

II – 461 - REMOÇÃO DE BTEX EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO BEADS DE QUITOSANA

Maria Zillene Franklin da Silva⁽¹⁾ Tecnóloga em Saneamento ambiental. Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE). Doutoranda em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ronaldo Ferreira do Nascimento⁽²⁾ Químico Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA). doutorado em Químico Analítica pela Universidade de São Paulo (USP). professor titular da Universidade Federal do Ceará (UFC)

Tecia Vieira Carvalho⁽²⁾ Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará – UFC. Mestra em Ciências Marinhas Tropicais - Universidade Federal do Ceará – UFC. Doutora em Biotecnologia pela RENORBIO - Universidade Federal do Ceará – UFC. Presidente do Núcleo de Estudos e Pesquisas do Norte e Nordeste-NEPEN, diretora científico, tecnológico e inovação da Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual e vice coordenadora do mestrado profissional em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para a Inovação – PROFNIT.

Jéssica Beserra Alexandre⁽²⁾ Engenheira Ambiental e Sanitarista. Engenheira de Segurança do Trabalho. Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFCE). Doutoranda em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC).

Endereço⁽¹⁾: Rua Taquatiara, 100 - Messejana - Fortaleza - CE- CEP: 60842-060- Brasil - Tel: (88) 981058103 - e-mail: zillene26@gmail.com

RESUMO

A contaminação da água por BTEX é um grave problema ambiental e de saúde pública, uma vez que eles são extremamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações tem propriedades mutagênicas e cancerígenas nos seres humanos. A busca por tecnologias para tratamento de matrizes contaminadas pelos referidos compostos é bastante relevante, tendo em vista que estes muitas vezes não conseguem ser totalmente removidos por tratamentos convencionais. A adsorção é um dos métodos que podem ser úteis nesse sentido, no entanto, a eficiência de adsorção é afetada pela natureza e tipo de adsorvente. Neste contexto, a quitosana se insere como um polímero natural com propriedades satisfatórias para adsorção de compostos orgânicos, quando comparado a outros adsorventes. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de beads de quitosana na adsorção de BTEX. Beads de quitosana pura foram preparados e reticulados com glutaraldeído (GLA) e epicloridrina (ECH), e posteriormente caracterizados por FTIR, DRX e FRX. Estudos cinéticos e de equilíbrio (isotermas) foram efetuados com soluções padrões de BTEX, cuja quantificação foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). Na cinética de adsorção, foram avaliadas as variáveis: tempo de contato adsorvente-adsorbato (15, 30, 60, 120, 180 e 240 min-1). Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Isotermas experimentais foram obtidas. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos resultados experimentais. Com o FTIR, DRX foi possível visualizar as ligações formadas entre os grupos funcionais e a cristalinidade do material, respectivamente. Os ensaios realizados neste estudo indicam o potencial do uso de beads de quitosana como adsorvente para adsorção de BTEX, onde uma remoção em torno de 29,09%, 63,14%, 29,62%, 32,57% e 62,41 % para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m,p- xilenos respectivamente. O estudo cinético indicou que o equilíbrio de adsorção foi atingindo em 120 min-1 para a maioria dos compostos e segue a cinética de Pseudo-primeira ordem. Os ajustes aos modelos teóricos para os testes de equilíbrio não apresentaram unanimidade, observando em algumas situações uma correlação adequada para Langmuir e Freundlich.

PALAVRAS-CHAVE: Quitosana. Biopolímero. Hidrocarbonetos. Adsorção.

INTRODUÇÃO

Grandes quantidades de substâncias orgânicas e inorgânicas são continuamente lançadas no ecossistema como resultado das inúmeras atividades humanas, resultando em um aumento considerável da degradação do meio

ambiente (FARIAS et al., 2015). Como exemplo temos o petróleo e seus derivados, que até os dias atuais ainda é a fonte de energia mais utilizada no mundo inteiro (MARTINS et al., 2015; MATIARENA, 2016).

A indústria petroquímica se destaca como um dos mais importantes segmentos indústrias do mundo, suas inúmeras utilidades e aplicações impulsionam a economia mundial (CARVALHO, 2006). Em contrapartida essa atividade é responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos, os quais são formados durante diversas etapas de produção, transporte e refino do petróleo (CÂMARA, 2016; FARIAS, 2013; FIRMINO, 2013). Segundo Cerqueira et al. (2014) em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados cerca de 3 a 4 m³/dia de efluentes líquidos, podendo chegar a mais de 7 m³/dia.

A multiplicidade de processos utilizados e de produtos obtidos na indústria petroquímica nos dá uma visão da complexidade do problema dos efluentes que são gerados nesta atividade (CÂMARA, 2016; SCHULTZ; BENINCÁ, 2016; TAVARES, 2007). Dentre as espécies mais solúveis e tóxicas presentes na água produzida, destacam-se os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno (BTEX) (ANJUM et al., 2019; SIQUEIRA, 2018; WONGBUNMAK et al., 2017).

Os BTEX possuem como característica principal a presença do anel benzênico em sua estrutura molecular, o que os torna compostos bastante estáveis, dificultando assim, sua remoção do meio ambiente (CARNEIRO, 2012; SIQUEIRA, 2018). A contaminação da água com compostos monoaromáticos é um grave problema ambiental e de saúde pública, uma vez que eles são extremamente tóxicos mesmo em baixas concentrações, tem propriedades mutagênicas e cancerígenas nos seres humanos, causando desde dor de cabeça e tonturas a possível indução de neurotoxicidade, se exposto em longos períodos. Os BTEX também afetam o metabolismo da fauna e flora causando danos ao ecossistema, por vezes estes ficam absorvidos nesses organismos podendo chegar ao homem através da cadeia alimentar (GONÇALVES, 2015; LIU et al., 2018; MATIARENA, 2016; OLIVEIRA, 2017; PENG et al., 2015; SIQUEIRA, 2018).

