

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rogério Laus

**ADSORÇÃO DE Cu(II), Cd(II) E Pb(II) EM SOLUÇÕES
INDIVIDUAIS, BINÁRIAS E TERNÁRIAS PELA QUITOSANA
MODIFICADA COM EPICLORIDRINA/TRIFOSFATO**

Florianópolis

2011

Rogério Laus

**ADSORÇÃO DE Cu(II), Cd(II) E Pb(II) EM SOLUÇÕES
INDIVIDUAIS, BINÁRIAS E TERNÁRIAS PELA QUITOSANA
MODIFICADA COM EPICLORIDRINA/TRIFOSFATO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

Florianópolis

2011

Catálogo na fonte elaborada pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

L388a Laus, Rogério

Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epícloridrina/trifosfato [tese] / Rogério Laus ; orientador, Valfredo Tadeu de Fávère. - Florianópolis, SC, 2011.

124 p.: grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Quitosana. 3. Epícloridrina. 4. Adsorção. 5. Íons metálicos. 6. TD - 1997/12. I. Fávère, Valfredo Tadeu de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Rogério Laus

**ADSORÇÃO DE Cu(II), Cd(II) E Pb(II) EM SOLUÇÕES
INDIVIDUAIS, BINÁRIAS E TERNÁRIAS PELA QUITOSANA
MODIFICADA COM EPICLORIDRINA/TRIFOSFATO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 02 de março de 2011.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Valfredo Tadeu de Fávere, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Clovis Antonio Rodrigues, Dr.
Universidade do Vale do Itajaí

Prof. Helder Lopes Vasconcelos, Dr.
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Bruno Szpoganicz, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Cristiane Luisa Jost, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Hérica Aparecida Magosso, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho ao meu pai
Osvaldo, minha avó Ondina, ambos *in*
memoriam e minha mãe Emília.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por ser pai, nos fez todos irmãos e responsáveis uns pelos outros.

A todos os meus familiares, em especial minha mãe Emília, pelo apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida, especialmente durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

A minha namorada, pelo amor, carinho e compreensão.

Ao professor Dr. Valfredo Tadeu de Fávère pelas discussões, sugestões e amizade durante esses anos de orientação.

Aos professores Clovis Antonio Rodrigues, Helder Lopes Vasconcelos, Bruno Szpoganicz, Cristiane Luisa Jost e Hérica Aparecida Magosso, pela participação na comissão examinadora deste trabalho.

Aos amigos do grupo QUITTECH, pela amizade, convívio harmonioso e colaboração nos trabalhos executados.

Em especial, um agradecimento para o mestrando Thiago Guimarães Costa pelo estudo potenciométrico.

Aos amigos do curso de química: Alexandre Gonçalves Dal-Bó e Rodrigo dos Santos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação, Grace e Jadir, e da Central de Análises, em especial a Jucélia, pelos serviços prestados.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo e taxa de bancada que viabilizou a execução deste trabalho.

Enfim, a todos que direta e indiretamente estiveram presentes neste período de convívio.

[...]

*O meu Deus nunca falhará
Eu sei que chegará minha vez
Minha sorte Ele mudará
Diante dos meus olhos*

Marca da Promessa (Trazendo a Arca)

