

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 3R MR UTILIZANDO MICROESFERAS DE QUITOSANA COMO ADSORVENTE.

Amanda Gabriely de Moraes Costa¹, Izabelly Larissa Lucena² e Zilvam Melo dos Santos³.
Autora¹, Orientadora² e Coorientador³

Resumo: O presente estudo tem como objetivo minimizar os impactos ambientais causados pelas indústrias têxteis, removendo corantes dos efluentes para a reutilização da água, através da adsorção utilizando quitosana como adsorvente. A quitosana é um biopolímero que possui diversas aplicações, dentre elas a adsorção que apresenta alta eficiência, é um recurso natural de fácil obtenção e de baixo custo. Para isto foi executado um planejamento experimental fatorial 2³ completo que apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0,98932$ com intervalo de confiança de 95%. Os parâmetros avaliados foram pH, concentração de corante e proporção de quitosana, onde o pH foi o parâmetro mais significativo, no qual o índice de remoção chegou a 97%, com isso as microesferas de quitosana se mostraram eficientes no processo de adsorção do corante laranja reativo 3R MR.

Palavras-chave: Quitosana; Adsorção; Corante reativo; Planejamento Experimental.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas causados pela indústria têxtil é o impacto ambiental, ela está classificada como uma das indústrias mais poluentes do mundo, por gerar grande quantidade de efluentes residuais e um elevado consumo de água, que possuem grandes concentrações de corantes.

Os corantes reativos são os mais usados para o tingimento devido a sua reatividade e afinidade com uma variedade de materiais, como fibras celulósicas, algodão, viscose, modal e lyocell. São solúveis em água e possuem facilidade de aplicação e estabilidade da cor. Durante o processo de tingimento é comum que os corantes se desprendam dos tecidos e assim acabam gerando efluentes que são descartados incorretamente e geralmente atingem os rios e lagos.

Sabendo que a água é um recurso natural e visando a minimização da poluição, buscaram-se alternativas ecológicas para a redução ou eliminação desses fatores em seus processos de fabricação. Entre os métodos de remoção mais utilizados, são: métodos químicos, físicos e biológicos [1].

A remoção desses corantes dos efluentes pode ser feita por adsorção, que é um método usado em indústrias para tratamento de efluentes que já se mostrou muito eficiente e de fácil operação em vários estudos realizados. O processo de adsorção é físico-químico onde ocorre a transferência de massa de uma fase líquida para uma fase sólida, ou seja, acontece a separação de um ou mais elementos que são chamados adsorvatos, na fase líquida para a superfície de um sólido que é o adsorvente usado [2]. O adsorvente mais empregado mundialmente é o carvão ativado, porém, por ser um recurso não renovável, com o passar do tempo irá esgotar as reservas, além disso o carvão emite diversos gases poluentes provocando impactos ambientais.

Uma opção de adsorvente natural é a quitosana, que é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico, não tóxico e biocompatível obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, encontrada em exoesqueletos de insetos, crustáceos e fungos, produtos que são resíduos da indústria pesqueira. É constituída quimicamente por monômeros de D-glucosamina e N-acetilglucosamina. A quitosana possui diversas vantagens no seguimento de tratamento de efluentes líquidos, tais como, custo-benefício, alta seletividade, é ambientalmente aceitável, abundante em diversos países, pode ser obtida de fontes naturais renováveis, é um polissacarídeo catiônico em meio ácido, porém há limitação quando o meio é ácido, devido a sua tendência de solubilização [3]. Visando diminuir essa solubilidade da quitosana o propósito desse estudo é trabalhar com microesferas, feitas a partir da quitosana em pó reticulada com glutaraldeído.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corantes reativos

Os corantes reativos são chamados assim devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes entre a molécula do corante e a fibra têxtil. Desde o seu surgimento no mercado, que apresentam uma aplicação cada vez mais crescente, atualmente dominam 30- 50% do consumo total de corantes [4].

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), no processo de tingimento, utilizam-se diversos corantes, os quais são compostos por moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Ainda com base no mesmo autor, “as formas de fixação da molécula do corante às fibras geralmente são feitas em solução aquosa e pode acontecer em quatro tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes” [5].

