

ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO POR MEMBRANAS DE QUITOSANA RETICULADAS

COMPARATIVE STUDY OF METAL IONS ADSORPTION IN AQUEOUS MEDIA BY CROSS-LINKED CHITOSAN MEMBRANES

Carol Christina de Faria

Bióloga, Mestre em Ciências Ambientais pelo Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) – Sorocaba (SP), Brasil.

Paulo Sergio Tonello

Físico, Pós-doutorado em Estudos Ambientais pela Centro de Estudos Ambientais – CEA, UNESP. Professor do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP – Sorocaba (SP), Brasil.

Endereço para correspondência:

Paulo Sergio Tonello – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Instituto de Ciência e Tecnologia – Avenida Três de Março, 511 – Alto da Boa Vista – CEP 18087-180 – Sorocaba (SP), Brasil – E-mail: paulotonello@sorocaba.unesp.br

Recebido: 07/08/2017

Aceito: 01/03/2018

RESUMO

No presente trabalho, soluções multielementares com íons metálicos de diferentes concentrações iniciais foram preparadas para que fossem comparadas as capacidades de remoção de membranas de quitosana reticuladas com epiclóridrina (CS–ECH) e com glutaraldeído (CS–GLA). O modelo de pseudosegunda ordem apresentou melhor ajuste em CS–ECH, enquanto o modelo de pseudoprimeira ordem obteve maior coeficiente de correlação na amostra CS–GLA, exceto pelo íon Al^{3+} . A isoterma de Freundlich obteve o melhor ajuste para os dois tipos de membrana. CS–ECH apresentou capacidade de sorção para íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente, de 53,87; 13,66; 4,41; 2,31 e 1,66 $mg\ g^{-1}$. Já os valores obtidos por CS–GLA, para a mesma sequência de íons, foram de 20,25; 3,42; 2,54; 9,23 e 8,77 $mg\ g^{-1}$.

Palavras-chave: metais pesados; poluição; remoção; recursos hídricos; reticulação.

ABSTRACT

In this work, multi-elements solutions with metallic ions of different initial concentrations were prepared to compare the removal capacities of chitosan membranes cross-linked with epichlorohydrin (CS–ECH) and glutaraldehyde (CS–GLA). The pseudo-second kinetic equation presented better fit in CS–ECH, while the pseudo-first kinetic model obtained a higher correlation coefficient in CS–GLA sample, except for Al^{3+} ion. The Freundlich isotherm presented the best fit in both types of membrane. CS–ECH membrane obtained sorption capacity for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} , respectively, of 53.87, 13.66, 4.41, 2.31 and 1.66 $mg\ g^{-1}$. The values obtained by CS–GLA membrane for the same sequence of ions were of 20.25, 3.42, 2.54, 9.23 and 8.77 $mg\ g^{-1}$.

Keywords: heavy metal; pollution; removal; water resources; crosslinking.

INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos têm sido historicamente impactados com a introdução de grandes volumes de metais potencialmente tóxicos (MPT) provenientes de atividades dos setores primário (agricultura e mineração), secundário (indústrias metalúrgica, química, tecnológica, alimentícia etc.) e doméstico (WANG & CHEN, 2014; UDDIN, 2017). Desse modo, os múltiplos usos da água podem ser comprometidos, pois muitos desses metais apresentam alta persistência ambiental e, em determinadas concentrações, podem causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde pública (WU *et al.*, 2016).

Esses impactos negativos, por sua vez, ocorrem principalmente quando os MPT se bioacumulam em plantas e animais ou biomagnificam nas cadeias tróficas (MGBEMENA & OBODO, 2015). As respostas fisiológicas mais frequentes a esses poluentes culminam em efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, bem como em desregulamento do sistema endócrino (KOEDRITH *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2015), distúrbios neurológicos e alterações comportamentais (ALI *et al.*, 2013).

Desse modo, visto que a poluição por MPT em meio aquoso constitui processo dinâmico e complexo, fica evidente a importância da aplicação de técnicas que promovam o monitoramento das águas ou a remoção de íons. Portanto, esses procedimentos são ex-

tremamente importantes, pois recuperam a qualidade da água e proporcionam o uso sustentável dos recursos hídricos.

Nos últimos anos, é possível notar um crescente interesse da comunidade científica no desenvolvimento de produtos e procedimentos que promovam a separação dos metais pesados de águas residuais, tendo o processo de adsorção recebido atenção especial por constituir uma técnica simples, barata e de comprovada eficácia na remoção desses poluentes (BENASSI *et al.*, 2006; WANG & CHEN, 2014). O mecanismo-base desse processo, por sua vez, consiste na transferência de massa por meio da qual uma substância é transportada passivamente da fase líquida para a superfície de um sólido (adsorvente), em que, então, serão estabelecidas ligações por meio de interações físicas e/ou químicas que culminarão na redução da concentração dos contaminantes em solução (GREEN, 2007; ROUQUEROL *et al.*, 2013). Para atender às atuais exigências em termos de sustentabilidade e eficiência, é necessário que o adsorvente utilizado, entre outras características, tenha grande seletividade aos metais-alvo, produza baixa quantidade de resíduos secundários, seja de fácil aquisição, reutilizável, *eco-friendly* e biodegradável (BENASSI *et al.*, 2006; KYZAS & KOSTOGLU, 2014).

Quitosana: aplicação ambiental

Com essas premissas, muitos trabalhos científicos têm utilizado a quitosana (CS) e seus derivados para a remoção de íons metálicos em níveis traço de meios aquosos (RINAUDO, 2006; WANG & CHEN, 2014; CRINI *et al.*, 2017). Esse biossorvente é um heteropolissacarídeo renovável, atóxico, abundante, acessível e obtido por meio da reação parcial de desacetilação dos grupos acetamina ($R-NHCOCH_3$) da quitina (polímero natural oriundo da estrutura esquelética de artrópodes, anelídeos, moluscos e celenterados, da parede celular de fungos, das leveduras e das algas) (RINAUDO, 2006; ISLAM *et al.*, 2017). A quitosana apresenta característica hidrofílica, polieletrólítica em meio ácido e é composta de grupos 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (*GlcN*) (em maior proporção) unidos por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (BENASSI *et al.*, 2006; CRINI *et al.*, 2017). A grande capacidade de remoção desse biopolímero para diversos poluentes, entre eles,

os íons metálicos, deve-se aos pares de elétrons livres dos átomos de N e O, respectivamente, dos grupos funcionais amina ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) presentes ao longo de sua cadeia, que podem ser carregados positivamente (em pH ácido) ou negativamente (em pH básico) e atuam como importantes sítios de coordenação (IGBERASE & OSIFO, 2015).