Uma parte fundamental do tratamento de águas residuais para as indústrias petrolífera e química é adequar seus efluentes contendo BTEX dentro dos padrões de lançamento onde os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento, desde que obedeçam aos padrões e condições pré-estabelecidos e não possuam potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos presentes no corpo d'água (MAKHATHINI; RATHILAL, 2017). Embora a legislação imposta por órgãos ambientais nacionais e internacionais venha se tornando cada vez mais restritiva, episódios de contaminação ambiental envolvendo petróleo e derivados continuam bastante frequentes, o que coloca em risco a qualidade de solos, águas superficiais e subterrâneas e, conseqüentemente, a saúde da população (CÂMARA, 2016).

Apesar dos efeitos negativos que representam para a saúde humana, os compostos BTEX permanecem negligenciados e não tratados nos sistemas municipais, aumentando assim o risco de doenças relacionadas à água por meio de sua ingestão (FAYEMIWO; DARAMOLA; MOOTHI, 2017).

A busca por tecnologias para tratamento de matrizes contaminadas por poluentes orgânicos é bastante relevante, tendo em vista que os BTEX muitas vezes não conseguem ser totalmente removidos por tratamentos convencionais, como físico-químicos (coagulação, floculação, filtração, oxidação química) e biológicos (lodos ativados, filtros biológicos), permanecendo dissolvidos no efluente. Assim, os processos de adsorção são considerados como a tecnologia mais econômica e ambientalmente correta no tratamento para remoção de BTEX em meios aquosos, devido ao seu baixo custo operacional, fácil controle e nenhum produto secundário, uma vez que é possível recuperar o adsorvente e o adsorvato (CÂMARA, 2016; FARIA, 2017; FAYEMIWO, 2017; MATIARENA, 2016; MILHOME, 2006; OH et al., 2019; VIDAL, 2011). No entanto, a eficiência de adsorção é afetada pela natureza e tipo de adsorvente, e tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos podem ser usados como adsorventes para remoção de BTEX (FARIAS et al., 2015; VIDAL, 2011).

A quitosana vem sendo utilizada atualmente na produção de cosméticos, drogas e medicamentos, aditivos alimentícios, membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de biomateriais (BERNARDI, 2016; LARANJEIRA, FAVERE, 2009), bem como no tratamento de águas (FABRIS et al., 2010; YANG et al., 2016) e efluentes (BIGOGNO, 2016; SOUZA et al., 2017).

Neste contexto, a quitosana se insere como um polímero natural com propriedades satisfatórias para adsorção de compostos orgânicos, quando comparado a outros adsorventes. Tem recebido atenção significativa devido às suas propriedades específicas, tais como cationicidade, alta capacidade de adsorção, baixo custo, alta

eficiência na adsorção de vários compostos, estrutura macromolecular, abundância e a possibilidade de uso em diferentes formas e configurações de processos (ETSHINDO et al., 2017; FARIAS et al., 2015; MUZZARELLI et al., 2012).

Como a maioria dos polímeros, a quitosana pode ser solubilizada por técnicas usuais, adquirindo diferentes formas, como beads, hidrogéis, membranas, esponjas e fibras (SANTOS, 2017). Uma outra característica importante da quitosana está na possibilidade de modificações estruturais, as cadeias poliméricas da quitosana podem ser modificadas quimicamente com o intuito de conferir-lhes propriedades funcionais adicionais ou melhorar atributos já característicos (TORRES, 2006; MARQUES, 2015). A modificação química da quitosana através da reticulação das cadeias do polímero ajuda a prevenir o inchaço, melhora a sua resistência mecânica, bem como aumenta a sua estabilidade química em soluções ácidas e básicas. Todos esses recursos contribuem para sua alta eficiência de adsorção. A reticulação de quitosana com glutaraldeído (GLA) ou epícloridrina (ECH) são exemplos típicos de modificação estrutural mediada por produtos químicos. Sendo estas reações realizadas para evitar a dissolução do material reticulado em soluções ácidas ou para melhorar as suas propriedades de adsorção (MARQUES et al., 2019; MUZZARELLI et al., 2012).

A proposta de se estudar quitosana está relacionada não só com o seu potencial de aplicações na remoção de poluentes, mas também pela abundância das carapaças de crustáceos (suas principais fontes de obtenção) rejeitados pela indústria pesqueira em consequência da alta produtividade nacional (FONSECA, 2016; OLIVEIRA, 2018). Nesse contexto, a reutilização desse resíduo na produção de quitosana para a remoção de BTEX agrega vantagens econômicas e ecológicas, uma vez que os resíduos terão uma destinação correta e os efluentes se adequaram as exigências legais.

OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de beads à base de quitosana e sua reticulação com GLA e ECH, para aplicação na adsorção de BTEX

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Parque de Desenvolvimento Tecnológico do Ceará (PADETEC), nas dependências do Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LBA), localizado no campus da Universidade Federal do Ceará (UFC). Os experimentos foram realizados em quatro etapas: caracterização da quitosana comercial, produção dos beads com e sem *crosslinking*, caracterização dos biomateriais e ensaios de adsorção dos BTEX em batelada. Na Tabela 1 são apresentadas algumas especificações comerciais da quitosana comercial utilizada.

Tabela 1: Especificações da quitosana comercial.

Características	Especificações
Nome Químico	Poli-2-deoxi-2-amino-glucose
Natureza química	Polímero linear combinado por ligações β -(1-4)-glicosídica
Fórmula química	$(C_6H_{11}O_4N)_n$
Massa molecular	Monômero (161 Da); Polímero (60.000 – 300.000 Da)
Método de fabricação	Desacetilação da quitina

CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DE BEADS DA QUITOSANA

Para preparação dos beads, uma solução 2% quitosana foi preparada, dissolvendo a quitosana em solução de ácido acético a 2%. A solução foi mantida em agitação por 12 a 24 horas até total solubilização do polímero. Após esse tempo, a solução foi filtrada várias vezes em funil de nylon para a remoção de alguma impureza. Essa solução foi gotejada sobre uma solução de hidróxido de sódio 8% (p/v), com auxílio de um sistema de gotejamento. Os beads permaneceram na solução de hidróxido de sódio 8% (p/v) em agitação mecânica por 24h. Ao final os beads foram lavados com água destilada até pH neutro, seguindo o procedimento descrito por Farias et al. (2005).