Estudos indicam que aproximadamente 15% da produção mundial de corantes, aproximadamente 1,2 toneladas ao dia, é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento e sua aplicação, sendo que a perda correspondente à incompleta fixação dos 21 corantes durante o processo de tingimento e atinge de 10 - 20% durante a etapa de tingimento das fibras têxteis. Já no Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20 % são descartados como efluentes [6].

2.2 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida, onde o material inicial a ser adsorvido é o adsorvato e o material sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Caracteriza-se por ser um método simples que vem sendo bastante estudado para o tratamento de efluentes industriais. No processo de adsorção de corantes as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente [7].

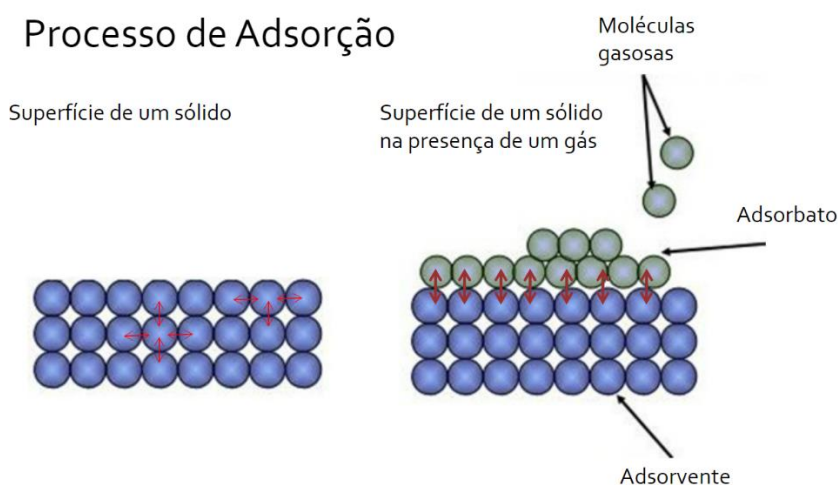


Figura 1. Processo de Adsorção. Chapman & Hall 1991.

A Figura 1 apresenta melhor o processo de adsorção. É um processo físico-químico muito utilizado tanto para remoção de corantes em efluentes quanto para o tratamento de águas, que consiste em tratar o fluido com um material sólido poroso, podendo este ser um pó ou qualquer material granular orgânico ou inorgânico, através de um sistema batelada ou em leito fixo [8].

2.3 Quitosana

A quitosana é um polímero natural facilmente extraído através da desacetilação da quitina que é retirada da carapaça de crustáceos e insetos. É atóxica, biocompatível e biodegradável, possui uma cadeia linear de β -(1 $\rightarrow$ 4) acetil-d-glucosamina, com elevado potencial de adsorção de uma ampla gama de moléculas, incluindo compostos fenólicos, corantes e metais pesados [9].

A quitina é um polissacarídeo muito abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose em disponibilidade e até possui características semelhantes a esta, já que tanto a quitina, quanto a celulose exercem a mesma função de sustentação, de estruturação dos organismos aos quais pertencem [10].

Considerada uma matéria-prima de baixo custo e renovável, a quitosana tem utilização satisfatória em relação ao custo-benefício; o montante de adsorvente utilizado é reduzido em relação a adsorventes convencionais, uma vez que é mais eficiente; possui alta capacidade de adsorção tanto em soluções diluídas como concentradas [11]. Pode ser utilizada de diversas formas, como por exemplo, filmes, membranas, nanopartículas, fibras, esponjas, géis, esferas ou apoiados em suportes inertes [12].

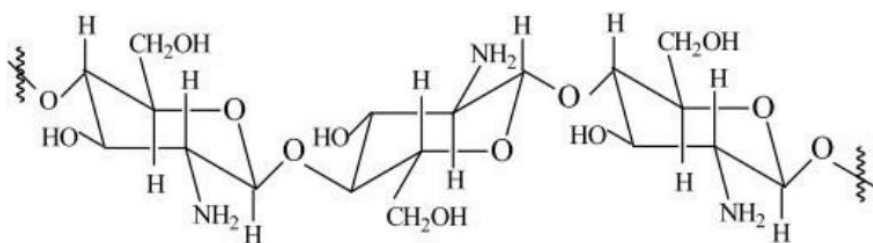


Figura 2. Estrutura química da quitosana. Souza 2019.