Apesar de a quitosana apresentar altas taxas de adsorção em seu estado natural, seu desempenho pode ser maximizado por meio de modificações químicas que são facilmente realizadas ao utilizar a reatividade do grupo amino primário da posição C2 e dos grupos hidroxila das posições C3 e C6 (WANG & CHEN, 2014; ISLAM *et al.*, 2017). Essas modificações, no entanto, ocorrem sem alterar a estrutura fundamental do biopolímero e conferem à quitosana novas propriedades (aumento da densidade dos locais de adsorção

e mudança de suas posições originais) ou melhoram as preexistentes (potencialização da seletividade, aumento da resistência física/mecânica e ampliação do espectro de pH para a remoção de íons metálicos) (YONG *et al.*, 2015; 2016). As técnicas de derivatização

Reticulação

A reticulação ou reação de entrecruzamento pode ser reversível ou não e é realizada por agentes mono (ex.: epícloridrina — ECH) ou bifuncionais (ex.: glutaraldeído — GLA) que são “capazes” de unir as cadeias poliméricas da quitosana por mecanismos reacionais (GONSALVES *et al.*, 2011). A intensidade do entrecruzamento, contudo, sofre influência das condições experimentais (temperatura, pH e tempo de reação) (BEPPU *et al.*, 1999), das características físico-químicas do biopolímero (grau de desacetilação — GD — e massa relativa) (GUPTA & JABRAIL, 2006) e do agente reticulador (tipo e concentração) (BERGER *et al.*, 2004). Laus e de Fávère (2011) estudaram o efeito do pH na capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) de quitosana reticulada com ECH e trifosfato (TPP) para íons Cu^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas. Os valores de pH que obtiveram maior $q_{m\acute{a}x}$ para Cu^{2+} e Cd^{2+} foram, respectivamente, de 6,0 ($q_{m\acute{a}x}=130,72\text{ mg g}^{-1}$) e 7,0 ($q_{m\acute{a}x}=83,75\text{ mg g}^{-1}$). Motawie *et al.* (2014) reticularam quitosana derivada de carapaça de camarão com ECH sob condições alcalinas para determinar $q_{m\acute{a}x}$ de íons U^{6+} em soluções de pH variando de 1 a 3. O melhor resultado foi obtido a $30^{\circ}C$, com $pH=3$ e em 120 minutos de tempo de contato. A solução em $pH=1$ apresentou menor remoção em razão da grande protonação dos grupos amina que reduziu a disponibilidade dos sítios de coordenação para os íons U^{6+} . Kyzas *et al.* (2014) observaram ganho na capacidade de adsorção do pó de quitosana para o íon Cd^{2+} em soluções aquosas, após modificação com

são bastante diversificadas, porém as mais relatadas na literatura são: inserção de grupos funcionais (BADAWI *et al.*, 2017), imobilização (SHAKER & YAKOUT, 2016), impressão de íons (MONIER *et al.*, 2016) e reticulação (THAKUR & VOICU, 2016).

ácido itacônico e retilação com GLA ou ECH. Os valores de $q_{m\acute{a}x}$ obtidos foram de 405 e 331 $mg\ g^{-1}$ para GLA e ECH, respectivamente.

Entretanto, o processo de reticulação em quitosana pode, em alguns casos, reduzir sua capacidade adsorptiva para íons metálicos (OSIFO *et al.*, 2008), visto que os agentes reticulantes reagem com os principais sítios de coordenação desse biopolímero (grupos amínicos e hidroxílicos) para formar as ligações cruzadas (GONSALVES *et al.*, 2011). Sahin *et al.* (2011), por exemplo, protegeram os grupos ($-NH_2$) da quitosana com benzaldeído antes da reticulação com ECH e da inserção de novos grupos funcionais no biopolímero, para estudar a remoção de íons Cu^{2+} em meio aquoso. Verificou-se que a reticulação se deu preferencialmente nos grupos C_6-OH da quitosana.

Diante do exposto, o presente trabalho teve a finalidade de realizar um estudo comparativo da capacidade de adsorção de íons metálicos potencialmente tóxicos por membranas de quitosana modificadas por reticulação com epícloridrina (CS–ECH) ou glutaraldeído (CS–GLA) (via reação heterogênea e covalente de entrecruzamento), visando à utilização desses materiais em possíveis processos de remediação de águas e/ou efluentes contaminados. Para isso, foram utilizadas soluções aquosas sintéticas multielementares (Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) em variadas concentrações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para atender ao objetivo proposto, membranas de quitosana foram produzidas e então reticuladas com ECH ou GLA. As alterações em âmbito químico e morfológico resultantes dessa modificação foram observadas, respectivamente, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), acoplada a um elemento de reflexão total atenuada com cristal de diamante (ATR), e por microscopia eletrônica de varredura (SEM) com

sonda para espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS). Os testes de cinética e de equilíbrio de adsorção foram realizados por meio do preparo de soluções multielementares (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}) com diferentes concentrações (em $pH\ 5,0$; $I=0,01\text{ mol L}^{-1}$ ($NaNO_3$) e $t=25^{\circ}C$) contendo a mesma quantidade de massa de adsorvente. Alíquotas foram extraídas dos Erlenmeyer em tempos regulares até o final do experimento (2.280 min)

para quantificar os metais remanescentes em solução por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Em posse dos dados experimentais, as taxas de remoção e o tempo de equilíbrio foram determinados. Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda

ordens foram aplicados para averiguar qual processo preponderou durante a adsorção dos analitos; e o estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado aplicando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para determinação de $q_{máx}$.

Síntese das membranas de quitosana

Uma solução de 1% em massa de quitosana (GD entre 75 e 85% e peso molecular médio de 122,74 kDa) (Sigma-Aldrich®, St. Louis, Estados Unidos) foi obtida com a dissolução de 5 g do polímero em 495 mL de ácido acético (3% em volume) (Merck®, São Paulo, Brasil), mantendo-se sob agitação magnética (Quimis®, Q221M, Diadema, Brasil) a 140 rpm, em temperatura constante de 25°C, por 24 horas. A solução viscosa resultante com, aproximadamente, 5% (m/v) de quitosana foi filtrada duas vezes com o auxílio de tela de nylon para remoção dos materiais insolúveis, obtendo-se um filtrado límpido e homogêneo. Feito isso, 150 g de gel foram vertidos

em placa de petri (13,5 cm de diâmetro) e colocados em estufa a 60°C por 48 horas para evaporação do ácido acético. Em seguida, a placa foi preenchida com NaOH 1 mol L⁻¹ (Synth®, São Paulo, Brasil) por 24 horas para promover a neutralização dos grupos amino da quitosana. O filme, então, foi retirado da placa e lavado com água ultrapura em abundância (resistividade de 18,2 MΩ.cm) e estocado em água de mesma qualidade a 4°C (PAIVA, 2009). Todas as membranas foram igualmente cortadas em discos (A=4,90 cm²) e seccionadas obliquamente para aumentar a superfície de contato.