Na primeira rota, os beads foram reticulados em solução aquosa de GLA nas concentrações de (0,75% 2,5% e 25%) em massa (5 g de beads úmidos em 50 mL de solução de GLA), sem agitação, na temperatura ambiente por 2 h. A reticulação foi adaptado dos procedimentos apresentado por Torres (2006), Naing et al. (2016), Farias et al., (2015).

No processo de reticulação com ECH, 5 g de beads úmidos foram imersas em solução de ECH na concentração de 0,78% e 1% (v/v). Para a reticulação com 0,78% de ECH seguiu-se o procedimento adotado por Kim et al. (2012), onde a solução de ECH foi preparada com 0,1 M de NaOH. Os beads foram suspensos em 125 mL da solução agitada por 6 horas a 50 °C. Já a reticulação com 1% de ECH seguiu-se o mesmo procedimento realizado por Farias et al. (2015), onde 5 gramas de beads foram suspensos em 50 mL da solução, a mistura foi agitada a 40 °C por 4 horas. Os beads foram então lavadas com água destilada até pH neutro.

A caracterização dos beads foram realizadas por meio das análises de Difração de Raios – X (DRX); Fluorescência de Raios - X (FRX); Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

ANÁLISES CROMATÓGRÁFICAS

Nos experimentos de adsorção foram realizados no laboratório de química Instrumental (LQI) foi utilizado um Cromatografo a gás – Thermo modelo Focus GC acoplado a detector por ionização de chama (GC – FID), Os padrões de BTEX foi fornecido pela Sigma – Aldrich, Os BTX foram quantificados pelo método de padronização externa usando soluções padrão de 0,5 mg.L-1, 1,0 mg.L-1, 1,5, 2,0 mg.L-1 , 3,0 mg.L-1 , 4,0 e 5,0 mg.L-1. Curvas de calibração foram obtidas pela relação entre concentração padrão versus área do pico cromatográfico. As equações das retas, obtidas por regressão linear dos pontos mencionados, foram avaliadas pelo coeficiente de correlação (R), onde se espera um valor ideal próximo de 1,0.

ADSORÇÃO DE BTEX POR BEADS DE QUITOSANA

Pelo método de batelada, foi verificado o efeito da concentração de adsorventes na remoção de BTEX. Em quatro recipientes (frascos com tampas de borracha) contendo 3,0 mL de uma de solução aquosa sintética multielementar de BTEX de concentração 5,0 mg.L-1, aos quais foram adicionados, separadamente, as massas de (0,2 0,3; 0,5 e 0,7 g) beads úmidos. Os sistemas foram mantidos em agitação orbital operando a 200 rpm por 24 horas à temperatura ambiente ($28 \pm 1^\circ\text{C}$). As concentrações iniciais e finais foram determinadas por CG-FID.

O estudo de cinética de adsorção foi realizado utilizando-se uma massa do adsorvente (a que apresentou melhor capacidade de adsorção no teste de efeito de massa) e volume da solução aquosa sintética multielementar com concentrações conhecida de BTEX. Os frascos foram mantidos em agitação de 200 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados (15, 30, 60, 120, 180, 240 min) foram retiradas alíquotas e suas concentrações residuais foram determinadas por CG-FID (MOURA, 2012; VIDAL, 2011). Os dados foram aplicados aos modelos cinéticos para determinação das constantes de velocidade k_1 e k_2 .

O estudo das isotermas foi conduzido utilizando uma massa de adsorvente conhecida na presença de 3 mL de solução sintética nas concentrações de 1,0, 3,0, 5,0, 15,0 e 20,0 mg.L-1 de BTEX. Os frascos foram mantidos em agitação de 200 rpm à temperatura ambiente ($\pm 28^\circ\text{C}$) durante 24 h, até atingir o equilíbrio.

A concentração residual de BTEX determinada por (GC- FID) (MOHAMED; OUKI, 2011a; MOURA, 2012). As isotermas de equilíbrio de adsorção do sistema (caracterizadas pela curva de concentração do soluto na fase sólida em função de concentração do soluto na fase líquida) foram estudadas empregando-se as equações linearizadas de Langmuir e de Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente estudo os beads mostraram-se consistentes e uniformes, provavelmente devido ao eficiente controle do sistema de gotejamento. Os beads apresentaram um diâmetro médio de 3,0 mm, quando intumescidas.

As características físico-químicas da quitosana comercial estão apresentadas na Tabela 2. Sua caracterização se faz necessário, pois muitos fabricantes nacionais de quitosana não especificam a metodologia para sua obtenção, nem suas condições de processamento.

Tabela 2: Características físico-químicas da quitosana comercial usada neste trabalho.

Parâmetro	Valor
Grau de Desacetilação	70,60%
pH	6,36
Resíduos de Ignição	1,80%
Perdas por dessecação	11,10%
Teor de Material Insolúvel	0,96%
Viscosidade	161,2 cps
Peso Molecular	268, 87 kDa

O teor residual de cinzas apresentou-se muito baixo, indicando que a quitosana utilizada nesse trabalho apresenta pureza elevada, podendo ser utilizada para diversas aplicações. Araújo (2015) obteve um teor de cinzas de 1,7% bem semelhante ao encontrado neste estudo. Os resíduos de ignição medem o grau de impureza presente na quitosana, dessa forma mesmo apresentando baixa concentração, este resultado representa alguma contaminação já existente na matéria prima ou proveniente do processo de obtenção da quitosana. A perda por dessecação está diretamente relacionada com a estabilidade do biomaterial, foram determinados 11,1%, valores superiores foram encontrados por Araújo (2015) 11,5%.