RESUMO

A quitosana é um adsorvente natural de baixo custo, obtido de fontes renováveis e de grande disponibilidade na natureza. Devido ao elevado número de grupos amino e hidroxila em sua estrutura, a quitosana tem sido amplamente utilizada na adsorção de íons metálicos. Entretanto, este polímero é solúvel em soluções ácidas, o que impossibilita o seu uso como adsorvente em pH ácido. Este trabalho foi proposto com o objetivo de tornar a quitosana insolúvel em meio ácido a partir da modificação deste polímero utilizando os agentes reticulantes epicloridrina e trifosfato, e realizar estudos de adsorção dos poluentes emergentes Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em função do pH da solução, tempo de contato e variação da concentração dos íons metálicos, presentes em soluções individuais, binárias e ternárias. O novo material adsorvente foi caracterizado por meio de análises de MEV, EDX, IV, CHN, TGA e DSC, as quais permitiram a comprovação da modificação na superfície da quitosana. Testes de solubilidade mostraram que o adsorvente é insolúvel em soluções ácidas. O estudo potenciométrico revelou que o adsorvente possui três valores de pKa: 5,14; 6,76 e 9,08. Os resultados obtidos revelaram que a adsorção dos íons metálicos foi dependente do pH da solução. A maior adsorção de Cu(II) ocorreu em pH 6,0, enquanto que para Cd(II) e Pb(II) o valor máximo de adsorção foi em pH 7,0 e 5,0, respectivamente. Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente, foram testados os modelos das equações de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. O modelo que melhor correlacionou os dados cinéticos experimentais, para todos os sistemas estudados, foi o da equação de pseudo segunda-ordem. Para interpretar os dados de equilíbrio de adsorção, foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A análise dos resultados nas soluções individuais permitiu concluir que a equação de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, para todos os sistemas estudados, com uma capacidade efetiva de adsorção de 2,06 mmol g⁻¹ para Cu(II), 0,74 mmol g⁻¹ para Cd(II) e 0,80 mmol g⁻¹ para Pb(II), mostrando portanto, a seguinte ordem de afinidade do adsorvente: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II). Nos experimentos de adsorção competitiva realizados a partir de soluções binárias e ternárias dos íons metálicos estudados, os resultados mostraram que a ordem de afinidade do adsorvente foi à mesma obtida nos estudos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos em soluções individuais. Os estudos de

seletividade confirmaram que o adsorvente apresenta maior afinidade por Cu(II). Os estudos de remoção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adicionados em uma amostra de água, coletada na Lagoa do Peri, localizada em Florianópolis/SC, mostraram que o adsorvente foi capaz de remover aproximadamente 100% de Cu(II), 98% de Pb(II) e 75% de Cd(II) em soluções individuais e cerca de 99% de Cu(II), 93% de Pb(II) e 16% de Cd(II) em soluções ternárias. Os estudos de dessorção dos íons metálicos e reuso do adsorvente, indicaram a possibilidade de regeneração do adsorvente, utilizando as soluções de HNO₃ 1 mol L⁻¹ para dessorção dos íons Cu(II) e Cd(II), e HCl 1 mol L⁻¹ para dessorção dos íons Pb(II), para posterior reutilização do adsorvente em estudos de adsorção dos referidos íons presentes em solução aquosa.

Palavras-chave: Quitosana. Epicloridrina. Trifosfato. Adsorção de íons metálicos.

ABSTRACT

Chitosan is a low cost adsorbent, obtained from renewable sources with high availability in nature. Due to the large number of amino and hydroxyl groups in its structure, chitosan has been widely used for the adsorption of metal ions. However, this polymer is soluble in acidic solutions, which precludes its use as an adsorbent at acid pH. The aim of this study was to render chitosan insoluble in acidic media through modification of the polymer using the crosslinking agents epichlorohydrin and triphosphate. The application this new adsorbent material in the adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions as a function of the solution pH, contact time and concentration of metal ions present in individual, binary and ternary solutions was then investigated. The adsorbent was characterized by SEM, EDX, IR, CHN, TGA and DSC analyses, and the surface modification of chitosan was confirmed. Solubility tests showed that the adsorbent is insoluble under acidic conditions. The potentiometric study showed that the adsorbent possesses three titratable protons with pKa values of 5.14, 6.76 and 9.08. The results obtained revealed that the adsorption of metal ions is dependent on the solution pH. The highest adsorption of Cu(II) occurred at pH 6.0, whereas for Cd(II) and Pb(II) the maximum adsorption was at pH 7.0 and 5.0, respectively. To evaluate the kinetic mechanism that controls the adsorption of metal ions by the adsorbent, the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion equations were tested. The model that best correlated with the experimental data for all systems studied was the pseudo-second order equation. To interpret the adsorption equilibrium data Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models were used. The results showed that the Langmuir equation provided the best fit for the experimental data for all systems studied, with maximum adsorption capacities of 2.06 mmol g⁻¹ for Cu(II), 0.74 mmol g⁻¹ for Cd(II) and 0.80 mmol g⁻¹ for Pb(II), thus indicating the following order of affinity of the adsorbent: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II). Competitive adsorption experiments were also performed on binary and ternary solutions. The results showed that the order of affinity of the adsorbent was the same obtained in the adsorption equilibrium studies on the metal ions in individual solutions. The selectivity studies confirmed that, of the metal ions investigated, the highest affinity of the adsorbent is for Cu(II). Studies on the removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions added to a freshwater sample collected from Peri Lagoon located in Florianópolis, SC, Brazil showed that the

