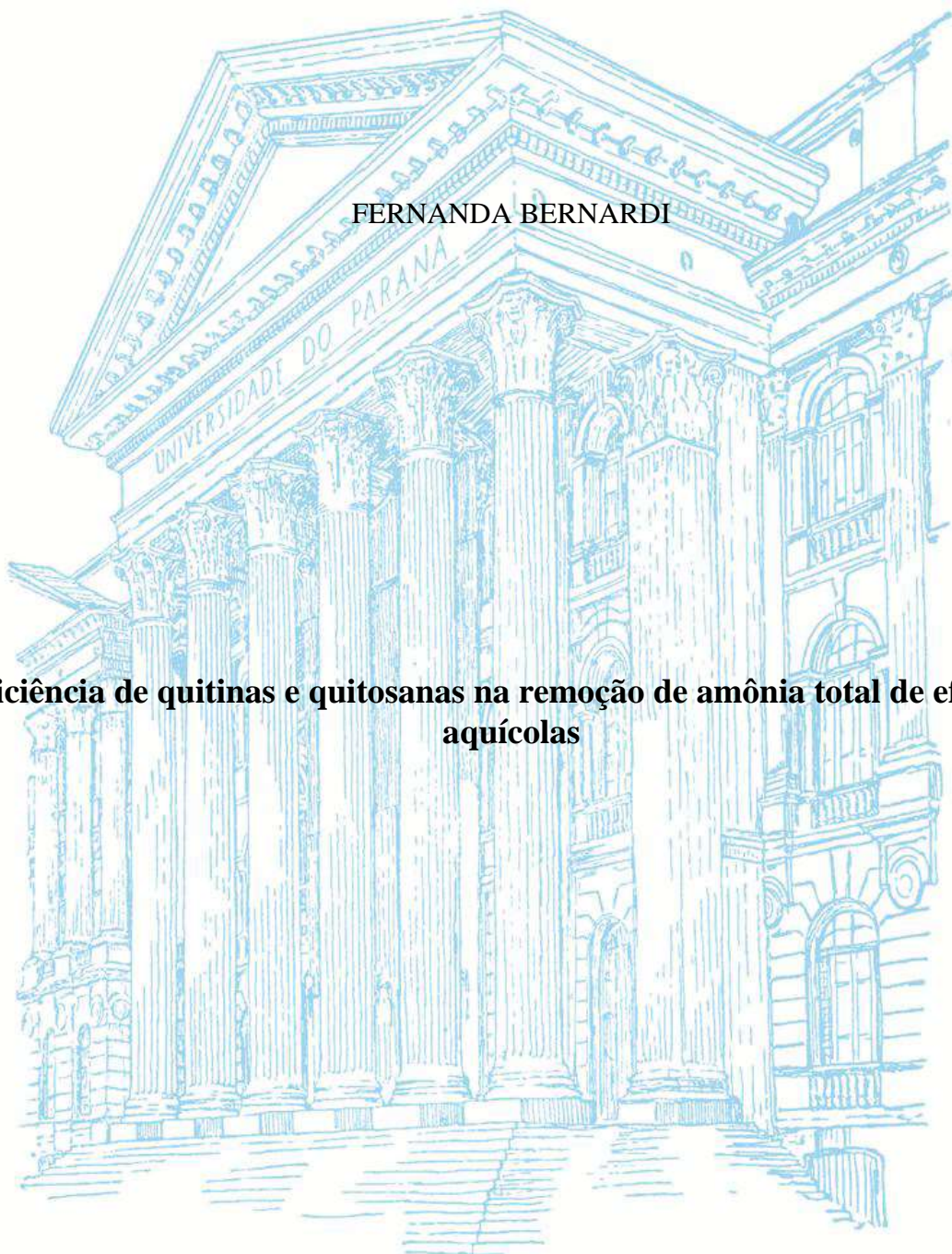


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
DEPARTAMENTO DE ZOOTECNIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AQUICULTURA E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

FERNANDA BERNARDI

**Eficiência de quitinas e quitosanas na remoção de amônia total de efluentes
aquícolas**



Palotina
2016

FERNANDA BERNARDI

**Eficiência de quitinas e quitosanas na remoção de amônia total de efluentes
aquícolas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável do Setor Palotina, Departamento de Zootecnia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável.

Área de concentração: Produção de organismos aquáticos e impactos ambientais da atividade de Aquicultura.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lilian Dena dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Palotina
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B518 Bernardi, Fernanda
Eficiência de quitinas e quitosanas na remoção de amônia total de efluentes aquícolas/ Fernanda Bernardi. – Palotina, 2016.
80f.

Orientadora: Lilian Dena dos Santos
Coorientador: Helton José Alves
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável.

1. Biopolímero. 2. Compostos nitrogenados. 3. Eutrofização.
I. Santos, Lilian Dena dos. II. Alves, Helton José
III. Universidade Federal do Paraná.

CDU 628.16

Ficha catalográfica elaborada por Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor PALOTINA
Programa de Pós Graduação em AQUICULTURA E DESENVOLVIMENTO
SUSTENTÁVEL
Código CAPES: 40001016078P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em AQUICULTURA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **FERNANDA BERNARDI**, intitulada: "**EFICIÊNCIA DE QUITINAS E QUITOSANAS NA REMOÇÃO DE AMÔNIA TOTAL DE EFLUENTES AQUÍCOLAS**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

Palotina, 29 de Julho de 2016.

Prof LILIAN DENA DOS SANTOS
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

Prof EDUARDO LUIS CUPERTINO BALLESTER
Avaliador Interno (UFPR)

Prof HELTON JOSE ALVES
Coorientador - Avaliador Externo (UFPR)

Prof LEDA MARIA SARAGIOTTO COLPINI
Avaliador Externo (UFPR)

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus pais Nelson Bernardi e Lídia de Oliveira Bernardi e a minha irmã Andréia Bernardi.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, saúde, família, pelas oportunidades que me foram concedidas e por ter me dado forças em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Lídia de Oliveira Bernardi e Nelson Bernardi, pelo amor incondicional e por sempre acreditarem em mim.

A minha irmã, Andréia Bernardi, pelo apoio, compreensão e incentivo.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Lilian Dena dos Santos, pela confiança, oportunidade, ensinamentos, conselhos e paciência.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Helton José Alves, pela colaboração e conhecimentos transmitidos.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Eduardo Luis Cupertino Ballester e Prof.^a Dr.^a Leda Maria Saragiotto Colpini por aceitarem prontamente o convite para avaliação deste trabalho e pelas valiosas sugestões.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável por compartilharem parte de seus conhecimentos e experiências.

A minha amiga, Izabel Volkweis Zadinelo, pela amizade e companheirismo, sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho.

A todas as colegas do Laboratório de Qualidade de Água e Limnologia, Claudia Caramelo Brazão, Luana Cagol, Larissa Roberts Petter, Jaqueline Celante, Nathiely Catharine de Moraes Silveira, Jéssica Sabatine Ribeiro, Gabriela Suana Rio, Priscila Soares Oliveira, pela convivência, troca de experiências e por toda ajuda.

A todos os colegas do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, Carine Aline Schwengber, Angela Maria Wiest, Fabiana de Marqui Mantovan, Jéssica Vanessa Schaffer, Monica Vieceli, Rafaela Luisa Kowalski, e em especial ao Rodolfo de Andrade Schaffner, por todas as dúvidas esclarecidas.

A UFPR - Setor Palotina, por ter dado o suporte necessário aos meus estudos.

A Fundação Araucária pela bolsa de estudos concedida.

A todos cujos nomes não foram mencionados, mas que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito obrigada a todos!

Tente uma, duas, três vezes e se possível tente a quarta, a quinta e quantas vezes for necessário.

Só não desista nas primeiras tentativas, a persistência é amiga da conquista.

Se você quer chegar onde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz.

(BILL GATES)

Eficiência de quitinas e quitosanas na remoção de amônia total de efluentes aquícolas

RESUMO

A principal fonte de nitrogênio amoniacal na água de viveiros de aquicultura é a excreção nitrogenada dos organismos aquáticos e a degradação por micro-organismos dos alimentos não consumidos e das fezes. Para que a aquicultura continue crescendo é preciso que os métodos de tratamento de efluentes acompanhem o crescimento da atividade, e que sejam de baixo custo e fácil operação. Diante disto, existe uma grande demanda por materiais naturais que possam agir como adsorventes de amônia. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de adsorção de quitinas de camarões marinhos (QT1) e de água-doce (QT2), de três quitosanas comerciais (Q1, Q2 e Q3) e uma quitosana produzida em laboratório (Q4) na remoção de amônia total de efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais de amônia e de efluentes naturais de aquicultura. Para a caracterização dos adsorventes foram realizadas análises de titulação condutimétrica, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X. Foram realizados ensaios de efeito da dosagem do adsorvente em diferentes concentrações iniciais de amônia do efluente sintético. Foi preparada uma solução estoque de NH_4Cl 1000 mg L^{-1} . A partir desta, por diluições, preparou-se soluções com concentrações de amônia total de: 0,09; 0,95; 2,17; 5,62; 7,95; 9,12 e $22,91 \text{ mg L}^{-1}$, com pH fixo em 7,5. Os testes de adsorção foram realizados em batelada à 25°C , utilizando-se amostras de 100 mL das soluções descritas anteriormente, aos quais foram adicionados os adsorventes QT1, QT2, Q1, Q2, Q3 e Q4 nas concentrações: 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% (m m^{-1}). Os sistemas adsorvato/adsorvente foram agitados por três horas em um shaker (170 rpm), em seguida foram coletadas em triplicata alíquotas de 7 mL da solução e centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. A concentração de amônia total foi determinada no sobrenadante. Também foram realizados ensaios de remoção de amônia total de efluentes aquícolas por adsorção. Cada efluente aquícola foi analisado de forma simples: adicionou-se 1,0% (m m^{-1}) do adsorvente Q2 a 1 L do efluente sob agitação magnética e coletou-se em triplicata alíquotas de 7 mL do sobrenadante em intervalos de tempo que variaram entre 1 a 300 min (1; 5; 10; 15; 30; 60; 90; 120; 180; 240 e 300 min). As alíquotas coletadas foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. A concentração de amônia total foi determinada no sobrenadante. Através da análise de fisissorção de nitrogênio (BET) verificou-se que a quitosana comercial 3 (Q3), a quitosana obtida em laboratório (Q4), a quitina de camarão marinho (QT1) e a quitina de camarão de água-doce (QT2) possuem uma área superficial muito pequena quando comparadas as quitosanas comerciais 1 e 2 (Q1 e Q2). Nas micrografias dos adsorventes observou-se que as amostras Q1 e Q2 apresentam superfícies mais rugosas e porosas que as demais amostras. Os principais elementos químicos presentes nas amostras analisadas foram carbono e oxigênio, sendo que as amostras Q1 e Q2 também apresentaram grande porcentagem de cálcio. As quitosanas comerciais 1 e 2 apresentaram picos de maior cristalinidade e mais nítidos que os de QT1 e QT2, confirmando a característica de material mais natural das Q1 e Q2, demonstrando que estas, possivelmente, são menos processadas que as QT1, QT2, Q3 e Q4. Todas as dosagens de quitosanas Q1 e Q2 testadas removeram 100% na menor concentração inicial de amônia ($0,09 \text{ mg L}^{-1}$). Para as demais concentrações iniciais ocorreu uma maior remoção de amônia quando foi adicionada uma dosagem maior de quitosana. As amostras de quitinas QT1 e QT2 e as demais amostras de quitosanas Q3 e Q4 não foram eficientes no processo de adsorção de amônia de efluentes sintéticos, indicando que as concentrações utilizadas dos adsorventes deveriam ter sido maiores. A quitosana 2 mostrou-se mais eficiente no processo de adsorção de amônia total,

removendo até 94,33% de amônia de efluente sintético com concentração inicial de 7,35 mg L⁻¹. Em efluentes aquícolas com concentrações iniciais de 0,14; 0,27 e 0,50 mg L⁻¹ de amônia, a quitosana 2 com a dosagem de 1,0% (m m⁻¹) apresentou 100% de eficiência de remoção de amônia, sendo que para os dois primeiros efluentes testados a adsorção de amônia foi imediata, não ocorrendo variação durante o tempo de agitação (1 a 300 min).

Palavras-chave: Biopolímero. Compostos nitrogenados. Eutrofização. Qualidade de água.

Efficiency of chitins and chitosans in the removal of total ammonia of aquaculture effluents

ABSTRACT

The main source of ammonia nitrogen in the water aquaculture ponds is nitrogenous excretion of aquatic organisms and degradation by microorganisms of uneaten feed and feces. So that aquaculture keep growing it is necessary that the effluents treatment methods follow the growth of activity, and they are low cost and easy operation. Given this, there is a great demand for natural materials that can act as adsorbents of ammonia. This study aimed to evaluate efficiency of adsorption of chitins marine shrimp (QT1) and freshwater (QT2), three commercial chitosan (Q1, Q2 and Q3) and chitosan produced in laboratory (Q4) in the removal of total ammonia synthetic effluents with different initial concentrations of ammonia and natural aquaculture effluents. For the characterization of adsorbents were performed analysis conductimetric titration, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction. Adsorbent dosage effect tests at different initial concentrations of ammonia from the synthetic effluent were performed. A stock solution of NH_4Cl 1000 mg L^{-1} was prepared. From this, a dilution prepared solutions with concentrations of total ammonium: 0.09; 0.95; 2.17; 5.62; 7.95; 9.12 and 22.91 mg L^{-1} with a fixed pH 7.5. Adsorption tests were conducted in batch mode at 25°C using 100 mL samples of effluente described above, to which was added adsorbents QT1, QT2, Q1, Q2, Q3 and Q4 concentrations: 1.0; 2.5; 5.0; 7.5 and 10.0% (w w^{-1}). The systems adsorbate/adsorbent were stirred for three hours in a shaker (170 rpm), then they were taken in triplicate aliquots of 7 mL of solution and centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes. The final concentration of total ammonia in the supernatant was determined. Also were made tests removal of total ammonia effluents aquaculture per adsorption. Each effluent was analyzed as follows: added 1.0% (w w^{-1}) of adsorbent Q2 to 1 L of the effluent under magnetic stirring and collected in triplicate aliquots of the supernatant at time intervals ranging from 1 to 300 min (1; 5; 10; 15; 30; 60; 90; 120; 180; 240 e 300). The aliquots collected were centrifuged at 3000 rpm for 10 minutes. The final concentration of total ammonia in the supernatant was determined. Through the nitrogen physisorption analysis (BET) it was found that the commercial chitosan 3 (Q3), the chitosan obtained in the laboratory (Q4), the marine shrimp chitin (QT1) and freshwater shrimp chitin (QT2) have a very small surface area when compared to the commercial chitosans 1 e 2 (Q1 and Q2). In the micrographs of the adsorbents it was observed that the samples Q1 and Q2 have rougher surfaces and porous than the other samples. The main chemical elements present in the samples analyzed were carbon and oxygen, the Q1 and Q2 samples also showed large percentage of calcium. Commercial chitosans 1 and 2 had higher crystallinity peaks and sharper than those of QT1 and QT2, confirming the characteristic of most natural material of Q1 and Q2, demonstrating that these possibly are less processed than QT1, QT2, Q3 and Q4. All dosages chitosans Q1 and Q2 tested removed 100% in initial concentration lowest of ammonia (0.09 mg L^{-1}). For other initial concentrations occurred greater removal of ammonia was added as a higher dosage chitosan. The samples of chitin QT1 and QT2 and other samples of Q3 and Q4 chitosan were not efficient in the ammonia adsorption process of synthetic effluent, indicating that the concentrations used the adsorbents should have been higher. The chitosan 2 was more efficient in ammonia adsorption process to remove 94.33% of ammonia of synthetic effluent with an initial concentration of 7.35 mg L^{-1} . In aquaculture effluents with initial concentrations of 0.14; 0.27 and 0.50 mg L^{-1} of ammonia, chitosan 2 with the dosage of 1.0% (w w^{-1}) showed 100% removal efficiency of ammonia, being that for the first two effluents

tested the adsorption of ammonia was immediate, not occurring variation during the stirring time (1 to 300 min).

Keywords: Biopolymer. Nitrogenous compounds. Eutrophication. Water quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da quitina	22
Figura 2 - Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina, sendo que as setas representam as cadeias poliméricas no sentido do terminal não-redutor para o redutor.....	23
Figura 3 - Estrutura química da quitosana.....	24
Figura 4 - Reação de produção de quitosana a partir de quitina por via alcalina	26

I - Adsorção de amônia total de efluentes aquícolas utilizando quitinas e quitosanas

Figura 1 - Fluxograma do processo de obtenção da quitina	39
Figura 2 - Curva de titulação condutimétrica das amostras de quitosana Q3 e Q4.....	45
Figura 3 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do adsorvente Q1	46
Figura 4 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do adsorvente Q2	47
Figura 5 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do adsorvente Q3	48
Figura 6 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do adsorvente Q4	49
Figura 7 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do adsorvente QT1	50
Figura 8 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do adsorvente QT2.....	51
Figura 9 - Micrografias dos adsorventes. Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce.....	52
Figura 10 - Difractogramas dos adsorventes	57
Figura 11 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 0,09 mg L ⁻¹ de amônia	60
Figura 12 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 0,95 mg L ⁻¹ de amônia	61
Figura 13 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 2,17 mg L ⁻¹ de amônia	62
Figura 14 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 5,62 mg L ⁻¹ de amônia	63

Figura 15 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 7,95 mg L ⁻¹ de amônia	64
Figura 16 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 9,12 mg L ⁻¹ de amônia	65
Figura 17 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de 22,91 mg L ⁻¹ de amônia	66
Figura 18 - Superfície de resposta da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L ⁻¹) e da dosagem da quitosana 1 (resposta máxima: ■ e mínima: ■)	67
Figura 19 - Curva de contorno da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L ⁻¹) e da dosagem da quitosana 1	68
Figura 20 - Superfície de resposta da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L ⁻¹) e da dosagem da quitosana 2 (resposta máxima: ■ e mínima: ■)	69
Figura 21 - Curva de contorno da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L ⁻¹) e da dosagem da quitosana 2	70
Figura 22 - Efeito do tempo de agitação (min) sobre a eficiência de remoção (%) de amônia total dos efluentes 1, 2, 3, 4 e 5	72

LISTA DE TABELAS

I - Adsorção de amônia total de efluentes aquícolas utilizando quitinas e quitosanas

Tabela 1 - Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros dos adsorventes	51
Tabela 2 - Percentual médio de elementos químicos presentes nos adsorventes	55
Tabela 3 - Eficiência de remoção de amônia total por quitosanas (Q1 e Q2) em efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais de amônia.....	59
Tabela 4 - Parâmetros químicos dos efluentes aquícolas coletados e após os 300 min de agitação em contato com a quitosana 2	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 IMPACTOS DOS EFLUENTES AQUÍCOLAS	17
2.2 AMÔNIA.....	18
2.3 ADSORÇÃO	19
2.4 PRODUÇÃO DE CAMARÕES NO BRASIL E GERAÇÃO DE RESÍDUOS	21
2.5 QUITINA	22
2.6 QUITOSANA.....	24
3 REFERÊNCIAS	27
4 OBJETIVOS	32
4.1 OBJETIVO GERAL.....	32
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
I - Adsorção de amônia total de efluentes aquícolas utilizando quitinas e quitosanas...	33
RESUMO	34
ABSTRACT	35
1 INTRODUÇÃO	35
2 MATERIAL E MÉTODOS	37
2.1 OBTENÇÃO DA QUITINA	38
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	39
2.2.1 Titulação Condutimétrica	39
2.2.2 Fisissorção de Nitrogênio (N ₂)	40
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	40
2.2.4 Difração de raios X (DRX).....	41
2.3 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE AMÔNIA DO EFLUENTE SINTÉTICO	41
2.4 REMOÇÃO DE AMÔNIA TOTAL DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO	42
2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	44

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	44
3.1.1 Titulação Condutimétrica	44
3.1.2 Fisissorção de Nitrogênio (N ₂)	46
3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	52
3.1.4 Difração de raios X (DRX).....	56
3.2 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE AMÔNIA DO EFLUENTE SINTÉTICO	58
3.3 REMOÇÃO DE AMÔNIA TOTAL DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO	71
4 CONCLUSÃO	76
5 REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os efluentes gerados pela atividade de aquicultura apresentam características semelhantes àqueles dos efluentes domésticos, isto é, com elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), grande concentração de sólidos em suspensão, compostos nitrogenados e fosfatados. Esta semelhança permite uma analogia dos impactos causados pelos sistemas de produção aquícola, contribuindo para a eutrofização dos rios, riachos e lagos (ZANIBONI FILHO, 2005).

A produção de organismos aquáticos em viveiros escavados, com fertilização orgânica para aumentar a produtividade primária e fornecer alimento para os animais está seriamente comprometida pelo impacto ambiental causado pelos efluentes dessa piscicultura (CREPALDI et al., 2006). Muitos aquicultores com o objetivo de evitar o acúmulo de substâncias com elevada toxicidade, realizam constante renovação da água de cultivo. Trata-se de uma prática pouco ética, pois além de terem acesso privilegiado à água de qualidade, os efluentes são rejeitados sem qualquer tipo de tratamento prévio (BRANCO, 2012).

O nitrogênio encontra-se presente em água nas principais formas: amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), nitrogênio gasoso (N_2), íon nitrito (NO_2^-) e íon nitrato (NO_3^-). A forma molecular, não ionizada (NH_3), coexiste em equilíbrio com a amônia ionizada (NH_4^+) e a concentração de cada uma depende do pH e temperatura do meio. Em valores de pH abaixo da neutralidade há apenas uma pequena concentração de amônia não ionizada (NH_3) (THANS, 2008).

A remoção de íons amônio (NH_4^+) é uma técnica importante no controle de amônia (NH_3) em efluentes aquícolas, pois embora o epitélio branquial dos peixes seja permeável apenas a NH_3 , sabe-se que o aumento do pH do efluente provoca a conversão de íons amônio em amônia, resultando em toxicidade aos organismos cultivados (ARANTES et al., 2015). A excreção branquial da amônia presente no sangue dos organismos aquáticos é dificultada em concentrações altas deste composto na água de cultivo. Com o aumento de amônia no sangue, e conseqüentemente, nos tecidos, ocorre uma disfunção generalizada no metabolismo oxidativo celular (SÁ, 2012).

Os principais constituintes dos efluentes dos sistemas de produção intensiva de peixes são os resíduos sólidos (principalmente carbono orgânico e compostos nitrogenados em suspensão ou acumulados no sedimento do fundo) e solúveis (provenientes de metabólitos da espécie produzida, de resíduos sólidos em decomposição ou lixiviação) (MOURA; VIEIRA, 2010). Estes compostos raramente podem ser totalmente removidos por tratamentos

convencionais, como: sistemas de policultivo, sistema de recirculação, lagoas de estabilização (lagoas anaeróbias, lagoas facultativas, lagoas de maturação, lagoas de macrófitas) e *wetlands* construídos (sistema de tratamento de efluentes com macrófitas enraizadas) (MORO et al., 2013). O uso de processos biotecnológicos como a adsorção no tratamento destes efluentes terá efeitos positivos na qualidade do ambiente, pela redução da poluição, tanto em volume quanto em carga lançados para o meio (SOARES, 2000), podendo ser empregados como adsorventes materiais naturais, os quais estão disponíveis em grandes quantidades (ARRUDA et al., 2003).

Devem ser levadas em consideração algumas características para a escolha de um bom material adsorvente, tais como superfície específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo, capacidade de adsorção, etc. Sendo assim, para um adsorvente apresentar elevado desempenho na capacidade de adsorção deseja-se que várias destas características estejam presentes (BANDEIRA, 2007).

A adsorção é um método bastante eficaz na remoção de compostos químicos em soluções aquosas, principalmente quando são utilizados materiais adsorventes de fácil obtenção como a quitina e a quitosana, tornando o processo de tratamento de efluentes de baixo custo (CHAVES, 2009).

A quitina é amplamente encontrada na natureza, principalmente no exoesqueleto de crustáceos (camarão, caranguejo, lagosta), na cutícula dos insetos e na parede celular de alguns fungos e leveduras (SANTOS, 2009).

A quitosana é o derivado mais importante da quitina, obtida pela desacetilação química da mesma. É um polímero natural, atóxico e, devido à presença dos grupos $-NH_2$ e $-OH$ na sua estrutura, possui características que lhe conferem uma ampla aplicação. A quitosana vem sendo utilizada atualmente no tratamento de águas, produção de cosméticos, drogas e medicamentos, aditivos alimentícios, membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais (SANTOS, 2009).

Atualmente existem poucas informações referentes ao uso da quitina e da quitosana como adsorventes de amônia total de efluentes aquícolas. Por esta razão, o presente estudo buscou analisar a possibilidade de utilização de quitinas de camarões marinhos e de água-doce, além de quitosanas de diferentes origens como adsorventes de amônia total de efluentes sintéticos e reais (aquicultura).

