 2018, p. 320–327, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.038.

LIU, P.; SEHAQUI, H.; TINGAUT, P.; WICHSER, A.; OKSMAN, K.; MATHEW, A. P. Cellulose and chitin nanomaterials for capturing silver ions (Ag+) from water via surface adsorption. **Cellulose**, Dordrecht, v. 21, n. 1, p. 449–461, 2014. DOI: 10.1007/s10570-013-0139-5.

LIU, Y.; LIU, M.; YANG, S.; LUO, B.; ZHOU, C. Liquid crystalline behaviors of chitin nanocrystals and their reinforcing effect on natural rubber. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, DC, v. 6, n. 1, p. 325–336, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02586.

LUO, X.; ZHAN, Y.; HUANG, Y.; YANG, L.; TU, X.; LUO, S. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 187, n. 1–3, p. 274–282, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.009.

MA, B.; QIN, A.; LI, X.; ZHAO, X.; HE, C. Structure and properties of chitin whisker reinforced chitosan membranes. I**nternational Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 64, p. 341–346, 2014. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.12.015.

MADDALONI, M.;VASSALINI, I.; ALESSANDRI, I. Green routes for the development of chitin/chitosan sustainable hydrogels. **Sustainable Chemistry**, Basel, v. 1, n. 3, p. 325–344, 2020. DOI: 10.3390/suschem1030022.

MAO, X.; GUO, N.; SUN, J.; XUE, C. Comprehensive utilization of shrimp waste based on biotechnological methods: a review. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 143, p. 814–823, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.042.

MASSOUDINEJAD, M.; RASOULZADEH, H.; GHADERPOORI, M. Magnetic chitosan nanocomposite: Fabrication, properties, and optimization for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 206, n. November 2018, p. 844–853, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.048.

MESHKAT, S. S.; NEZHAD, M. N.; BAZMI, M. R. Investigation of carmine dye removal by green chitin nanowhiskers adsorbent. **Emerging Science Journal**, Calabria, v. 3, n. 3, p. 187–194, 2019. DOI: 10.28991/esj-2019-01181.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução N° 430, De 13 De Maio De 2011. Brasília/DF, p. 8, 2011. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646.

MUZZARELLI, R. A. A.; EL MEHTEDI, M.; MATTIOLI-BELMONTE, M. Emerging biomedical applications of nano-chitins and nano-chitosans obtained via advanced eco-friendly technologies from marine resources. **Marine Drugs**, Basel, v. 12, n. 11, p. 5468–5502, 2014. DOI: 10.3390/md12115468.

NETO, J. D.; FÁTIMA, D. J. de. **O uso da Biodiversidade Aquática no Brasil: uma avaliação com foco na pesca**. 1. ed. Brasília/DF.

OFEM, M. I.;ANYANDI, A. J.; ENE, E. B. Properties of chitin reinforces composites: a review. **Nigerian Journal of Technology**. Nsukka, v. 36, n. 1, p. 57–71, 2017.

ONU, Organização das Nações Unidas. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável ONU Brasil**, 2015. Disponível em: https://brasil.un.org/pt-br/sdgs.

OSORIO-MADRAZO, A.; DAVID, L.; TROMBOTTO, S.; LUCAS, J. M.; PENICHE-COVAS, C.; DOMARD, A. Kinetics study of the solid-state acid hydrolysis of chitosan: evolution of the crystallinity and macromolecular structure. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 11, n. 5, p. 1376–1386, 2010. DOI: 10.1021/bm1001685

PARK, E.; ENANDER, R.; BARNETT, S. M.; LEE, C. Pollution prevention and biochemical oxygen demand reduction in a squid processing facility. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 341–349, 2001. DOI: 10.1016/S0959-6526(00)00074-3.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. de M.; CURVELO, A. A. da S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A.. Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 32, n. 3, p. 486–490, 2010. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.06.022.

PENICHE, C.; ARGÜELLES-MONAL, W.; GOYCOOLEA, F. M. Chitin and chitosan: major sources, properties and applications. In: MOHAMED NACEUR BELGACEM, M. N.; MONOMERS, A. B. T. (org.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 517–542. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00025-9.