Reticulação das membranas de quitosana com epícloridrina ou glutaraldeído

Seguindo a metodologia de Vieira e Beppu (2006), a reticulação heterogênea com ECH (Sigma-Aldrich®, Vetec, São Paulo, Brasil) foi realizada por meio da imersão de 3 g de membranas úmidas de quitosana em 50 mL de solução do reticulador a 0,01 mol L⁻¹ (preparada em 0,067 mol L⁻¹ NaOH) a 40°C, mantendo-se sob constante agitação magnética (Solab-SL 91) por 2 horas. Feito isso, os filmes foram lavados com água ultrapura para remover os resíduos de ECH que

não reagiram com a quitosana. Já a reticulação heterogênea com GLA (Synth®, São Paulo, Brasil) foi feita por meio da imersão de 3 g de filme úmido de quitosana em 50 mL de solução do reticulante a 0,75% em massa, sem agitação, em temperatura ambiente por 2 horas. Em seguida, as membranas foram lavadas com água ultrapura para remoção do excesso de GLA (VIEIRA & BEPPU, 2006).

Métodos de caracterização

Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

Foram realizadas nas membranas de CS natural (NCS) e reticuladas as análises de espectroscopia de infravermelho utilizando-se a técnica de FTIR (Varian Espectrometer Modelo 660) acoplada a um elemento de ATR com cris-

tal de diamante (Pike Technologies Glade), para confirmar quais grupos funcionais estavam presentes na NCS antes e após a modificação química. As análises de FTIR foram feitas no espectro da região de 4.000 – 400 cm⁻¹.

Caracterização morfológica e análise elementar

Para comparar as mudanças físicas e identificar os componentes químicos das amostras, foram realizadas as análises morfológica e composicional semiquantitativa das membranas (com e sem reticulação) via ca-

acterização de superfície por SEM (JEOL JSM-6010LA), com tensão de aceleração de 2,5 kV, acoplada a analisador de espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDS).

Determinação da capacidade de adsorção

Tempo de equilíbrio e cinética de adsorção

Para a determinação desses itens, foram preparadas soluções ($v=100$ mL) multielementares dos analitos (Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) em diferentes concentrações ($0,25 - 15$ $mg\ L^{-1}$), de força iônica $0,01$ $mg\ L^{-1}$ (determinada com $NaNO_3$), pH $5,0 \pm 0,1$ (ajuste realizado com soluções de HCl e NaOH) (Quimis®, Q400AS, Diadema, Brasil). Cada solução recebeu 3 discos ($m=0,368$ g) de quitosana reticulada (ECH/GLA) e, em seguida, foi submetida à agitação magnética (Quimis®, 225M, Diadema, Brasil) constante de 140 rpm por até 48 horas em temperatura ambiente ($25^\circ C$). Feito isso, alíquotas de 2,5 mL foram retiradas em intervalos regulares (15; 30; 60; 120; 240; 480; 1.440 e 2.880 min) até atingir o ponto de equilíbrio, para estudar o efeito do tempo de contato no processo de adsorção. Posteriormente, as amostras foram acidificadas em solução de HNO_3 a 2%, e os metais em solução, quantificados por ICP-OES. A quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q_e = a quantidade ($mg\ g^{-1}$) de íons metálicos adsorvidos pelos discos de quitosana com reticulação (ECH/GLA) no equilíbrio;

C_o e C_e = as concentrações metálicas ($mg\ L^{-1}$) na solução inicial e após a adsorção, respectivamente;

V = o volume (L) da solução;

m = o peso total (g) dos discos de quitosana utilizados.

O percentual de metal removido em razão da biossorção foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$\% \text{ de remoção} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das membranas de quitosana natural e reticuladas

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-reflexão total atenuada com cristal de diamante

A identificação das bandas características ou de novos agrupamentos químicos das membranas de CS-ECH e CS-GLA foi realizada por meio da técnica de FTIR (Figura 1). Desse modo, verificou-se quais foram as mudanças ocorridas na estrutura da quitosana após o processo de reticulação. Para CS-ECH, é possível notar modificações nos comprimentos de onda a 1.031 (estiramento vibracional C-O de álcoois primários), 1.075 (amina alifática), 1.150 (estiramento assimétrico da ponte C-O-C), 1.320 (grupos N-acetilglucosamina), 1.377 (ligação C-N), 1.419 (vibrações de deformação do N-H de amina primária), 1.638 (estiramento C=O dos grupos de amina I) e 3.355 cm^{-1} (estiramento de N-H e estiramento de -OH). Observou-se aumento na intensidade entre 1.000 e 1.300 cm^{-1} , indicando a formação da ligação (C-O), característica do processo de reticulação com ECH (NGAH *et al.*, 2002). As bandas

1.075 e 1.031 cm^{-1} também tiveram suas intensidades diminuídas.

Na membrana de CS-GLA é possível observar alterações nas ondas a 661 , 668 (estruturas poliméricas), 1.032 (estiramento de ligação C-O de álcoois primários), 1.632 (estiramento C=O dos grupos de amidas I), 2.341 (estiramento C=N), 2.360 (amina primária) e 3.350 cm^{-1} (estiramento de N-H e estiramento de -OH). O entrecruzamento de CS com GLA se dá a partir da reação entre os grupos -NH₂ e -OH do biopolímero com os grupos C=O do reticulador, culminando, dessa forma, na perda de uma molécula de água e na formação de ligação imina (C=N) (WANG *et al.*, 2004). Também foi possível observar a diminuição da intensidade do grupo a 3.350 cm^{-1} , o que indica, portanto, que o processo de reticulação ocorreu por meio desses grupos (estiramento de N-H e estiramento de -OH). Além disso, houve o aparecimento de duas novas ban-

das, sendo elas a 2.360 e a 2.341 cm^{-1} (ligação imina), que correspondem à azometina formada após a conversão dos grupos amina da quitosana por meio do processo de reticulação com GLA; e o desaparecimento das bandas que se situam na região de 1.100 a 1.300 cm^{-1} (grupos aminas que acabam se reduzindo em resposta ao bloqueio por GLA), culminando na formação

Espectrometria de raios X por energia dispersiva

O espectro EDS da membrana sem reticulação indicou a contagem relativa em porcentagem de massa de 60,29% de carbono (C), 11,22% de nitrogênio (N) e 28,49% de oxigênio (O). A presença desses elementos está relacionada com a própria estrutura da quitosana. A amostra CS-ECH revelou percentuais de 62,95% de C; 10,03% de N; e 27,02% de O. Nota-se aumento no percentual de C e ligeira redução no percentual de N e O. Essas variações sinalizam que o processo de reticulação se deu principalmente nos grupos hidroxila do