Com o objetivo de minimizar os impactos ambientais da aquicultura tanto em relação aos provocados pelo lançamento de efluentes no meio ambiente quanto aos causados pelo descarte inadequado dos resíduos do processamento de camarões, este trabalho propôs avaliar

o potencial de adsorventes naturais e baratos, como a quitina e a quitosana, produzidos a partir de resíduos ambientais no tratamento de efluentes da aquicultura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 IMPACTOS DOS EFLUENTES AQUÍCOLAS

O efluente aquícola é caracterizado como a água resultante de um sistema de produção de organismos aquáticos que é lançada no ambiente com ou sem tratamento prévio. Os efluentes aquícolas são oriundos da renovação diária de água nos tanques de produção ou da despesca dos peixes na fase final do ciclo de produção (engorda), quando o volume dos tanques é reduzido para facilitar a captura dos animais. Nesse momento, parte da matéria orgânica originária da ração não consumida e da excreção nitrogenada dos peixes é lançada no ambiente (MORO et al., 2013).

Embora os efluentes provenientes da atividade de aquicultura constituam uma fonte localizada de poluição, estes possuem a particularidade de normalmente serem lançados para o ambiente de uma forma difusa, sendo a poluição resultante difícil de prever, quantificar e controlar (SOARES, 2000).

Alguns aspectos qualitativos (físicos, químicos e microbiológicos) e quantitativos (concentração de poluentes e vazão) podem modificar os efluentes provenientes da aquicultura, como: tipo de sistema de produção (*raceways*, viveiros escavados, tanques-rede, etc.), biomassa dos organismos, taxas de produção no tempo (Kg/tempo), grau de intensificação do sistema de produção (densidade de estocagem, Kg/unidade de espaço), qualidade e quantidade da água de abastecimento, tempo de permanência do efluente dentro dos sistemas de produção (tempo de retenção hidráulica), espécie e idade do peixe produzido, tipo de ração e taxa de alimentação (qualidade e quantidade do alimento fornecido) e práticas de manejo adotadas (MORO et al., 2013).

Em geral, os resíduos provenientes da aquicultura são derivados da ração e da excreção dos peixes e podem estar sedimentados, suspensos ou dissolvidos, ocasionando elevados valores de DBO (demanda bioquímica de oxigênio), DQO (demanda química de oxigênio), nitrogênio e fósforo. O nitrogênio pode ser encontrado como inorgânico (amônia, nitrito e nitrato) e orgânico, enquanto o fósforo pode estar presente na forma de ortofosfato e

fosfato orgânico. Devido a estas características, os efluentes contribuem para a eutrofização dos corpos hídricos receptores, como rios, riachos e lagos (MORO et al., 2013).

Os efluentes procedentes do processamento de peixes apresentam elevada carga orgânica, sendo que o excesso de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, podem causar eutrofização e desequilíbrio ecológico no ecossistema (COSMANN et al., 2012), provocando efeitos negativos, tais como proliferação de algas, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido, formação de toxinas, problemas de odor, morte de peixes, efeitos prejudiciais à saúde humana, dificultando a autodepuração do corpo d'água receptor (KUMMER et al., 2011).

A resolução 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011), dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Nesta resolução, os lançamentos de nitrogênio amoniacal total não podem ultrapassar o limite de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$.

2.2 AMÔNIA

A principal fonte de amônia para a água em sistemas intensivos de produção de peixes e camarões é a excreção nitrogenada, a decomposição orgânica de detritos provenientes das fezes dos animais produzidos e do plâncton morto (SÁ, 2012).

A amônia (NH_3) é um composto resultante da oxidação dos aminoácidos pelas células vivas, sejam de tecidos orgânicos ou bactérias. Em contato com a água, a amônia (NH_3) forma a amônia ionizada (NH_4^+), as quais juntas constituem a amônia total. A amônia não ionizada (NH_3) é tóxica aos organismos aquáticos, enquanto o íon amônio (NH_4^+) é atóxico. Os dois principais fatores que afetam as duas proporções químicas de amônia total são o pH e a temperatura. Há um aumento na proporção de amônia não ionizada quando o pH da água está elevado, assim como com o aumento da temperatura na água (SÁ, 2012).

As membranas branquiais dos peixes são permeáveis ao NH_3 por possuírem afinidade com compostos lipofílicos, mas não são ao NH_4^+ que apresenta característica lipofóbica. A amônia não ionizada (NH_3) incrementa-se cerca de dez vezes para cada unidade de pH que aumenta na água de cultivo. Os valores letais de amônia total ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) para peixes são de $2,0$ a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ e de amônia tóxica (NH_3) de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ (MORO et al., 2013). A exposição contínua dos peixes à amônia não ionizada pode causar um aumento do pH

sanguíneo, afetar a permeabilidade interna de íons pela água, aumentar o consumo de O₂, aumentar a susceptibilidade a doenças e afetar órgãos como os rins e baço (RIBEIRO, 2001).

Segundo Arana (2010) quando a concentração de amônia aumenta na água de cultivo, a excreção deste metabólito, na maioria dos organismos aquáticos diminui, ocasionando um aumento no nível de amônia no sangue e nos tecidos. A fisiologia dos organismos aquáticos pode ser seriamente afetada em nível de célula, órgão e sistema devido ao aumento da concentração interna de amônia nestes animais.

A amônia não ionizada (NH₃) originária do ambiente aquático ou da produção deste composto pelos organismos, quando dentro da célula é transformada em amônia ionizada (NH₄⁺), com a liberação de hidroxilas (OH⁻). Este incremento de amônia no sangue (e, conseqüentemente, do pH intracelular) pode ter um acentuado efeito nas reações catalisadas por enzimas, assim como sobre a estabilidade de membranas (ARANA, 2010).

Os organismos aquáticos podem excretar a amônia metabólica através de três rotas principais: difusão branquial, transporte ativo com sódio (Na⁺) e por meio de sua transformação para um composto menos tóxico, a ureia. A excreção de amônia é reduzida em trutas (*Salmo gairdneri*), goldfish (*Carassius auratus*), caranguejos (*Callinectes sapidus*) e camarões de água-doce (*Macrobrachium rosenbergii*) com o aumento de amônia no meio externo. Em consequência da dificuldade crescente para excretar amônia, a primeira resposta dos organismos aquáticos pode ser a diminuição ou paralisação do consumo alimentar para reduzir a produção de amônia metabólica. Assim, um dos efeitos subletais mais relevantes deste composto de excreção será a diminuição da taxa de crescimento dos animais (ARANA, 2010).

2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção consiste na adesão de espécies químicas na superfície de um sólido. O composto que se une na superfície é chamado de adsorvato, enquanto que a fase sólida é chamada de adsorvente (MILHOME, 2006).

A estrutura, a composição química, as propriedades físico-químicas, a natureza do adsorvente e do adsorvato e as condições operacionais são parâmetros que influenciam no mecanismo de adsorção (COELHO, 2006). A área superficial, o tamanho dos poros, a densidade, os grupos funcionais presentes na superfície e a hidrofobicidade do material são as principais características do adsorvente. Em contrapartida a natureza do adsorvato é

dependente da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais dependem principalmente da temperatura, do pH e da natureza do solvente. Outro parâmetro importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (MILHOME, 2006).

A adsorção pode ser física ou química dependendo das forças que as unem. Na adsorção física ou fisissorção a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo (GUELFY, 2007). Na adsorção química ou quimissorção, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (MOREIRA, 2010).

A adsorção é um método eficaz na remoção de espécies químicas em soluções líquidas, além de ser um método de baixo custo para o tratamento de efluentes quando utilizado adsorventes naturais (CHAVES, 2009). O uso da adsorção no tratamento de efluentes líquidos envolve interfaces líquido-sólido, sendo que o objetivo é remover solutos contaminantes da fase líquida, transferindo-os para a fase sólida (BORGES, 2002).

O método de adsorção tem se mostrado viável e com ampla aplicação em processos como: secagem ou separação das frações de petróleo (solventes, óleos, lubrificantes, ceras), remoção da cor, odor e sabor de abastecimentos de água municipal, descoloramento de óleos vegetais e animais, descoloramento de xaropes, clarificação de bebidas e produtos farmacêuticos, separação de gases raros (criptônio e xenônio), recuperação de vitaminas e outros produtos de misturas fermentadas, purificação de efluentes no controle de poluição da água (incluindo troca iônica) (COELHO, 2006).

A remoção de íons amônio de efluentes aquícolas por adsorção foi estudada por Zadinelo et al. (2015). Os autores avaliaram a eficiência de três argilas esmectitas *in natura* (argila 1 - branca, argila 2 - bege, argila 3 - avermelhada) com diferentes composições químicas, como adsorventes de NH_4^+ . Nos ensaios realizados foram testadas diferentes concentrações de adsorventes: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 7,50 e 10,00% (m m^{-1}) em efluente sintético com concentração inicial de 20 mg L^{-1} de NH_4^+ . Foi observado que a dosagem de 7,50% para a argila 1 apresentou maior eficiência na remoção de íons amônio (97,84% de remoção), enquanto que para a argila 2 a melhor dosagem estudada foi a de 4,00% (94,02% de remoção), e para a argila 3 foi a de 0,50% (87,55% de remoção). Dentre todas as argilas testadas em efluentes aquícolas (argila 1 - 0,50% e 7,50%, argila 2 - 0,50% e 4,00%, argila 3 - 0,50%), a argila 1 com a dosagem de

0,50% (m m^{-1}) foi a mais eficiente. Em efluente aquícola com concentração inicial de 0,84 mg L^{-1} de NH_4^+ , esta apresentou eficiência de remoção de íons amônio de 93,00%.

2.4 PRODUÇÃO DE CAMARÕES NO BRASIL E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

A carcinicultura no Brasil vem se desenvolvendo desde a década de 1970 devido a incentivos governamentais e políticas econômicas, buscando atender a demanda mundial por camarões, considerado uma *commodity*, uma vez que visa principalmente o mercado internacional. A principal espécie produzida é a *Litopenaeus vannamei*, originária do Oceano Pacífico e com grande adaptabilidade e relação custo/produção (PASSOS, 2010).

Segundo os dados da Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC) e do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA), o Brasil fechou o ano de 2011 com uma área total de 22.347 hectares de viveiros, dos quais 19.845 hectares estavam em efetiva operação, gerando uma produção de 69.571 toneladas de camarão em cativeiro, correspondente a uma produtividade média de 3,51 ton/ha/ano (ABCC; BRASIL, 2013).

A região Nordeste, é responsável por 99,3% de todo o camarão produzido no Brasil. Entre os maiores produtores estão o Ceará e o Rio Grande do Norte, mas a atividade cresce também nos estados da Bahia, Pernambuco, Piauí e Sergipe (ABCC; BRASIL, 2013).

No Paraná, a carcinicultura de camarões de água-doce está em pleno crescimento e já se mostra como atividade do ramo do agronegócio, muito promissora e atraente aos novos investidores. A Universidade Federal do Paraná (UFPR) - Setor Palotina, vem através do Laboratório de Carcinicultura incentivando e desenvolvendo pesquisas em relação à produção de camarões de água-doce (*Macrobrachium rosenbergii*) em sistema de policultivo com a tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) em viveiros escavados, junto aos produtores da região oeste do Paraná.

A produção de camarões no Brasil tem gerado elevadas quantidades de resíduos sólidos, tendo em vista que os exoesqueletos dos camarões correspondem a cerca de 40% do seu peso total, resultando num forte impacto ambiental (ASSIS et al., 2008). Em consequência, teríamos algo em torno de 27.828 toneladas de resíduos sólidos provenientes do processamento de camarões só no Brasil.

Os resíduos da produção de camarões são compostos de aproximadamente 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteínas e 40 a 55% de minerais (carbonato e fosfato de cálcio) (MATHUR; NARANG, 1990). Diante disto, se todo o resíduo da carcinicultura brasileira

fosse destinado à extração de quitina, seriam isoladas 5.565 toneladas de quitina anualmente. De acordo com Assis e Britto (2008) 83% do total de quitina pode ser transformada em quitosana, correspondendo a produção de aproximadamente 4.619 toneladas de quitosana por ano.

2.5 QUITINA

Os resíduos provenientes do beneficiamento industrial de camarões representam uma fonte potencial de biomoléculas como a quitina, pois são compostos principalmente por cabeças, carapaças e caudas, o que representa aproximadamente 30% a 50% do peso total produzido. Sendo assim a extração de quitina e obtenção de quitosana é uma atividade viável ambientalmente e economicamente (SANTOS, 2014).

Segundo Carvalho (2006) a quitina é o segundo polímero natural mais abundante na natureza, ficando atrás somente da celulose em disponibilidade. É um homopolissacarídeo linear composto por unidades de N-acetil-D-glucosamina (2-acetamida-2-deoxi-D-glicose) em ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) (Figura 1).

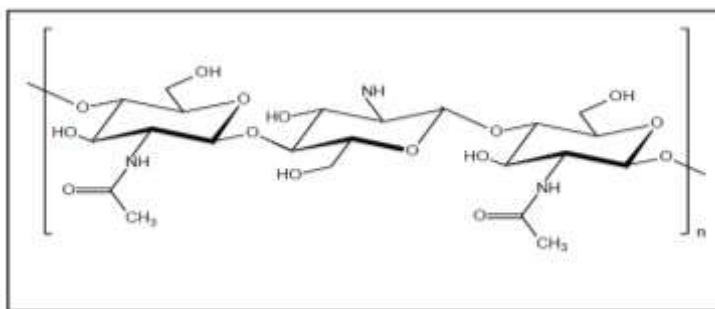


Figura 1 - Estrutura química da quitina
Fonte: Carvalho (2006)

A quitina possui uma forma de sólido semicristalino ou amorfo, não é solúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e soluções alcalinas (MOURA et al., 2006), é atóxica, biodegradável e biocompatível. Na presença de altas temperaturas ou por reação em ácidos minerais fortes ocorre sua despolimerização (ASSIS; BRITTO, 2008). A quitina é parcialmente solúvel em solução de dimetilacetamida contendo 5% de cloreto de lítio (SANTOS, 2009).

A quitina está presente na parede celular dos fungos, no exoesqueleto dos crustáceos (camarão, siri, caranguejos, lagostas) e na cutícula dos insetos (JAWORSKA et al., 2003) acompanhada de proteínas, lipídios, carbonato de cálcio e fosfato de cálcio (MOURA et al., 2005).

A origem da quitina determina a sua forma, podendo ser três diferentes, definidas de acordo com a disposição das cadeias que constituem o polímero, onde podem assumir três conformações polimórficas (α , β e γ), (Figura 2) dependendo de suas estruturas cristalinas. A α -quitina apresenta cadeias que são orientadas de forma antiparalela, enquanto a β -quitina apresenta as cadeias orientadas de forma paralela, já a γ -quitina tem a sua orientação mista (JAWORSKA et. al., 2003).

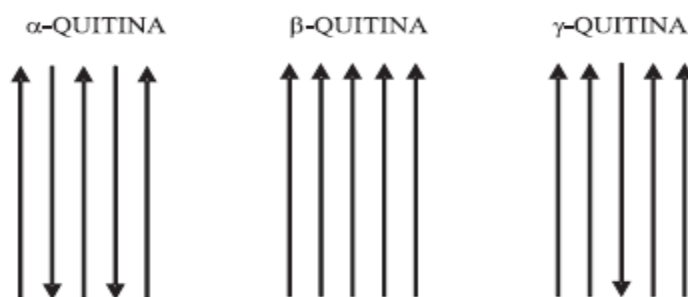


Figura 2 - Representação esquemática das estruturas polimórficas de quitina, sendo que as setas representam as cadeias poliméricas no sentido do terminal não-redutor para o redutor

Fonte: Campana-Filho et al. (2007)

A α -quitina é encontrada em estruturas duras e resistentes, como no exoesqueleto de artrópodes, associada com proteínas ou materiais inorgânicos ou com ambos. As formas β -quitina e γ -quitina são encontradas em estruturas flexíveis embora resistentes. A forma predominante, α -quitina é mais estável que as formas β e γ , entretanto estas últimas podem ser convertidas à forma α por tratamentos adequados (ANTONINO, 2007).

Segundo Antonino (2007) o processo de obtenção da quitina segue as seguintes etapas: desproteínação, desmineralização e despigmentação. A eliminação das proteínas pode ser realizada a partir de um grande número de solventes, tais como soluções aquosas de diferentes bases, como NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, NaHSO₄, CaHSO₃, Na₃PO₄ e Na₂S, sendo o NaOH, o mais utilizado.

Na desmineralização são utilizadas soluções aquosas de diferentes ácidos, como HCl, HNO₃, H₂SO₃, CH₃COOH e HCOOH, sendo o HCl o ácido mais utilizado em diferentes

concentrações, tendo por objetivo eliminar os sais minerais, principalmente carbonato e fosfato de cálcio (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

Os pigmentos são removidos por extração com solventes, sendo o etanol e a acetona os mais utilizados, ou por branqueamento com KMnO_4 , NaClO , SO_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou H_2O_2 (ANTONINO, 2007).

Diversas pesquisas envolvendo a quitina estão sendo desenvolvidas na área de tratamento de água, devido principalmente a sua capacidade de formar filme, sendo utilizada em sistemas filtrantes (MILHOME, 2006). Este polissacarídeo também pode ser utilizado como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos, e principalmente na produção de quitosana (LEITÃO et al., 2008).

2.6 QUITOSANA

De grande importância econômica e ambiental, tanto a quitina quanto a quitosana são produtos naturais, de baixo custo, renováveis e biodegradáveis. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos são considerados poluentes. A utilização destas carapaças reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde são geradas ou estocadas (SÁ et al., 2013).

A quitosana (Figura 3) é um polissacarídeo linear constituído pelos copolímeros D-glucosamina (2-amino-2-desoxi-D-glicose) e N-acetil-D-glucosamina (2-acetamida-2-desoxi-D-glicose), unidos entre si por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

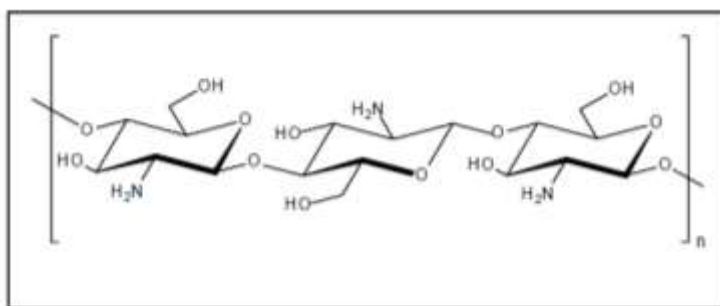


Figura 3 - Estrutura química da quitosana
Fonte: Carvalho (2006)

A quitosana não é solúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico e cítrico, além de ácidos inorgânicos como ácido

clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas. A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. Será maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e também maior a solvatação em água quanto maior for a quantidade destes grupos (SANTOS et al., 2003).

Atualmente a quitosana possui aplicações multidimensionais, desde áreas como a nutrição humana, biotecnologia, ciência dos materiais, indústria farmacêutica, agricultura, terapia genética e proteção ambiental (AZEVEDO et al., 2007). Segundo Santos (2009) houve um crescimento exponencial no número de artigos publicados referentes à quitina e à quitosana, passando de aproximadamente 480 artigos na década de 1970 para 9500 artigos durante os anos 2000 a 2008. Isto ocorre devido ao seu baixo custo de obtenção e as suas propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, propriedades de adsorção, entre outras.

Segundo Chaves (2009) a quitosana é muito eficiente na remoção de poluentes em diferentes concentrações. Apresenta alta capacidade e grande velocidade de adsorção, boa eficiência e seletividade tanto em soluções que possuem altas ou baixas concentrações.

De acordo com Ngah et al. (2005) a quitosana possui alto potencial para adsorção de íons metálicos, corantes e proteínas. Quando comparado a quitina, a presença de grande número de grupos amino da cadeia da quitosana aumenta a capacidade de adsorção do polímero.

Embora a quitina e a quitosana sejam consideradas biopolímeros distintos, é o parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) que define a forma do biopolímero predominante. Quando o grau de desacetilação for superior a 50% o biopolímero é considerado quitosana (BARROS et al., 2006).

O grau de desacetilação é a principal característica que pode afetar a propriedade de adsorção da quitosana, uma vez que controla a fração de grupos amino livres que podem estar disponíveis para interagir com íons em solução. A capacidade de adsorção da quitosana é de cinco a seis vezes maior que a da quitina. O processo de adsorção pode ser influenciado por outros fatores como cristalinidade, afinidade pela água e massa molar (GUIBAL, 2004).

O grau de desacetilação da quitosana comercial normalmente está entre 60% e 95%, e a massa molar média está entre 10 e 1000 kDa. Propriedades como a biodegradabilidade e o papel biológico da quitosana são dependentes das proporções relativas dos resíduos de N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina (GEORGE; ABRAHAM, 2006).

Segundo Antonino (2007) a quitosana é obtida a partir da quitina por processo químico que consiste num tratamento alcalinizante com NaOH, o qual promove sua

desacetilação parcial. O processo de desacetilação (Figura 4 a; b) envolve a transformação de grupos acetamido (-NHCOCH₃) da cadeia molecular da quitina, em grupos amina (-NH₂), produzindo quitosana (Figura 4 c), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido acético (CH₃COOH).

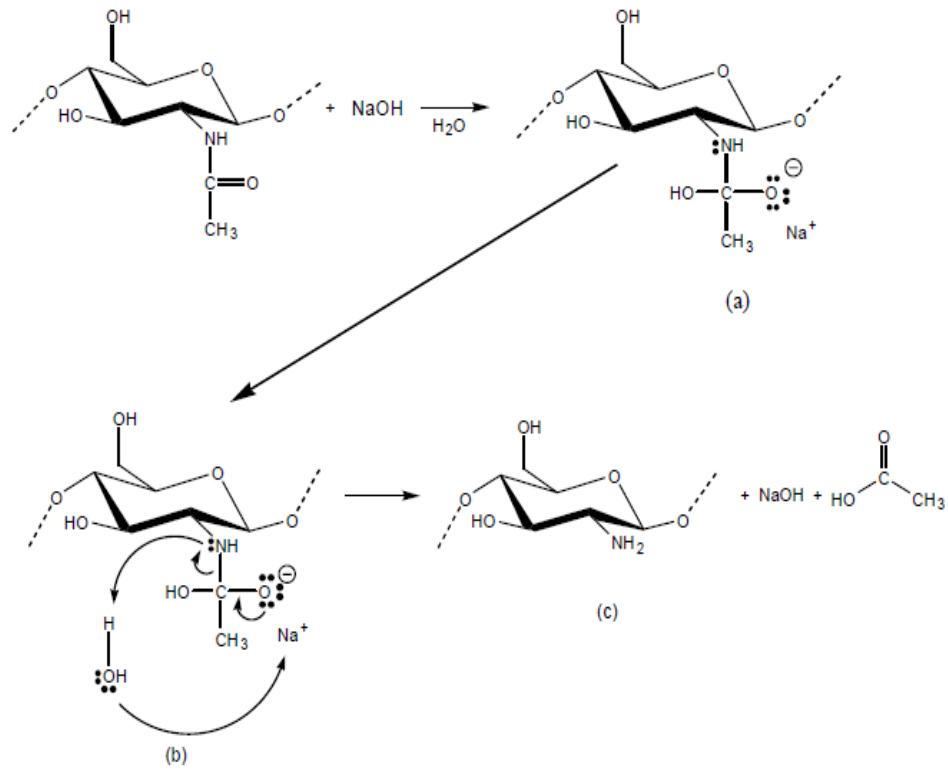


Figura 4 - Reação de produção de quitosana a partir de quitina por via alcalina
Fonte: Hennig (2009)

3 REFERÊNCIAS

ABCC - Associação Brasileira de Criadores de Camarão; BRASIL - Ministério da Pesca e Aquicultura. **Levantamento da infraestrutura produtiva e dos aspectos tecnológicos, econômicos, sociais e ambientais da carcinicultura marinha do Brasil em 2011**. Convênio ABCC/MPA: Nº 756578/2011. Natal, 2013. 77 p.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2007.

ARANA, L.V. **Qualidade da água em aquicultura: princípios e práticas**. 3. ed. rev. e modif. Florianópolis: Ed. da UFSC, 2010. 238 p.

ARANTES, K.; KUGELMEIER, C. L.; COLPINI, L. M. S.; ZADINELLO I. V.; dos SANTOS L. D.; ALVES, H. J. Remoção de amônia em efluente aquícola utilizando quitosana obtida por diferentes métodos de secagem. In: Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2014. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 9022-9029, 2015.

ARRUDA, M. A. Z.; MATOS, G. D.; TARLEY, C. R. T. **Materiais naturais empregados como sorventes no tratamento de efluentes: perspectivas e aplicações**. VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa, Jaguariúna, SP, 2003.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v. 14, n. 1, p. 91-100, 2008.

ASSIS, A. S.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M. Bioconversão de resíduos de camarão *Litopenaeus vannamei* (Booner, 1931) para produção de biofilme de quitosana. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 9, n. 5, p. 480-499, 2008.

AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

BARROS, F. C.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 232-246, 2006.

BORGES, A. M. **Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2002.

BRANCO, F. R. L. **Avaliação do potencial de duas espécies de lentilha-de-água *Lemna minor* e *Lemna gibba* na remoção de nutrientes em efluente aquícola**. Dissertação (Mestrado em Biologia e Gestão da Qualidade da Água) – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 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. **Diário Oficial da União**, n. 92, p. 89, 2011.

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. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644-650, 2007.

CARVALHO, T. V. **Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2006.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

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

COSMANN, N. J.; GOMES, S. D.; LOPES, C. L.; GOMES, B. M. Avaliação do desempenho de lagoa anaeróbia aplicada ao tratamento de efluente da industrialização de pescado. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 9, n. 3, p. 298-302, 2012.