PETER, M. G. Applications and Environmental Aspects of Chitin and Chitosan APPLICATIONS AND ENVIRONMENTAL ASPECTS. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, New York, v. 32, n. 4, p. 629–640, 1995.

RANI, P.; JASSAL, P. S. Cadmium Removal Using Magnetized Chitosan Beads From Wastewater. **Earth & Environmental Science Research & Reviews**, Overland Park, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2019. DOI: 10.33140/eesrr.02.01.02.

REVELLAME, E. D.; FORTELA, D. L.; SHARP, W.; HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M. E. Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, London, v. 1, n. October, p. 100032, 2020. DOI: 10.1016/j.clet.2020.100032.

RIEHLE, F.; HOENDERS, D.; GUO, J.;ECKERT, A.; IFUKU, S.; WALTHER, A. Sustainable chitin nanofibrils provide outstanding flame-retardant nanopapers. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 20, p. 1098–1108, 2019. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b01766.

RINAUDO, M.; MILAS, M.; LE DUNG, P. Characterization of chitosan: influence of ionic strength and degree of acatylation on chain expansion . **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 15, p. 281–285, 1993.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, London, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

RIZZI, V.; LACAMITA, D.; GUBITOSA, J.; FINI, P.; PETRELLA, A.; ROMITA, R.; AGOSTIANO, A.; GALBADÓN, J. A.; GORBE, M. I. F.; GÓMEZ-MORTE, T.; COSMA, P. Removal of tetracycline from polluted water by chitosan-olive pomace adsorbing films. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 693, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133620.

ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. London: MacMillan, 1992. DOI: 10.1007/978-1-349-11545-7.

SANTOS, V. P.; MARQUES, N. S. S.; MAIA, P. C. S. V.; DE LIMA, M. A. B.; FRANCO, L. O.; DE CAMPOS-TAKAKI, G. M. Seafood waste as attractive source of chitin and chitosan production and their applications. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 21, n. 12, p. 1–17, 2020. DOI: 10.3390/ijms21124290.

SAPUTRA, M. A. Moving within and beyond illegal crustacean fishery: why do Indonesian fishermen not comply with the crustacean catch ban rule? **Maritime Studies**, Heidelberg, v. 19, n. 4, p. 457–473, 2020. DOI: 10.1007/s40152-020-00194-y.

SARODE, S.; UPADHYAY, P.; KHOSA, M. A.; MAK, T.;SHAKIR, A.; SONG, S.; ULLAH, A. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 121, p. 1086–1100, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.089.

SCHMITZ, C.; AUZA, L. G.; KOBERIDZE, D.;RASCHE, S.; FISCHER, R.; BORTESI, L. Conversion of chitin to defined chitosan oligomers: current status and future prospects. **Marine Drugs**, Basel, v. 17, n. 8, p. 1–22, 2019. DOI: 10.3390/md17080452.

SCHNEIDER, R.; FACURE, M. H. M.; ALVARENGA, A. D.; CHAGAS, P. A. M.; DOS SANTOS, D. M.; CORREA, D. S. Dye Adsorption Capacity of MoS2Nanoflakes Immobilized on Poly(lactic acid) Fibrous Membranes. **ACS Applied Nano Materials**, Washington DC, v. 4, n. 5, p. 4881–4894, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c00442.

SILVA, D. S.; FACCHINATTO, W. M.; SANTOS, D. M. dos; BONI, F. I.; VALDES, T. A.; LEITÃO, A.; GREMIÃO, M. P. D.; COLNAGO, L. A.; CAMPANA-FILHO, S. P.; RIBEIRO, S. J. L. N-(2-hydroxy)-propyl-3-trimethylammonium, O-palmitoyl chitosan: Synthesis, physicochemical and biological properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 178, p. 558–568, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.031.

SILVA, D. S.; ALMEIDA, A.; PREZOTTI, F. G.; FACCHINATTO, W. M.; COLNAGO, L. A.; CAMPANA-FILHO, S. P.; SARMENTO, B. Self-aggregates of 3,6- O , O ’-dimyristoylchitosan derivative are effective in enhancing the solubility and intestinal permeability of camptothecin. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 177, p. 178–186, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.114

TERBOJEVICH, M.; CARRARO, C.; COSANI, A.; MARSANO, E. Solution studies of the chitin-lithium chloride-N,N-di-methylacetamide system. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 180, n. 1, p. 73–86, 1988. DOI: 10.1016/0008-6215(88)80065-X.