A partir dos valores obtidos no presente trabalho, viscosidade e GD igual a 161,1cps e 70,6%, respectivamente, e observando os valores encontrados por Silva (2010) viscosidade superior a 200 cps e um GD maior que 85 %, concluiu-se que de modo geral, a viscosidade aumenta com o grau de desacetilação. Seguindo os critérios de Wong (2009), a massa molar obtida neste estudo foi classificada como sendo de média massa molar. Valores de média massa molar 331 kDa também foi obtido por Freitas (2014) em sua caracterização utilizando quitosana importada. Valores de massa molar obtida por Lupatini (2016) 220,8 kDa, corrobora com valores encontrado neste estudo, vale destacar que ambas as quitosanas são provenientes da carapaça do camarão.

O primeiro problema a ser enfrentado no desenvolvimento dos beads de quitosana foi a padronização das mesmas. De maneira geral, observou-se que a formação dos beads depende principalmente da concentração da solução de quitosana e sem o ajuste adequado deste parâmetro a formação dos beads é prejudicada. Segundo Silva (2010) e Vakili et al. (2016) a formação dos beads está condicionada ao controle de alguns fatores: Concentração da solução de quitosana, fluxo da solução, viscosidade da solução, solução coagulante, velocidade de agitação, altura apropriada entre o gotejador e o coagulante.

A Figura 1 mostra os espectros de absorção para Beads de quitosana pura e reticulada com GLA e ECH. Foram observadas bandas próximas a 3400 cm⁻¹ para todas as amostras, as bandas (3365, 3355 e 3350) correspondem ao estiramento de N-H e de OH, para as quitosana pura, reticulada com ECH e com GLA, respectivamente.

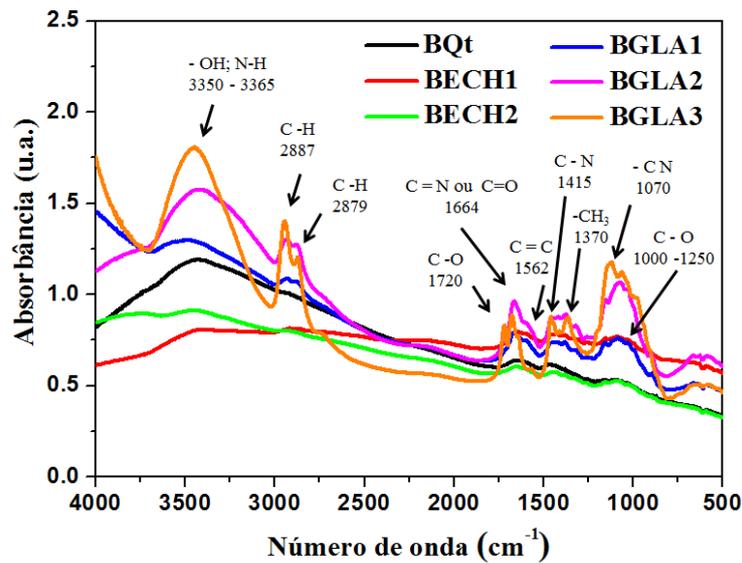


Figura 1: Espectros de FTIR para os *beads* de quitosana pura e reticulados.

Para os *beads* reticulados com GLA uma pequena faixa foi observada em 2887 cm^{-1} o que pode ser atribuído ao modo de vibração do estiramento C-H em $-\text{CH}_2$. A ligação C=N é formada durante o processo de reticulação com GLA. A reticulação de quitosana com GLA se dá a partir da reação entre os grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$ do biopolímero com os grupos $-\text{C}=\text{O}$ do reticulante, culminando, dessa forma, na perda de uma molécula de água e na formação de ligação imina (C=N) (FARIA, 2017).

Em relação aos *beads* de quitosana reticulados com ECH, observa-se um aumento na intensidade do pico entre 1000 e 1250 cm^{-1} apenas para BECH1, indicando uma ligação C-O, típica da reticulação com ECH. Também se observou que a BECH1 apresentou absorvância da banda em 1654 cm^{-1} mais acentuada, assim como àquela da banda em 1490 cm^{-1} .

O DRX foi utilizado para investigar a mudança da estrutura da quitosana antes e após a reticulação com GLA. A Figura 2 apresenta o difratograma obtido da amostra de *beads* de quitosana pura onde são observados 2 picos característicos o primeiro de alta intensidade em $2\theta = 20,5^\circ$, caracterizando a parte cristalina da amostra e um pico mais fraco de difração em $2\theta = 10^\circ$. No entanto existe uma ampla faixa abaixo dos picos que caracteriza a fase amorfa da matéria-prima.