CREPALDI, D. V.; TEIXEIRA, E. A.; FARIA, P. M. C.; RIBEIRO, L. P.; MELO, D. C.; CARVALHO, D.; SOUSA, A. B.; SATURNINO, H. M. Sistemas de produção na

piscicultura. **Revista Brasileira de Reprodução Animal**, Belo Horizonte, v. 30, n. 3/4, p. 86-99, 2006.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: alginate e chitosan – a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1-14, 2006.

GUELFY, L. R. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 43-74, 2004.

HENNIG, E. L. **Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe^{+3}** . Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, RS, 2009.

JAWORSKA, M.; SAKURAI, K.; GAUDON, P.; GUIBAL, E. Influence of chitosan characteristics on polymer properties. I: Crystallographic properties. **Polymer International**, v. 52, n. 2, p. 198-205, 2003.

KUMMER, A. C. B.; ANDRADE, L.; GOMES, S. D.; FAZOLO, A.; HASAN, S. D. M.; MACHADO, F. Tratamento de efluente de abatedouro de tilápia com adição de manipueira na fase anóxica. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 31, n. 1, p. 150-157, 2011.

LEITÃO, L.; MOURA, J. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. **Estudo da etapa de desmineralização para obtenção de quitina obtida a partir de cascas de caranguejo**. XVII Congresso de Iniciação Científica. X Encontro de Pós-Graduação, 2008.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 938-942, 1990.

MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil- Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, CE, 2006.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

MORO, G. V.; TORATI, L. S.; LUIZ, D. B.; MATOS, F. T. Monitoramento e manejo da qualidade da água em pisciculturas. In: LIMA, A. F. (Org). **Piscicultura de água doce: multiplicando conhecimentos**. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 440p.

MOURA, J. M.; FERREIRA, A. F. C.; SILVA, F. M. M.; RIZZI, J.; PINTO L. A. A. Obtenção de quitina a partir de carapaças de siri (*Maia squinado*): uso de um planejamento experimental na etapa de desmineralização. **Vetor**, Rio Grande, v. 15, n. 1, p. 7-17, 2005.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, Rio Grande, v. 16, n. 1/2, p. 37-45, 2006.

MOURA, M. A. M.; VIEIRA, M. S. Palestra: Poluição de ecossistemas aquáticos – I: Aquicultura. **Revista O Biológico**, São Paulo, v. 72, n.1, p. 71-74, 2010.

NGAH, W.S.W.; GHANI, S.A.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 4, p. 443-450, 2005.

PASSOS, A. L. O. **Carcinicultura marinha**: caracterização e conflitos entre as esferas ambiental e produtiva no município de Jaguaripe, Bahia. Trabalho de Curso de Curso (Graduação em Geografia) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2010.

RIBEIRO, R. P. Ambiente e água para a piscicultura. In: ZIMMERMANN, S. (Org). **Fundamentos da Moderna Aquicultura**. Canoas: Ed. ULBRA, 2001. 200p.

SÁ, M. V. C. **Limnocultura**: limnologia para aquicultura. Fortaleza: Edições UFC, 2012. 218p.

SÁ, C. S. A.; SILVA, R. C.; SILVA, Í. O.; FELIPE, B. H. S.; NASCIMENTO, J. H. O.; LADCHUMANANANDASIVAM, R. **Obtenção de quitosana a partir de exoesqueleto de camarão (*Litopenaeus vannamei*) para aplicações biomédicas**. I Conferência Regional de Saúde Ambiental e do Trabalhador. Santa Cruz, RN, 2013.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SANTOS, É. M. S. **Modificação e caracterização da quitosana para uso como suporte em processos biotecnológicos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2009.

SANTOS, F. M. S. **Utilização de quitosana no revestimento de filés de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e na preparação de filmes incorporados com óleos essenciais.** Tese (Doutorado em Bioquímica e Fisiologia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2014.

SOARES, R. J. B. **Avaliação das possibilidades de tratamento de um efluente piscícola marinho por microalgas.** Dissertação (Mestrado em Hidrobiologia) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2000.

THANS, F. C. **Controle Operacional de Reator em Bateladas Seqüenciais (RBS): Ajustes na Concentração de Oxigênio Dissolvido Visando a Remoção de Nutrientes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.

ZADINELO, I. V.; ALVES, H. J.; MOESCH, A.; COLPINI, L. M. S.; da SILVA, L. C. R.; dos SANTOS, L. D. Influence of the chemical composition of smectites on the removal of ammonium ions from aquaculture effluents. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 4, p. 1865-1875, 2015.

ZANIBONI FILHO, E. Tratamento de efluentes da piscicultura. **Anais do ZOOTEC**, Campo Grande, MS, 2005.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de quitinas de camarões marinhos e de água-doce e de quitosanas de diferentes origens na remoção de amônia total da água de sistemas de produção aquícola.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Extrair quitina de camarões marinhos e de água-doce.

Caracterizar as quitinas e as quitosanas.

Avaliar a eficiência de adsorção das quitinas de camarões marinhos e de água-doce e das quitosanas para a remoção de amônia total de efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais de amônia.

Avaliar a eficiência das quitinas de camarões marinhos e de água-doce e das quitosanas como adsorventes de amônia total de efluentes naturais de aquicultura.

Determinar a dosagem de quitinas de camarões marinhos e de água-doce e de quitosanas com maior eficiência na remoção de amônia total de efluentes.

Selecionar o adsorvente com maior eficiência na remoção de amônia total de efluentes sintéticos, e utilizá-lo nos ensaios de adsorção em efluentes aquícolas.

Avaliar o efeito do adsorvente mais eficiente sobre os demais parâmetros químicos dos efluentes aquícolas naturais.

I - Adsorção de amônia total de efluentes aquícolas utilizando quitinas e quitosanas

Artigo elaborado e formatado conforme normas da publicação científica a ser submetida no periódico *Journal of Materials Science*. Disponível em: <<http://www.springer.com/materials/journal/10853>>

Adsorção de amônia total de efluentes aquícolas utilizando quitinas e quitosanas

Fernanda Bernardi^{1*}; Izabel Volkweis Zadinelo²; Helton José Alves³; Lilian Dena dos Santos⁴

¹Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, CEP: 85950-000, Palotina, Paraná, Brasil. fernandabernardi1991@gmail.com*, +55 44 9936-8361

²Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus Marechal Cândido Rondon, Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil. izabelzadinelo@gmail.com

³Professor do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais; Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brasil. helquimica@gmail.com

⁴Professora do Programa de Pós-Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável (PGADS); Laboratório de Nutrição Animal e Qualidade de Água e Limnologia, UFPR – Setor Palotina, Palotina, Paraná, Brasil. liliandena@gmail.com

RESUMO

A principal fonte de nitrogênio amoniacal na água de viveiros é a excreção nitrogenada dos organismos aquáticos. Para que a aquicultura continue crescendo é preciso que os métodos de tratamento de efluentes acompanhem o crescimento da atividade. Diante disto, existe uma grande demanda por materiais naturais que possam agir como adsorventes de amônia. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de adsorção de quitinas de camarões marinhos (QT1) e de água-doce (QT2), de três quitosanas comerciais (Q1, Q2 e Q3) e uma quitosana produzida em laboratório (Q4) na remoção de amônia total de efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais de amônia e de efluentes naturais de aquicultura. Para a caracterização dos adsorventes foram realizadas análises de titulação condutimétrica, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X. Foram realizados ensaios de efeito da dosagem do adsorvente em diferentes concentrações iniciais de amônia do efluente sintético e de remoção de amônia total de efluentes aquícolas por adsorção. Todas as dosagens das quitosanas comerciais 1 e 2 (Q1 e Q2) testadas removeram 100% na menor concentração inicial de amônia (0,09 mg L⁻¹). As demais amostras de quitina de camarão marinho (QT1), quitina de camarão de água-doce (QT2), quitosana comercial 3 (Q3) e quitosana obtida em laboratório (Q4) não foram eficientes no processo de adsorção de amônia de efluentes sintéticos. A remoção de amônia dos efluentes aquícolas 1 e 2 foi imediata (100% de remoção), não ocorrendo variação durante o tempo de agitação (1 a 300 min). A quitosana 2 mostrou-se mais eficiente no processo de adsorção de amônia total, removendo até 94,33% de amônia de efluente sintético com concentração inicial de 7,35 mg L⁻¹.

Palavras-chave: Exoesqueleto. Impacto ambiental. N-desacetilação. Produção aquícola.

Adsorption of total ammonia of aquaculture effluents using chitins and chitosans

ABSTRACT

The main source of ammonia nitrogen in the water aquaculture ponds is nitrogenous excretion of aquatic organisms. So that aquaculture keep growing it is necessary that the effluents treatment methods follow the growth of activity. Given this, there is a great demand for natural materials that can act as adsorbents of ammonia. This study aimed to evaluate efficiency of adsorption of chitins marine shrimp (QT1) and freshwater (QT2), three commercial chitosan (Q1, Q2 and Q3) and chitosan produced in laboratory (Q4) in the removal of total ammonia synthetic effluents with different initial concentrations of ammonia and natural aquaculture effluents. For the characterization of adsorbents were performed analysis conductimetric titration, nitrogen physisorption, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction. Were performed adsorbent dosage effect tests in different initial concentrations of ammonia of the synthetic effluent and in removal of total ammonia effluents aquaculture per adsorption. All dosages of commercial chitosans 1 and 2 (Q1 and Q2) tested removed 100% in initial concentration lowest of ammonia (0.09 mg L^{-1}). The samples of marine shrimp chitin (QT1), freshwater shrimp chitin (QT2), commercial chitosan 3 (Q3) and chitosan obtained in the laboratory (Q4) were not efficient in the ammonia adsorption process of synthetic effluent. The removal of ammonia of aquaculture effluents 1 and 2 it was immediate (100% removal), not occurring variation during the stirring time (1 to 300 min). The chitosan 2 was more efficient in total ammonia adsorption process to remove 94.33% of ammonia of synthetic effluent with an initial concentration of 7.35 mg L^{-1} .

Keywords: Exoskeleton. Environmental impact. N-deacetylation. Aquaculture production.

1 INTRODUÇÃO

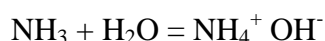
Atualmente a sustentabilidade apresenta-se como um dos componentes fundamentais da competitividade do mercado nacional e internacional. Dessa forma os diversos setores envolvidos na atividade de aquicultura vêm ponderando suas ações na busca por reduzir os impactos ambientais [1]. Assim sendo, a produção sustentável de organismos aquáticos deve ser economicamente viável, ambientalmente correta e socialmente benéfica [2].

Com o crescente aumento da demanda por peixes os métodos de produção aquícola têm sido intensificados. Esta intensificação quando realizada de forma inadequada pode levar a um aumento do impacto ambiental em termos de produção de dejetos [3].

A principal fonte de nitrogênio amoniacal na água de viveiros de aquicultura é a excreção nitrogenada dos organismos aquáticos e a degradação por micro-organismos dos

alimentos não consumidos e das fezes. O nitrogênio amoniacal também pode ser introduzido em viveiros de produção aquícola através de fertilizantes nitrogenados, como o sulfato de amônio, fosfato de amônio, ureia que é hidrolisada em nitrogênio amoniacal e no escoamento de bacias hidrográficas [4].

A amônia (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+) coexistem em equilíbrio com a temperatura e o pH. Este equilíbrio é geralmente expresso pela hidrólise de NH_3 :



A forma ionizada (NH_4^+) praticamente não é tóxica para os organismos aquáticos, mas a forma gasosa, não ionizada (NH_3) é potencialmente tóxica [4].

Pelo fato da amônia ser o principal resíduo do metabolismo proteico excretado pelos peixes, diversos problemas bioquímicos podem ocorrer devido a sua toxidez. Os principais problemas ocasionados pelo excesso de amônia são alterações do pH celular, depleção de alguns intermediários do ciclo do ácido cítrico e neurotransmissores [5]. A disfunção neurológica causada pela intoxicação por amônia leva, inicialmente, a aparição de hiperatividade e convulsões nos peixes. Em seguida, os peixes apresentam sintomas de letargia, perda de equilíbrio e entram em coma, quando já não reagem mais a nenhum estímulo externo [6].

Concentração de amônia não ionizada acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ pode ser letal aos animais produzidos. A ocorrência de mortes dependerá do grau de tolerância à amônia da espécie produzida. Concentrações de NH_3 abaixo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ podem causar estresse respiratório aos peixes, tornando-os mais vulneráveis à agentes parasitários e infecciosos. São observadas alterações patológicas em diferentes órgãos dos animais em níveis subletais de NH_3 ($0,05 - 0,5 \text{ mg L}^{-1}$), além de danos no epitélio branquial e diminuição no crescimento. Por isso torna-se essencial manter a concentração de amônia não ionizada da água de cultivo abaixo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ [6].

Para que a aquicultura continue crescendo, Silva e colaboradores [3] dizem que é preciso que os métodos de tratamento de efluentes acompanhem o crescimento da atividade, e que sejam de baixo custo e fácil operação. O uso da quitina, resíduo proveniente da carcinicultura e da quitosana, que é derivada da quitina como materiais adsorventes no tratamento de efluentes apresentam grande vantagem, pois além de remover contaminantes reduz o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado do resíduo [7].

Adsorventes de baixo custo são utilizados no processo de adsorção para o tratamento de água [8]. Diante disto, existe na aquicultura uma grande demanda por materiais naturais que possam agir como adsorventes de amônia [9]. Uma alternativa atraente, viável, eficaz e de baixo custo, é o estudo da utilização da quitina e da quitosana como adsorventes de amônia total de efluentes aquícolas.

A quitina é um polissacarídeo natural, biodegradável e não tóxico encontrado no ambiente marinho e de água continental (algas, exoesqueleto de crustáceos), em invertebrados terrestres (insetos e aracnídeos) e alguns fungos e constitui o segundo polímero orgânico natural mais abundante no planeta, ficando atrás apenas da celulose [10].

A quitosana é um heteropolissacarídeo derivado da N-desacetilação dos grupos acetamido presentes na quitina, também ocorre naturalmente na parede celular de alguns fungos [11]. A quitosana apresenta importantes propriedades biológicas que a tornam muito atraentes no que diz respeito a ser utilizada como material adsorvente. Este biopolímero constitui material de rejeito da indústria pesqueira, além de ser biodegradável e com grande capacidade de adsorção. Também apresenta características como: ausência de toxicidade, propriedades antibacterianas, facilidade de se moldar sob a forma de esferas, membranas ou pastilhas [12].

Deste modo, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de adsorção de quitinas provenientes de camarões marinhos e de água-doce e de quitosanas de diferentes origens na remoção de amônia total de efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais de amônia e de efluentes naturais de aquicultura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Qualidade de Água e Limnologia da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina.

As quitinas de camarões marinhos e de água-doce foram extraídas no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina.

Foram utilizados como adsorventes quitinas de camarões marinhos e de água-doce (QT1 e QT2), três quitosanas comerciais (Q1 e Q2 quitosanas de farmácia de manipulação e Q3 quitosana da marca Polymar), além de uma quitosana produzida em escala laboratorial (Q4) que foi gentilmente cedida pelo Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina.

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir de uma solução estoque de NH_4Cl 1000 mg L^{-1} , as quais foram diluídas em água destilada (efluente sintético). Os efluentes sintéticos contendo amônia foram preparados com concentrações similares aos encontrados em efluentes aquícolas.

Os efluentes naturais foram coletados de viveiros escavados, larvicultura e lagoas de estabilização de frigoríficos de peixes.

2.1 OBTENÇÃO DA QUITINA

A quitina foi extraída (Figura 1) de carapaças de camarões marinhos (*Litopenaeus vannamei*) e de água-doce (*Macrobrachium rosenbergii*) através de desmineralização e desproteinação [13].

As carapaças de camarões foram lavadas em água corrente, secas em estufa por 24 horas à 60°C , trituradas em liquidificador e moídas em moinho de bolas até passagem completa em peneira granulométrica de $63 \mu\text{m}$ (230 mesh).

A desmineralização foi realizada adicionando-se em um béquer 30 gramas de carapaças moídas e 600 mL de solução de HCl $0,55 \text{ mol L}^{-1}$, com agitação constante a temperatura ambiente em três ciclos de 20 minutos. Após cada ciclo a solução permaneceu em repouso para que o material decantasse e o sobrenadante fosse retirado. Posteriormente as carapaças foram filtradas a vácuo com sucessivas lavagens com água destilada até pH neutro e secas em estufa por 24 horas à 60°C .

A desproteinação foi realizada em três ciclos de 20 minutos, na qual foram adicionados em um béquer 30 gramas de carapaças desmineralizadas e 600 mL de solução de NaOH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, com agitação constante à temperatura de 80°C . Após cada ciclo a solução foi mantida em repouso para que o material decantasse e o sobrenadante fosse retirado. Então foram filtradas a vácuo e lavadas até pH neutro e secas em estufa por 24 horas à 60°C .

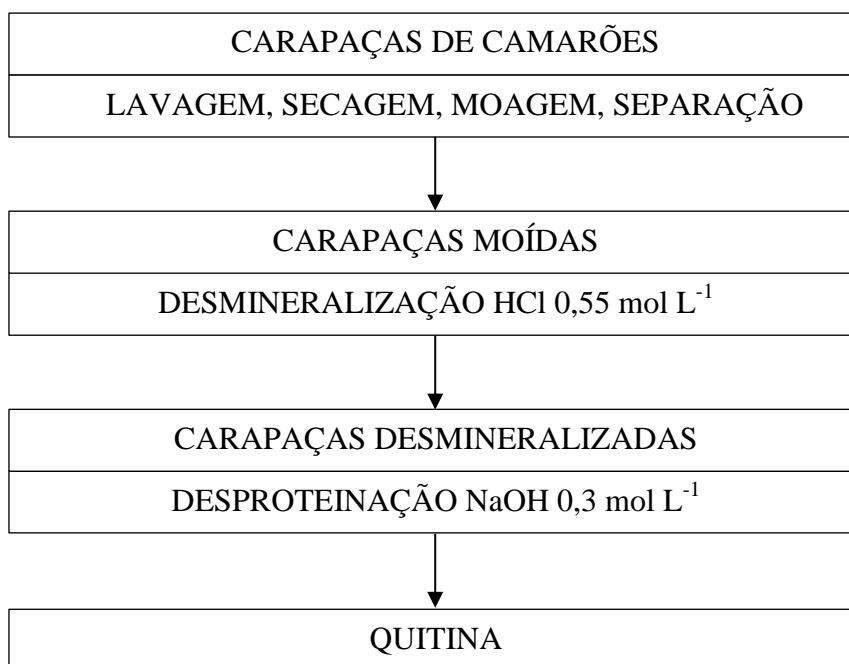


Figura 1 - Fluxograma do processo de obtenção da quitina

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

2.2.1 Titulação Condutimétrica

O princípio básico da técnica de titulação condutimétrica é a substituição de íons que possuem uma determinada condutividade, por outros íons de condutividade diferente [14].

As quitosanas foram caracterizadas segundo o grau médio de desacetilação (% GD) utilizando o método de titulação condutimétrica [15]. Foram agitadas por 18 horas 200 mg das amostras de quitosanas em 40 mL de solução de HCl 0,05 mol L⁻¹. Em seguida adicionou-se 60 mL de água destilada às amostras que foram tituladas com solução de NaOH 0,17 mol L⁻¹ à temperatura de 25,0 ± 1,0°C. As variações de condutância foram medidas a cada adição de 0,2 mL de titulante, em condutivímetro de bancada microprocessado da marca NOVATECNICA, modelo NT-CVM.

O grau médio de desacetilação foi calculado usando a Equação 1.

$$\% \text{ GD} = \frac{16,1 \cdot [\text{base}] \cdot (V2 - V1)}{m} \quad (1)$$

Onde:

% GD = grau médio de desacetilação

16,1 = fração molar de quitosana

[base] = concentração do NaOH consumido

(V2-V1) = volume (mL) de NaOH do segundo e primeiro pontos de equivalência

m = massa (g) de quitosana utilizada na determinação

2.2.2 Fisissorção de Nitrogênio (N₂)

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi utilizada para analisar a estrutura porosa das quitinas e das quitosanas. A capacidade de adsorção de um material adsorvente é influenciada pelas características de superfície e de poros, por isso torna-se importante conhecê-las. Isso é possível através da fisissorção de nitrogênio a -196°C, que é baseada na interpretação quantitativa das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e das histereses de adsorção ou diferença entre estas duas isotermas experimentais [16].

A área superficial específica (BET), o volume de poros e a distribuição dos tamanhos de poros das quitinas e das quitosanas foram determinadas através de isotermas de adsorção/dessorção em nitrogênio líquido a -196°C utilizando equipamento da marca QUANTACHROME INSTRUMENTS, modelo NOVA 2000e. Antes da análise, as amostras foram tratadas sob vácuo a 150°C por 3 horas. As áreas superficiais foram calculadas através da equação BET (Brunauer, Emmett e Teller) utilizando $P/P_0 \leq 0,35$. O volume de poros e a distribuição dos tamanhos de poros foram calculados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) a uma pressão relativa (P/P_0) de 0,99 [17].

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva foram realizadas na Central de Microscopia Eletrônica da UFPR - Setor Palotina.

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para determinar a morfologia de superfície e o tamanho das partículas dos adsorventes, enquanto a Espectroscopia de Energia Dispersiva foi utilizada para analisar os elementos químicos presentes nas amostras [18].

As amostras em pó foram espalhadas num porta-amostra sobre uma fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*). As análises foram realizadas em equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA3. As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE (*secondary electron*) com detector de elétrons secundários. A composição química das microrregiões das amostras foi analisada por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) com detector de raios X da marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo x-act.

2.2.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para determinar qualitativamente as estruturas cristalinas presentes nas amostras de quitinas e quitosanas [19].

As análises de difração de raios X foram realizadas em equipamento MeasSrv (CTOW-EQ03)/D2-208340, com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA), no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

2.3 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE AMÔNIA DO EFLUENTE SINTÉTICO

Foi preparada uma solução estoque de NH_4Cl 1000 mg L^{-1} . A partir desta, por diluições, preparou-se soluções com concentrações de amônia total de: 0,09; 0,95; 2,17; 5,62; 7,95; 9,12 e $22,91 \text{ mg L}^{-1}$, com pH fixo em 7,5.

Os testes de adsorção foram realizados em batelada à 25°C , utilizando-se amostras de 100 mL das soluções descritas anteriormente, aos quais foram adicionados os adsorventes QT1, QT2, Q1, Q2, Q3 e Q4 nas concentrações: 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% (m m^{-1}).

Os sistemas adsorvato/adsorvente foram agitados por três horas em um shaker da marca SP LABOR, modelo SP-223 a 170 rpm, em seguida foram coletadas em triplicata alíquotas de 7 mL da solução e centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos.

A concentração de amônia total foi determinada no sobrenadante pelo método do indofenol segundo Koroleff [20]. Neste método a amônia reage com o hipoclorito de sódio em meio alcalino, formando cloramina, que em presença de fenol e excesso de hipoclorito, forma o azul de indofenol; a reação é catalisada por nitroprussiato de sódio. A intensidade da cor

azul é proporcional à quantidade de amônia presente na amostra que é medida por espectrofotômetro UV-VIS a 630 nm.

Os percentuais de remoção de amônia total das soluções foram calculados segundo a Equação 2.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

C_i = concentração inicial (mg L^{-1})

C_f = concentração final (mg L^{-1})

2.4 REMOÇÃO DE AMÔNIA TOTAL DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO

As amostras de efluentes aquícolas utilizadas nos ensaios de adsorção foram coletadas na saída de água de dois viveiros escavados em pisciculturas da cidade de Palotina - PR. Também foi coletada uma amostra de efluente de larvicultura na cidade de Toledo - PR e amostras de lagoas de estabilização de dois frigoríficos de peixes, ambos localizados na cidade de Toledo - PR. As amostras foram identificadas como: 1, 2, 3, 4 e 5.

O efluente aquícola 1 foi proveniente de um viveiro escavado utilizado para a engorda de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). Este viveiro possuía uma área de 5.255 m^2 , com densidade de estocagem de 9 peixes por m^2 . As tilápias estavam com peso médio de 950 gramas.

O efluente aquícola 2 foi obtido de uma incubadora de fibra de vidro com capacidade de 200 litros para larvicultura de pacu (*Piaractus mesopotamicus*). Nesta incubadora os peixes eram alimentados com gema de ovo cozida.

O viveiro de policultivo de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e camarão de água-doce (*Macrobrachium rosenbergii*) de onde foi coletado o efluente aquícola 3 apresentava uma área de 2.550 m^2 , com densidade de estocagem de 4 camarões e 3 tilápias por m^2 . As tilápias estavam na fase de crescimento com peso médio de 126 gramas.

Os efluentes 4 e 5 foram coletados em lagoas de estabilização de frigoríficos de peixes.

As amostras de água coletadas foram inicialmente filtradas para remover partículas suspensas de lodo ativado. Posteriormente foram analisados os parâmetros químicos dos efluentes. O pH da amostra foi determinado com pHmetro digital de bancada da marca KASVI, modelo K39-2014B. A dureza total e a alcalinidade total foram determinadas por titulação segundo Macêdo [21], a amônia total foi determinada pelo método do indofenol segundo Koroleff [20], o íon nitrito foi determinado por meio da reação de Griess segundo Baumgarten et al. [22] e o fosfato inorgânico dissolvido foi determinado pelo método do ácido ascórbico segundo Strickland e Parsons [23].