Na Figura 2 mostra a estrutura química da quitosana, que possui grupamentos amina, que por sua vez são facilmente cationizados e conseguem adsorver corantes aniônicos e hidroxila que podem ser quimicamente modificados e possuem locais quelantes.

2.4 Planejamento Experimental

Planejamento experimental consiste em um conjunto de ensaios necessários para se investigar um processo de um determinado sistema, com o objetivo de determinar as variáveis que mais influenciam na obtenção das respostas de um determinado processo [13].

É possível produzir diversos tipos de planejamentos, ou seja, para k variáveis deve-se ter a realização de $2 \times 2 \times 2 \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, por isso é chamado de planejamento fatorial 2^k [14].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais usados nesse trabalho foram disponibilizados pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), que teve como adsorvente a quitosana em pó, fornecida pela empresa POLYMAR com o grau de desacetilação de 73,86%, que foi determinado por análise condutimétrica de acordo com a metodologia usada por Caroni 2009. Como adsorvato o corante laranja reativo 3R MR, fornecido pela TEXPAL, junto com soluções preparadas de pH 4, 7 e 10.

Já os reagentes utilizados foram: Ácido Acético Glacial GT CIAVICCO, Ácido Clorídrico (37% P.A./ACS) NEON, Glutaraldeído (P.S. 25%) VETEC e Hidróxido de Sódio Micropérolas (P.A.) CRQ.

Os principais equipamentos dispostos foram: Centrífuga 80-2B/7lab, Espectrofotômetro UV-340G/GEHAKA, Estufa TE-394/1/TECNAL, Incubadora SHAKER SL 222/ SOLAB e pHmetro Tec-3MP/TECNAL.

3.2 Métodos

3.2.1 Análises Espectrofotométricas

Um espectrofotômetro é um sistema para medir a absorbância da luz. A luz oriunda de uma fonte contínua passa por um monocromador, que seleciona uma estreita faixa de comprimentos de onda do feixe incidente. Essa luz monocromática passa pela amostra a um comprimento x e a energia radiante da luz emergente é medida [15].

Primeiramente foi determinado o espectro de absorção, no qual o seu objetivo foi determinar o comprimento de onda máximo no qual o corante consegue absorver o máximo de radiação, $\lambda_{\text{máx}}$, essa determinação foi realizada em um espectrofotômetro GEHAKA, modelo UV 340G.

Esse procedimento foi realizado através de uma varredura com o intervalo de 350 a 800 nm, que está dentro da região visível de um corante, onde o $\lambda_{\text{máx}}$ para os pH's 4, 7 e 10 foram respectivamente 490, 488 e 484 nm. De posse desses dados foi possível obter curvas analíticas com ajustes lineares, as quais correlacionam a concentração de corante com a absorbância, obtendo-se coeficientes de correlação sempre próximo a unidade.

3.2.2 Planejamento experimental

O planejamento experimental foi realizado com o objetivo de identificar quais fatores podem influenciar nos resultados na adsorção do corante laranja reativo 3R MR, utilizando microesferas de quitosana. Esse planejamento foi um fatorial completo 2^3 , no qual os fatores variantes foram pH, concentração de corante e massa de quitosana. A Tabela 1 mostra os fatores escolhidos e suas respectivas codificações.

Tabela 1. Fatores do planejamento experimental. Autoria própria.

Níveis das variáveis	pH	Proporção (g L ⁻¹)	Concentração (mg L ⁻¹)
-1	4	0,5	50
0	7	1,75	125
1	10	3	200

A partir desses fatores, foi obtida a matriz experimental do estudo, como é um fatorial 2³ a quantidade de ensaios totalizou 11 ensaios, sendo 8 pontos aleatórios dentro do planejamento e a triplicata no ponto central, conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Matriz Experimental. Autoria própria.