adsorbent was able to remove approximately 100% of the Cu(II), 98% of the Pb(II) and 75% of the Cd(II) in individual solutions and around 99% of the Cu(II), 93% of the Pb(II) and 16% of the Cd(II) in ternary solutions. Desorption studies indicated the possibility for regeneration of the adsorbent, using solutions of 1 mol L⁻¹ HNO₃ for the desorption of Cu(II) and Cd(II) and 1 mol L⁻¹ HCl for the desorption of Pb(II). It was verified that this new adsorbent material can be reused for the adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions present in aqueous solution.

Keywords: Chitosan. Epichlorohydrin. Triphosphate. Adsorption of metal ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama das espécies de Cu(II) em função do pH.....	31
Figura 2.	Diagrama das espécies de Cd(II) em função do pH.....	32
Figura 3.	Diagrama das espécies de Pb(II) em função do pH.....	34
Figura 4.	Reação de desacetilação alcalina da quitina.....	36
Figura 5.	Reação de reticulação da quitosana com epicloridrina..	40
Figura 6.	Reação de reticulação da quitosana com TF.....	41
Figura 7.	Esquema de preparação da QETF (a) e foto do produto final obtido (b).....	62
Figura 8.	Esquema proposto da reação da quitosana com os agentes reticulantes epicloridrina e trifosfato.....	63
Figura 9.	Fotomicrografias e espectros de EDX: (a) quitosana, (b) TF e (c) QETF.....	72
Figura 10.	Espectros de IV: (a) quitosana, (b) TF, (c) QE e (d) QETF.....	73
Figura 11.	Termogramas de TGA da quitosana, do TF, da QE e da QETF.....	76
Figura 12.	Termogramas de DSC da quitosana, do TF, da QE e da QETF.....	77
Figura 13.	Curva de titulação potenciométrica da QETF.....	79
Figura 14.	Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o adsorvente QETF, onde QE é a quitosana-epicloridrina livre, HQETF, H ₂ QETF e H ₃ QETF representam o adsorvente mono, di e tripotonado, respectivamente.....	80
Figura 15.	Efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.....	81
Figura 16.	Cinética de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.....	82
Figura 17.	Linearização do modelo cinético de pseudo segunda-ordem na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.....	85
Figura 18.	Isotermas de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.....	86
Figura 19.	Linearização do modelo de isoterma de Langmuir na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF....	88