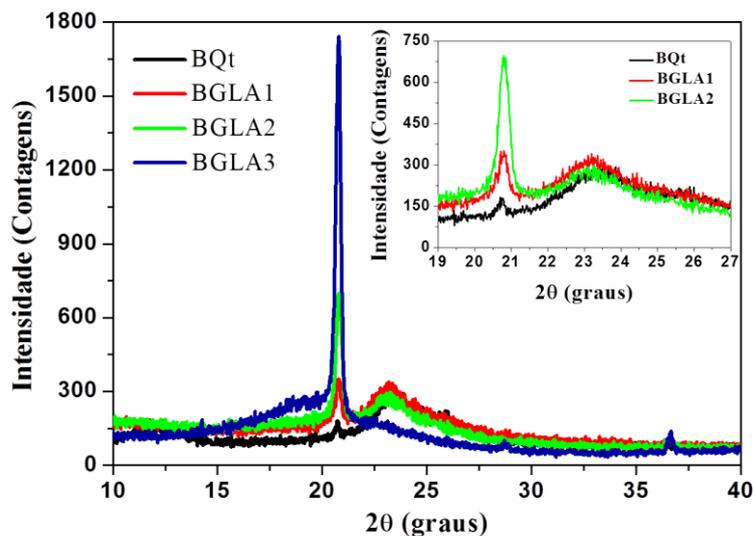


Figura 2: Difratogramas de *beads* de quitosana Qt e reticuladas

Os beads reticulados com GLA mostraram-se semelhante ao difratograma da quitosana pura, porém foi possível observar duas diferenças no difratograma: a primeira é a redução da reflexão em $2\theta = 10^\circ$ e o segundo é o aumento da intensidade da reflexão $2\theta = 20,5^\circ$ indicando um aumento da cristalinidade, destacando ainda que a intensidade dos picos foi proporcional ao aumento da concentração de GLA. Este resultado não corrobora com Bin Li et al., (2013) que observou uma redução acentuada na cristalinidade da quitosana reticulada com GLA.

Na Tabela 3 são apresentados os elementos identificados através da análise de FRX para os beads de quitosana pura e reticulado. O cálcio foi o elemento analisado que apresentou o teor mais pronunciado. A presença deste elemento tem relação direta com a etapa de desmineralização das carapaças de camarão cujo objetivo é a remoção de minerais principalmente (CaCO_3), a ineficiência do processo resulta na presença deste e demais minerais na quitosana, a presença do cloro também é consequência da etapa de desmineralização uma vez que se utiliza ácido clorídrico (HCl).

Tabela 3: FRX quantitativo dos beads de quitosana pura e reticulados.

Elementos	BQt	BGLA1	BGLA2	BGLA3
	Massa (%)			
Si	26.517	ND	ND	5.8515
S	1.0816	ND	ND	ND
K	3.7105	2.4126	ND	8.2984
Ca	47.014	57.836	62.497	73.085
Fe	21.677	22.312	15.827	ND
Cl	ND	2.4540	6.6921	ND
Cd	ND	14.985	ND	ND
P	ND	ND	5.8515	14.510
Br	ND	ND	ND	4.1065

Os elementos encontrados no FRX deste estudo corrobora com os constituintes detectados por Attia et al. (2018) porém em seu trabalhos os elementos mais expressivos foi Si, Fe, Al e Ca. Segundo Ibekwe et al., (2017) o não aparecimento de elementos importantes como C, O, H, e N é consequência da técnica analítica que não permite a avaliação do elemento com número atômico (Z) menor que 11.

Com a finalidade de verificar a concentração mínima de adsorvente necessária para alcançar a máxima adsorção de BTEX, variou-se a concentração do material em estudo, mantendo fixos o pH, o tempo de contato e a concentração inicial de BTEX.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4, pode ser observado que a uma inconstância na capacidade de adsorção dos materiais, uma vez que a capacidade adsorptiva oscila com o aumento da massa de adsorvente, podendo concluir que a variação de massa não é um fator decisivo neste processo adsorptivo, no entanto verifica-se que a remoção máxima de BTEX ocorreu em 0,5 g adsorvente/3mL de solução, dos beads do tipo BQt, havendo remoção em torno de 30,66 %, 63,14 %, 29,62 %, 32,57 % e 62,41 % para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m,p- xilenos respectivamente.

Tabela 4: Quantificação da adsorção por batelada no teste de massa.

	m_{ads}	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		o-Xileno		m,p -Xilenos	
		q_t (mg/g)	R (%)								
BQt	0,2	19,17	25,55	25,21	33,61	9,83	13,11	5,43	7,24	33,80	45,07
	0,3	8,15	16,29	24,08	48,16	8,24	16,47	5,97	11,95	15,60	31,20
	0,5	9,20	30,66	18,94	63,14	8,88	29,62	9,77	32,57	18,72	62,41
	0,7	3,75	17,49	7,54	35,18	3,96	18,48	3,42	15,97	6,27	29,28
BGLA - 0,75%	0,2	14,29	19,05	23,09	30,78	9,22	12,29	8,54	11,39	18,36	24,48
	0,3	7,18	14,36	10,85	21,69	2,87	5,73	0,69	1,38	8,13	16,26
	0,5	4,44	14,79	8,72	29,07	1,16	3,88	0,99	3,29	13,15	43,82
	0,7	3,77	17,58	5,66	26,43	0,94	4,37	0,80	3,75	8,79	41,01
BGLA - 2,5%	0,2	14,29	19,05	10,23	13,64	0,45	0,60	2,02	2,69	10,17	13,56
	0,3	7,18	14,36	6,40	12,80	1,26	2,51	1,62	3,23	6,47	12,94
	0,5	4,44	14,79	4,12	13,73	1,01	3,35	0,73	2,45	3,82	12,75
	0,7	3,77	17,58	3,18	14,83	0,18	0,85	0,49	2,30	2,99	13,97
BECH - 1,0%	0,2	19,08	25,44	39,79	53,05	13,53	18,05	8,14	10,86	12,15	16,21
	0,3	16,99	33,98	15,22	30,45	7,17	14,33	7,93	15,85	25,99	51,97
	0,5	11,46	38,19	17,82	59,40	6,91	23,02	9,45	31,51	18,57	61,91
	0,7	7,04	32,85	6,88	32,10	4,26	19,87	3,40	15,85	4,59	21,43

O estudo de cinética de BTEX foi investigado para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. O resultado da cinética de adsorção destes compostos encontra-se ilustrada na Figura 3, observa-se que o tempo de equilíbrio foi de 120 min⁻¹ para o benzeno, tolueno e etilbenzeno e 180 para o-xileno e m,p-xilenos.