Ensaio	pH	Proporção de quitosana (g L ⁻¹)	Concentração do corante (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3.2.3 Preparação das microesferas

Uma dada massa de quitosana foi dissolvida em solução de ácido acético 2% (v/v), de forma a se obter uma concentração de 3% (m/v) de quitosana. A mesma ficou sobre agitação por 24h.

A solução de quitosana foi gotejada em solução de hidróxido de sódio a 2 mol/L. Cada gotejamento formou microesferas, que permaneceram em agitação na solução de hidróxido de sódio por mais 24 horas, como mostra na Figura 3. Posteriormente, foram lavadas com água deionizada por pelo menos 3 vezes para garantir a retirada do hidróxido de sódio e a neutralização do pH.

Em seguida, foram colocadas em solução de glutaraldeído a 2,5%, onde permaneceram em agitação constante durante 24 horas, depois foram lavadas novamente em água deionizada e armazenadas submersas em água deionizada.

As microesferas utilizadas nos ensaios estavam úmidas e para garantir que se estava trabalhando com a massa da quitosana seca foi calculado o teor de sólidos das microesferas, conforme descrito na seção 3.2.4.



Figura 3. Preparação de microesferas de quitosana. Autoria própria.

3.2.4 Teor de sólidos

O teor de sólidos é o parâmetro que corresponde ao percentual de massa seca da quitosana, já que nessa análise o material em questão passa por uma secagem onde toda a água e outras substâncias presentes na mesma são dissipadas restando apenas a quitosana [16].

Foi determinado de acordo com Caroni 2009 [17], onde as microesferas de quitosana foram pesadas (m_u) e levadas para a estufa a 100°C até a secagem, depois foram pesadas novamente (m_s) e determinou-se o teor de sólidos. Com o teor de sólidos definido foi calculada a massa das microesferas (m_u) para o valor de massa seca utilizada nos ensaios, por meio da Equação 1.

$$T_s = \frac{m_s}{m_u} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

T_s = Teor de sólidos;

m_s = Massa seca;

m_u = Massa úmida;

3.2.5 Realização dos experimentos de adsorção do corante laranja reativo 3R MR utilizando microesferas de quitosana

A massa de microesferas de quitosana foram pesadas e colocadas em contato com solução de corante. A quantidade de adsorvente e a concentração de corante variou conforme Tabela 4. Posteriormente, as amostras foram levadas para a incubadora SHAKER com a agitação a 160 RPM e temperatura a 37°C por 24h. Passado esse tempo as microesferas foram retiradas deixando somente as soluções para assim serem levadas a centrífuga por 10 min. Logo em seguida, as amostras foram levadas a análise espectrofotométrica, e em seguida calculado o percentual de remoção, conforme a Equação 2 a seguir:

$$\text{Percentual de remoção}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde,

C_0 = Concentração inicial;

C_f = Concentração final;

Na Figura 4 (a) é possível observar como ficaram as microesferas depois de sintetizadas. Já na Figura 4(b) e 4(c), mostram como ficaram as microesferas após o ensaio de adsorção. É possível perceber que as microesferas adquiriram a cor característica do corante usando neste estudo.