Tendo em vista que o adsorvente Q2 apresentou melhor eficiência na remoção de amônia de efluentes sintéticos, optou-se por utilizá-lo nos ensaios de adsorção para efluentes aquícolas na concentração de 1,0% (m m^{-1}).

Os ensaios de adsorção foram realizados, em seguida ou, no máximo em 24 h após a coleta das amostras, sendo que estas foram armazenadas sob refrigeração adequada. Cada efluente aquícola foi analisado de forma simples: adicionou-se 1,0% (m m^{-1}) do adsorvente Q2 a 1 L do efluente sob agitação magnética e coletou-se em triplicata alíquotas de 7 mL do sobrenadante em intervalos de tempo que variaram entre 1 a 300 min (1; 5; 10; 15; 30; 60; 90; 120; 180; 240 e 300 min). As alíquotas coletadas foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos. A concentração de amônia total foi determinada no sobrenadante pelo método do indofenol segundo Koroleff [20], e os resultados foram expressos em porcentagem de remoção, de acordo com a Equação 3.

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

C_i = concentração inicial (mg L^{-1})

C_f = concentração final (mg L^{-1})

Após os 300 minutos de agitação em contato com o adsorvente analisou-se novamente os teores de alcalinidade total, dureza total, íon nitrito, fosfato inorgânico dissolvido e pH das amostras.

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados referentes ao efeito da dosagem dos adsorventes Q1 e Q2 em diferentes concentrações iniciais de amônia foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, e quando houve diferenças foi aplicado o teste de Tukey para comparação das médias através do programa estatístico STATISTICA 7.0. Os dados obtidos também foram analisados através de gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno, elaborados por meio do programa estatístico STATISTICA 7.0 [24].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.1.1 Titulação Condutimétrica

O resultado médio das curvas condutimétricas da quitosana comercial Q3 e da quitosana obtida em laboratório Q4 são apresentados na Figura 2, onde se observa a existência de três ramos lineares. O primeiro ramo linear corresponde à neutralização do HCl em excesso, o segundo ramo corresponde à neutralização do grupo amino da quitosana e o terceiro ramo representa o excesso de base após o ponto de equivalência [15, 25]. Estes três conjuntos de pontos lineares originam por extrapolação duas inflexões, que correspondem ao volume de NaOH necessário para neutralizar os grupos amino protonados das quitosanas e são utilizados para o cálculo de % GD [14].

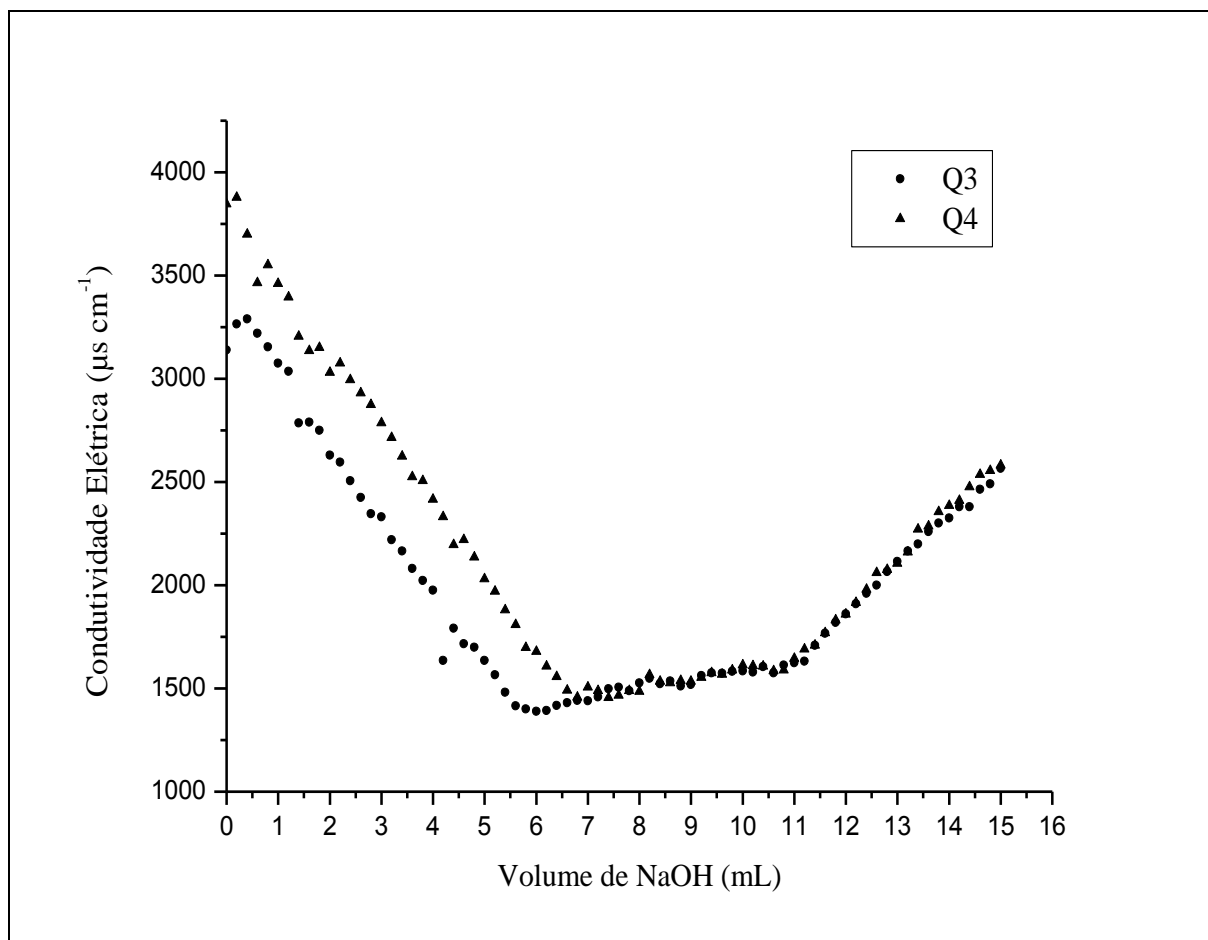


Figura 2 - Curva de titulação condutimétrica das amostras de quitosana Q3 e Q4

A quitosana comercial Q3 e a quitosana produzida em escala laboratorial Q4 apresentaram grau médio de desacetilação, respectivamente, de 72,32 e 59,69%. O grau médio de desacetilação da amostra Q3 está de acordo com os valores encontrados na literatura para quitosanas comerciais, os quais podem variar de 60 a 95% [26]. O grau médio de desacetilação da quitosana produzida em laboratório Q4 também está dentro dos valores encontrados na literatura. Quando o grau de desacetilação da quitina atinge cerca de 50%, torna-se solúvel em soluções aquosas ácidas e é denominada quitosana [27].

Não foi possível realizar o grau de desacetilação das quitosanas comerciais Q1 e Q2, pois estas não se dissolveram completamente em soluções ácidas, devido à presença de partículas sólidas e impurezas nas amostras. O grau de desacetilação não é aplicado para quitinas.

3.1.2 Fisissorção de Nitrogênio (N₂)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos adsorventes estão representadas nas Figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8. Observa-se que as amostras Q1 e Q2 apresentaram isotermas do tipo V, que é característica de adsorventes mesoporosos, com histereses do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC [28]. A porosidade das amostras Q1 e Q2 são devido à presença de minerais junto à cadeia polimérica. Já a histerese do tipo H3 é observada em agregados não rígidos de partículas em forma de placas, dando origem a poros em forma de fendas.

As amostras Q3 e Q4 apresentaram isotermas do tipo II, que é normalmente obtida para adsorventes não porosos ou macroporosos. Esta isoterma descreve a adsorção monocamada-multicamada. Para a amostra QT1 não foi possível determinar com exatidão o tipo de isoterma, já que sua estrutura irregular dificultou a análise. As isotermas da amostra QT2 assemelharam-se ao tipo III.