Figura 20.	Figura 20. Isotermas de adsorção. Em (a) solução individual de Cu(II) e soluções binárias Cu(II)/Cd(II), em pH 6,0 e (b) solução individual de Cu(II), soluções binárias Cu(II)/Pb(II) e solução ternária Cu(II)/Cd(II)/Pb(II), em pH 5,0.....	93
Figura 21.	Figura 21. Isotermas de adsorção. Em (a) solução individual de Cd(II) e soluções binárias Cd(II)/Cu(II), em pH 7,0 e (b) solução individual de Cd(II), soluções binárias Cd(II)/Pb(II) e solução ternária Cd(II)/Cu(II)/Pb(II), em pH 5,0.....	94
Figura 22.	Figura 22. Isotermas de adsorção de Pb(II) em solução individual, soluções binárias Pb(II)/Cu(II) e Pb(II)/Cd(II) e solução ternária Pb(II)/Cu(II)/Cd(II), em pH 5,0.....	95
Figura 23.	Remoção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adicionados em uma amostra de água da Lagoa do Peri pela QETF. Em (a) soluções individuais e (b) soluções ternárias.....	101
Figura 24.	Ciclos de adsorção/dessorção de Cu(II).....	104
Figura 25.	Ciclos de adsorção/dessorção de Cd(II).....	105
Figura 26.	Ciclos de adsorção/dessorção de Pb(II).....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Algumas propriedades químicas dos metais estudados.	35
Tabela 2.	Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração dos íons metálicos por FAAS.....	70
Tabela 3.	Análise elementar de CHN da quitosana e quitosana modificada.....	75
Tabela 4.	Efeito da solubilidade da quitosana e QETF em soluções ácidas, água e solução básica.....	78
Tabela 5.	Parâmetros cinéticos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.....	83
Tabela 6.	Parâmetros das isotermas de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.....	87
Tabela 7.	Valores de capacidade efetiva de adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais utilizando como adsorventes quitosana e quitosana modificada, obtidos em diversos trabalhos na literatura e neste estudo.....	90
Tabela 8.	Parâmetros da isoterma de Langmuir na forma linear para adsorção dos íons metálicos presentes em soluções individuais, binárias e ternárias.....	97
Tabela 9.	Quantidade dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adsorvidos pela QETF sem ajuste do pH das soluções.....	98
Tabela 10.	Concentração dos elementos presentes na amostra de água da Lagoa do Peri determinada por ICP-MS.....	99
Tabela 11.	Dessorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adsorvidos pela QETF.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- b_F - Fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich
BPMAMF - 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol
 C_0 - Concentração inicial do íon metálico em solução
 C_e - Concentração de equilíbrio
 C_f - Concentração final do íon metálico em solução
CHN - Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
 C_t - Concentração no tempo t do íon metálico em solução
D - Desvio relativo médio
D-R - Dubinin-Radushkevich
DSC - Calorimetria de varredura diferencial
E - Energia livre de adsorção
EDTA - Ácido etilenodiaminotetraacético
EDX - Energia dispersiva de raios-X
EGDE - Éter diglicidiletilenoglicol
EPA - Agência de Proteção Ambiental
FAAS - Espectrometria de absorção atômica em chama
 h - Velocidade de adsorção inicial
 H_2fmbme - $N-N'$ -[bis(2-hidróxi-3-formil-5-metilbenzildimetil)]-etilenodiamina
HSBA - Bases e ácidos moles e duros
ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
IV - Infravermelho
 k - Constante de D-R
 k_1 - Constante de velocidade de pseudo primeira-ordem
 k_2 - Constante de velocidade de pseudo segunda-ordem
 K_F - Constante de Freundlich
 k_i - Constante de velocidade de difusão intrapartícula
 K_L - Constante de Langmuir
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
 pK_a - Constante de dissociação ácida
PVA - Poli(álcool vinílico)
 q - Quantidade adsorvida
 q_e - Quantidade adsorvida no equilíbrio
 q_m - Capacidade efetiva de adsorção
 q_t - Quantidade adsorvida no tempo t
QE - Quitosana reticulada com epicloridrina
QETF - Quitosana modificada com epicloridrina/trifosfato

R - Constante dos gases

r^2 - Coeficiente de correlação

rpm - Rotações por minuto

T - Temperatura absoluta

t - Tempo

TGA - Análise termogravimétrica

TF - Trifosfato de sódio

ε - Potencial de Polanyi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1	ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS ÍONS Cu(II), Cd(II) E Pb(II).....	29
2.1.1	Cobre.....	29
2.1.2	Cádmio.....	31
2.1.3	Chumbo.....	33
2.1.4	Características gerais dos metais estudados.....	34
2.2	QUITOSANA.....	36
2.3	MODIFICAÇÕES DA QUITOSANA.....	38
2.3.1	Modificação física.....	38
2.3.2	Modificação química.....	38
2.3.2.1	Reticulação da quitosana.....	39
2.3.2.1.1	<i>Epicloridrina.....</i>	<i>39</i>
2.3.2.1.2	<i>Trifosfato de sódio.....</i>	<i>40</i>
2.3.2.2	Outras modificações da quitosana.....	41
2.4	PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO.....	42
2.4.1	Cinética de adsorção.....	43
2.4.2	Isotermas de equilíbrio de adsorção.....	45
2.4.2.1	Isoterma de Langmuir.....	46
2.4.2.2	Isoterma de Freundlich.....	47
2.4.2.3	Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	48
2.5	ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PELA QUITOSANA E DERIVADOS.....	49
2.6	ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES POR DERIVADOS DE QUITOSANA E OUTROS ADSORVENTES.....	54
3	OBJETIVOS.....	57
3.1	OBJETIVO GERAL.....	57
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	57
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	59
4.1	MATERIAIS.....	59
4.1.1	Reagentes.....	59
4.1.2	Soluções.....	59
4.1.3	Vidriarias e micropipetas.....	60
4.2	INSTRUMENTAÇÃO.....	60
4.3	PREPARAÇÃO DA QUITOSANA MODIFICADA COM EPICLORIDRINA/TRIFOSFATO (QETF).....	61