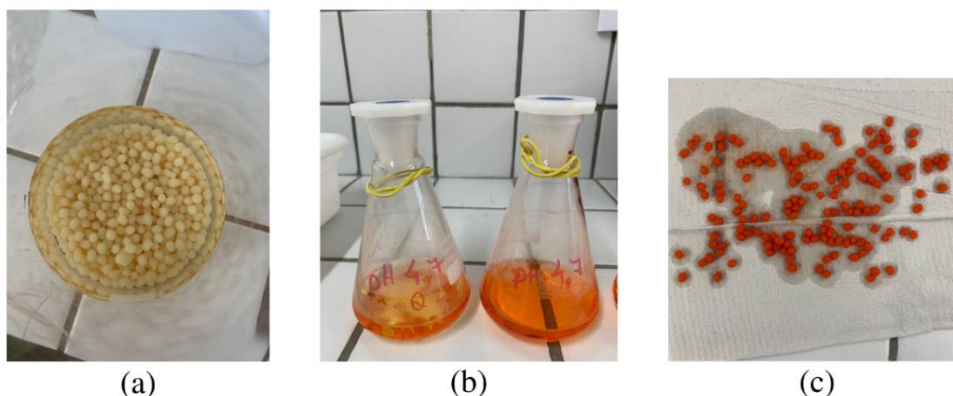


Figura 4. Microesferas de quitosana: (a) submersas em água deionizada, sem adsorção (b) solução de corante com microesferas e solução com corante (c) microesferas após adsorver corante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento Experimental

A partir da execução do planejamento experimental obteve-se os resultados da porcentagem de remoção quando se variou o pH, proporção de quitosana e concentração do corante, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Valores de remoção após a adsorção. Autoria própria.

Experimento	pH	Proporção de quitosana (g/L)	Concentração do corante (mg L^{-1})	Remoção (%)
1	-1	-1	-1	82,24
2	1	-1	-1	24,34
3	-1	1	-1	97,71
4	1	1	-1	66,79
5	-1	-1	1	55,03
6	1	-1	1	1,40
7	-1	1	1	86,13
8	1	1	1	31,51
9	0	0	0	52,08
10	0	0	0	59,20
11	0	0	0	63,86

É possível observar que os experimentos 1, 3 e 7 apresentaram melhor porcentagem de remoção, ambos os experimentos foram realizados no pH 4. Essa observação pode ser justificada pelo fato de o meio ácido possibilitar uma maior dissociação, acarretando a presença de cargas elétricas tanto no adsorvente quanto no adsorvato, isso causa uma maior atração entre eles. No ensaio 3 notou-se o maior rendimento pois além do pH ácido houve a proporção de corante menor e a massa do adsorvente maior. A seguir será apresentado os resultados da análise estatística, feitas no software STATISTICA versão 10. Todas as análises foram realizadas para 95% de confiança.

A Figura 3 é o diagrama de Pareto, no qual mostra a influência das variáveis estudadas e suas interações na variável resposta (percentual de remoção) para faixa de 95% de confiança. As variáveis e suas interações para serem significativas os valores de “p” para cada parâmetro têm que ser menor que 5%. Dessa forma, podemos observar que as variáveis pH, proporção de quitosana e concentração de corante foram significativas. No entanto, a variável que apresentou maior significância foi o pH. A influência negativa para o pH mostrado no diagrama indica uma relação inversa, isso quer dizer que à medida que o pH diminui a remoção do corante aumenta. Esse efeito negativo também é observado para a concentração de corante. Já para a proporção de adsorvente o seu efeito apresentou-se positivo, ou seja, quanto maior a quantidade de quitosana no meio maior será a remoção de corante do meio.