TSURKAN, M. V.; VORONKINA, A.; KHRUNYK, Y.; WYSOKOWSKI, M.; PETRENKO, I.; EHRLICH, H. Progress in chitin analytics. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 252, p. 117204, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117204.

UMAR, A. Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution using Chitin and Polystyrene-Modified Chitin : Kinetics and Isotherm Studies. **Chemsearch Journal**, *[S. l.]*, v. 11, n. 1, p. 99–109, 2020.

UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; SINGH, S. A.; PATEL, C. M.; ANITHA, K. L. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 251, n. May 2020, p. 117000, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117000.

URANGA, J.; ETXABIDE, A.; CABEZUDO, S.; DE LA CABA, K.; GUERRERO, P. Valorization of marine-derived biowaste to develop chitin/fish gelatin products as bioactive carriers and moisture scavengers. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 706, p. 135747, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135747.

VARDIKAR, H. S.; BHANVASE, B. A.; RATHOD, A. P.; SONAWANE, S. H. Sonochemical synthesis, characterization and sorption study of Kaolin-Chitosan-TiO2 ternary nanocomposite: Advantage over conventional method. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 217, n. March, p. 457–467, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.07.014.

VIANA, D. L.; OLIVEIRA, J. E. L.; HAZIN, F. H. V.; SOUZA, M. A. C. **Ciências do mar**: dos oceanos do mundo ao nordeste do Brasil: bioecologia, pesca e aquicultura. Olinda: Via Design Publicações, 2021. v. 2

VIDAL, R. R. L.; DESBRIÈRES, J.; BORSALI, R.; GUIBAL, E. Oil removal from crude oil-in-saline water emulsions using chitosan as biosorbent. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, New York, v. 55, n. 5, p. 835–847, 2020. DOI: 10.1080/01496395.2019.1575879.

WANG, C.; ESKER, A. R. Nanocrystalline chitin thin films. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 102, n. 1, p. 151–158, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.10.103.

WANG, C. H.; DOAN, C. T.; NGUYEN, V. B.; NGUYEN, A. D.; WANG, S. L. Reclamation of fishery processing waste: a mini-review. **Molecules**, Basel, v. 24, n. 2234, p. 1–17, 2019.

WANG, J. GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, Oxford, v. 258, p. 127279, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.

WANG, Q.; CHEN, S.; CHEN, D. Preparation and characterization of chitosan based injectable hydrogels enhanced by chitin nano-whiskers. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 65, p. 466–477, 2017. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.09.009.

XIMENES, L. F. Produção de pescado no Brasil e no nordeste brasileiro. **Caderno Setorial - Escritório de Estudos Econômicos do Nordeste - ETENE**, [S. l.], v. 150, p. 1–16, 2021.

YANG, R.; SU, Y.; AUBRECHT, K. B.; WANG, X.; MA, H.; GRUBBS, R. B.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Thiol-functionalized chitin nanofibers for As (III) adsorption. **Polymer**, London, v. 60, p. 9–17, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.01.025.

YOUN, D. K.; NO, H. K.; PRINYAWIWATKUL, W. Preparation and characteristics of squid pen β-chitin prepared under optimal deproteinisation and demineralisation condition. **International Journal of Food Science and Technology**, Legon, v. 48, n. 3, p. 571–577, 2013. DOI: 10.1111/ijfs.12001.

YOUNES, I.; RINAUDO, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources: structure, properties and applications. **Marine Drugs**, Basel, v. 13, n. 3, p. 1133–1174, 2015. DOI: 10.3390/md13031133.

ZENG, J. B.; HE, Y. S.; LI, S. L.;WANG, Y. Z. Chitin whiskers : an overview. **Biomacromolecules**, Washington, DC, v. 13, p. 1–11, 2012.

ZHANG, J. Physical insights into kinetic models of adsorption. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 229, n. July, p. 115832, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115832.