4.4	CARACTERIZAÇÃO DA QETF.....	64
4.5	EFEITO DA SOLUBILIDADE.....	64
4.6	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	64
4.7	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO	65
4.7.1	Efeito do pH.....	65
4.7.2	Cinética de adsorção.....	66
4.7.3	Isotherma de adsorção de soluções individuais.....	66
4.7.4	Isotherma de adsorção competitiva.....	67
4.7.5	Seletividade de adsorção.....	67
4.7.6	Remoção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adicionados em uma amostra de água de lagoa.....	68
4.7.7	Estudos de dessorção e reuso.....	68
4.8	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS POR FAAS.....	69
4.8.1	Preparação da curva de calibração de Cu(II).....	69
4.8.2	Preparação da curva de calibração de Cd(II).....	69
4.8.3	Preparação da curva de calibração de Pb(II).....	69
4.8.4	Parâmetros operacionais.....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA QETF.....	71
5.1.1	Análises de MEV e EDX.....	71
5.1.2	Espectroscopia no infravermelho.....	73
5.1.3	Análise elementar de CHN.....	75
5.1.4	Análises de TGA e DSC.....	75
5.2	EFEITO DA SOLUBILIDADE.....	77
5.3	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	78
5.4	EFEITO DO pH.....	80
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	82
5.6	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE SOLUÇÕES INDIVIDUAIS.....	85
5.7	ISOTERMA DE ADSORÇÃO COMPETITIVA.....	92
5.8	SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II) E Pb(II).....	98
5.9	REMOÇÃO DE Cu(II), Cd(II) E Pb(II) ADICIONADOS EM UMA AMOSTRA DE ÁGUA DE LAGOA.....	99
5.10	ESTUDOS DE DESSORÇÃO E REUSO.....	102
6	CONCLUSÕES.....	107
7	REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente é um sério problema de ordem mundial, principalmente no que se refere à contaminação da água por metais; já que alguns são extremamente tóxicos para uma grande variedade de organismos, mesmo em baixas concentrações. Os metais se distinguem de outros poluentes principalmente por não serem biodegradáveis e, pelo grande impacto ambiental, econômico e de saúde pública que causam (GUPTA e SHARMA, 2003; SAG e AKTAY, 2002).

A preocupação e o interesse com as questões ambientais vem aumentando com o passar das décadas. Diante disto, pesquisadores do mundo inteiro estão desenvolvendo pesquisas que visam avaliar e, por conseguinte, diminuir os impactos da poluição do meio ambiente, além de desenvolverem tecnologias limpas, capazes de gerar menos resíduos.

O aumento da concentração de metais potencialmente tóxicos nos ecossistemas aquáticos devido, principalmente, às atividades industriais, agrícolas e rejeitos domésticos, faz com que os mesmos se tornem uma das mais graves formas de contaminação ambiental devendo ser, portanto, removidos para a depuração do meio ambiente (JIMENEZ *et al.*, 2004; PRASAD *et al.*, 2002).

Dentre os métodos físico-químicos convencionais utilizados na remoção de íons metálicos tóxicos em efluentes industriais estão incluídos a precipitação, osmose reversa, eletrodeposição e troca iônica. No entanto, estes métodos apresentam um elevado custo e são ineficazes na remoção de níveis traço de metais. Alguns deles ainda produzem lodo residual inorgânico de difícil tratamento, como é o caso da precipitação (POPURI *et al.*, 2009; GOTOH *et al.*, 2004-a; NG *et al.*, 2002; NGAH *et al.*, 2002).

Atualmente, a adsorção é um dos métodos mais econômicos, eficazes e largamente utilizados para a remediação de efluentes. As principais vantagens deste método são: menor geração de resíduos, recuperação dos íons metálicos e possibilidade de reutilização do adsorvente (VASCONCELOS *et al.*, 2007; BENASSI *et al.*, 2006; GURNANI *et al.*, 2003; PESAVENTO e BALDINI, 1999).