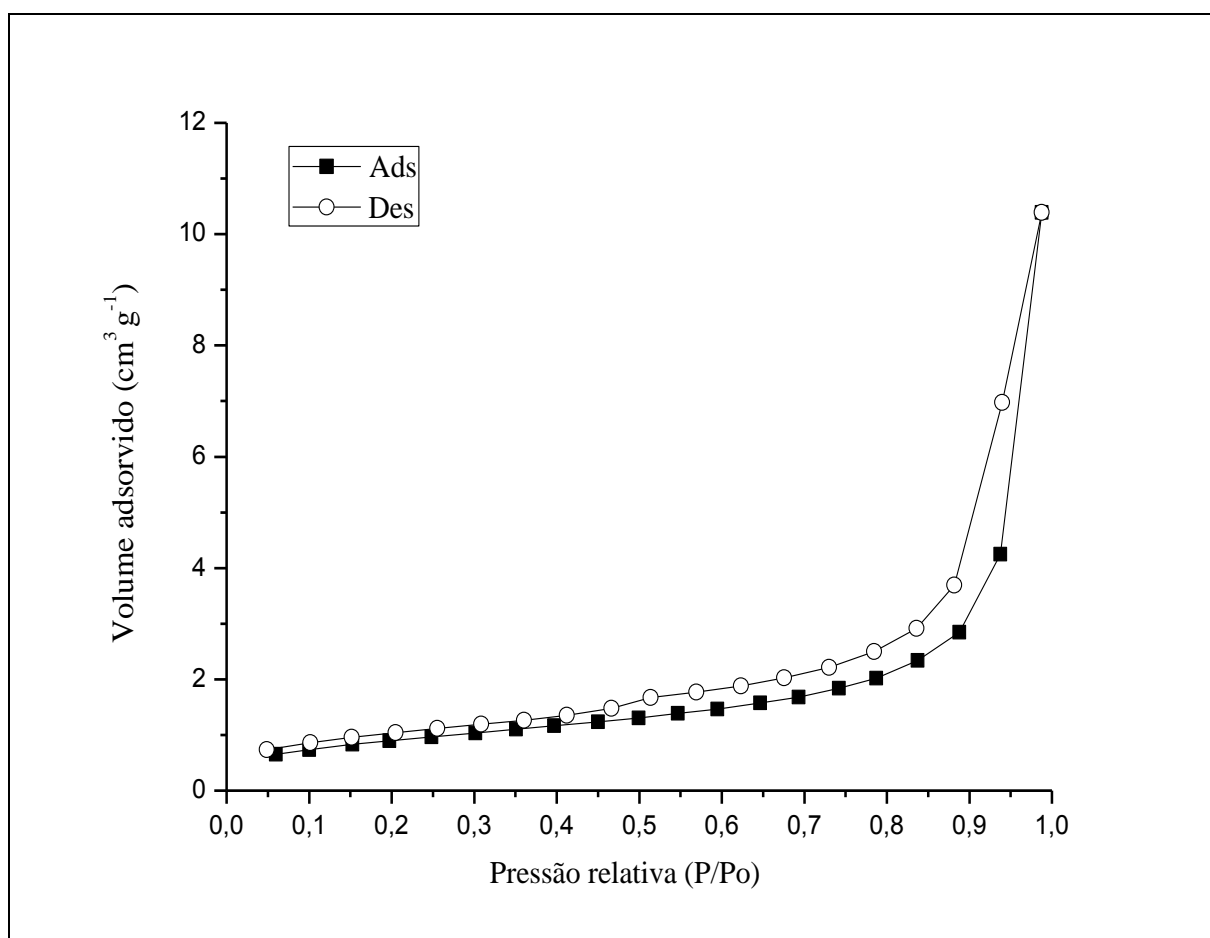


Figura 3 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do adsorvente Q1

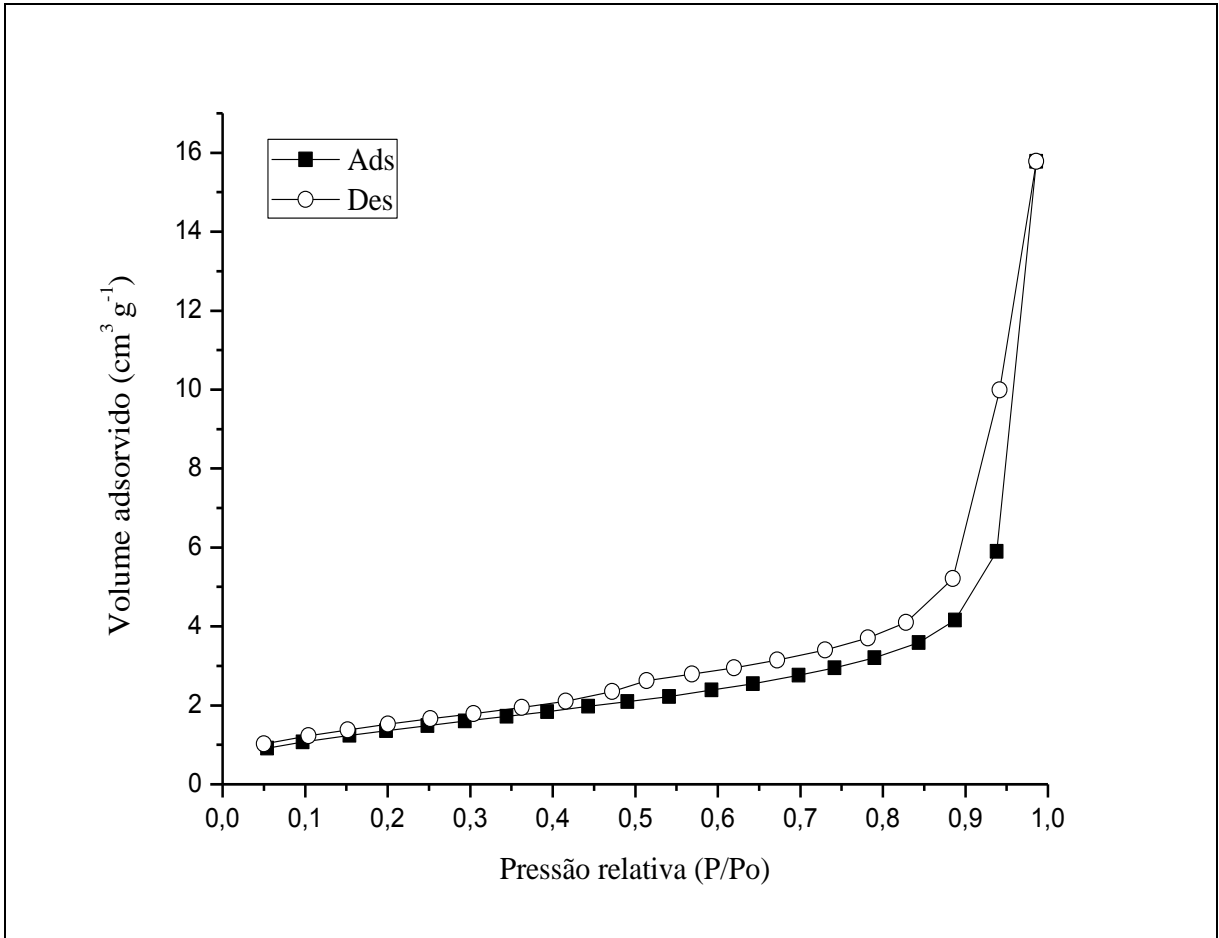


Figura 4 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do adsorvente Q2

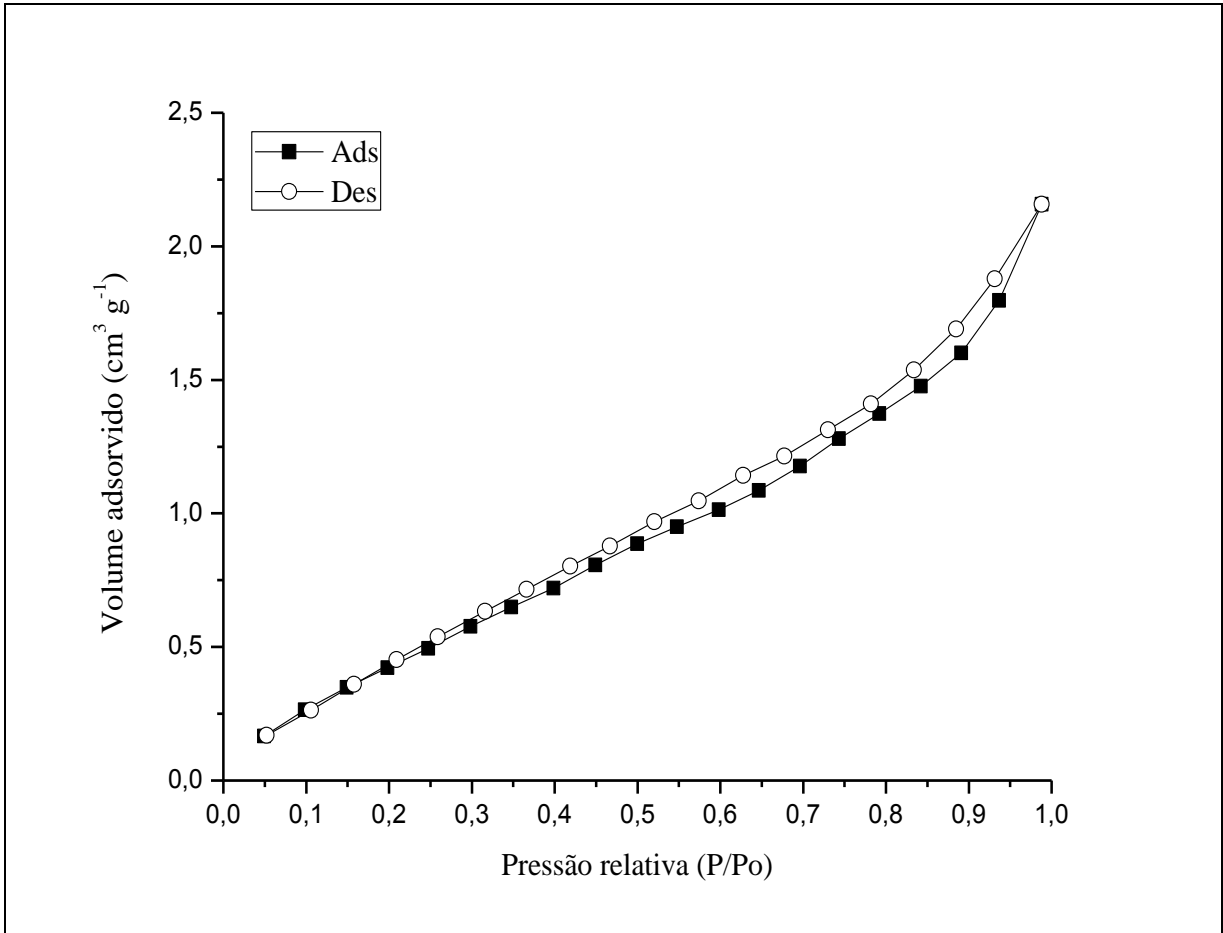


Figura 5 - Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 do adsorvente Q3

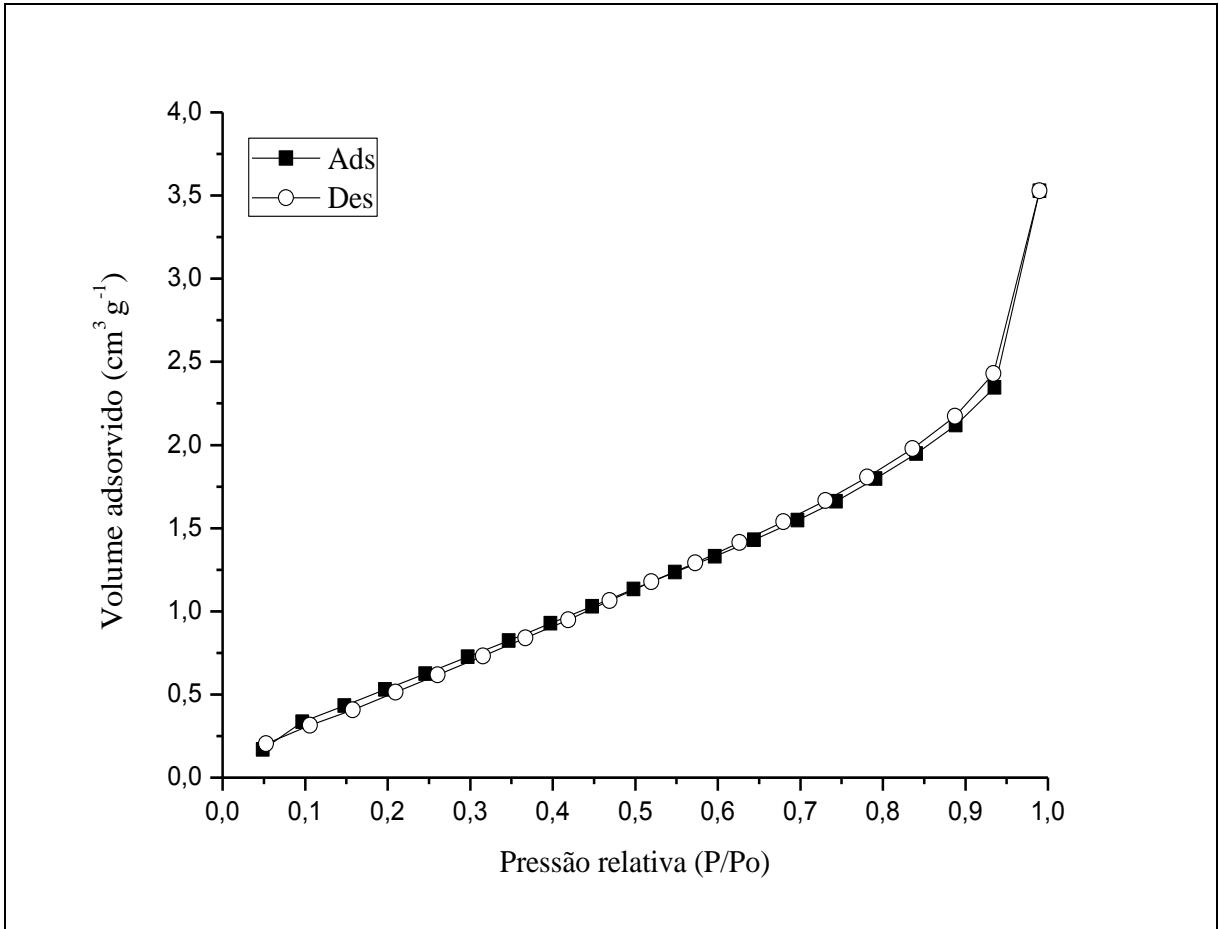


Figura 6 - Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 do adsorvente Q4

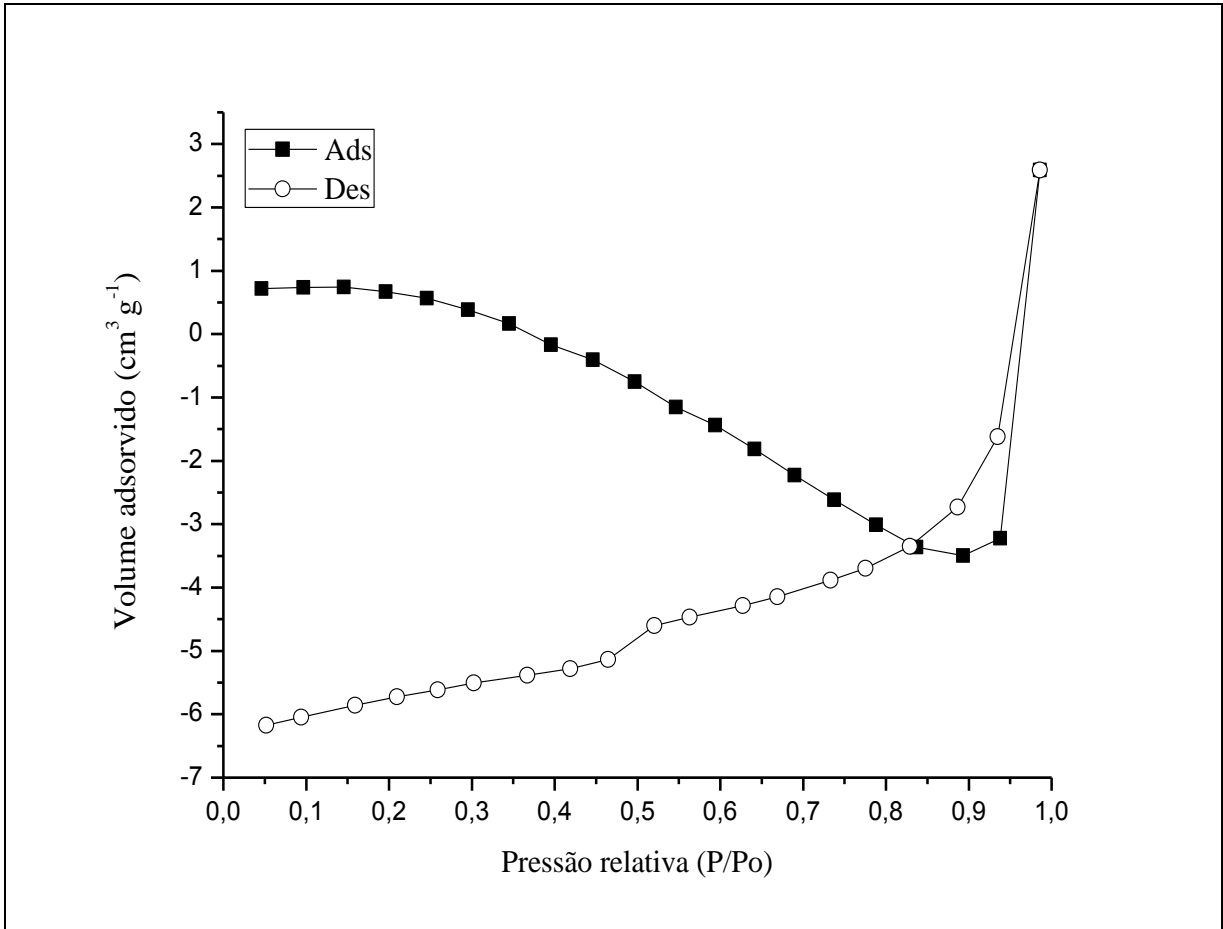


Figura 7 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do adsorvente QT1

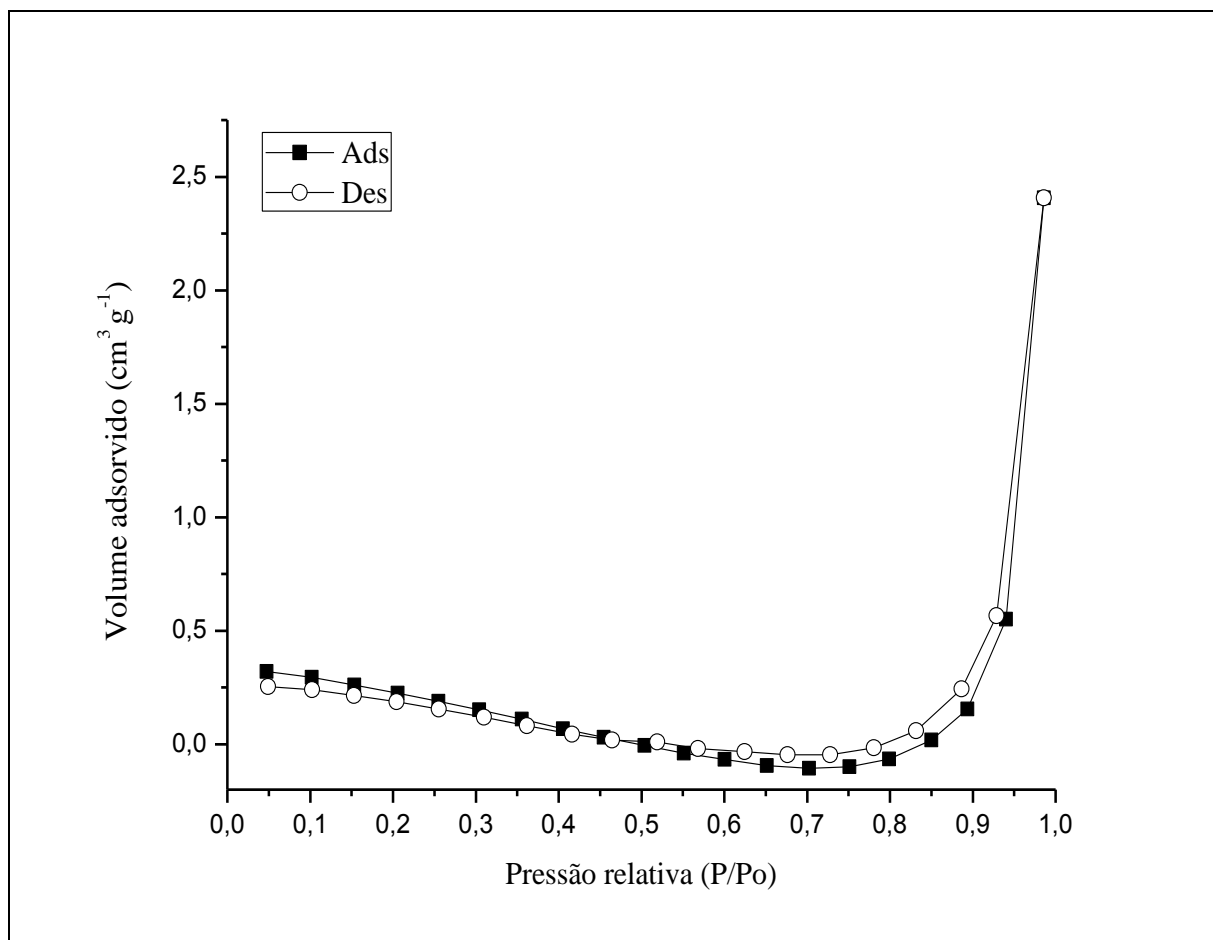


Figura 8 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do adsorvente QT2

Os resultados da área superficial determinada pelo método BET e do volume de poros e distribuição do tamanho de poros determinados pelo método BJH são mostrados na Tabela 1. As amostras Q3, Q4, QT1 e QT2 apresentaram uma área superficial muito pequena quando comparadas as amostras Q1 e Q2. As amostras Q1 e Q2 também apresentaram os maiores valores de volume de poros.

Tabela 1 - Área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros dos adsorventes

Amostras	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹ x 10 ⁻³)	Diâmetro médio de poros (Å)
Q1	13,2	63,44	19,81
Q2	22,3	102,4	19,93
Q3	1,63	2,198	15,88
Q4	2,28	3,871	17,80
QT1	0,910	10,67	19,94
QT2	0,443	4,005	117,8

Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce

3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As micrografias dos adsorventes obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são mostradas na Figura 9, onde é possível observar que as amostras Q1 e Q2 apresentam superfícies mais rugosas e porosas que as demais amostras, além de apresentarem maior quantidade de minerais. Para adsorção, superfícies rugosas e/ou porosas são mais interessantes, pois facilitam o acesso das moléculas do adsorvato nos sítios internos do material adsorvente [29].

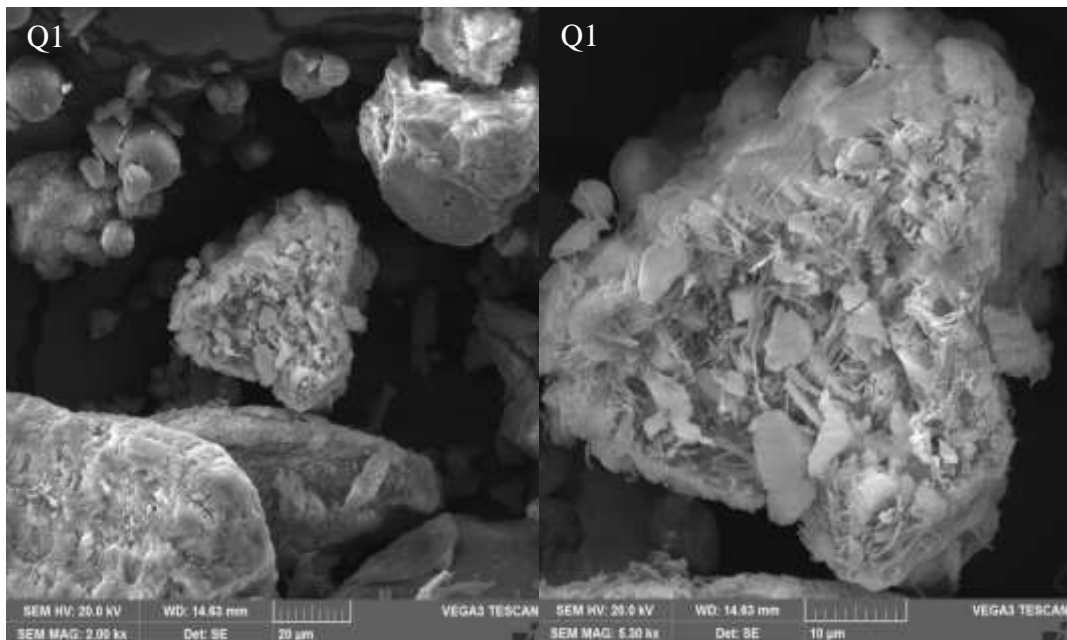


Figura 9 - Micrografias dos adsorventes. Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce

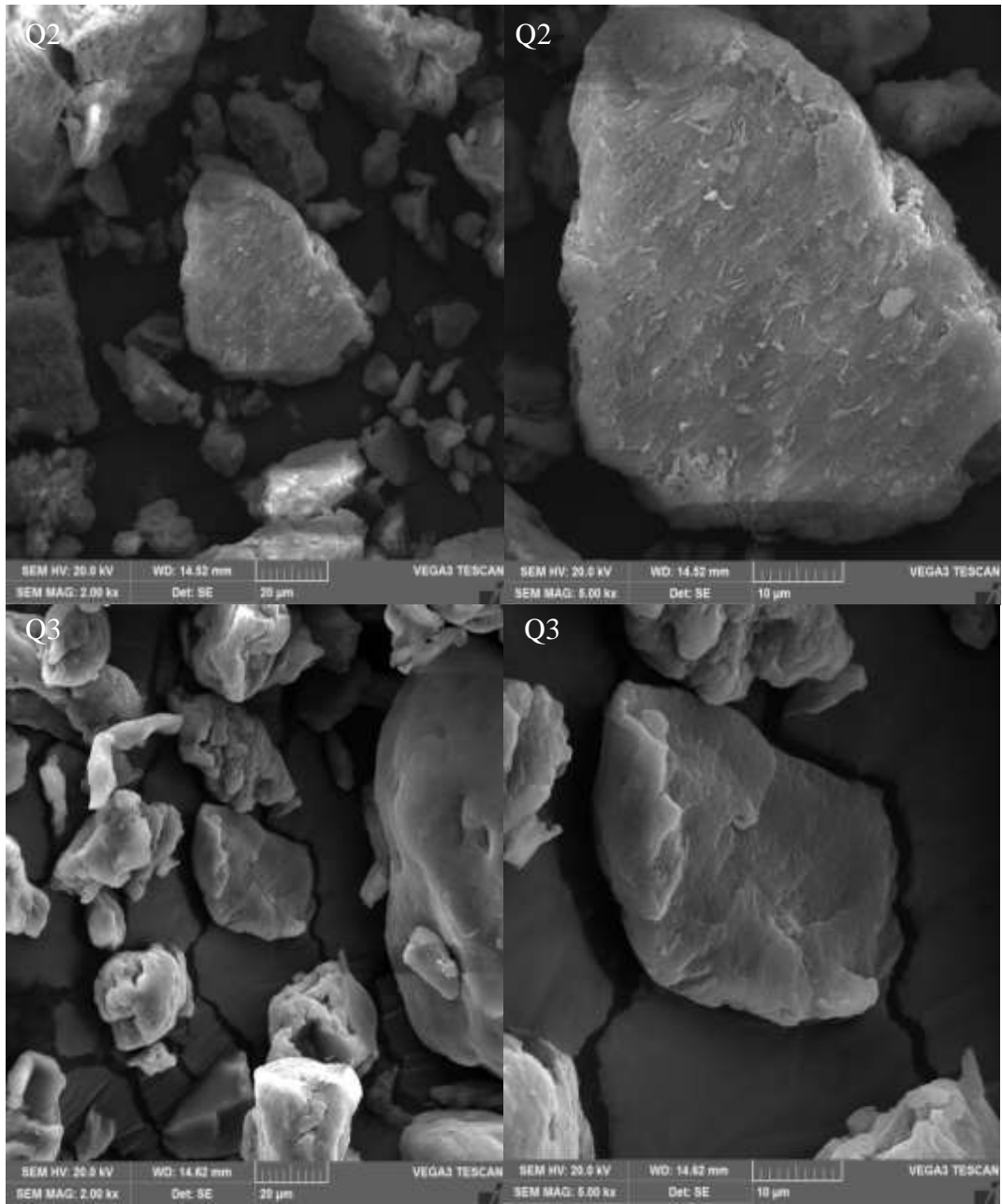


Figura 9 - Micrografias dos adsorventes. Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce

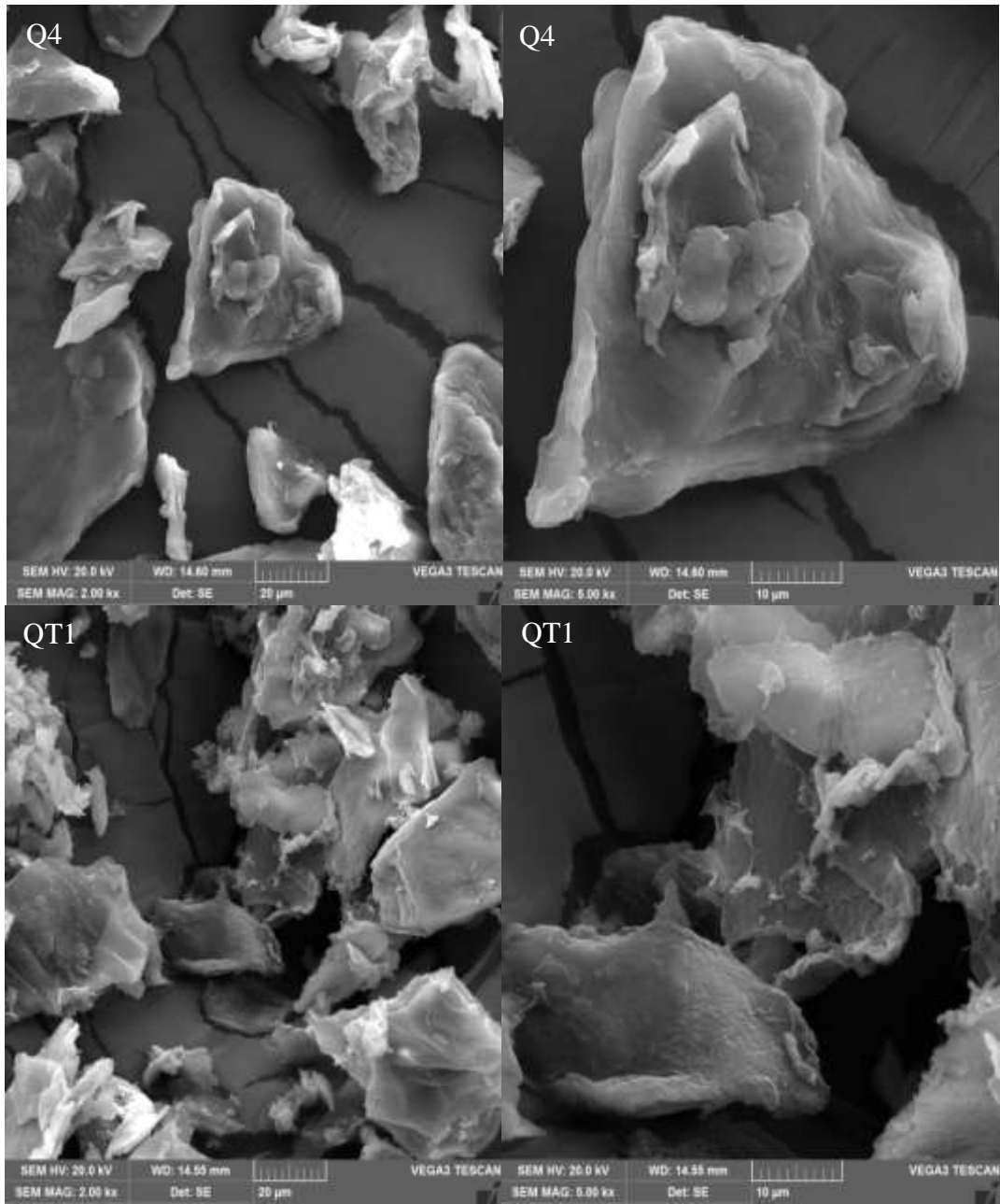


Figura 9 - Micrografias dos adsorventes. Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce

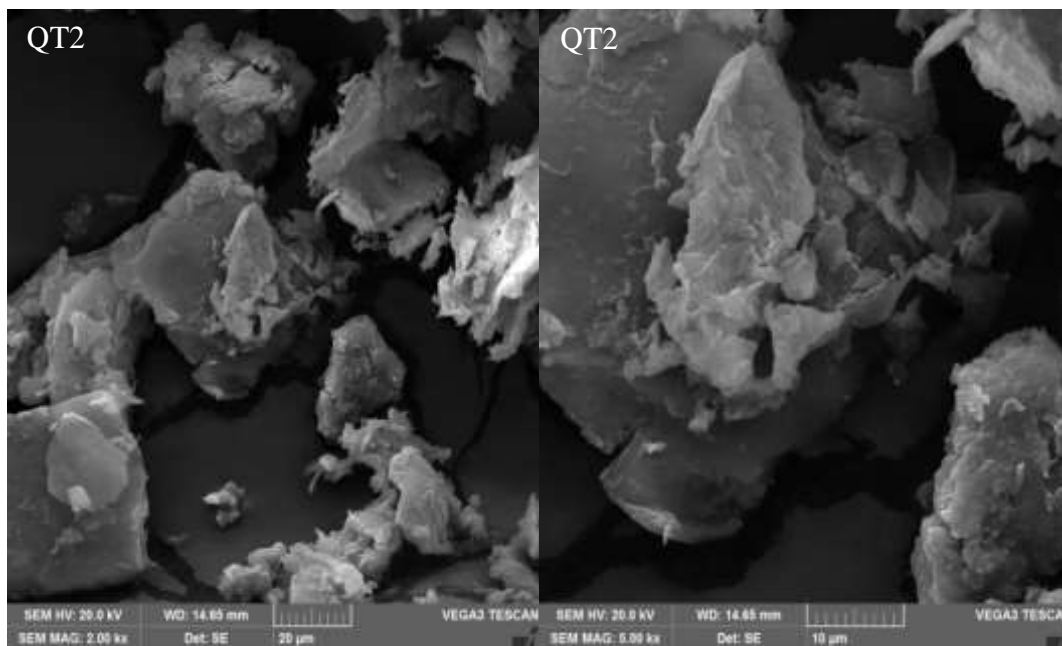


Figura 9 - Micrografias dos adsorventes. Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce

Os resultados da análise química semiquantitativa dos adsorventes, obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) estão apresentados na Tabela 2, onde é observado que as amostras Q1 e Q2 possuem um teor de impurezas maior que as demais amostras.

Tabela 2 - Percentual médio de elementos químicos presentes nos adsorventes

Composição química (%)	Amostras					
	Q1	Q2	Q3	Q4	QT1	QT2
C	19,54	25,20	73,25	69,16	69,09	68,86
N	-	-	10,65	-	-	7,69
O	49,26	40,19	15,16	30,43	30,05	22,61
Na	0,79	0,40	0,28	-	-	-
Cl	0,20	0,17	0,51	-	-	-
Cu	0,06	0,73	0,16	0,23	0,51	0,84
Si	-	-	-	0,02	0,24	-
Al	-	-	-	0,16	0,12	-
Mg	2,09	1,10	-	-	-	-
P	0,59	0,24	-	-	-	-
Ca	26,67	30,46	-	-	-	-
Yb	0,77	0,24	-	-	-	-
K	0,03	0,09	-	-	-	-
Te	-	1,18	-	-	-	-

Q1= Quitosana comercial 1; Q2= Quitosana comercial 2; Q3= Quitosana comercial 3; Q4= Quitosana obtida em laboratório; QT1= Quitina de camarão marinho; QT2= Quitina de camarão de água-doce

Os principais elementos químicos presentes nas amostras analisadas foram carbono e oxigênio, sendo que as amostras Q1 e Q2 também apresentaram grande porcentagem de cálcio, o que demonstra que a desmineralização destas quitosanas não foi realizada de forma adequada (Tabela 2).

3.1.4 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras Q1 e Q2 apresentaram picos com características de materiais cristalinos em $2\theta = 23,2^\circ$; $29,5^\circ$; $36,7^\circ$ e $39,6^\circ$ (Figura 10). Estes picos também foram relatados por Biondo et al. [30] em carapaças de camarões de água-doce carbonizadas incompletamente, e em concha de mexilhão não calcinada e calcinada à 550°C [31], o que demonstra características da fase cristalina de carbonato de cálcio (CaCO_3) [31, 32]. Devido ao excesso de CaCO_3 nas quitosanas 1 e 2, seus respectivos difratogramas também se assemelharam aos de conchas de mexilhões, ostras e de calcita em pó [31-33]. Devido a essas características podemos inferir que as quitosanas oriundas de farmácia de manipulação possuem muitas impurezas e são menos processadas.

As análises de difração de raios X das amostras Q3 e Q4 apresentaram picos característicos de material semicristalino como descritos por Mekahlia e Bouzid [34]. Os principais picos cristalinos observados nos difratogramas das amostras Q3 e Q4 estão localizados em $2\theta = 10,5^\circ$ e $20,3^\circ$, valores próximos aos encontrados por Mekahlia e Bouzid [34] em quitosanas obtidas a partir de carapaças de camarões marinhos e Arantes et al. [35] em quitosanas produzidas através de carapaças de camarões de água-doce (Figura 10). Os padrões de DRX das amostras Q3 e Q4 mostram a presença de picos em aproximadamente 10° , correspondentes aos planos (010), que por sua vez são atribuídos aos cristais ortorrômbicos derivados da estrutura da α -quitina. O pico cristalino mais intenso, que é visível em aproximadamente 20° , corresponde aos planos (110) e (020) [35].

Nos perfis de DRX das quitinas QT1 e QT2, são observados picos cristalinos em $2\theta = 9,6^\circ$; $12,5^\circ$; $19,6^\circ$ e $26,5^\circ$ (Figura 10). Picos semelhantes foram observados em quitinas isoladas a partir de caranguejos, escamas de peixes e camarão marinho [36-38]. Nos difratogramas de raios X das quitinas, são observados dois picos mais intensos e característicos da fase semicristalina da α -quitina, sendo um em aproximadamente 10° e outro em 20° [39].

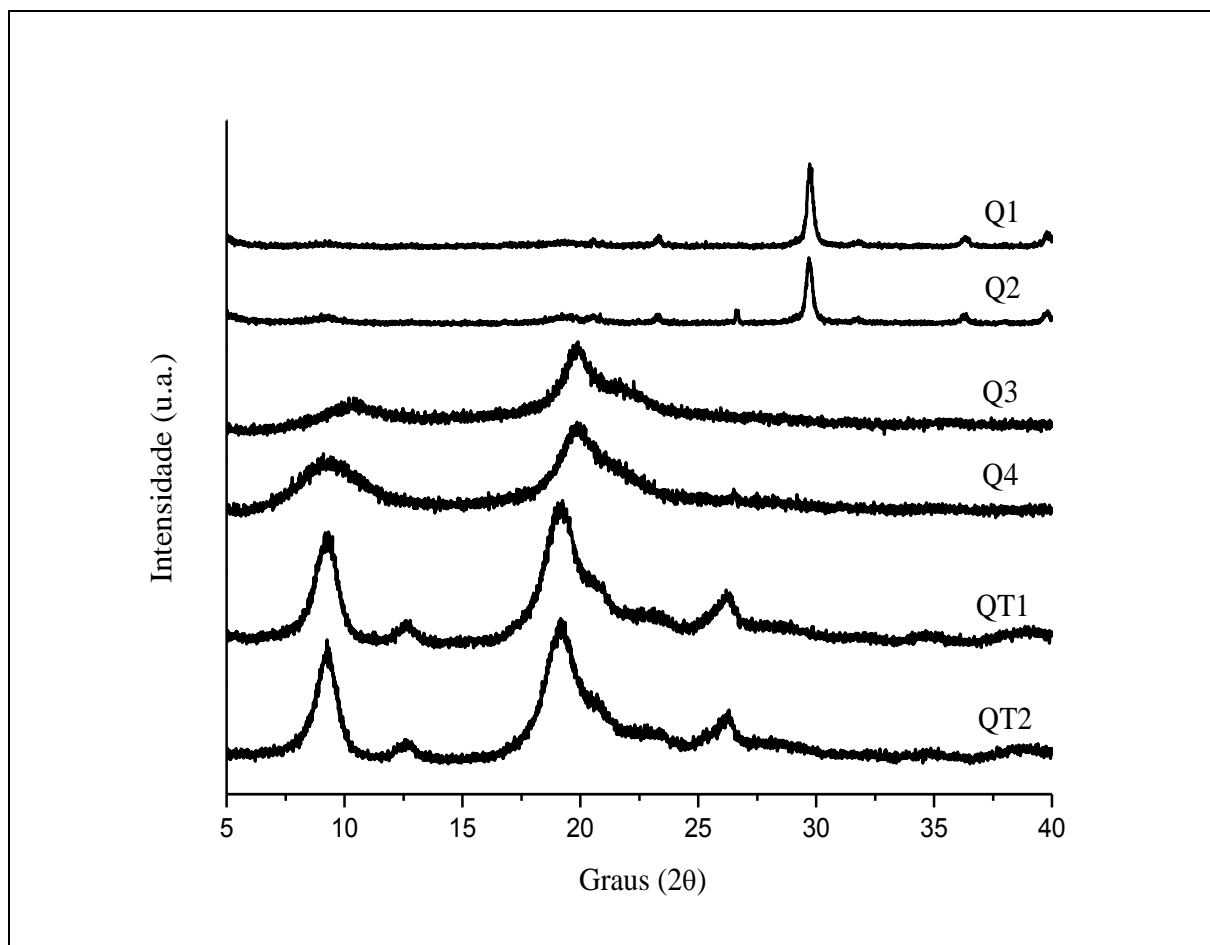


Figura 10 - Difratogramas dos adsorventes

Pode ser observado na Figura 10 que as amostras QT1 e QT2 apresentam cristalinidade mais elevada e picos mais nítidos, quando comparadas as amostras Q3 e Q4. De acordo com Silva e Silva [38] a maior cristalinidade dos picos de quitina em relação aos de quitosana demonstram que o processo químico de transformação da quitina em quitosana causa mudança na cristalinidade.