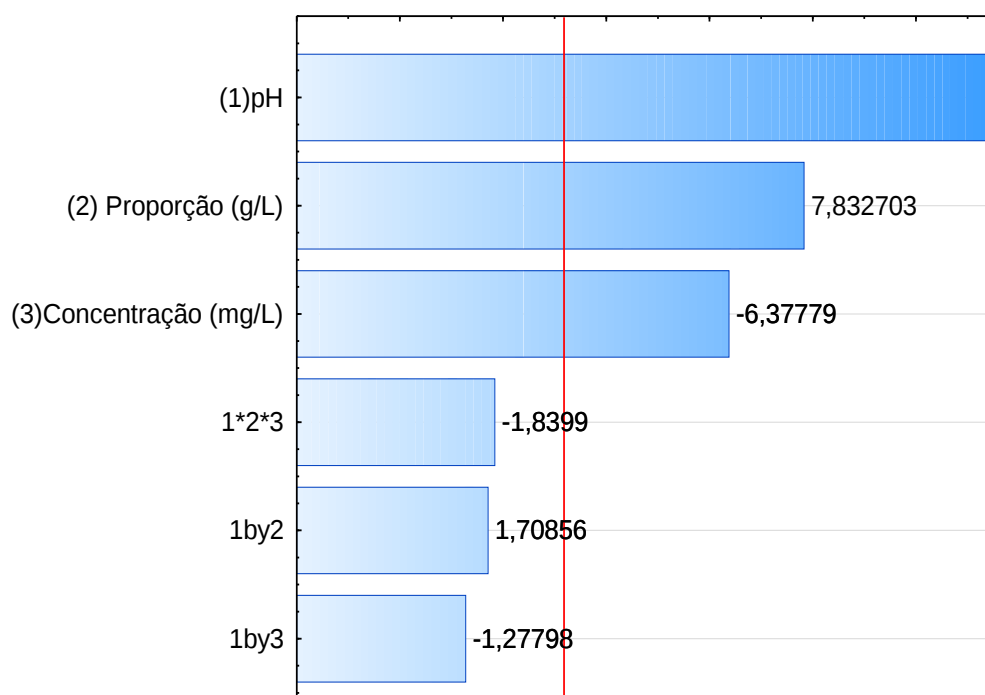


Figura 3. Diagrama de Pareto com o intervalo de confiança de 95%. Autoria própria.

Considerando os coeficientes de regressão linear obtidos, a partir das variáveis pH (X_1), Proporção (X_2) e Concentração (X_3) foi gerado o modelo estatístico codificado para a variável resposta percentual de remoção ($R\%$):

$$\text{Percentual de Remoção}(\%) = \left(\frac{56,9304}{\pm 1,6214} \right) - \left(\frac{49,2704}{\pm 3,8025} \right) X_1 + \left(\frac{29,7843}{\pm 3,8025} \right) X_2 - \left(\frac{24,2519}{\pm 3,8025} \right) X_3 + \left(\frac{6,4969}{\pm 3,8025} \right) X_1 X_2 - \left(\frac{4,8596}{\pm 3,8025} \right) X_1 X_3 + \left(\frac{0,8200}{\pm 3,8025} \right) X_2 X_3 - \left(\frac{6,9963}{\pm 3,8025} \right) X_1 X_2 X_3 \quad (6)$$

A seguir será apresentado os resultados da análise da variância (ANOVA) para 95% de confiança, através da Tabela 4. Primeiramente foi obtido um coeficiente de determinação da regressão de $R^2 = 0,98932$. Esse valor mostra que o modelo apresenta um bom ajuste quanto a esse coeficiente. Porém, para confirmar se modelo tem qualidade preditiva estatisticamente realiza-se o teste F a partir da análise da variância. ANOVA permite avaliar se a equação obtida será ou não preditiva. Para ser preditivo os desvios em relação os valores experimentais obtidos deverão ser pequenos. Portanto, para ser preditivo o valor do $F_{calculado}$ deverá ser superior ao valor do $F_{tabelado}$.

Dessa forma, verificamos que o valor do $F_{calculado}$ foi 4 vezes maior do que o $F_{tabelado}$, isso quer dizer que a regressão é significativa, indicando que modelo é preditivo para a faixa de valores estudados.

Tabela 4. ANOVA para adsorção de corante. R^2 (coeficiente de determinação) = 0,98932; $F_{7,3,95\%} = 8,89$.

Autoria própria.

Fatores	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F Calculado
Regressão	8036,554	7	1148,07914	39,6998
Erro	86,757	3	28,919	
Total SS	8123,311	10		

A Figura 4 indica os valores preditos versus observados, onde podemos observar graficamente a boa predição do modelo em relação aos dados, que para apresentar um bom ajuste os pontos precisam estar mais próximos da reta representativa, quanto mais próximos, melhor é o ajuste. Com isso o modelo realmente apresenta qualidade de predição, uma vez que a distribuição dos pontos está bem próxima da reta representativa.