Efeito do tempo de contato

A variação da taxa de remoção (%) (Equação 2) dos metais em função do tempo de contato em CS-ECH e CS-GLA, de modo geral, foi reduzida conforme a con-

da ligação N=C (WANG *et al.*, 2004); portanto, essas modificações ratificam o sucesso da reticulação com GLA. Houve diminuição da banda a 1.632 cm^{-1} (estiramento C=O dos grupamentos de amidas I) e ocorreram picos na região de 668 a 661 cm^{-1} referentes ao surgimento de estruturas poliméricas que possuem anel aromático, fruto da reticulação dessa natureza.

polímero e houve também a adição de carbono proveniente do reticulador ECH. Por outro lado, a membrana de CS-GLA apresentou valores para os mesmos elementos de 71,33, 7,10 e 21,57%; verifica-se, portanto, aumento no percentual de C e diminuição dos percentuais de N e O. As aminas foram preferencialmente utilizadas no processo de reticulação com GLA, pois esse grupo constitui o arcabouço das bases de *Schiff*. Resultados semelhantes podem ser conferidos no trabalho de Vieira (2008).

centração das soluções iniciais aumentou, havendo, portanto, efeito de massa nesse experimento (Figuras 2A e 2B).

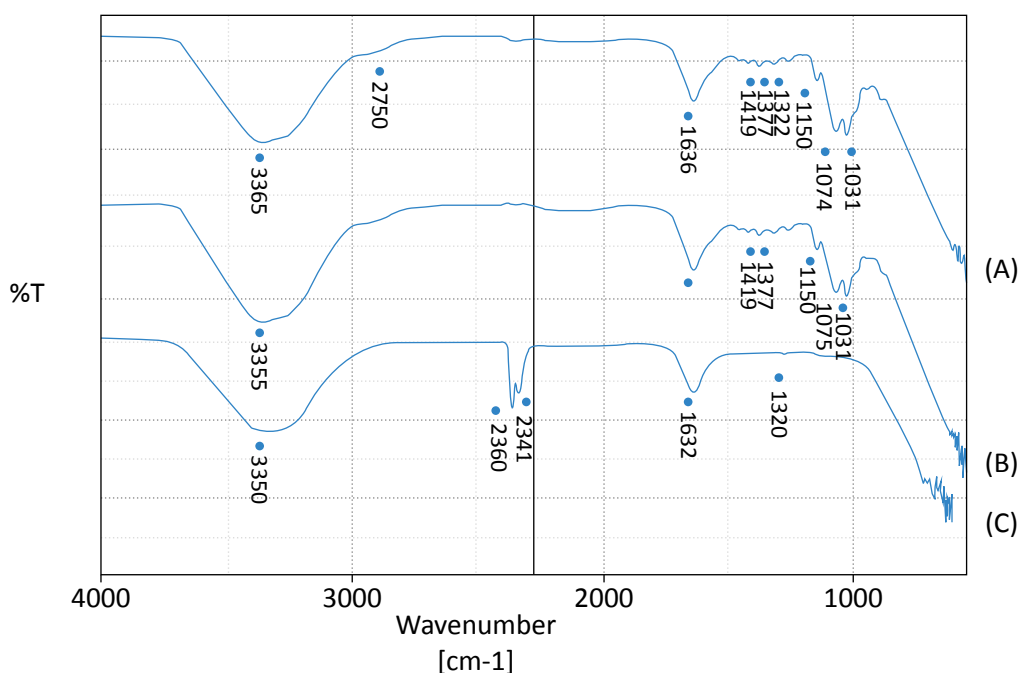


Figura 1 – Espectro de absorção no infravermelho de membrana de quitosana natural (A), membrana de quitosana reticulada com epicloridrina (B) e membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído (C).

Esse fenômeno, por sua vez, pode ter ocorrido em função do aumento progressivo da competição entre os íons metálicos pelos mesmos sítios ativos do adsorvente. Conclui-se, então, que a dosagem do adsorvato pode ser considerada um fator importante por determinar a capacidade adsortiva das membranas em análise. Pelas Tabelas 1 e 2, referentes às taxas de adsorção obtidas no final do experimento (2.280 min), verificou-se que os percentuais de ad-

sorção dos analitos foram maiores em CS-ECH, e que o íon Cu^{2+} apresentou os índices mais altos de remoção para todas as concentrações e em ambas as amostras de adsorvente (média de 96% em CS-ECH e 92% em CS-GLA). Além disso, os tempos de equilíbrio obtidos sinalizaram que o processo adsortivo na quitosana reticulada com GLA ocorreu mais lentamente (≥ 2.280 min), assim como foi observado por Vieira (2008).

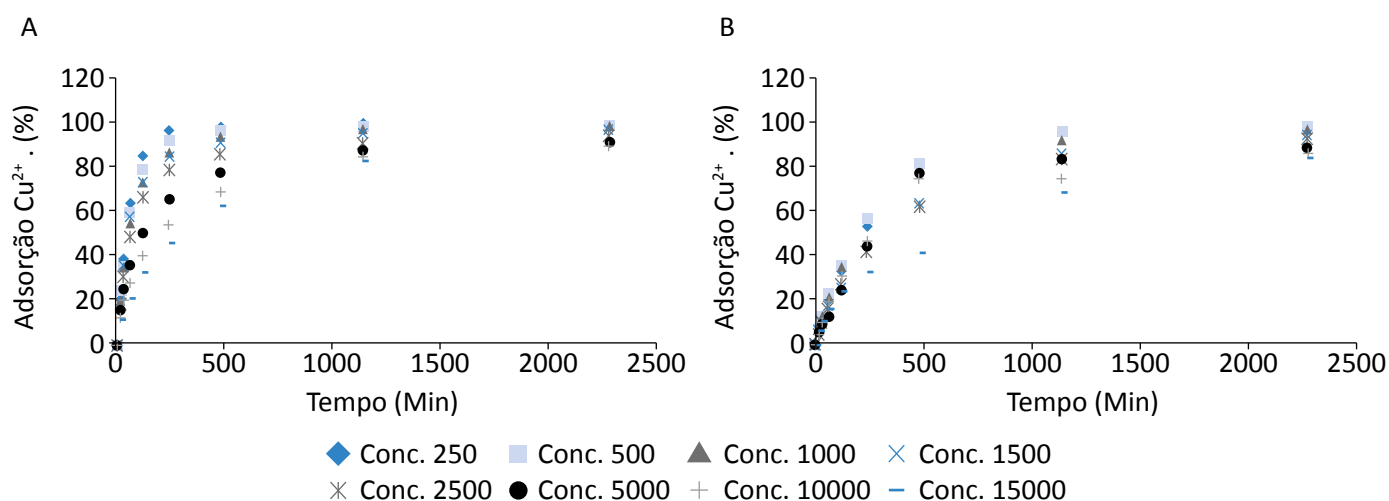


Figura 2 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de membrana de quitosana reticulada com epicloridrina (A) e membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído (B) para íon Cu^{2+} (100 mL, [0,25–15,00 mg L^{-1}], 0,368 g de adsorvente e pH 5).