Contudo, as pesquisas se intensificaram muito nos últimos anos na busca por novos adsorventes naturais que apresentem boa eficiência na remoção de poluentes do meio aquoso, que sejam de baixo custo, de fontes renováveis e de grande disponibilidade na natureza. Estudos também têm sido direcionados para a modificação física ou química de

materiais adsorventes já existentes no sentido de melhorar as suas características (GUPTA e SHARMA, 2003; YABE e OLIVEIRA, 2003; SAG e AKTAY, 2002; BASSO *et al.*, 2002; PRASAD *et al.*, 2002).

Os biopolímeros fazem parte de uma classe promissora de bioadsorventes empregados na remoção de poluentes de meio aquoso. A quitosana, principal derivado da quitina, tem se destacado como bioadsorvente. A quitina é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, obtida a partir do material residual do processamento das indústrias pesqueiras (AL SAGHEER *et al.*, 2009; VARMA *et al.*, 2004; BABEL e KURNIAWAN, 2003; LONGHINOTTI *et al.*, 1998).

A superfície da quitosana pode ser facilmente modificada por processos físicos ou químicos, tanto para preparar derivados, que podem ser obtidos pela introdução de novos grupos funcionais, quanto para condicionar o polímero a diferentes formas de utilização (CESTARI *et al.*, 2005). Portanto, a quitosana e seus derivados têm despertado interesse de muitos pesquisadores na remoção de íons metálicos em solução aquosa, devido ao grande potencial de aplicação do material polimérico.

Entretanto, a quitosana é solúvel em ácidos orgânicos e minerais diluídos, o que impossibilita o seu uso como adsorvente de íons metálicos em soluções ácidas, tornando-se necessária a sua reticulação para aumentar sua resistência em meio ácido (LI e BAI, 2005).

Desta forma, o propósito do presente trabalho é tornar a quitosana resistente a soluções ácidas reticulando-a com epícloridrina e introduzir grupos fosfatos como novos sítios de adsorção para aplicação na remoção dos poluentes emergentes Cu(II), Cd(II) e Pb(II) do meio aquoso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS ÍONS Cu(II), Cd(II) E Pb(II)

A discussão em torno de problemas ambientais tem sido uma preocupação constante em diversos segmentos da sociedade mundial, seja por parte de organizações governamentais e não-governamentais, pesquisadores de diferentes áreas da ciência ou até mesmo pelo setor industrial, que vem sendo intensamente cobrado no sentido de adaptar seus processos para sistemas ambientalmente mais compatíveis e seguros (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

No meio industrial, uma atenção especial vem sendo dada aos impactos gerados pela utilização de metais potencialmente tóxicos. Essas espécies, quando lançadas no meio ambiente sem tratamento adequado, podem contaminar os recursos hídricos, o solo e a atmosfera, o que pode causar sérios problemas à saúde humana, aos recursos vivos e sistemas ecológicos.

Entre os poluentes emergentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn). Tais elementos existem naturalmente no ambiente e muitos são necessários, em concentrações mínimas, para a manutenção da saúde dos seres vivos. No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, efeitos deletérios começam a surgir. Metais potencialmente tóxicos em excesso podem causar várias doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são cumulativos no corpo humano (MUÑOZ *et al.*, 2008; BUENO e CARVALHO, 2007).

Dentre os metais potencialmente tóxicos mais preocupantes por sua toxicidade e larga utilização, destacam-se o cobre, o cádmio e o chumbo.

2.1.1 Cobre

O cobre é um dos metais mais utilizados nas indústrias de equipamentos elétricos, automobilística, galvanoplastia, tintas e pigmentos, em atividades de mineração, na fabricação de inúmeras ligas metálicas, utensílios domésticos, alambiques, na manufatura de fertilizantes, fungicidas e algicidas, entre outras aplicações (REN *et al.*,

2008; GUINESI *et al.*, 2007; CANTO, 2004; YANTASEE *et al.*, 2004; NGAH *et al.*, 2002; WELZ e SPERLING, 1999). Portanto, as principais fontes de contaminação ambiental por cobre são os efluentes industriais e a incineração de materiais que contêm o metal (DABROWSKI *et al.*, 2004).