No entanto, as quitosanas comerciais 1 e 2 apresentaram picos de maior cristalinidade e ainda mais nítidos que os de QT1 e QT2, confirmando a característica de material mais natural (exoesqueleto ou concha) das Q1 e Q2, demonstrando novamente que estas, possivelmente, possuem muitas impurezas e são menos processadas que as QT1, QT2, Q3 e Q4 e, portanto, não são quitosanas de boa qualidade. O pico cristalino mais intenso das amostras Q1 e Q2 está presente em $2\theta = 29,5^\circ$; referente a fase mineral de CaCO_3 , correspondendo ao plano (104), sendo que os outros picos menos intensos, mas característicos, encontrados em $23,2^\circ$; $36,7^\circ$ e $39,6^\circ$, correspondem aos planos (012), (110) e (113), respectivamente [33].

3.2 EFEITO DA DOSAGEM DO ADSORVENTE EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE AMÔNIA DO EFLUENTE SINTÉTICO

Os resultados dos ensaios de adsorção estão apresentados como percentual de remoção de amônia total em relação à dosagem do adsorvente e a concentração inicial de amônia do efluente sintético (Tabela 3). Todas as dosagens das quitosanas Q1 e Q2 testadas removeram 100% na menor concentração inicial ($0,09 \text{ mg L}^{-1}$). Para as demais concentrações iniciais ocorreu uma maior remoção de amônia quando foi adicionada uma dosagem maior de quitosana. Hennig [40] justifica este fato devido ao aumento da quantidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção. Segundo Silva [41] quanto maior a concentração inicial do efluente, maior é a quantidade de moléculas competindo para se adsorverem na superfície do adsorvente. A maior área superficial do adsorvente Q2 justifica a sua melhor eficiência na adsorção de amônia total, já que o fenômeno de adsorção ocorre principalmente na superfície do adsorvente.

As amostras QT1, QT2, Q3 e Q4 não foram eficientes no processo de adsorção de amônia de efluentes sintéticos, indicando que as concentrações utilizadas dos adsorventes deveriam ter sido maiores.

Considerando-se a melhor relação custo-benefício recomenda-se utilizar para efluentes aquícolas a dosagem de 1,0% (m m^{-1}) das quitosanas 1 e 2, pois estes normalmente apresentam baixa concentração de amônia, visto que não houve diferença significativa entre as dosagens analisadas na menor concentração inicial de amônia total.

Tabela 3 - Eficiência de remoção de amônia total por quitosanas (Q1 e Q2) em efluentes sintéticos com diferentes concentrações iniciais de amônia

Dosagem de quitosana (%m m ⁻¹)	Concentração inicial de amônia do efluente sintético (mg L ⁻¹)	Q1		Q2	
		Remoção de amônia (%)	Desvio padrão	Remoção de amônia (%)	Desvio padrão
1,00	0,09	100,00 ^a	0,00	100,00 ^a	0,00
1,00	0,95	54,23 ^b	2,12	62,72 ^a	3,46
1,00	2,17	59,93 ^a	5,94	55,54 ^a	2,28
1,00	5,62	31,05 ^b	2,32	43,24 ^a	0,58
1,00	7,95	23,87 ^b	3,34	36,15 ^a	4,81
1,00	9,12	18,15 ^b	4,47	31,08 ^a	8,09
1,00	22,91	11,73 ^b	0,00	29,84 ^a	7,02
2,50	0,09	100,00 ^a	0,00	100,00 ^a	0,00
2,50	0,95	59,73 ^b	3,46	93,46 ^a	5,86
2,50	2,17	68,71 ^b	5,26	80,99 ^a	0,76
2,50	5,62	54,38 ^b	2,22	74,03 ^a	2,61
2,50	7,95	48,08 ^b	4,68	61,86 ^a	0,55
2,50	9,12	24,35 ^b	2,09	47,54 ^a	0,48
2,50	22,91	19,17 ^b	0,78	24,67 ^a	2,03
5,00	0,09	100,00 ^a	0,00	100,00 ^a	0,00
5,00	0,95	82,70 ^b	3,00	100,00 ^a	0,00
5,00	2,17	76,75 ^a	6,36	86,70 ^a	2,01
5,00	5,62	71,49 ^b	1,63	93,34 ^a	0,29
5,00	7,95	61,14 ^b	1,26	78,99 ^a	2,08
5,00	9,12	50,78 ^b	4,16	71,35 ^a	2,01
5,00	22,91	26,96 ^b	2,65	42,14 ^a	1,00
7,50	0,09	100,00 ^a	0,00	100,00 ^a	0,00
7,50	0,95	99,23 ^a	1,34	100,00 ^a	0,00
7,50	2,17	71,78 ^b	3,31	90,21 ^a	2,01
7,50	5,62	85,72 ^b	1,47	98,76 ^a	0,78
7,50	7,95	72,64 ^b	2,11	88,82 ^a	1,84
7,50	9,12	59,97 ^b	2,37	79,91 ^a	1,27
7,50	22,91	39,33 ^b	4,56	56,17 ^a	1,00
10,00	0,09	100,00 ^a	0,00	100,00 ^a	0,00
10,00	0,95	100,00 ^a	0,00	100,00 ^a	0,00
10,00	2,17	84,50 ^b	2,28	92,84 ^a	2,01
10,00	5,62	93,17 ^b	1,17	100,00 ^a	0,00
10,00	7,95	81,03 ^b	0,95	94,33 ^a	0,00
10,00	9,12	72,39 ^b	0,18	85,35 ^a	1,37
10,00	22,91	42,34 ^b	2,16	64,27 ^a	4,15

Letras iguais na mesma linha não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade [24]

Conforme apresentado na Figura 11 todas as dosagens dos adsorventes Q1 e Q2 removeram 100% de amônia do efluente sintético com concentração inicial de 0,09 mg L⁻¹.

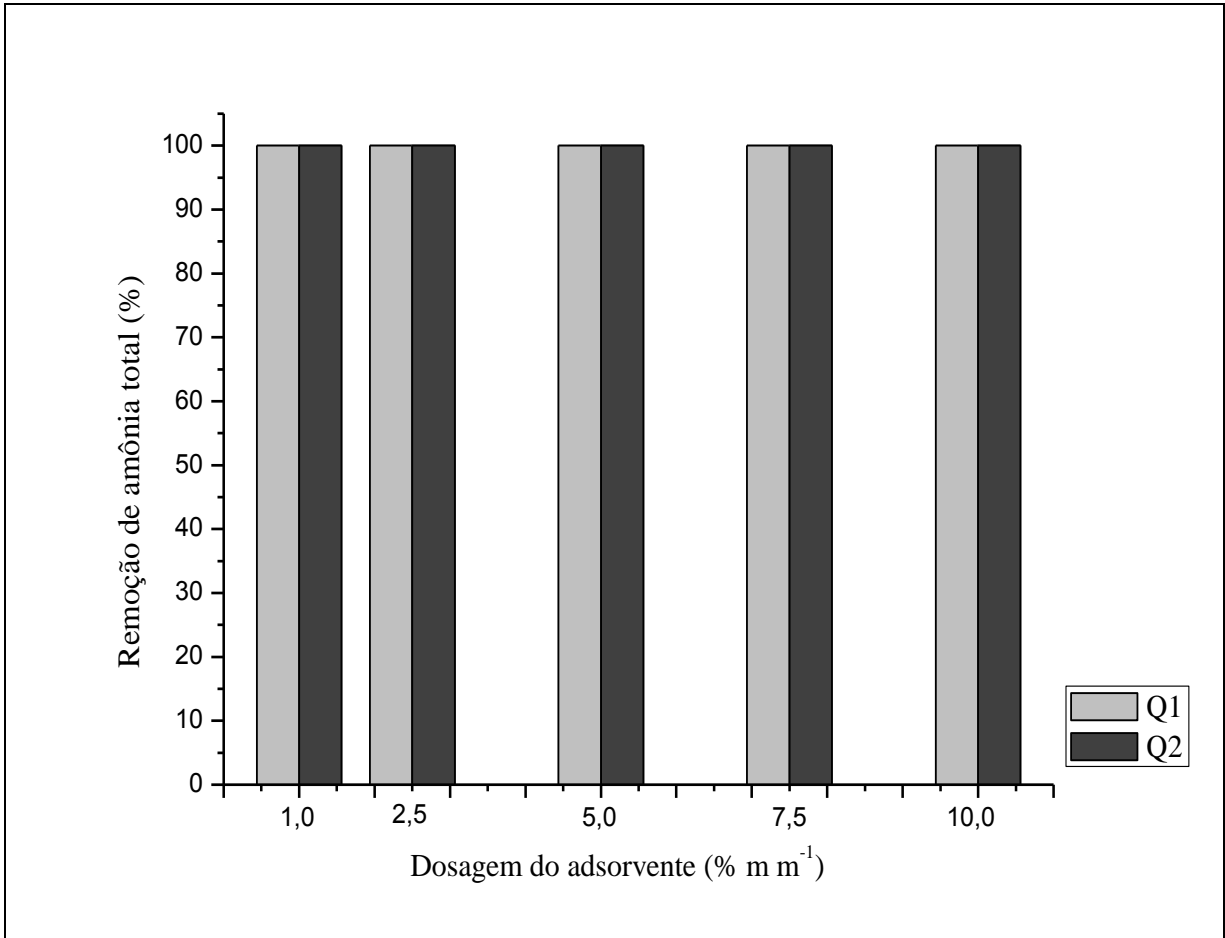


Figura 11 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $0,09 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

Na Figura 12 é possível observar que as quitosanas Q1 e Q2 na menor dosagem testada ($1,0\% \text{ m m}^{-1}$) em efluente com concentração inicial de $0,95 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia, apresentaram eficiência de remoção, respectivamente, de $54,23\%$ e $62,72\%$, diferindo estatisticamente ao nível de 5% de significância.

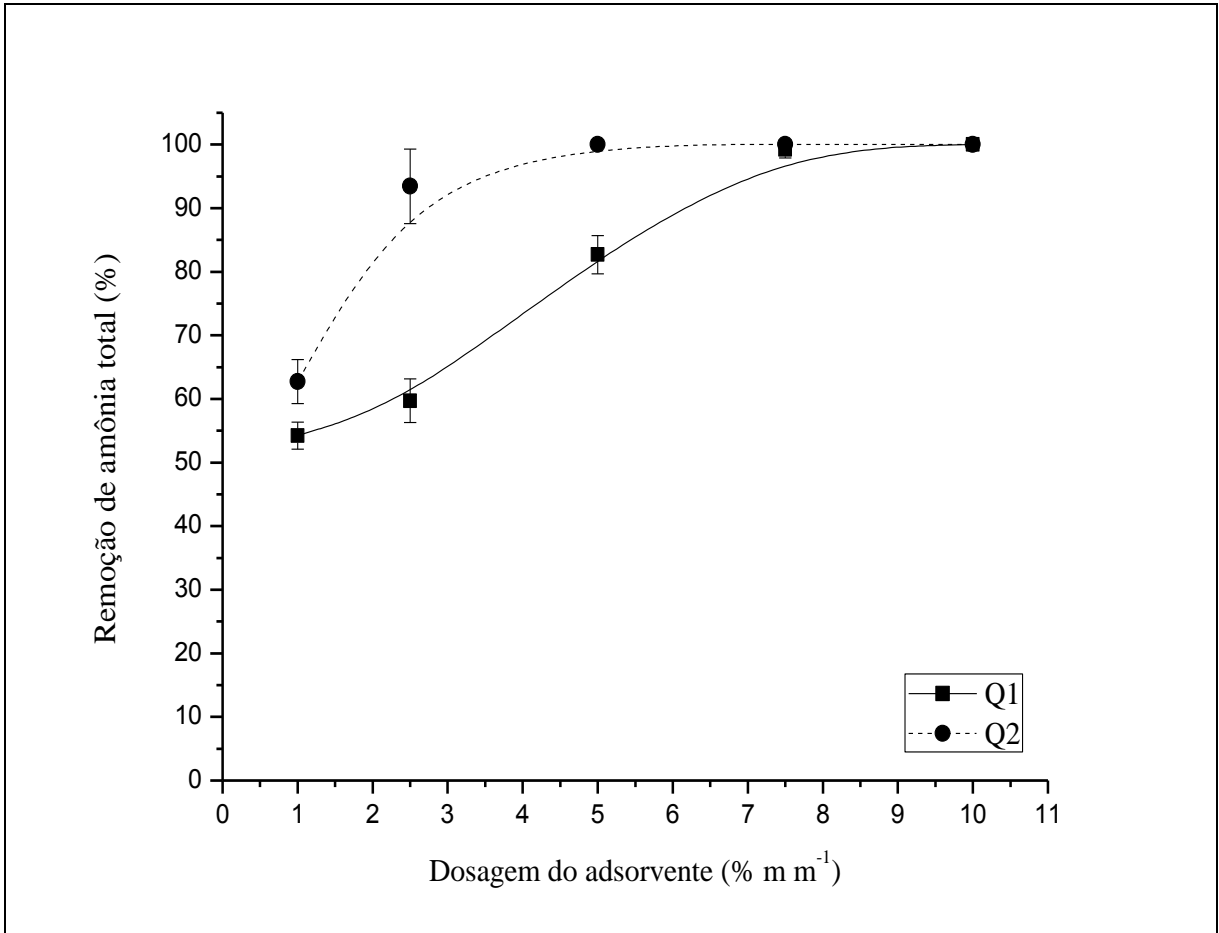


Figura 12 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $0,95 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

Em efluente sintético com concentração inicial de $2,17 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia total e dosagem de $5,0\% (\text{m m}^{-1})$ as amostras Q1 e Q2 apresentaram eficiência de remoção, respectivamente, de $76,75$ e $86,70\%$ (Figura 13), não diferindo estatisticamente entre si.

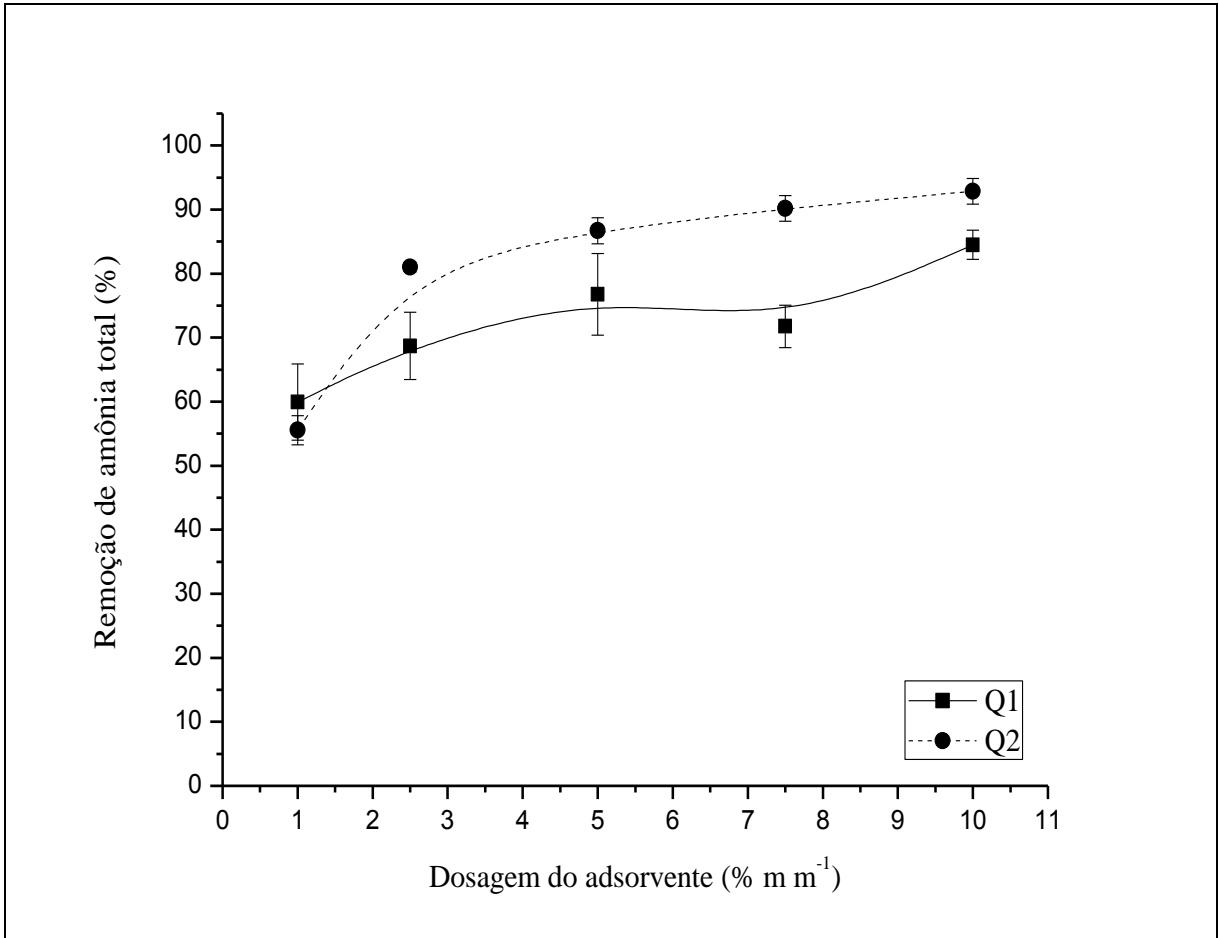


Figura 13 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $2,17 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

Os adsorventes com dosagem de $7,5\% (\text{m m}^{-1})$ mostraram-se bastante eficientes no processo de adsorção, removendo $85,72\%$ (Q1) e $98,76\%$ (Q2) em efluente com concentração inicial de $5,62 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia (Figura 14). Contudo, foram encontradas diferenças estatísticas entre as quitosanas ($P < 0,05$).

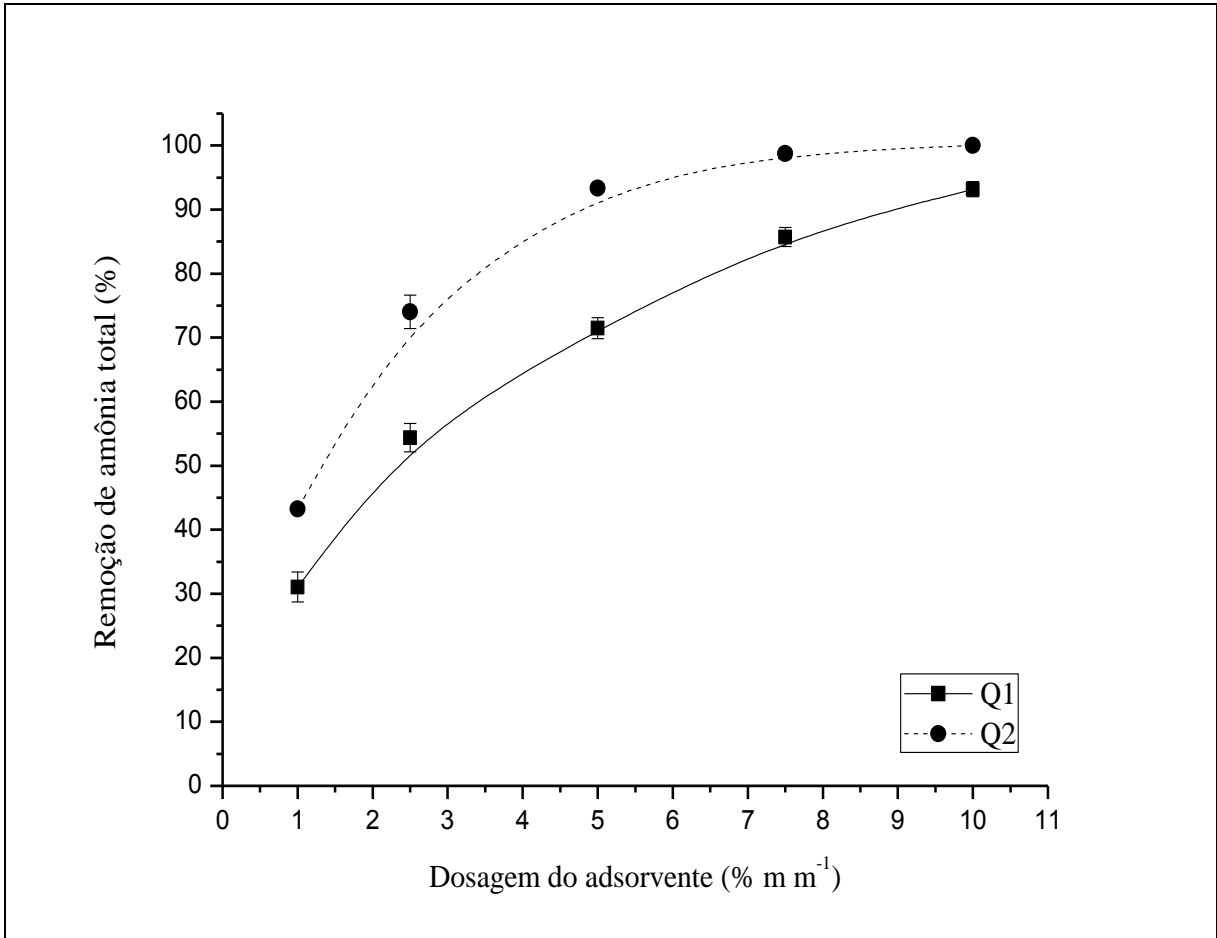


Figura 14 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $5,62 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

A menor dosagem utilizada dos adsorventes ($1,0\% \text{ m m}^{-1}$) promoveu uma remoção de apenas 23,87% (Q1) e 36,15% (Q2), em efluente com concentração inicial de $7,95 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia, no entanto com o aumento da dosagem para $10,00\% (\text{m m}^{-1})$ a remoção foi de 81,03% (Q1) e 94,33% (Q2) (Figura 15). Porém, a quitosana 1 apresentou menor eficiência de adsorção, diferindo estatisticamente da quitosana 2.

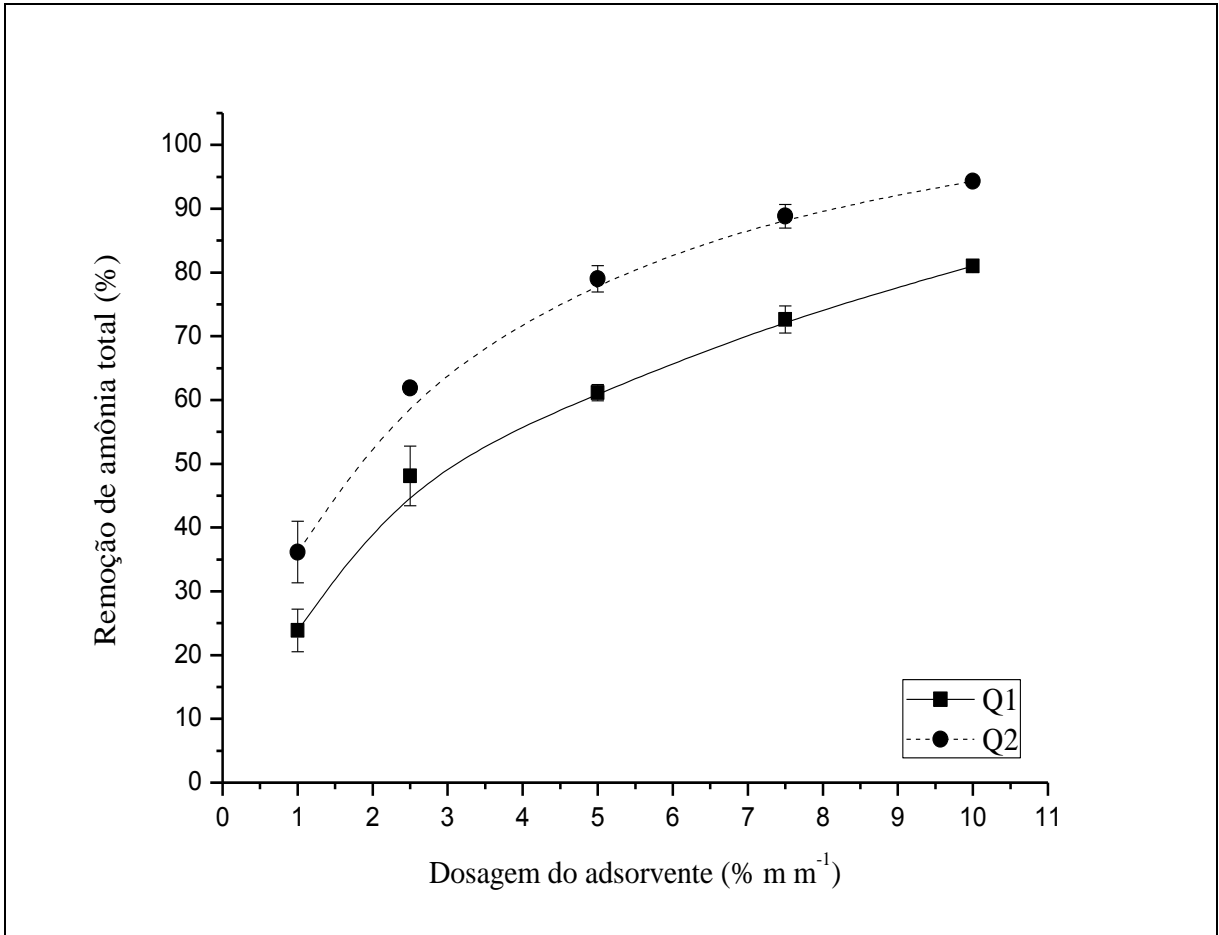


Figura 15 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $7,95 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

As amostras Q1 e Q2 apresentaram boa eficiência de remoção em efluente sintético com concentração inicial de $9,12 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia removendo, respectivamente, 72,39% e 85,35% na maior dosagem testada ($10,0\% \text{ m m}^{-1}$) (Figura 16). Entretanto, a quitosana 1 diferiu significativamente da quitosana 2.