Tabela 1 – Percentual de adsorção dos elementos Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em $t=2.280$ minutos em diferentes concentrações iniciais (mg L^{-1}) de solução multielementar com membrana de quitosana reticulada com epicloridrina.

Concentração (mg L^{-1})	Íon metálico				
	Al^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
0,25	88%	100%	95%	68%	58%
0,50	88%	100%	75%	57%	46%
1,00	78%	99%	65%	59%	43%
1,50	51%	98%	75%	62%	52%
2,50	45%	94%	64%	53%	40%
5,00	36%	92%	31%	33%	21%
10,00	38%	90%	29%	37%	18%
15,00	68%	93%	39%	48%	25%

CS-ECH: membrana de quitosana reticulada com epicloridrina

Cinética de adsorção

A fim de identificar o mecanismo cinético responsável por controlar o processo de adsorção, como transferência de massa na solução e reação química, foram realizadas as

análises comparativas dos coeficientes de correlação (R^2) e dos valores do teste do χ^2 das equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens (Tabelas 3 e 4).

Tabela 2 – Percentual de adsorção dos elementos Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em $t=2280$ minutos em diferentes concentrações iniciais ($mg L^{-1}$) de solução multielementar com membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído.

Concentração ($mg L^{-1}$)	Íon metálico				
	Al^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
0,25	86%	99%	81%	29%	24%
0,50	75%	98%	78%	31%	27%
1,00	62%	97%	65%	30%	25%
1,50	40%	95%	50%	24%	18%
2,50	49%	94%	49%	23%	28%
5,00	59%	89%	66%	32%	28%
10,00	64%	86%	54%	30%	24%
15,00	72%	85%	42%	27%	20%

CS–GLA: membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de adsorção em membrana de quitosana reticulada com epícloridrina referentes aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens.

Metal	Con c. ($mg L^{-1}$)	Pseudoprimeira ordem	R^2	k_1 (min^{-1})	q_{exp} ($mg g^{-1}$)	q_{calc} ($mg g^{-1}$)	χ^2
Al^{3+}	0,25	$y = -0,0012x + 1,9857$	0,9588	$2,76 \times 10^{-3}$	56,52	96,76	16,73
Cu^{2+}	0,25	$y = -0,0035x + 1,8335$	0,9977	$8,06 \times 10^{-3}$	67,69	63,78	0,23
Pb^{2+}	0,25	$y = -0,0007x + 1,7011$	0,9622	$1,61 \times 10^{-3}$	62,84	50,24	3,16
Cd^{2+}	0,25	$y = -0,0002x + 1,4939$	0,8281	$4,60 \times 10^{-4}$	45,91	31,18	6,95
Zn^{2+}	0,25	$y = -0,0002x + 1,3775$	0,8387	$4,60 \times 10^{-4}$	39,57	23,85	10,36
Metal	Conc. ($mg L^{-1}$)	Pseudossegunda ordem	R^2	k_2 ($g mg^{-1} min^{-1}$)	q_{exp} ($mg g^{-1}$)	q_{calc} ($mg g^{-1}$)	χ^2
Al^{3+}	0,25	$y = 0,0168x + 0,4196$	0,9988	$6,72 \times 10^{-4}$	56,52	59,52	0,15
Cu^{2+}	0,25	$y = 0,0145x + 0,3595$	0,9994	$5,84 \times 10^{-4}$	67,69	68,96	0,02
Pb^{2+}	0,25	$y = 0,0149x + 1,5705$	0,9949	$1,41 \times 10^{-4}$	62,84	67,11	0,27
Cd^{2+}	0,25	$y = 0,0216x + 2,072$	0,9925	$2,25 \times 10^{-4}$	45,91	46,29	0,003
Zn^{2+}	0,25	$y = 0,0251x + 1,9517$	0,9936	$3,22 \times 10^{-4}$	39,57	39,84	0,001

CS–ECH: membrana de quitosana reticulada com epícloridrina; R^2 : coeficiente de correlação; k_1 : constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); k_2 : constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ($g mg^{-1} min^{-1}$); q_{exp} : quantidade de metal adsorvida no equilíbrio ($mg g^{-1}$) determinada experimentalmente; q_{calc} : quantidade de metal adsorvida no equilíbrio ($mg g^{-1}$) calculada pelo modelo cinético.

Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem é utilizado em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e tem embasamento na capacidade de adsorção do sólido. A equação linearizada de pseudoprimeira ordem é apresentada na Equação 3 (LAGERGREN, 1898).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é embasado na capacidade de adsorção da fase sólida e descreve o comportamento durante todo o tempo de contato. O modelo linear de pseudossegunda ordem é apresentada pela Equação 4 (HO & MCKAY, 1998):

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

Se a cinética de pseudossegunda ordem é aplicável, um gráfico (t/q) versus t deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear ($1/k_2 q_e^2$) e coeficiente angu-

Em que:

q_e e q_t = a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e no tempo t (min), respectivamente;

k_1 = a constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Esta pode ser calculada pelo coeficiente angular da reta do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

lar $1/q_e$. O valor da constante k é obtido por meio do coeficiente angular (HO & MCKAY, 1999).

Para $t=0$, a taxa inicial de sorção h é dada pela Equação 5:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

Em que:

k_2 = a constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

h = a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos de adsorção em membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído referentes aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens.

Metal	Con c. (mg L^{-1})	Pseudoprimeira ordem	R^2	k_1 (min^{-1})	q_{exp} (mg g^{-1})	q_{calc} (mg g^{-1})	χ^2
Al^{3+}	0,25	$y = -0,0022x + 1,6363$	0,9028	$5,06 \times 10^{-3}$	58,22	43,28	5,15
Cu^{2+}	0,25	$y = -0,0003x + 1,8047$	0,9959	$6,90 \times 10^{-4}$	65,98	63,78	0,07
Pb^{2+}	0,25	$y = -0,0002x + 1,7007$	0,978	$4,60 \times 10^{-4}$	55,00	50,19	0,46
Cd^{2+}	0,25	$y = -0,0002x + 1,2624$	0,9852	$4,60 \times 10^{-4}$	19,57	18,30	0,08
Zn^{2+}	0,25	$y = -0,0002x + 1,1917$	0,9821	$4,60 \times 10^{-4}$	16,55	15,54	0,06
Metal	Conc. (mg L^{-1})	Pseudossegunda ordem	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_{exp} (mg g^{-1})	q_{calc} (mg g^{-1})	χ^2
Al^{3+}	0,25	$y = 0,0167x + 0,8178$	0,9984	$3,41 \times 10^4$	58,22	59,88	0,04
Cu^{2+}	0,25	$y = 0,0138x + 2,4041$	0,9875	$7,92 \times 10^{-5}$	65,98	72,46	0,57
Pb^{2+}	0,25	$y = 0,0171x + 2,9578$	0,9859	$9,88 \times 10^{-5}$	53,14	58,47	0,48
Cd^{2+}	0,25	$y = 0,0349x + 9,6683$	0,9434	$1,25 \times 10^{-4}$	19,57	28,65	2,87
Zn^{2+}	0,25	$y = -0,0002x + 1,1917$	0,9821	$3,19 \times 10^{-4}$	16,55	15,54	0,06

CS–GLA: membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído; R^2 : coeficiente de determinação; k_1 : constante de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); k_2 : constante de velocidade de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q_{exp} : quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) determinada experimentalmente; q_{calc} : quantidade de metal adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) calculada pelo modelo cinético.