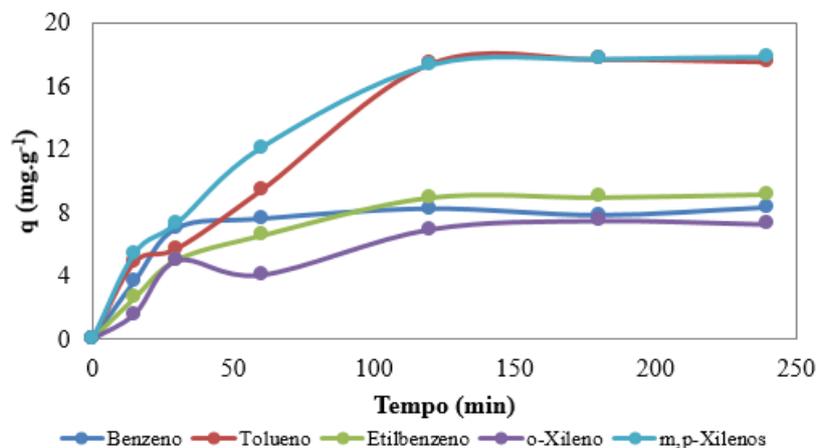


Figura 3: Cinética de adsorção dos BTEX

As constantes de velocidade K1, K2 para os diferentes compostos foram calculadas a partir dos coeficientes angular e linear de suas equações de retas (regressão linear). Os valores referentes ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem, são apresentados na Tabela 5.

Os resultados mostram que a adsorção de BTEX em *beads* de quitosana é relativamente rápida durante o estágio inicial de adsorção por até 2h onde é alcançado o estágio de equilíbrio atingido altos valores de adsorção (8,28 mg.g⁻¹; 17,45 mg.g⁻¹; 9,0 mg.g⁻¹; 7,50 mg.g⁻¹ e 17,72 mg.g⁻¹ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m,p-xilenos, respectivamente) a ordem da capacidade de adsorção ficou m,p-xileno > tolueno > etilbenzeno > benzeno > o-xileno > .

Tabela 5: Parâmetros cinéticos para adsorção de BTEX em *beads* de quitosana

Composto	Exp	Modelo Pseudo-Primeira Ordem			Modelo Pseudo-Segunda Ordem			h= K ₂ q _e ²
	q _e (Exp) (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min) ⁻¹	R ²	q _e (cal) (mg.g ⁻¹)	K ₂ (min) ⁻¹	R ²	q _e (cal) (mg.g ⁻¹)	
B	8,28	0,041	0,860	6,33	0,011	0,995	7,92	0,665
T	17,45	0,010	0,965	15,18	0,001	0,947	14,87	0,221
E	9,0	0,086	0,899	61,19	0,004	0,993	8,26	0,239
<i>o</i> -X	7,51	0,014	0,897	5,39	0,003	0,949	7,14	0,153
<i>m.p</i> -X	17,72	0,034	0,957	27,76	0,001	0,988	17,42	0,425

Como podem ser observados, os valores de q_e(cal) pelo modelo cinético da pseudo-primeira ordem e q_e(exp) divergem significativamente. Esses resultados sugerem que a adsorção de BTEX em *beads* de quitosana não segue o modelo de pseudo-primeira ordem. Vale destacar que o modelo Pseudo-primeira ordem baseia-se no princípio de que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo de contato é proporcional à diferença na concentração da saturação e ao número de sítios ativos no sólido. Neste sentido, o modelo não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável apenas nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (CHAGAS, 2017).

Semelhante ao caso anterior, comparando-se os parâmetros experimentais q_e (exp) e os calculados q_e (cal) pelo modelo de pseudo-segunda ordem, constata-se que os valores dos dados experimentais e calculados apresentam pequenas diferenças o qual justifica, portanto, que o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado para descrever os dados experimentais de cinética de adsorção de BTEX por *beads* de quitosana, sugerindo que a adsorção química é a etapa determinante do processo.

Quanto a velocidade de adsorção, observa-se na tabela 6 que o benzeno foi o composto que apresentou maior velocidade de adsorção, considerando que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção (h).

Tabela 6: Parâmetros das isotermas da adsorção

Composto	Langmuir			Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	K _L	R ²	P	1/n	R ²
Benzeno	17,67	0,100	0,942	1,80	0,72	0,797
Tolueno	14,47	0,125	0,588	1,43	1,49	0,696
Etilbenzeno	4,14	0,133	0,987	1,50	1,56	0,989
<i>o</i> -Xileno	8,48	0,094	0,992	1,05	1,25	0,993
<i>m.p</i> -Xilenos	1,16	0,237	0,896	1,44	1,83	0,856

O estudo de isoterma de equilíbrio de adsorção é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente (MILHOME, 2006). As isotermas de adsorção dos compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno, *m.p*-xilenos) nos *beads* de quitosana foram obtidas relacionando a quantidade de soluto adsorvido (q_e) pela concentração de soluto na fase fluida no equilíbrio (C_e). Modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados utilizando os dados das isotermas experimentais, permitindo melhor avaliação teórica do mecanismo de adsorção.

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela que quando observado o coeficiente de correlação (R²), ambas as isotermas Langmuir e Freundlich descreve adequadamente o

mecanismo de adsorção, no entanto alguns compostos adequaram-se melhor a um modelo em detrimento ao outro. Carvalho (2011) ressalta que não há um modelo com aplicabilidade universal para a adsorção de misturas de componentes, devido à considerável complexidade real destes sistemas.

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos teóricos utilizados revela que quando observado o coeficiente de correlação (R^2), ambas as isotermas Langmuir e Freundlich descreve adequadamente o mecanismo de adsorção, no entanto alguns compostos adequaram-se melhor a um modelo em detrimento ao outro. Carvalho (2011) ressalta que não há um modelo com aplicabilidade universal para a adsorção de misturas de componentes, devido à considerável complexidade real destes sistemas.

A isoterma de Langmuir melhor representa os dados experimentais dos compostos benzeno e m,p-xilenos, enquanto que o tolueno é melhor representado por Freundlich, já os compostos etilbenzeno e o-xileno se ajusta bem a ambos os modelos.