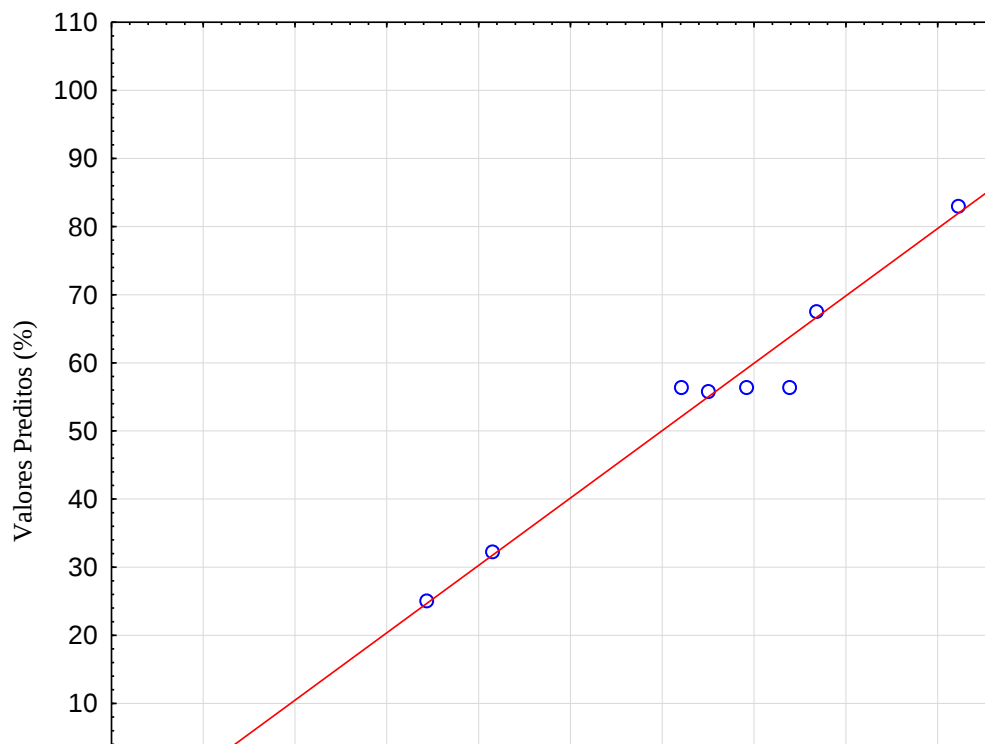
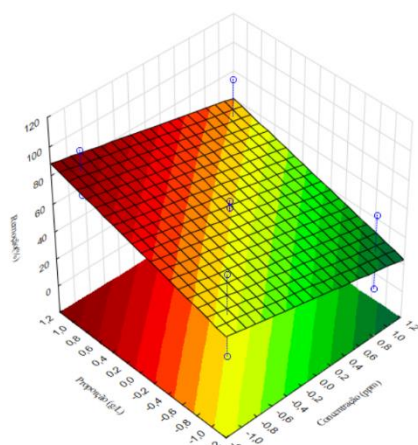


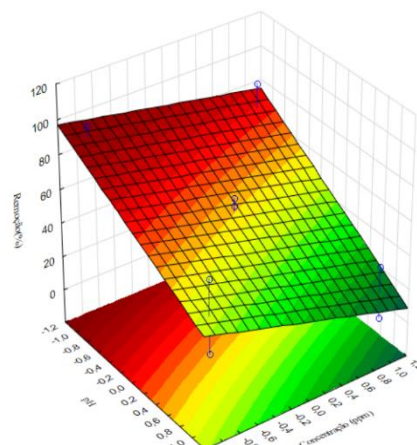
Figura 4. Diagrama Observado versus predito. Autoria própria.

A Figura 5 são gráficos de superfície, que correspondem a superfície resposta, na qual representa uma otimização, onde dentro da faixa estudada apresenta o melhor ponto na superfície resposta, obtendo o máximo para a variável resposta.

Na Figura 5 (a) mostra a tendência das variáveis pH e concentração de corante. É possível analisar que para se obter elevados valores de remoção é necessário que o pH esteja sempre ácido e a concentração de corante pode ser utilizada em uma faixa mínima. Esse resultado só confirma o que já foi discutido anteriormente. Já na 5 (b) mostra que ao analisar a proporção de quitosana em relação a concentração de corante, a região de máxima remoção vai ser onde a proporção vai ser maior, para uma concentração que assuma valores menores. Por fim na Figura 5 (c) apresenta a superfície resposta para a proporção em função do pH, no qual os melhores valores de remoção são quando a proporção de quitosana for maior e o pH no seu valor mínimo, ou seja, em meio ácido.