Por meio da reta do gráfico de t/q_t versus t pode-se calcular k_2 pelo coeficiente linear.

A título de exemplo, nas Tabelas 3 e 4 estão apresentadas as equações lineares dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens com seus respectivos coeficientes de correlação para a solução de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ das amostras de CS–ECH e CS–GLA. Todas as soluções provenientes de CS–ECH apresentaram boa correlação R^2 com a equação de pseudossegunda ordem, ou seja, a etapa limitante determinante do mecanismo cinético pode ser a adsorção química; portanto, ocorre o envolvimento de forças de valência por intermédio do compartilhamento ou da troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (SEPTHUM *et al.*, 2007). O melhor ajuste a esse tipo de mecanismo pôde ser confirmado pelo menor grau de dispersão obtido pelo teste do χ^2 dos resultados previstos pelo modelo (q_{calc}) em relação aos valores de q_e determinados experimentalmente (q_{exp}). Já a análise comparativa do R^2 e do χ^2 das soluções provenientes da amostra de CS–GLA revela que os analitos estudados, exceto pelo íon Al^{3+} , apresentaram cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem. Esse modelo, geralmente, tem melhor aplicação em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção, e a velocidade de remoção do adsorvato da solução é proporcionalmente dependente do número de sítios de ligação disponíveis no adsorvente (HO & MACKAY, 1999). Aliabadi *et al.* (2013) também obtiveram boa correlação dos dados experimentais de adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em membrana de nanofibras formadas por quitosana e poli (óxido de etileno) com o modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

Por meio da análise dos parâmetros cinéticos de CS–ECH e CS–GLA é possível observar que o valor da cons-

tante de velocidade de adsorção (k) diminui à medida que a (C_0) aumenta; portanto, isso pode ter refletido no tempo de equilíbrio (2.280 min) das soluções. A existência de uma quantidade definida de sítios ativos nas superfícies dos adsorventes pode explicar tal fato; então, em concentrações mais baixas, há sítios de coordenação disponíveis para que os íons metálicos sejam adsorvidos sem grandes dificuldades. Já o estudo das velocidades de adsorção obtidas das amostras CS–ECH e CS–GLA revelou que o segundo tipo de adsorvente apresentou valores mais baixos para esse parâmetro, mesmo em baixas concentrações iniciais, o que sinaliza uma adsorção ainda mais lenta. O íon Al^{3+} apresentou, em grande parte das soluções e em ambos os tipos de amostras, os maiores valores da constante de velocidade, seguido dos elementos Zn^{2+} e Pb^{2+} . A taxa inicial de adsorção (h) ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), em média, para íons Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em CS–ECH foi, respectivamente, de 20,83; 10,98; 10,31; 6,85 e 6,19. Para os mesmos íons em CS–GLA, os valores obtidos foram, respectivamente, de 6,66; 6,86; 2,86; 3,94 e 2,92. Esse parâmetro sinaliza que a adsorção inicial também apresentou diferenças entre os dois tipos de membrana, tendo a amostra CS–GLA apresentado médias mais modestas para todos os analitos em estudo. O processo de reticulação com GLA provoca a reorganização da estrutura química das cadeias poliméricas (WEBSTER *et al.*, 2007) e isso pode constituir uma possível explicação para o retardamento do processo adsorvativo nesse tipo de membrana, o que justifica os valores reduzidos para os parâmetros cinéticos em CS–GLA. Por outro lado, o íon Al^{3+} , independentemente do tipo de adsorvente, obteve a maior taxa inicial de adsorção (h). Já o íon Cu^{2+} obteve o segundo lugar na média de (h) em ambas as amostras.

Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre adsorvato e adsorvente no equilíbrio (WAN *et al.*, 2010), além de serem o meio mais comum de estabelecer se o processo adsorvativo se trata de quimissorção ou fisissorção. O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada molécula do adsorbato ocupe um único sítio, bem como prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente. Já o modelo de Freundlich descreve uma

adsorção reversível heterogênea, visto que não se restringe a uma monocamada de cobertura do adsorvente (MCKAY, 1996).

De acordo com os coeficientes de determinação calculados para ambos os modelos isotérmicos para as mostras de CS–ECH e CS–GLA (Tabela 5), a isoterma de Langmuir não foi aplicada com sucesso para todas as soluções, portanto, o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste para o processo de adsorção deste trabalho.

A equação matemática utilizada para essa isoterma é expressa pela Equação 6, sendo comumente utilizada sua forma linearizada Equação 7 (SUBRAMAYAN; DAS, 2009):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

Em que:

K_F = a constante de Freundlich (mg g^{-1}) que indica a capacidade de sorção do adsorvente.

O parâmetro “n” está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos do adsorvente. Esse fator prediz se a isoterma é favorável (sendo os valores entre 0,1 e 1 indicadores de um ambiente que favorece a adsorção). Os valores das constantes de Freundlich e $1/n$ da equação linearizada podem ser obtidos plotando o gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

Os valores do fator (n) obtidos para os íons Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} para os dois tipos de adsorvente CS–ECH e CS–GLA foram, respectivamente, de 1,88; 2,11; 1,53; 1,61; 1,33 e 1,50; 1,45; 1,32; 1,04; 1,00, sendo esses índices indicadores de adsorção favorável. Os valores de

$1/n$ para os mesmos íons em CS–ECH e CS–GLA foram, respectivamente, de: 0,52; 0,47; 0,65; 0,62; 0,74 e 0,66; 0,68; 0,75; 0,95; 0,99. Se o valor de $1/n$ está entre 0,1 e 1, o processo de adsorção é descrito por quimissorção; e quanto mais próximo de 0, assume-se que mais heterogênea é a superfície da fase sólida.