A capacidade de adsorção $q_{máx}$ dos componentes estudados seguiu a seguinte ordem: benzeno > tolueno > o-xileno > etilbenzeno > m,p-xilenos. Kieling (2016) usando cinza de casca de arroz e carvão ativado como adsorvente e Vidal (2011) usando zeólita modificada, observaram ordens diferentes para a máxima capacidade de adsorção teórica dos compostos. Podendo assim concluir, que o tipo de adsorvente é de fato o fator que estabelece a ordem preferencial de adsorção.

Os valores experimentais de C_e , juntamente com os parâmetros de Langmuir (q_{max} e b) e de Freundlich (p e $1/n$) foram aplicadas para a determinação dos valores da capacidade de adsorção teóricos de Langmuir (q_L) e de Freundlich (q_F). Estes foram comparados com as capacidades de adsorção experimentais (q_e), como pode ser observado na tabela 7. Os dados mostram uma proximidade entre os valores das capacidades de adsorção experimental e teórica em concentrações menores, principalmente para os compostos benzeno e o-xileno, no entanto a medida que a concentração aumenta os valores teóricos de distanciam dos valores experimentais.

Tabela 7: Comparação entre as capacidades de adsorção experimentais e teóricas

Compostos	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	q_L (mg/g)	q_F (mg/g)
Benzeno	0,78	1,30	1,28	1,51
	2,54	2,75	3,58	3,53
	3,58	8,54	4,66	4,52
	13,45	9,29	10,14	11,76
Tolueno	0,78	1,34	1,28	0,98
	2,73	1,63	3,69	6,42
	2,78	13,32	3,74	6,60
	7,74	43,58	7,12	30,42
Etilbenzeno	0,91	0,56	0,45	1,30
	2,58	2,52	1,06	6,59
	3,85	6,88	1,40	12,30
	10,84	24,96	2,45	61,54
o-Xileno	0,87	0,75	0,65	0,89
	2,50	3,01	1,62	3,30
	3,97	6,18	2,31	5,88
	11,84	18,97	4,47	23,00
m,p-Xilenos	0,95	0,31	0,21	1,31
	2,20	4,83	0,40	6,06
	3,07	11,59	0,49	11,17
	10,29	28,29	0,83	101,84

CONCLUSÕES

Uma das maiores vantagens do uso da quitosa é o aproveitamento dos resíduos industriais da carcinicultura, além do uso inteligente deste resíduo que possibilita um baixo custo em sua produção, o ganho ambiental

devido à remoção de toneladas de poluentes gerados. Além disso, a disponibilidade deste polissacarídeo é enorme, facilitando ainda mais sua manipulação. Outro fator importante a ser observado é que em comparação a outros materiais, este polímero apresenta um custo menor de produção, por utilizar materiais menos onerosos e não serem importados.

Pode-se perceber que a quitosana utilizada na pesquisa apresentou um bom GD, massa molar e viscosidade, podendo ser utilizada para diversas aplicações. O estudo da metodologia de preparação de beads de quitosana mostrou-se adequado, uma vez que apresentou resultados semelhantes ao encontrado na literatura. Os resultados da análise de FTIR indicaram que a reação de reticulação entre quitosana e GLA ou ECH ocorre preferencialmente nos grupos amino e hidroxila, respectivamente. Os resultados de DRX e MEV mostraram que o GLA aumentou a cristalinidade e positividade dos beads de quitosana respectivamente, sendo estas características intensificadas com o aumento do grau de reticulação.

Os ensaios realizados neste estudo indicam o potencial do uso de beads de quitosana como adsorvente para adsorção de BTEX, visto que os valores de remoção foram satisfatórios. Em ordem decrescente de eficiência dos materiais testados para remoção de BTEX foi a seguinte: BQt > BECH – 1,0% > BGLA - 0,75% > BGLA - 2,5%.

No estudo de variação de massa verificou-se que a remoção máxima de BTEX ocorreu em 0,5 g adsorvente/3mL de solução, dos beads do tipo BQt, obtendo uma remoção em torno de 30,66 %, 63,14 %, 29,62 %, 32,57 % e 62,41 % para benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e m,p- xilenos respectivamente.

A cinética de adsorção mostrou que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 120 min⁻¹ para os compostos benzeno, tolueno e etilbenzeno, e 180 min⁻¹ para o-xileno e m,p-xilenos, e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, 105 levando em consideração os valores de R², concluindo, assim, que a adsorção química é a etapa determinante do processo.

As isotermas obtidas apresentaram comportamento favorável para adsorção de BTEX, os experimentos de equilíbrio de adsorção indicam que ambos os modelos Langmuir e Freundlich são favoráveis. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) dos compostos estudados seguiu a seguinte ordem: benzeno > tolueno > o-xileno > etilbenzeno > m,p- xilenos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANJUM, H. et al. A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEX) from wastewater using carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, v. 277, p. 1005-1025, 2019.
2. ARAÚJO, D. O. Quitosana como suporte para imobilização de *aspergillus niger* an 400 visando biodegradação de águas residuárias contaminadas com metil paration. 2015. 73 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Fortaleza, Fortaleza, 2015.
3. BERNARDI, F. Eficiência de quitinas e quitosanas na remoção de amônia total de efluentes aquícolas. 2016. 80 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável) – Departamento Zootecnia, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2016.
4. BIGOGNO, R. G. Quitosana quaternizada para o tratamento de turbidez em efluentes. 2016. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2016.
5. CARNEIRO, P. M. Remoção de BTEX em biorreatores anaeróbios sob condições metanogênicas, desnitrificantes e sulfetogênicas. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
6. CHAGAS, J. A. O. Membranas de quitosana com glicerol para aplicação em tratamento de águas residuais. 2017. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.
7. CARVALHO, T. V. Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo. 2006. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