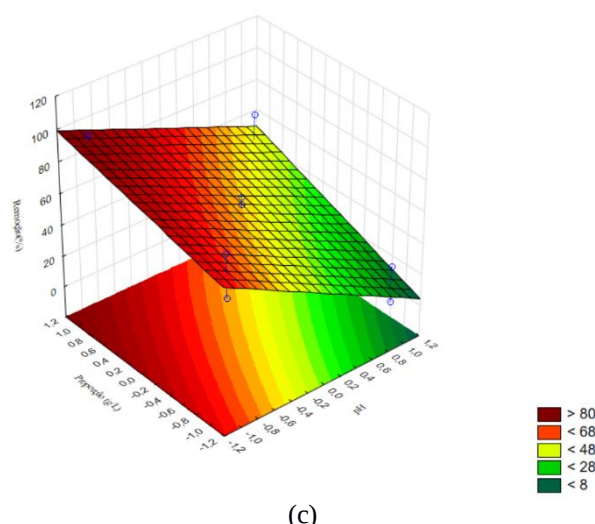


(a)



(b)





(c)
Figura 5. Gráficos de superfície: (a) remoção em função do pH e concentração de corante, (b) remoção em função da proporção e concentração, (c) remoção em função de proporção e pH. Autoria própria.

5. CONCLUSÃO

As variáveis pH, proporção de quitosana e concentração de corante apresentaram-se estatisticamente significativas para o intervalo de 95% de confiança.

O pH foi a fator que mais influenciou o processo de adsorção. Seu efeito apresentou-se negativo, ou seja, a adsorção é favorecida na faixa de pH ácido, visto que os maiores percentuais de remoção foram para os experimentos realizadas nessa faixa de pH.

O modelo estatístico apresentou um bom ajuste. Portanto, sendo preditivo para faixa de valores das variáveis estudadas. Sendo assim, com base nos resultados apresentados as microesferas de quitosana mostraram-se eficientes na adsorção do corante laranja reativo 3R MR. Apresentado a vantagem de ser um polímero natural e de fácil obtenção.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEOCÁDIO, A. N. C. Estudo cinético e isotérmico da adsorção corante laranja reativo 3R MR utilizando sementes de melão (cucumis melo l.) como adsorvente. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Bacharel em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2014.
- [2] MAGDALENA, C.P. Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho rb de Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinzas de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com daphnia similis. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Altarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 151 f. 2010.
- [3] LACERDA, L. et al. Caracterização e avaliação do grau de intumescimento de microesferas de malonil quitosana. Anais da 6ª Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [4,5,6] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. Química Nova. Vol 23. p. 1-21. São Paulo, 2000.
- [7] BARROS, F. C. F. et al. Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente. Revista Iberoamericana de Polímero. v. 7(4), p. 232-246, dez. 2006.
- [8] KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. Journal of Cleaner Production v. 87, p. 50 – 57, 2015.
- [9] RAVI KUMAR, M.N.V. A review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.
- [10] HORN, M. M. Obtenção e caracterização de hidrogéis de quitosana, xantana e colágeno aniônico. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

-
- [11] HABIBA, U.; SIDDIQUE, T. A.; JOO, T. C.; SALLEH, A.; ANG, B. C.; AFIFI, A. M.; Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption. *Carbohydrate Polymers* v. 157, p. 1568 – 1576, 2017.
- [12] DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohyd. Polym.*, v.84, p. 231-238, 2011.
- [13,14] BARROS NETO, Benicio de et al. Como fazer experimentos. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001. 399 p.
- [15] livro HARRIS, D.C. Análise Química Quantitativa, 5a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2001.
- [16] BRANCO, F. A. A. C. Síntese, caracterização e revestimento da quitosana com Ni metálico. 2014. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Bacharel em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2014.
- [17] CARONI, A. L. P. F. Estudo de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana. 2009. Tese de doutorado – Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.