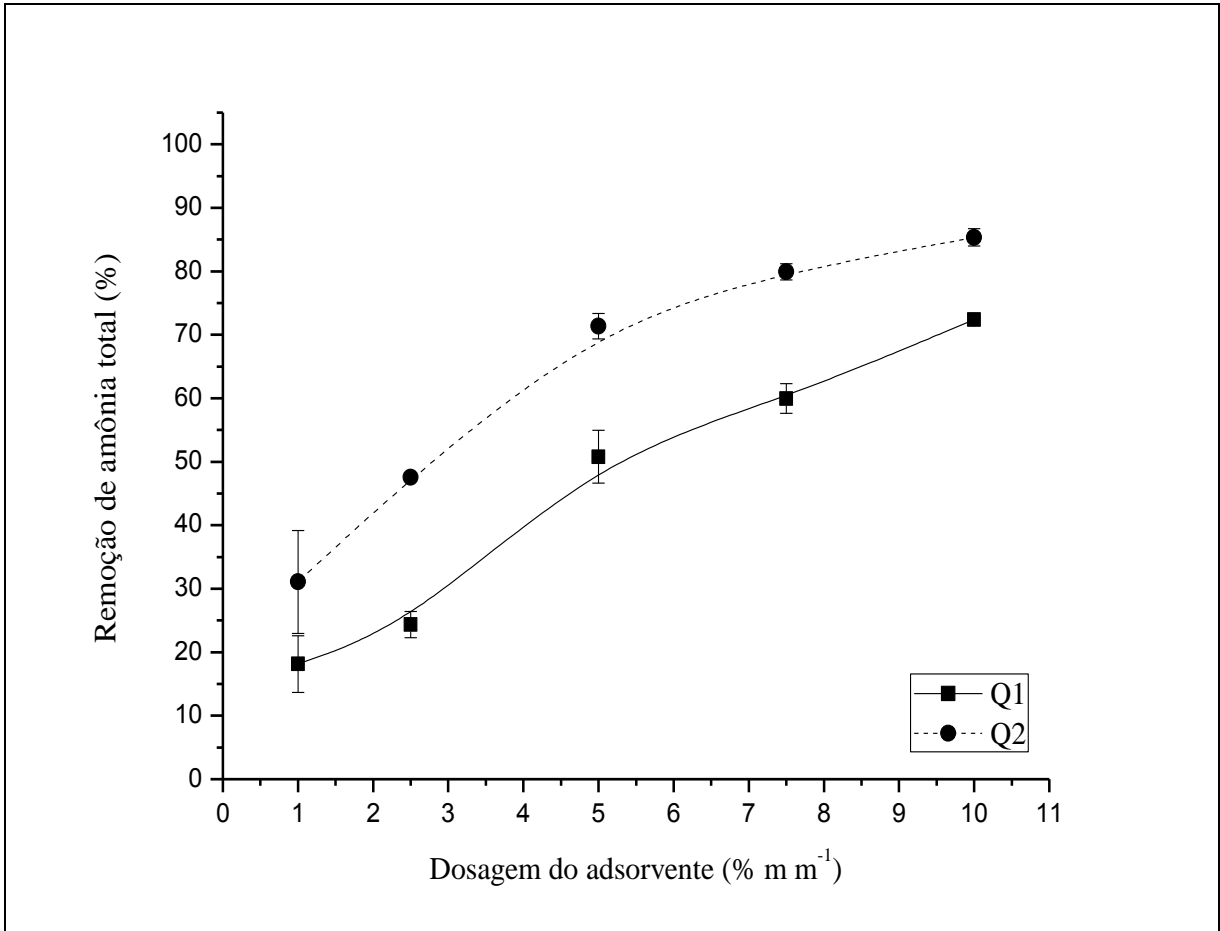


Figura 16 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $9,12 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

Como evidenciado na Figura 17 o aumento da concentração inicial provocou uma redução na eficiência de remoção de amônia para ambos os adsorventes. Porém a quitosana 2 mostrou-se mais eficiente na remoção de amônia total de efluentes sintéticos. De acordo com Zadinelo et al. [9] a eficiência de remoção depende da concentração inicial de amônia e da relação massa de adsorvente por volume de solução.

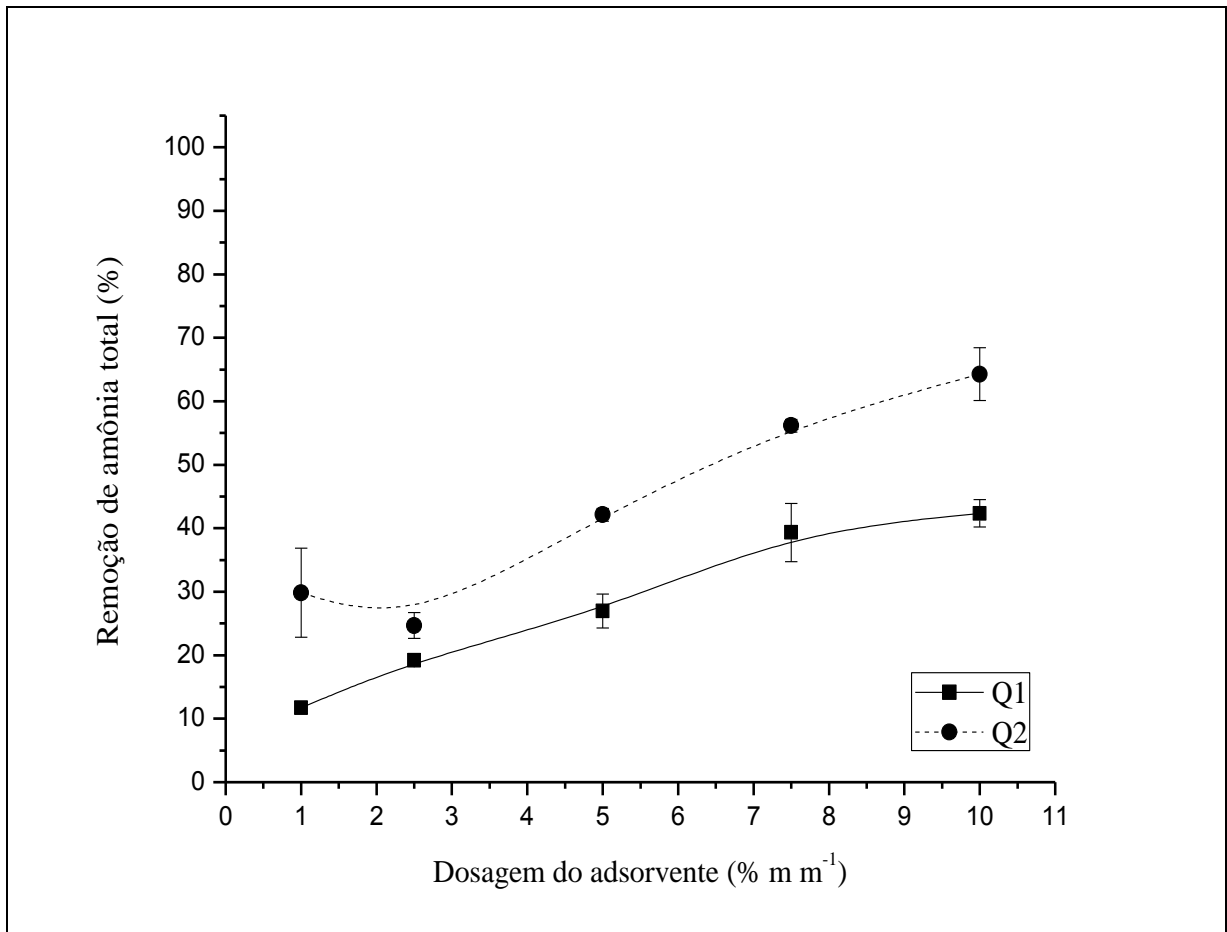


Figura 17 - Efeito da dosagem do adsorvente na remoção de amônia total de efluente sintético com concentração inicial de $22,91 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia

Yadi et al. [42] avaliaram o efeito do pH na remoção de amônia por quitina e quitosana produzidas em escala laboratorial, bentonita, bentonita-quitina e bentonita-quitosana, em efluente sintético com concentração inicial de $49,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NH_3 . Em pH 8 a eficiência de remoção de amônia atingiram valores de 57, 70 e 63,60%, respectivamente, em quitina, bentonita-quitina e quitosana. Em pH entre 4 e 6 a remoção de amônia por bentonita-quitosana foi de 31%, por bentonita-quitina foi de 30%, enquanto que por bentonita a remoção foi de 100%. Resultados diferentes foram obtidos no presente trabalho, em que em pH 7,5 as quitinas QT1 e QT2 e as quitosanas Q3 e Q4 não foram capazes de remover amônia de efluentes sintéticos, no entanto as demais quitosanas Q1 e Q2 utilizadas na dosagem de 1,0% (m m^{-1}) removeram, respectivamente 11,73 e 29,74%, em efluente sintético com concentração inicial de $22,91 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia, ou seja os valores de remoção foram muito baixos comparados com os de Yadi et al. [42], entretanto os autores não apresentaram as características físicas e químicas dos adsorventes não sendo possível comparar as características entre os materiais testados.

Nas Figuras 18 e 19 são apresentados gráficos indicando a eficiência de remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia e da dosagem da quitosana 1.

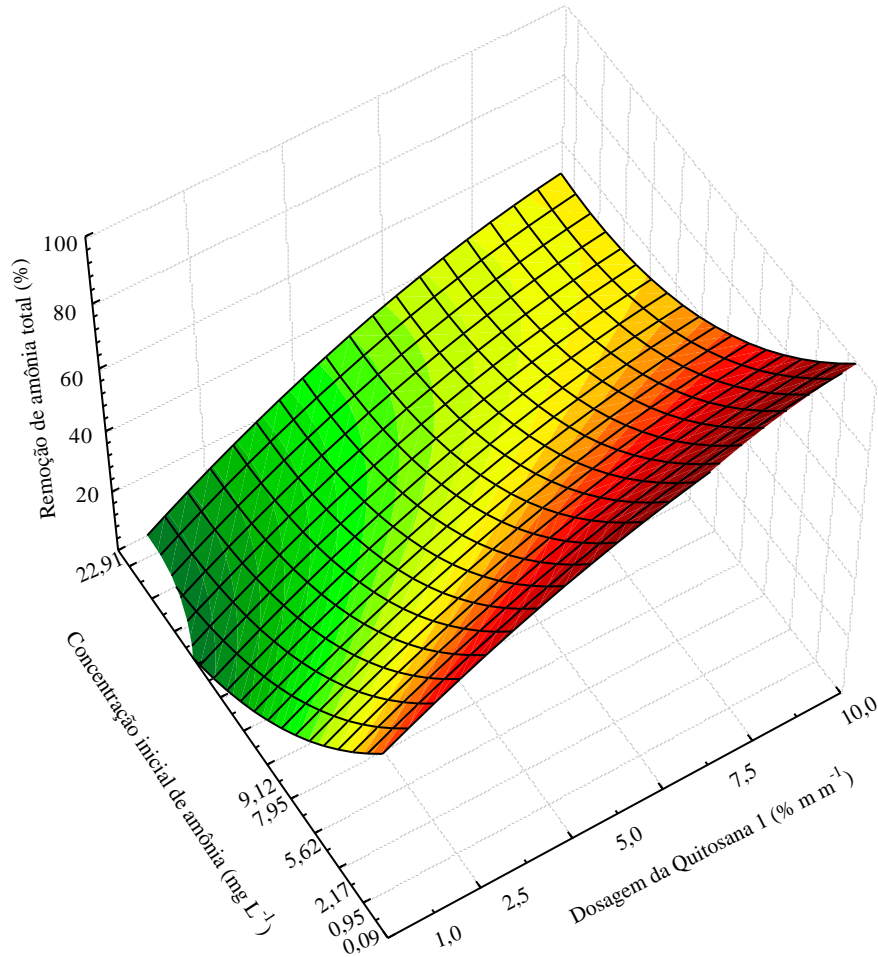


Figura 18 - Superfície de resposta da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L^{-1}) e da dosagem da quitosana 1 (resposta máxima: ■ e mínima: ■)

$$Q1 = 64,8401 + 7,4907 * D - 6,1919 * C - 0,3277 * D^2 + 0,0582 * D * C + 0,1362 * C^2$$

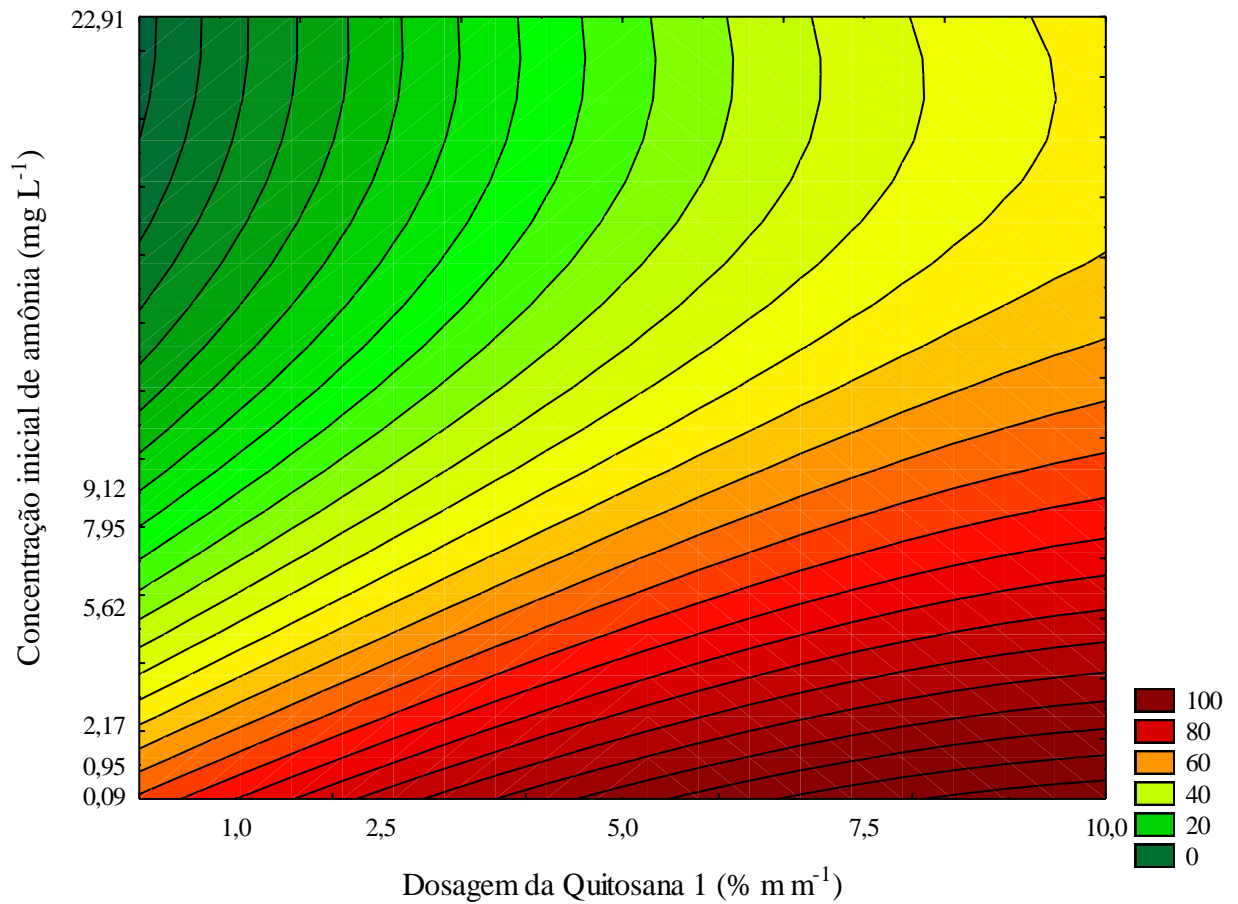


Figura 19 - Curva de contorno da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L^{-1}) e da dosagem da quitosana 1

$$Q1 = 64,8401 + 7,4907 * D - 6,1919 * C - 0,3277 * D^2 + 0,0582 * D * C + 0,1362 * C^2$$

Analisando as Figuras 18 e 19 observa-se que as maiores taxas de remoção de amônia total ocorreram em baixas concentrações iniciais do efluente sintético e foram maiores com a utilização de maiores dosagens do adsorvente.

As Figuras 20 e 21 apresentam a remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia e da dosagem da quitosana 2.

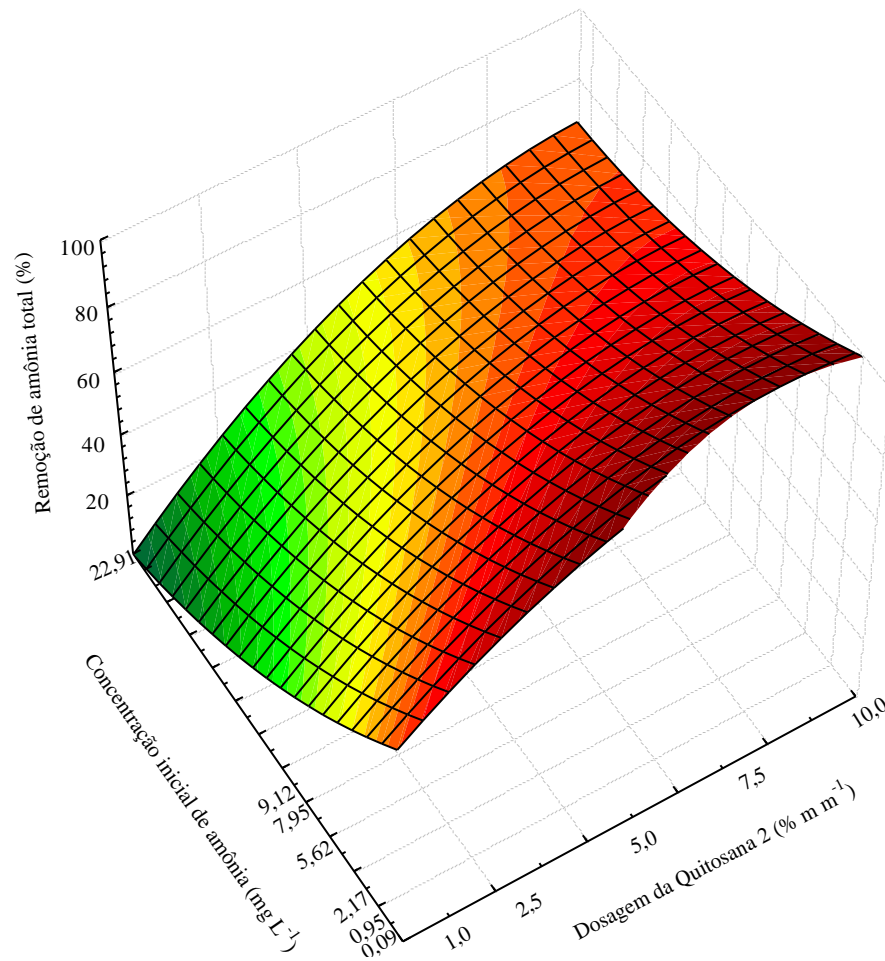


Figura 20 - Superfície de resposta da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L^{-1}) e da dosagem da quitosana 2 (resposta máxima: ■ e mínima: ■)

$$Q2 = 67,3405 + 9,9871 * D - 4,5013 * C - 0,6134 * D^2 + 0,1243 * D * C + 0,0677 * C^2$$

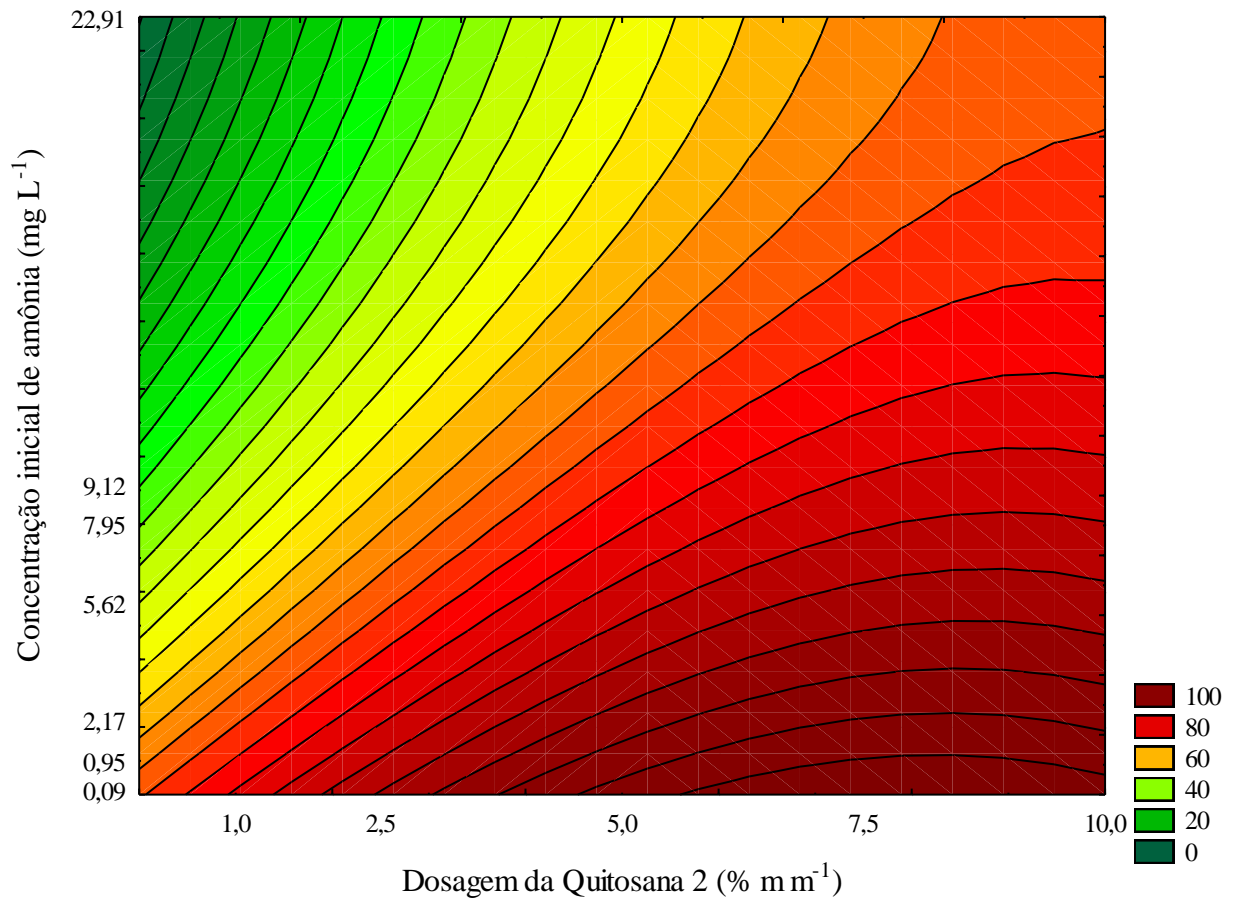


Figura 21 - Curva de contorno da remoção de amônia total em função da concentração inicial de amônia (mg L⁻¹) e da dosagem da quitosana 2

$$Q2 = 67,3405 + 9,9871 * D - 4,5013 * C - 0,6134 * D^2 + 0,1243 * D * C + 0,0677 * C^2$$

De acordo com as Figuras 20 e 21 é possível observar que a porcentagem de remoção de amônia total diminui com o aumento da concentração inicial do efluente sintético. Em contrapartida a remoção de amônia aumenta com o aumento da dosagem da quitosana 2.

Comparando os gráficos de superfície de resposta e curva de contorno da Q1 com os da Q2 é possível correlacionar de forma mais efetiva que a Q2 possui maior eficiência de remoção de amônia da água que a Q1 e que mesmo em concentrações mais altas de amônia é capaz de removê-la da água com grande eficiência (acima de 60% com a maior dosagem da quitosana), já para a Q1 a eficiência em altas concentrações cai para aproximadamente 40% de remoção na maior dosagem da quitosana.