ZHONG, T.; WOLCOTT, M. P.; LIU, H.; WANG, J. Developing chitin nanocrystals for flexible packaging coatings. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 226, p. 115276, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115276.

ZOU, K.; WANG, S. Introducing the seasonal closure into the ccamlr fishery management framework: problems, methods, and prospects. **Sustainability**, Basel, v. 13, n. 17, p. 1–16, 2021. DOI: 10.3390/su13179770.

APÊNDICE A – Espectros de RMN de ^{13}C

Figura 41. Deconvolução dos picos C=O das amostras de beta-quitina e *whiskers*.

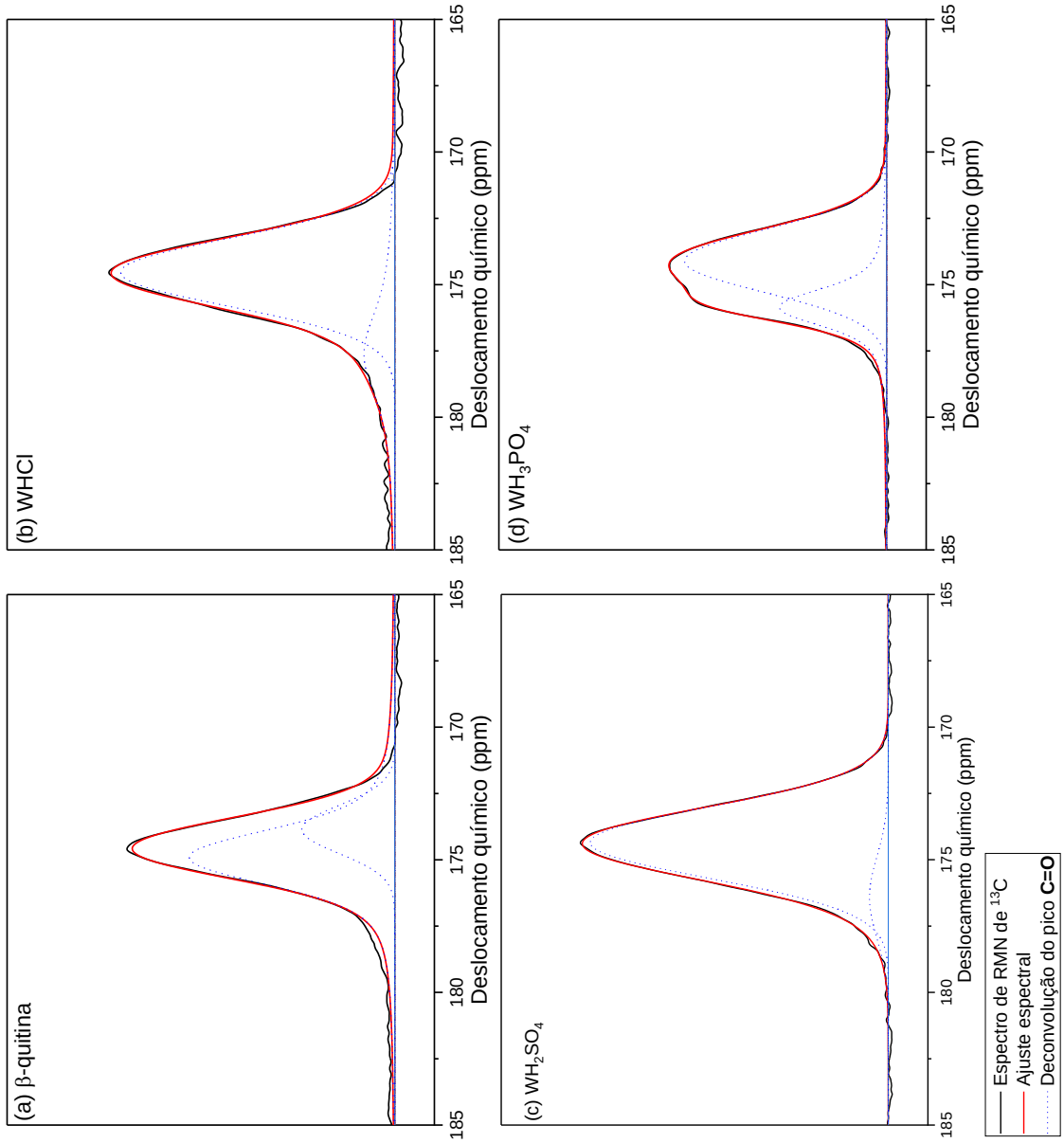
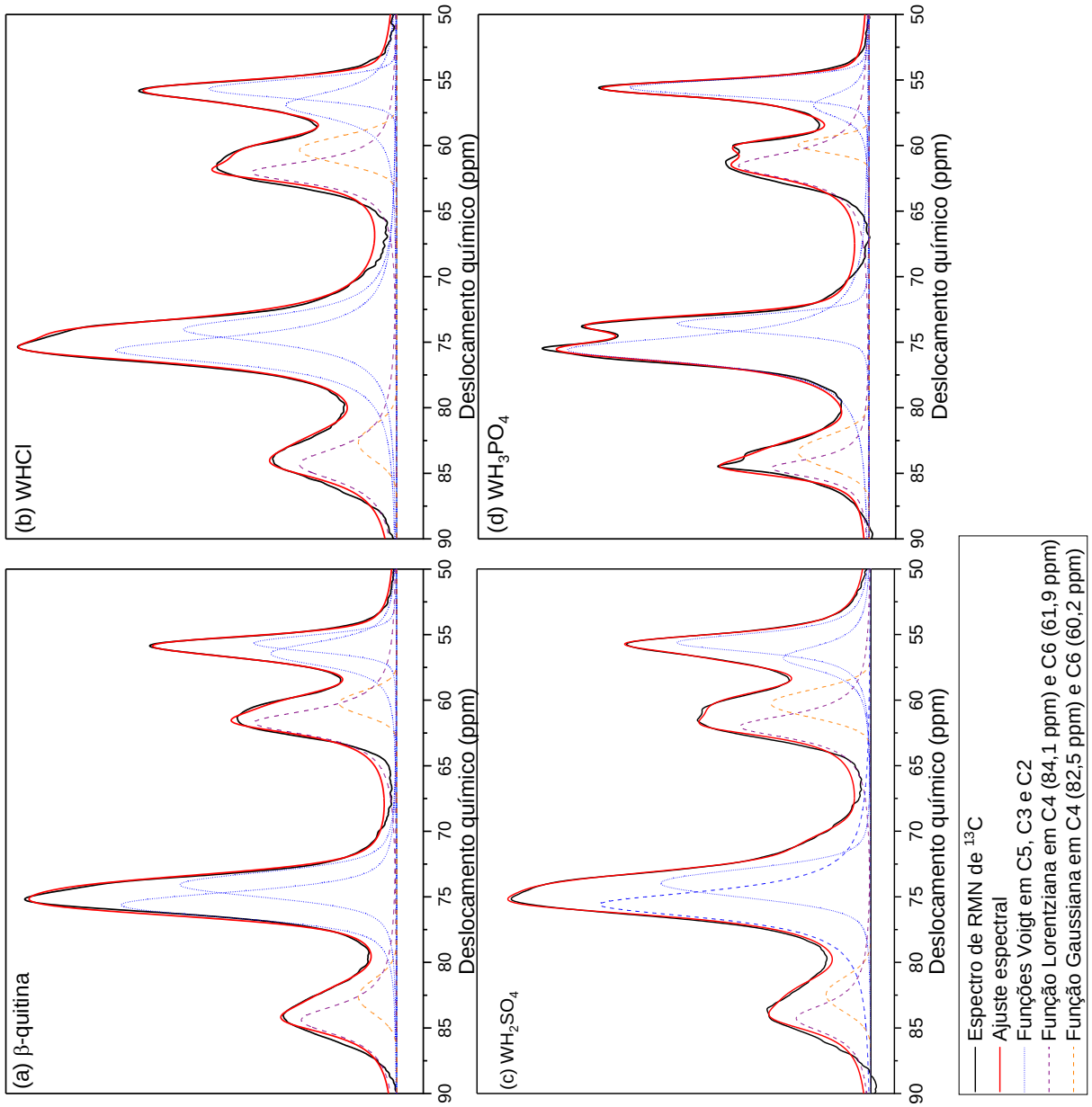


Figura 42. Deconvolução dos picos C2-C6 das amostras de beta-quitina e *whiskers*.