O cobre é um metal amplamente encontrado na natureza, sendo um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano em pequenas quantidades. Porém, a ingestão de quantidades elevadas do elemento pode ocasionar diversos quadros patológicos, dentre os quais se destaca o distúrbio de coordenação motora, a deteriorização mental progressiva, distúrbios gastrointestinais, além de provocar danos renais e hepáticos. A toxicidade deste metal está relacionada principalmente à sua capacidade de catalisar a formação de radicais livres (EPA, 2009; PAULINO *et al.*, 2008; LI e BAI, 2005; GALARIS e EVANGELOU, 2002; SANTOS Jr. *et al.*, 2002).

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), no 357, de 17 de março de 2005, estabelece que a quantidade máxima permitida de cobre dissolvido em águas doces, classificadas na classe 1, é de $9 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que, a quantidade máxima de cobre dissolvido em efluentes que poderá ser lançada, direta ou indiretamente, nos corpos de água é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

O cobre é um cátion ácido encontrado como cátion livre até pH próximo de 5,5. A partir desse valor, tem início a precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em pH muito alto, o hidróxido se dissolve e origina os ânions solúveis CuO_2^{2-} e HCuO_2^- (MARTÍ *et al.*, 1998). A Figura 1 ilustra o diagrama das espécies de Cu(II) em função do pH.

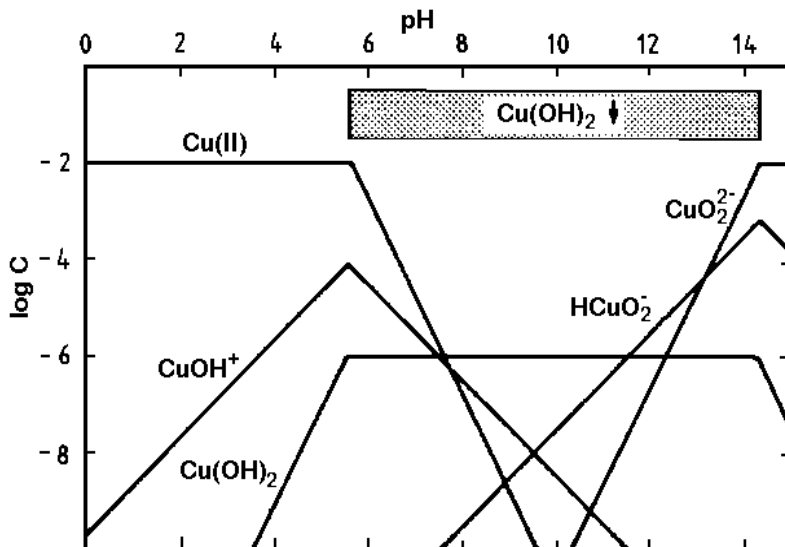


Figura 1. Diagrama das espécies de Cu(II) em função do pH.
Fonte: MARTÍ *et al.*, 1998.

2.1.2 Cádmio

O cádmio tem várias aplicações industriais, sendo utilizado na manufatura de baterias, na galvanização de metais, na produção de pigmentos e fertilizantes agrícolas, em solda rápida, entre outras. Entretanto, este metal está frequentemente presente em resíduos decorrentes principalmente da indústria metalúrgica e da mineração, sendo os mesmos lançados ao meio ambiente e vindo a comprometer sua qualidade (EPA, 2009; MANAHAN, 2005; DABROWSKI *et al.*, 2004; WELZ e SPERLING, 1999). Para minimizar estes problemas, a remoção do cádmio do meio ambiente tem sido considerada como de alta prioridade (GOMEZ-SALAZAR *et al.*, 2003).

O cádmio além de ser um elemento não essencial, é um dos metais de transição mais tóxico para todos os sistemas vivos. O cádmio possui habilidade de se fixar intracelularmente através de ligações com proteínas de baixa massa molar, sendo que a sua acumulação no corpo humano ocorre principalmente no pulmão, acarretando sérios problemas de intoxicação (GOMEZ-SALAZAR *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 1999).

A exposição a concentrações tóxicas de cádmio em períodos de tempo relativamente pequenos é capaz de provocar diversos distúrbios tais como danos nas vias aéreas, no fígado, nos rins e no tecido testicular, distúrbios sensoriais, hemólise, hipertensão, além de processos carcinogênicos (EPA, 2009; MANAHAN, 2005; GALARIS e EVANGELOU, 2002).

O valor máximo permitido de cádmio total em águas doces, do tipo classe 1, é de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Todavia, efluentes contendo um limite máximo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio total poderão ser lançados nos corpos de água (CONAMA, 2005).