Os valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos por CS–ECH para os íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} foram, respectivamente, de 53,87; 13,66; 4,41; 2,31 e 1,66 mg g^{-1} . Já os valores de $q_{\text{máx}}$ na amostra de CS–GLA para os mesmos metais foram, respectivamente, de 20,25; 3,42; 2,54; 9,23 e 8,77 mg g^{-1} . Com esses dados é possível constatar que o íon Cu^{2+} foi o analito mais removido em ambos os adsorventes. Entretanto, em CS–GLA, o $q_{\text{máx}}$ verificado para esse mesmo íon corresponde apenas a 37% do valor obtido por CS–ECH. Já os íons Pb^{2+} e Al^{3+} , que foram, respectivamente, o segundo e o terceiro elementos mais removidos por CS–ECH, também apresentaram valores reduzidos em CS–GLA. A diminuição da capacidade de sorção em quitosana reticulada com GLA foi relatada em outros trabalhos (BARONI *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2010). Esse fenômeno ocorre possivelmente pelo bloqueio dos grupos aminosídicos livres da quitosana durante a formação das bases *Schiff* no processo de reticulação com GLA.

Tabela 5 – Coeficientes de determinação das isotermas de Freundlich e Langmuir em membrana de quitosana reticulada com epicloridrina e membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído.

Metal	Freundlich (CS-ECH)	R ²	Metal	Freundlich (CS-GLA)	R ²
Al^{3+}	$y = 0,6506x + 0,6453$	0,859	Al^{3+}	$y = 0,7531x + 0,4054$	0,8363
Cu^{2+}	$y = 0,5293x + 1,7314$	0,9541	Cu^{2+}	$y = 0,665x + 1,3066$	0,9942
Pb^{2+}	$y = 0,473x + 1,1357$	0,9224	Pb^{2+}	$y = 0,6891x + 0,5352$	0,941
Cd^{2+}	$y = 0,747x + 0,2207$	0,9497	Cd^{2+}	$y = 0,9906x - 0,9431$	0,9865
Zn^{2+}	$y = 0,62x + 0,3639$	0,9232	Zn^{2+}	$y = 0,9598x - 0,9655$	0,9742
Metal	Langmuir (CS-ECH)	R ²	Metal	Langmuir (CS-GLA)	R ²
Al^{3+}	$y = 0,0005x + 1,9829$	0,3138	Al^{3+}	$y = -5\text{E-}05x + 2,4936$	0,0029
Cu^{2+}	$y = 0,0003x + 0,1196$	0,6456	Cu^{2+}	$y = 0,0007x + 0,1295$	0,9772
Pb^{2+}	$y = 0,0008x + 1,7062$	0,6211	Pb^{2+}	$y = 0,0004x + 1,8942$	0,5492
Cd^{2+}	$y = 0,0004x + 2,8003$	0,3568	Cd^{2+}	$y = 0,0024x + 7,8931$	0,7818
Zn^{2+}	$y = 0,001x + 4,6037$	0,6088	Zn^{2+}	$y = 0,004x + 9,5583$	0,7411

CS–ECH: membrana de quitosana reticulada com epicloridrina; CS–GLA: membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído; R²: coeficiente de determinação.

O nitrogênio presente nos grupos amina atua como doador de elétrons, de modo que ligações dativas com íons de metais de transição podem ser estabelecidas (NGAH *et al.*, 2005). Em CS–ECH, o processo de reticulação se deu principalmente com os grupos hidroxila da quitosana, portanto, um maior número de grupos amina ($-\text{NH}_2$) ficou disponível para coordenar com os analitos, e isso se traduziu em valores mais elevados de $q_{\text{máx}}$. Contudo, os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} foram mais adsorvidos em CS–GLA, contrariando a tendência vista nos demais íons metálicos. Provavelmente, o surgimento de novos sítios de ligação após o entrecruzamento, como ligações imino, terminais

de aldeído não reagidos ou grupos álcoois e hidroxilo não reagidos a partir de quitosana original (VIEIRA & BEPPU, 2006), favoreceu esses analitos. Rangel-Mendez *et al.* (2009), por exemplo, por meio de análise com infravermelho (IR) em quitosana, observaram a coordenação de Cd^{2+} com grupos álcoois secundários. Porém, as características intrínsecas dos íons metálicos (propriedades paramagnéticas, *spin*, estado de oxidação, valência) (WEBSTER *et al.*, 2007), do sorvente (carga iônica, área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais livres na superfície) e da solução (pH, temperatura) podem ter grande influência no processo de adsorção.

CONCLUSÃO

Verificou-se, pela análise de infravermelho nas amostras de quitosana modificadas quimicamente com ECH e GLA, a presença dos grupos funcionais esperados para cada tipo de reticulação; portanto, o processo de entrecruzamento foi realizado com sucesso. Nos ensaios de adsorção, a cinética de pseudossegunda ordem apresentou os maiores coeficientes de correlação para todos os analitos na amostra CS–ECH. Em CS–GLA, a maioria dos íons metálicos obteve boa correlação (R^2) com a equação de pseudoprima ordem, exceto pelo elemento Al^{3+} , que apresentou melhor ajuste ao modelo cinético de pseudossegunda ordem. Resultado semelhante foi obtido por Folzke (2013), que avaliou a remoção desse íon em colunas de adsorção preenchidas com material-suporte de não tecido composto de viscosa, polipropileno e poliéster impregnado com quitosana. Os dados cinéticos foram ratificados pelo menor grau de dispersividade (χ^2) dos resultados previstos pelo modelo (q_{calc}) em relação aos dados experimentais (q_{calc}) obtidos das soluções de diferentes concentrações iniciais. Em relação à isoterma de adsorção, o modelo de

Freundlich apresentou o melhor ajuste para ambas as amostras estudadas. Com a análise dos percentuais de adsorção em função do tempo de contato, foi possível notar redução da taxa de remoção dos analitos e aumento do tempo de equilíbrio, à medida que a concentração das soluções aumentou, evidenciando, portanto, efeito de massa. O metal que apresentou melhor seletividade para os dois tipos de adsorvente foi o Cu^{2+} (média de 96% em CS–ECH e 92% em CS–GLA), e as ordens de afinidade obtidas em CS–ECH e CS–GLA foram, respectivamente, de $\text{Cu}^{2+} >>> \text{Pb}^{2+} >> \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+} >> \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Al}^{3+}$. As quitosanas reticuladas com ECH ou GLA mostraram grande potencial para remoção dos íons metálicos estudados em soluções multicomponentes de diferentes concentrações. Contudo, as diferentes seletividades das membranas requerem a pré-identificação dos íons metálicos-alvo para que possam ser aplicadas quer seja em sistemas de tratamento de água e/ou efluentes (por exemplo, coluna de adsorção) ou como agente ligante em processos de monitoramento ambiental.