APÊNDICE B – Linhas de base e deconvolução dos difratogramas de Raio X

Figura 43. Linhas de base utilizadas para subtração da parte amorfa nos difratogramas de beta-quitina e *whiskers*.

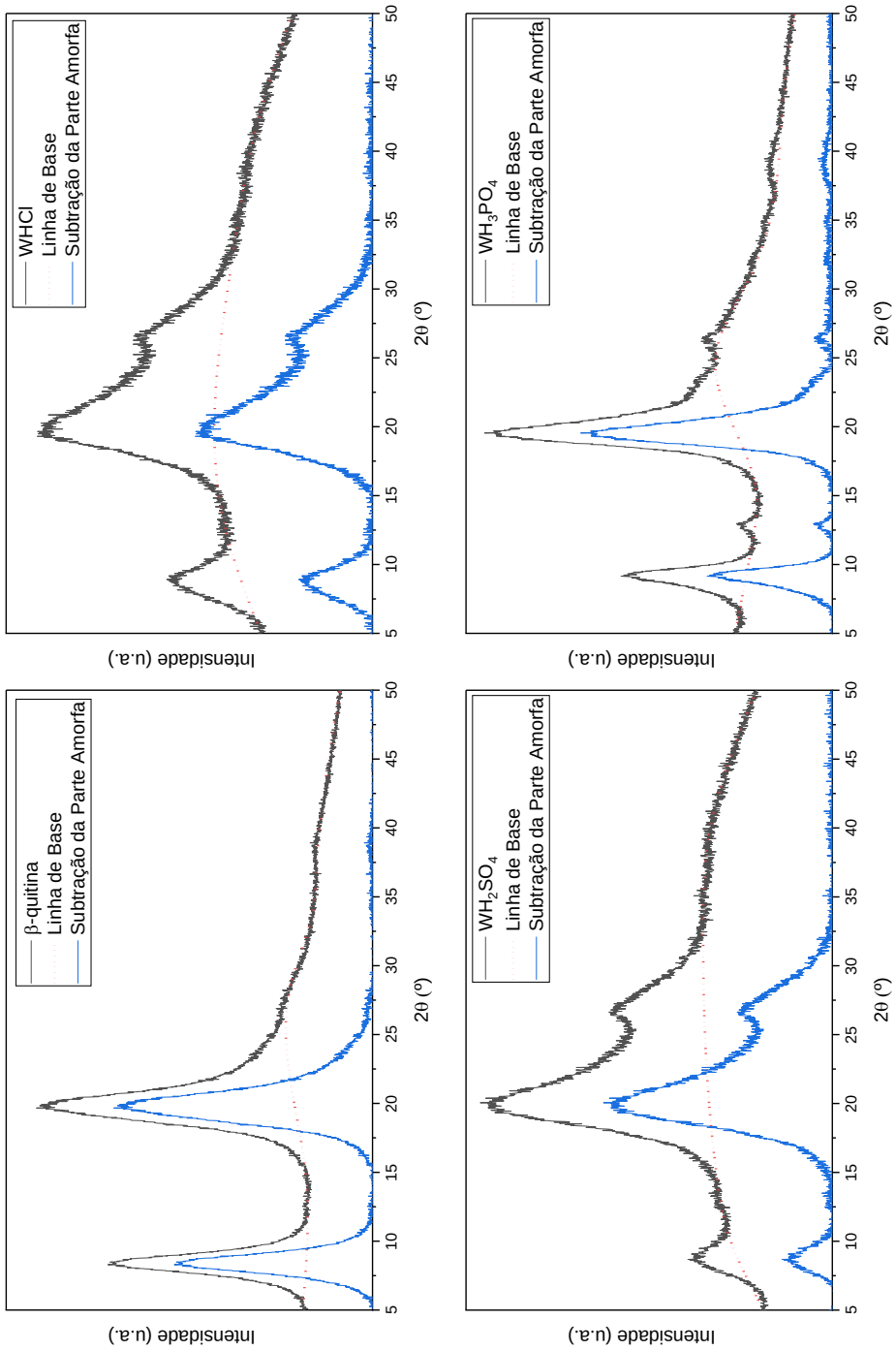
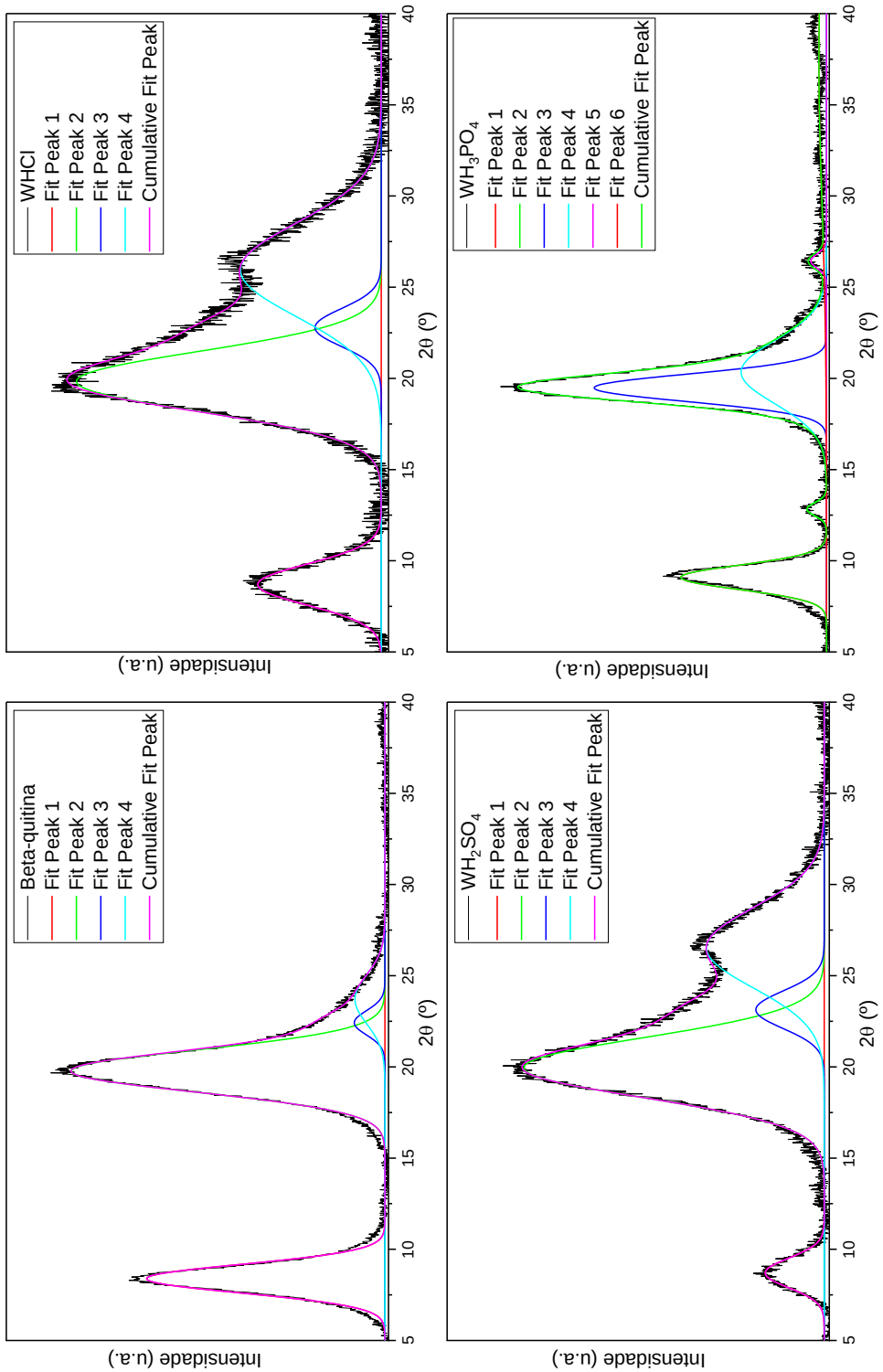



Figura 44. Deconvolução dos picos (110) e (020) para cálclo de cristalinidade das amostra de beta-quitina e *whiskers.*