3.3 REMOÇÃO DE AMÔNIA TOTAL DE EFLUENTES AQUÍCOLAS POR ADSORÇÃO

Os parâmetros químicos dos efluentes aquícolas coletados e após os 300 min de agitação em contato com o adsorvente Q2 estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros químicos dos efluentes aquícolas coletados e após os 300 min de agitação em contato com a quitosana 2

Variáveis	Efluentes aquícolas									
	1		2		3		4		5	
	Ci	Cf	Ci	Cf	Ci	Cf	Ci	Cf	Ci	Cf
Amônia total (mg L ⁻¹)	0,14	0,00	0,27	0,00	0,50	0,00	1,88	0,99	2,15	0,96
Íon nitrito (mg L ⁻¹)	0,37	0,40	0,21	0,20	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
Alcalinidade total (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	34,10	243,00	82,40	284,40	32,50	241,60	205,70	538,00	218,20	495,50
Dureza total (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	18,20	155,80	44,80	178,30	14,10	162,60	7,70	246,20	9,10	200,50
pH	5,97	8,75	6,10	9,14	8,24	8,40	6,46	8,73	7,55	8,50
Fosfato inorgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	0,02	0,27	0,07	0,22	0,02	0,15	1,54	0,78	1,59	0,63

Ci = concentração inicial; Cf = concentração final

A remoção de amônia total dos efluentes aquícolas 1 e 2 foi imediata (100% de remoção), não ocorrendo variação durante o tempo de agitação (1 a 300 min). A porcentagem de remoção de amônia dos efluentes são mostradas na Figura 22.

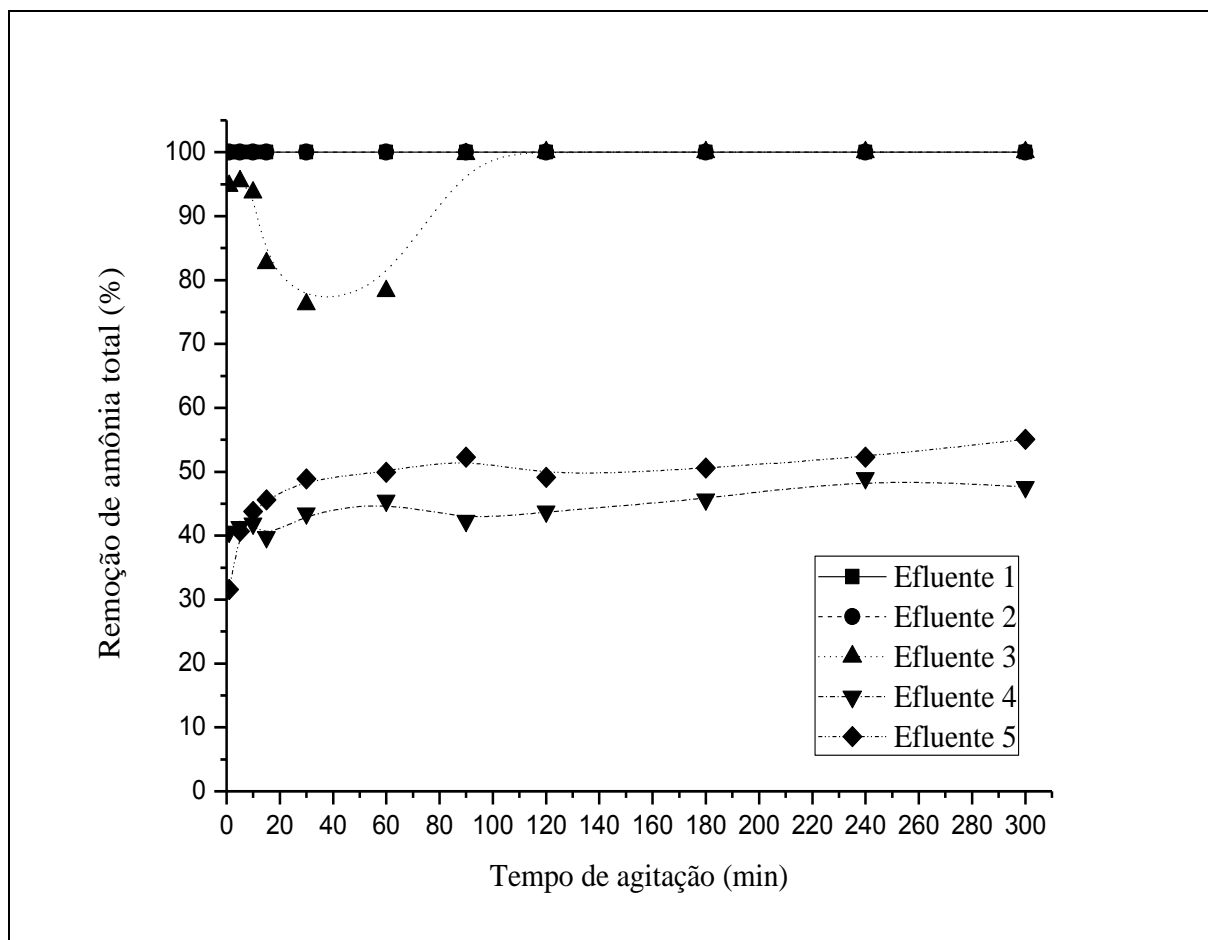


Figura 22 - Efeito do tempo de agitação (min) sobre a eficiência de remoção (%) de amônia total dos efluentes 1, 2, 3, 4 e 5

No efluente 3 a remoção de amônia total atingiu 100% de eficiência após os 120 minutos de agitação. A remoção de amônia total dos efluentes 4 e 5 foram, respectivamente, 40,65% e 31,60% após 1 minuto de agitação. No entanto, a adsorção máxima no efluente 4 foi atingida após 240 minutos de agitação com remoção de 49,01%, enquanto que no efluente 5 ocorreu até 300 minutos de agitação, removendo 55,08% (Figura 22).

A remoção de amônia total nos efluentes 4 e 5 foi prejudicada, provavelmente pela presença de elevada concentração de íons fosfato nestes efluentes, pois ao que tudo indica a quitosana apresenta uma ordem de seletividade ou preferência para adsorção de PO_4^{3-} ao invés de $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$.

Em relação aos outros parâmetros analisados, com exceção do fosfato inorgânico dissolvido dos efluentes 4 e 5 que tiveram seus valores reduzidos e do nitrito que apresentou valores praticamente estáveis em todos os efluentes, os demais parâmetros químicos analisados após os 300 min de agitação sofreram aumento. A dureza possivelmente aumentou devido a presença de Ca e Mg no adsorvente Q2, enquanto o fosfato inorgânico dissolvido

teve seus valores aumentados nos efluentes 1, 2 e 3 provavelmente pela presença de P no adsorvente (Tabela 4). Já a alcalinidade, possivelmente aumentou devido a presença de carbonatos na Q2. O aumento da alcalinidade e da dureza acarretaram em aumento do pH. Sendo assim, torna-se importante caracterizar estas variáveis que em altas concentrações podem comprometer a produção de organismos aquáticos.

A alcalinidade total da água é a soma das bases tituláveis presentes nesta. Os compostos alcalinos mais abundantes presentes na água são os bicarbonatos (HCO_3^-) e os carbonatos (CO_3^{2-}), podendo encontrar também hidróxidos, amônia, fosfatos e silicatos. A unidade de medida da alcalinidade da água é mg L^{-1} de CaCO_3 equivalente [6]. Águas que possuem alcalinidade total abaixo de 20 mg L^{-1} de CaCO_3 apresentam baixo poder tamponante para a acidez. Os valores de alcalinidade total nos efluentes 1, 2 e 3 permaneceram de acordo com o recomendado na literatura que compreende a faixa ideal de 20 a 300 mg L^{-1} de CaCO_3 [43].

A dureza total da água é a soma das concentrações de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) solúveis na água, expressa em mg L^{-1} de CaCO_3 . Os valores de dureza total nas amostras de efluentes analisados ficaram acima dos valores citados na literatura. Recomenda-se que a dureza total esteja entre 60 e 150 mg L^{-1} de CaCO_3 [6].

Parte da amônia presente nos sistemas de produção aquícola é convertida em nitrito, através da ação de bactérias do gênero *Nitrosomonas*, enquanto as bactérias do gênero *Nitrobacter* convertem o nitrito presente na água em nitrato (NO_3^-) [44]. O íon nitrito (NO_2^-), geralmente, é encontrado em baixas concentrações na água, por ser muito instável. Este pode ser tóxico aos organismos aquáticos em baixas concentrações de oxigênio dissolvido e poluição orgânica [43]. As concentrações de nitrito nos cinco efluentes mantiveram-se abaixo dos níveis tóxicos para organismos aquáticos. Concentrações de nitrito acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ podem ser prejudiciais à aquicultura [44].

O potencial hidrogeniônico (pH) expressa a atividade de íons H^+ no ambiente determinando assim o caráter ácido ou alcalino. Os principais fatores que determinam o pH de um corpo d'água são as concentrações de sais em solução que estão ligadas as características geológicas e a presença de ácido carbônico proveniente da decomposição de resíduos orgânicos, além da ação antropogênica originada por despejos domésticos e industriais e poluentes atmosféricos [43]. O valor de pH analisado nos efluentes aquícolas 1, 3, 4 e 5 após o processo de adsorção ficaram dentro da faixa ideal para organismos aquáticos (6,5 – 9,0), enquanto que no efluente 2 ficou um pouco acima [6].

O fósforo inorgânico dissolvido presente na água está combinado com o oxigênio, formando um íon conhecido como “fosfato” ou “ortofosfato” (P-orto). Existem quatro diferentes formas químicas de ortofosfato cujas proporções relativas na água dependem, principalmente, do pH da água. Em águas muito ácidas ($\text{pH} < 3$), predomina a forma química H_3PO_4 . Em águas moderadamente ácidas ($\text{pH} 4 - 6$), predomina a forma H_2PO_4^- . Quando o pH da água está entre 7 - 9 a forma HPO_4^{2-} é predominante. Já a forma PO_4^{3-} ocorrerá em maiores concentrações quando o pH da água for maior que 10. Os valores de fosfato inorgânico dissolvido nos efluentes 1 e 2 ficaram um pouco acima do recomendado para viveiros de produção de peixes e camarões ($0,005 - 0,2 \text{ mg L}^{-1}$) [6]. Contudo no efluente aquícola 3 a concentração permaneceu dentro dos limites aceitáveis. Já nos efluentes 4 e 5, apesar dos valores finais de fósforo estarem fora dos valores recomendados, houve uma grande remoção da quantidade inicial de fósforo nos efluentes pela quitosana, sendo que no efluente 4 foi removido 49%, enquanto que no efluente 5 foi removido 60%.

Zadinelo et al. [9] avaliaram a eficiência de três argilas esmectitas *in natura* (argila 1 - branca, argila 2 - bege, argila 3 - avermelhada) como adsorventes de íons amônio. As argilas foram testadas em diferentes concentrações: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 7,50 e 10,00% (m m^{-1}) em efluente sintético com concentração inicial de 20 mg L^{-1} de NH_4^+ . Os autores observaram que para a argila 1 a dosagem de 7,50% apresentou maior eficiência na remoção de íons amônio (97,84% de remoção), para a argila 2 a dosagem de 4,00% foi mais eficiente (94,02% de remoção), enquanto que para a argila 3 a melhor dosagem foi a de 0,50% (87,55% de remoção). No presente estudo, em concentração de amônia total de $22,91 \text{ mg L}^{-1}$ e com dosagem de 7,5% dos adsorventes, a remoção foi de apenas 39,33 e 56,17% para Q1 e Q2, respectivamente, valores muito abaixo ao encontrado pelos autores acima para a argila 1 em condições experimentais semelhantes.

Zadinelo et al. [9] também avaliaram a capacidade de remoção de amônia de três argilas em efluentes aquícolas naturais, sendo que a argila 1 foi testada nas dosagens de 0,50% e 7,50%, a argila 2 nas dosagens de 0,50% e 4,00% e a argila 3 na dosagem de 0,50% (m m^{-1}). Em efluente aquícola natural com concentração inicial de $0,43 \text{ mg L}^{-1}$ de NH_4^+ , a argila 1 na dosagem de 0,50% removeu aproximadamente 80% de amônia. A quitosana 2 utilizada no presente trabalho na dosagem de 1,0% (m m^{-1}) removeu 100% de amônia total de efluente aquícola natural com concentração inicial de amônia de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$.

Chung et al. [45] testaram três quitosanas preparadas a partir de exoesqueleto de caranguejo com diferentes pesos moleculares ($3,62 \times 10^5$; $4,73 \times 10^4$ e $6,21 \times 10^3$ dalton) e com grau de desacetilação de 90% na remoção de amônia e fosfato de efluente aquícola. O

efluente foi coletado de uma produção de enguia (*Anguilla japonica*), e sua densidade de estocagem era de três enguias por m². A concentração inicial de amônia do efluente era de 3,76 mg L⁻¹ e de fosfato era de 3,64 mg L⁻¹. De acordo com os autores a quitosana de baixo peso molecular (6,21 x 10³) se destacou na remoção de NH₃ e PO₄³⁻, com percentuais de remoção, respectivamente, de 91,8% e 99,1%. Mesmo com as quitosanas de pesos moleculares mais elevados (3,62 x 10⁵ e 4,73 x 10⁴), os autores obtiveram remoção de amônia de aproximadamente 80 e 85%, respectivamente, enquanto a remoção máxima de fosfato foi de 95,5 e 97,5%, respectivamente. No presente trabalho não foi determinado o peso molecular das quitosanas, mas é evidente que estas foram menos eficientes do que as quitosanas utilizadas pelos autores citados anteriormente, onde em efluente com concentração inicial de amônia de 1,88 mg L⁻¹ e de fósforo de 1,54 mg L⁻¹, a eficiência de remoção foi, respectivamente, de 49,01 e 49,35%.

Chung [46] também analisou amostras de efluentes aquícolas provenientes de produção de enguias (*Anguilla japonica*), com concentração inicial de amônia variando entre 4,43 a 4,62 mg L⁻¹ e de fosfato variando entre 5,2 a 5,4 mg L⁻¹. Neste sistema a densidade de estocagem era de três enguias por m². Como adsorvente foram utilizadas três quitosanas produzidas através de exoesqueleto de caranquejo com diferentes graus de desacetilação (80, 90 e 98%) e com peso molecular médio de 3-6 x 10⁵ dalton. O autor concluiu que a quitosana com maior grau de desacetilação, apresentou a maior eficiência de remoção de NH₃ e PO₄³⁻, removendo, respectivamente, 89,2% e 95,6%. Embora não tenha sido possível determinar o grau de desacetilação da quitosana utilizada no presente estudo em efluentes naturais, percebeu-se que ela foi menos eficiente na remoção de amônia total e íons fosfato de efluentes aquícolas com concentrações mais elevadas.

No presente trabalho, em efluente aquícola natural com concentração inicial de 2,15 mg L⁻¹ de amônia total e 1,59 mg L⁻¹ de fosfato, com pH em 7,55, utilizando a dosagem de 1,0% (m m⁻¹) da quitosana 2 a eficiência de remoção de amônia foi de 55,08%, enquanto que a remoção de fosfato foi de 60,38%. Como observado em experimentos anteriores e neste experimento a remoção de íons fosfato foi maior do que a remoção de amônia em efluentes aquícolas naturais. Portanto a quitosana ou o presente material utilizado parece apresentar uma ordem de seletividade maior para PO₄³⁻ do que para NH₃ + NH₄⁺.

4 CONCLUSÃO

As duas quitosanas comerciais Q1 e Q2 adquiridas em farmácia de manipulação apresentaram características físicas e químicas bem diferentes do que se espera encontrar em quitosanas comerciais, portanto, a pureza e a qualidade das quitosanas de farmácia de manipulação utilizadas neste trabalho são baixas. Em contrapartida, estas diferenças físicas e químicas foram benéficas para o desenvolvimento deste trabalho, pois a remoção de amônia e fósforo de efluentes aquícolas foi satisfatória.

A quitosana comercial 2 mostrou-se mais eficiente no processo de adsorção de amônia total, removendo até 94,33% de amônia de efluente sintético com concentração inicial de 7,35 mg L⁻¹. Em efluentes aquícolas com concentrações iniciais de 0,14; 0,27 e 0,50 mg L⁻¹ de amônia total, a quitosana 2 com a dosagem de 1,0% (m m⁻¹) apresentou 100% de eficiência de remoção de amônia, sendo que para os dois primeiros efluentes testados a adsorção de amônia total foi imediata, não ocorrendo variação durante o tempo de agitação (1 a 300 min).

A partir destes resultados, podemos constatar que o tratamento de efluentes da aquicultura utilizando quitina e quitosana, obtidas a partir de rejeitos da própria atividade aquícola, apresenta um grande potencial para mitigação dos impactos ambientais causados pela produção intensiva de organismos aquáticos e pelas indústrias de processamento de camarões.

5 REFERÊNCIAS

- [1] Ferreira D, Gil Barcellos LJ (2008) Enfoque combinado entre as boas práticas de manejo e as medidas mitigadoras de estresse na piscicultura. *Bol Inst Pesca* 34(4):601-611. ISSN: 1678-2305
- [2] Valenti WC, Kimpara JM, Preto BL (2011) Measuring Aquaculture Sustainability. *World Aquac* 42(3):26-30. ISSN: 1041-5602
- [3] Silva MSGM, Losekan ME, Hisano H (2013) Aquicultura: manejo e aproveitamento de efluentes. *Embrapa Meio Ambiente*. ISSN: 1517-5111, 1516-4691
- [4] Pratipasen P (2014) Effect of Ammonia Nitrogen on Production and Haemolymph of Pacific White Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) Cultured in Low Salinity Ponds in Greene County, Alabama. PhD Thesis, Auburn University
- [5] Bombardelli RA, Meurer F, Syperreck MA (2004) Metabolismo proteico em peixes. *Arq Ciênc vet zool Unipar* 7(1):69-79. ISSN: 1982-1131
- [6] Sá MVC (2012) Limnocultura: limnologia para aquicultura. UFC, Fortaleza. ISBN: 978-85-7282-523-8
- [7] Milhome MAL (2006) Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo. PhD Dissertation, Federal University of Ceará
- [8] Pereira PHF, Silva MLCP (2009) Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado. *Quím Nova* 32(1):7-11. doi: 10.1590/S0100-40422009000100002
- [9] Zadinelo IV, Alves HJ, Moesch A, Colpini LMS, da Silva LCR, dos Santos LD (2015) Influence of the chemical composition of smectites on the removal of ammonium ions from aquaculture effluents. *J Mater Sci* 50:1865-1875. doi: 10.1007/s10853-014-8749-3
- [10] Guinesi LS, Esteves, AA, Cavalheiro, ETG (2007) Adsorção de íons cobre (II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. *Quím Nova* 30(4):809-814. doi: 10.1590/S0100-40422007000400010
- [11] Vermeersch LAF (2014) Processo de suspensões aquosas de beta-quitina por irradiação de ultrassom de alta intensidade: produção e caracterização de filmes autossustentáveis. PhD Dissertation, University of São Paulo
- [12] Lima IS (2005) Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidrido succínico – propriedades, adsorção e termoquímica. PhD Thesis, State University of Campinas
- [13] Tolaimate A, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A (2003) Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer* 44:7939-7952. doi: 10.1016/j.polymer.2003.10.025

- [14] Santos JE (2004) Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. PhD Thesis, Federal University of São Carlos
- [15] Santos JE, Soares JP, Dockal ER, Campana Filho SP, Cavalheiro ETG (2003) Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros* 13(4):242-249. doi: 10.1590/S0104-14282003000400009
- [16] Guan-Sajonz H, Guiochon G, Davis E, Gulakowski K, Smith DW (1997) Study of the physico-chemical properties of some packing materials III. Pore size and surface area distribution. *J Chromatogr A* 773:33-51. doi: 10.1016/S0021-9673(97)00201-X
- [17] Teixeira VG, Coutinho FMB, Gomes AS (2001) Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím Nova* 24:808-818. doi: 10.1590/S0100-40422001000600019
- [18] Dedavid BA, Gomes CI, Machado G (2007) Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto Alegre. ISBN: 978-85-7430-702-2
- [19] Albers APF, Melchiades FG, Machado R, Baldo JB, Boschi AO (2002) Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica* 48(305):34-37. doi: 10.1590/S0366-69132002000100008
- [20] Koroleff F (1976) Determination of nutrients. In: Grasshoff K (ed) *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, pp 117-181. doi: 10.1002/9783527613984.ch10
- [21] Macêdo JAB (2005) *Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas* 3rd edn. CRQ, Belo Horizonte. ISBN: 85-901568-7-7
- [22] Baumgarten MGZ, Rocha JMB, Niencheski LFH (1996) *Manual de análises em oceanografia química*. FURG, Rio Grande. ISBN: 85-85042-46-X
- [23] Strickland JDH, Parsons TR (1965) *A manual of sea water analysis (with special reference to the more common micronutrients and to particulate organic material)*. B Fish Res Board Can 2nd edn. Ottawa
- [24] Statsoft, Inc. (2004) *STATISTICA (data analysis software system), version 7*. <http://www.statsoft.com>. Accessed 16 May 2016
- [25] Janegitz BC, Lourenção BC, Lupetti KO, Fatibello-Filho O (2007) Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Quím Nova* 30(4):879-884. doi: 10.1590/S0100-40422007000400022
- [26] Arantes K, Kugelmeier CL, Colpini LMS, Zadinello IV, dos Santos LD, Alves HJ (2015) Remoção de amônia em efluente aquícola utilizando quitosana obtida por diferentes métodos de secagem. In: *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014*. Blucher Chemical Engineering Proceedings 1(2):9022-9029. São Paulo: Blucher. ISSN: 2359-1757. doi: 10.5151/chemeng-cobeq2014-1665-18149-146039

- [27] Rinaudo M (2006) Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog Polym Sci* 31:603-632. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001
- [28] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, Siemieniewska T (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure & Appl Chem* 57(4):603-619. doi: 10.1351/pac198557040603
- [29] Crini G, Badot PM (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci* 33:399-447. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001
- [30] Biondo CEG, Biondo PBF, Visentainer JV, Muñiz GIB, Neves AC, Ballester ELC, Wiest AM, Alves HJ (2015) Charred shrimp shells treated with KF used as a catalyst for the transesterification of soybean oil with metanol. *J Renewable Sustainable Energy* 7:053128. doi: 10.1063/1.4934597
- [31] Rezaei R, Mohadesi M, Moradi GR (2013) Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. *Fuel* 109:534-541. doi: 10.1016/j.fuel.2013.03.004
- [32] Silva D, Debacher NA (2010) Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. *Quím Nova* 33(5):1053-1058. doi: 10.1590/S0100-40422010000500009
- [33] Travaille AM, Kaptijn L, Verwer P, Hulsken B, Elemans JAAW, Nolte RJM, van Kempen H (2003) Highly oriented self-assembled monolayers as templates for epitaxial calcite growth. *J Am Chem Soc* 125(38):11571-11577. doi: 10.1021/ja034624r
- [34] Mekahlia S, Bouzid B (2009) Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study. *Phys Procedia* 2:1045-1053. doi: 10.1016/j.phpro.2009.11.061
- [35] Arantes MK, Kugelmeier CL, Cardozo-Filho L, Monteiro MR, Oliveira CR, Alves HJ (2015) Influence of the drying route on the depolymerization and properties of chitosan. *Polym Eng Sci* 55:1969-1976. doi: 10.1002/pen.24038
- [36] Jang M-K, Kong B-G, Jeong Y-I, Lee CH, Nah J-W (2004) Physicochemical Characterization of α -Chitin, β -Chitin, and γ -Chitin Separated from Natural Resources. *J Polym Sci Pol Chem* 42:3423-3432. doi: 10.1002/pola.20176
- [37] Kumari S, Rath P, Sri Hari Kumar A, Tiwari TN (2015) Extraction and characterization of chitin and chitosan from fishery waste by chemical method. *Environmental Technology & Innovation* 3:77-85. doi: 10.1016/j.eti.2015.01.002
- [38] da Silva KMP, da Silva MIP (2004) Copper sorption from diesel oil on chitin and chitosan polymers. *Colloid Surface A* 237:15-21. doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.031
- [39] Souza FM, Ferreira RMS, Barbosa RC (2015) Utilização da casca de camarão para produção de quitina. *Scire* 7(1):1-11. ISSN: 2317-661X

- [40] Hennig EL (2009) Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe^{+3} . PhD Dissertation, Federal University of Rio Grande
- [41] Silva AT (2005) Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Work of Course Conclusion, Federal University of Santa Catarina
- [42] Yadi MG, Benguella B, Gaouar-Benyelles N, Tizaoui K (2015) Adsorption of ammonia from wastewater using low-cost bentonite/chitosan beads. Desal Wat Treat 1-11. doi: 10.1080/19443994.2015.1119747
- [43] Albanez JR, Matos AT (2007) Aquicultura. In: Macêdo JAB Águas e Águas 3rd edn. CRQ, Belo Horizonte. ISBN: 85-90156-89-0, 978-85-90156-89-5
- [44] Ostrensky A, Boeger W (1998) Piscicultura: fundamentos e técnicas de manejo. Agropecuária, Guaíba. ISBN: 85-85347-27-9
- [45] Chung YC, Li YH, Chen CC (2005) Pollutant removal from aquaculture wastewater using the biopolymer chitosan at different molecular weights. J Environ Sci Heal A 40(9):1775-1790. doi: 10.1081/ESE-200068058
- [46] Chun YC (2006) Improvement of aquaculture wastewater using chitosan of different degrees of deacetylation. Environ Technol 27(11):1199-1208. doi: 10.1080/09593332708618734