8. CÂMARA, J. M. D. A. Análise da biorremediação de compostos monoaromáticos em água através da *Pseudomonas aeruginosa*. 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
9. CERQUEIRA, A. A. et al. Tratamento eletrolítico da água de produção da indústria de petróleo: sustentabilidade ambiental e pensamento complexo. *Rev. Virtual Quim.* v. 6, n. 2, p. 235-243, 2014.
10. ETSHINDO, L. A. et al. Aplicações da quitosana no tratamento de efluentes têxteis. In: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 14, Poços de Caldas. Anais... Poços de Caldas, 2017.
11. FABRIS, R.; CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M. Evaluation of chitosan as a natural coagulant for drinking water treatment. *Water Sci Technol*, v. 61, n. 8, p. 2119-2128, 2010.
12. FAYEMIWO, O. M.; DARAMOLA, M. O.; MOOTHI, K. BTEX compounds in water – future trends and directions for water treatment. *Water SA*, v. 43, n. 4, p. 602-613, out., 2017.
13. FARIA, C. C. Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas. 2017. 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2017.
14. FARIAS, P. V. S. et al. Natural and cross-linked chitosan spheres as adsorbents for diesel oil removal. *Adsorption Science & Technology*, v. 33, n. 9, p. 783-792, 2015.
15. FARIAS, R. S. Avaliação de diferentes estratégias de remoção de BTEX em condições anaeróbias. 2013. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
16. FIRMINO, P. I. M. Tratamento anaeróbio e microaeróbio de águas sintéticas contaminadas com BTEX. 2013. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – 113 Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
17. FONSECA, A. C. M. Processos de obtenção e caracterização físico-química de quitinas e quitosanas extraídas dos rejeitos da indústria pesqueira da região de Cananéia-SP. 2016. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.
18. GONÇALVES, P. S. Biossorção de tolueno na presença de estirpe *Rhodococcus opacus*. 2015. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
19. LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 672-678, 2009.
20. LIU, A. et al. Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment. *Science of the Total Environment*, v. 619, p. 938-945, 2018.
21. MARQUES, J. S. et al. Removal of aqueous copper(II) by using crosslinked chitosan films. *Reactive and Functional Polymers*, v. 134, p. 31-39, 2019.
22. MARTINS, S. S. S. et al. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. *HOLOS*, v. 6, n. 31, p. 54-76, 2015.
23. MAKHATHINI, T.; RATHILAL, S. Investigation of BTEX compounds adsorption onto polystyrenic resin. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 23, p. 71-80, 2017.
24. MATIARENA, M. J. S. Avaliação da degradação bacteriana do BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos) na presença de MTBE (Metil Ter Butil Eter) e Etanol. 2016. 103 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
25. MARTINS, S. S. S. et al. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. *HOLOS*, v. 6, n. 31, p. 54-76, 2015.
26. MILHOME, M. A. L. Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
27. MOHAMED, M.; OUKI, S. K. Removal mechanisms of toluene from aqueous solutions by chitin and chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 9557-9563, 2011a.
28. MOURA, C. P. Estudo do Benzeno, Tolueno, p-xileno e o-xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporosa. 2012. 116f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
29. MUZZARELLI, R. A. A. R. et al. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial. *Carbohydrate polymers*. v. 87, p. 995-1012, 2012.
30. NAING, N. N.; LI, S. F. Y.; LEE, H. K. Application of porous membrane-protected chitosan microspheres to determine benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and styrene in water. *Journal of Chromatography A*, v. 1448, p. 42-48, 2016.

31. OLIVEIRA, L. Avaliação da capacidade de biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno por bactérias isoladas da área contaminada. 2017. 88 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
32. OLIVEIRA, T. V. Aproveitamento do Resíduo de Camarão sete – barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) do Município de Pirambu/SE para obtenção da astaxantina utilizando técnica de extração com óleos vegetais. 2018. 106 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Sergipe, 2018.
33. PENG, C. et al. Toxic effects of individual and combined effects of BTEX on *Euglena gracilis*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 284, p. 10-18, 2015.
34. SANTOS, V. P. Processos de obtenção de quitosana a partir de exoesqueleto de camarão (*Litopenaeus vannamei*) e aplicação biotecnológica. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento em Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2017.
35. SCHULTZ, D. C. A.; BENINCÁ, C. Identificação de aspectos e impactos ambientais da indústria petroquímica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 5. Bento Gonçalves. Anais... Bento Gonçalves, 2016. p. 1-7.
36. SILVA, J. N. Esferas de alumina funcionalizadas com nanopartículas de ouro e prata obtidos a partir do biopolímero quitosana. 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2010.
37. SIQUEIRA, J. P. S. Estudo da biorremediação ex situ de águas doces e salobras contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos por meio de reatores microaeróbios. 2018. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
38. SOUZA, K. V. et al. Utilização de biopolímero no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose por Processo Oxidativo Avançado. *Sci. For.*, Piracicaba, v. 45, n. 114, p. 363-372, jun., 2017.
39. OH, J.-Y. et al. Adsorption characteristics of benzene on resin-based activated carbono under humid conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 71, p. 242-249, 2019.
40. TAVARES, J. K. Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
41. TORRES, M. A. Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção das proteínas BSA e Lisozima. 2006. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
42. VIDAL, C. B. Remoção de BTEX em solução aquosa por adsorção usando zeólita sintética modificada. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
43. WONG, T. W. Chitosan and its uses in desing of insulin delivery system. *Recents Patents on Drug Delivery & Formulation*, v. 3, p. 8 - 25, 2009.
44. WONGBUNMAK, A. et al. BTEX – and naphthalene – degrading bacterium *Microbacterium esteraromaticum* strain SBS1-7 isolated from estuarine sediment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 339, p. 82-90, 2017.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES); bem como o Laboratório de Análises de Traços – LAT; Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC e Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará – *Campus* – Fortaleza.