REFERÊNCIAS

- ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. 2013. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. *Chemosphere*, v. 91, n. 7, p. 869-881, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
- ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAEILI, J.; PIRI, H.; PARNIAN, M. J. Electrospun nanofiber membrane of PEO Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 220, p. 237-243, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.021
- BADAWI, M. A.; NEGM, N. A.; KANA, M. A.; HEFNI, H. H.; MONEEM, M. A. Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 99, p. 465-476, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.003

- BARONI, P.; VIEIRA, R. S.; MENEGHETTI, E.; SILVA, M. G.; BEPPU, M. M. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 1155-1163, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.099>
- BENASSI, J. C.; LAUS, R.; GEREMIAS, R.; LIMA, P. L.; MENEZES, C. T. B.; LARANJEIRA, M. C. M.; PEDROSA, R. C. Evaluation of remediation of coal mining wastewater by chitosan microspheres using biomarkers. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 51, n. 4, p. 633-640, 2006. DOI: 10.1007/s00244-005-0187-4
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. *Polímeros*, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000400027>
- BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; PEPPAS, N. A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 57, n. 1, p. 19-34, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(03\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9)
- CRINI, G.; MORIN-CRINI, N.; FATIN-ROUGE, N.; DÉON, S.; FIEVET, P. Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3826-S3839, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.020>
- FOLZKE, C. T. *Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana*. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.
- GONSALVES, A. A.; ARAÚJO, C. R.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O.; DE ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.
- GREEN, D. R. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. [s.l.]: McGraw-Hill, 2007.
- GUPTA, K. C.; JABRAIL, F. H. Glutaraldehyde and glyoxal cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman. *Carbohydrate Research*, v. 341, n. 6, p. 744-756, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.02.003>
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- IGBERASE, E.; OSIFO, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 26, p. 340-347, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.007>
- ISLAM, S.; BHUIYAN, M. R.; ISLAM, M. N. Chitin and chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 25, n. 3, p. 854-866, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5>
- KOEDRITH, P.; KIM, H.; WEON, J. I.; SEO, Y. R. Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 216, n. 5, p. 587-598, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2013.02.010>
- KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green adsorbents for wastewaters: a critical review. *Materials*, v. 7, n. 1, p. 333-364, 2014.
- KYZAS, G. Z.; SIAFAKA, P. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N. Poly(itaconic acid)-grafted chitosan adsorbents with different cross-linking for Pb (II) and Cd (II) uptake. *Langmuir*, v. 30, n. 1, p. 120-131, 2014. DOI: 10.1021/la402778x
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Handlingar Band*, 1898, v. 24, p. 1-39, 1898.

- LAUS, R.; DE FÁVERE, V. T. Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 8769-8776, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.057>
- MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- MGBEMENA, N.; OBODO, G. A. Bioaccumulation of heavy metals in some fish samples from Oguta Lake, Imo State, Nigeria. *Journal of Chemical Society of Nigeria*, v. 40, n. 2, 2015.
- MONIER, M.; ABDEL-LATIF, D. A.; EL-REASH, Y. A. Ion-imprinted modified chitosan resin for selective removal of Pd (II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 469, p. 344-354, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.074>
- MOTAWIE, A. M.; MAHMOUD, K. F.; EL-SAWY, A. A.; KAMAL, H. M.; HEFNI, H.; IBRAHIEM, H. A. Preparation of chitosan from the shrimp shells and its application for pre-concentration of uranium after cross-linking with epichlorohydrin. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 23, n. 2, p. 221-228, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.05.009>
- NGAH, W. S. W.; AB GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behavior 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.022>
- NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, v. 50, p. 181-190, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00113-4)
- OSIFO, P. O.; WEBSTER, A.; VAN DER MERWE, H.; NEOMAGUS, H. W.; VAN DER GUN, M. A.; GRANT, D. M. The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 15, p. 7377-7382, 2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.053
- PAIVA, R. G. *Obtenção e caracterização de membranas multicamadas de quitosana e alginato contendo cobre*. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- RANGEL-MENDEZ, J. R.; MONROY-ZEPEDA, R.; LEYVA-RAMOS, E.; DIAZ-FLORES, P. E.; SHIRAI, K. Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 1, p. 503-511, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.073>
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Elsevier, 2013.
- SAHIN, M.; KOCAK, N.; ARSLAN, G.; UCAN, H. I. Synthesis of crosslinked chitosan with epichlorohydrin possessing two novel polymeric ligands and its use in metal removal. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 21, n. 1, p. 69-80, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007%2Fs10904-010-9421-2>
- SEPTHUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B.; RATTANAPHAN, V. An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. *Journal of Hazardous Material*, v. 148, n. 1-2, p. 185-191, 2007.
- SHAKER, M. A.; YAKOUT, A. A. Optimization, isotherm, kinetic and thermodynamic studies of Pb (II) ions adsorption onto N-maleated chitosan-immobilized TiO₂ nanoparticles from aqueous media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 154, p. 145-156, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.10.027>
- SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, v. 6, n. 4, p. 633-640, 2009.

- THAKUR, V. K.; VOICU, S. I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: a concise review. *Carbohydrate Polymers*, v. 146, p. 148-165, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.030>
- UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 438-462, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.029
- VIEIRA, R. *Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada*. 162f. Tese (Doutorado)—Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 279, n. 1, p. 196-207, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.01.026
- WAN, M. W.; KAN, C. C.; ROGEL, B. D.; DALIDA, M. L. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 3, p. 891-899, 2010. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.12.048
- WANG, T.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan poly(vinyl alcohol) hydrogel. *Polymer International*, v. 53, p. 991-918, 2004. <https://doi.org/10.1002/pi.1461>
- WANG, J.; CHEN, C. Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 129-141, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>
- WEBSTER, A.; HALLING, M. D.; GRANT, D. M. Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative. *Carbohydrate Research*, v. 342, n. 9, p. 1189-1201, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.03.008>
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 4, p. 798-806, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.10.018>
- WU, X.; COBBINA, S. J.; MAO, G.; XU, H.; ZHANG, Z.; YANG, L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 9, p. 8244-8259, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6333-x>
- YANG, O.; KIM, H. L.; WEON, J. I.; SEO, Y. R. Endocrine-disrupting chemicals: review of toxicological mechanisms using molecular pathway analysis. *Journal of Cancer Prevention*, v. 20, n. 1, p. 12-24, 2015. <https://dx.doi.org/10.15430%2FJCP.2015.20.1.12>
- YONG, S. K.; SHRIVASTAVA, M.; SRIVASTAVA, P.; KUNHIKRISHNAN, A.; BOLAN, N. Environmental applications of chitosan and its derivatives. In: VOOGT, P. (Org.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer International Publishing, 2015. v. 233. p. 1-43.
- YONG, S. K.; SKINNER, W. M.; BOLAN, N. S.; LOMBI, E.; KUNHIKRISHNAN, A.; OK, Y. S. Sulfur crosslinks from thermal degradation of chitosan dithiocarbamate derivatives and thermodynamic study for sorption of copper and cadmium from aqueous system. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 2, p. 1050-1059, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5654-5>