O cádmio é um cátion ácido, de acidez semelhante ao do cobre. A precipitação de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ocorre em pH próximo de 8. São conhecidos os cátions básicos CdOH^+ , $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$, a espécie neutra $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e o ânion HCdO_2^- , cujas concentrações de todas as espécies são relativamente baixas. Isso indica que o hidróxido $\text{Cd}(\text{OH})_2$ é praticamente insolúvel em bases fortes (MARTÍ *et al.*, 1998). O comportamento ácido-base do cádmio está ilustrado na Figura 2.

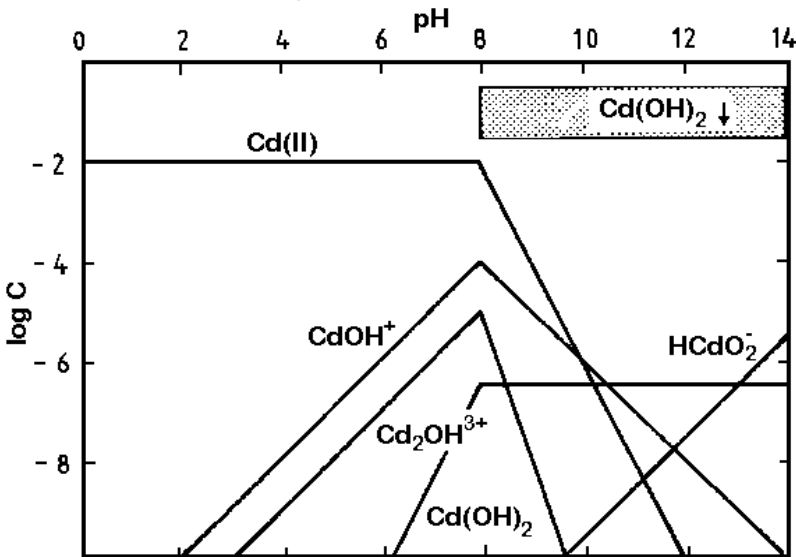


Figura 2. Diagrama das espécies de Cd(II) em função do pH.

Fonte: MARTÍ *et al.*, 1998.

2.1.3 Chumbo

O chumbo e seus compostos são utilizados em vários setores, como por exemplo, na fabricação de baterias automotivas, munições, soldas, na produção de tintas, pigmentos, graxas, ceras, conservantes de madeiras, inseticida, óleo lubrificante, na mineração e beneficiamento de minérios de chumbo (PAULINO *et al.*, 2007; MANAHAN, 2005; CANTO, 2004; TEIXEIRA *et al.*, 2004; WELZ e SPERLING, 1999).

O chumbo é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, que além de possuir efeitos tóxicos sobre os homens e animais, não apresenta nenhuma função fisiológica no organismo. Este metal afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, podendo ser acumulado primeiramente em tecidos moles, e posteriormente nos ossos, causando danos crônicos, tais como disfunção dos rins, fígado, sistema reprodutivo, sistema nervoso central e periférico, como também, inibição da síntese da hemoglobina. Pode ainda provocar deficiência no desenvolvimento físico ou mental, hipertensão e induzir anemia (EPA, 2009; BOSSO e ENZWEILER, 2008; PAULINO *et al.*, 2008; MANAHAN, 2005; MOREIRA e MOREIRA, 2004; HO *et al.*, 2002).

A quantidade máxima permitida de chumbo total em águas doces, do tipo classe 1, definida pela Resolução n° 357 do CONAMA, é de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. A Resolução estabelece que efluentes apresentando um limite máximo de 0,5 mg L^{-1} de chumbo total, poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água (CONAMA, 2005).

O cátion chumbo é encontrado livremente em pH ácido. No entanto, se a acidez do meio for reduzida, o Pb(II) será hidrolisado parcialmente, originando a espécie PbOH^+ , além da espécie Pb(OH)_2 solúvel. Em pH próximo de 7,8, tem início a precipitação de Pb(OH)_2 . Em pH maior do que 12,4, o hidróxido se dissolve e origina o ânion HPbO_2^- (MARTÍ *et al.*, 1998). A Figura 3 ilustra o diagrama das espécies de Pb(II) em função do pH.

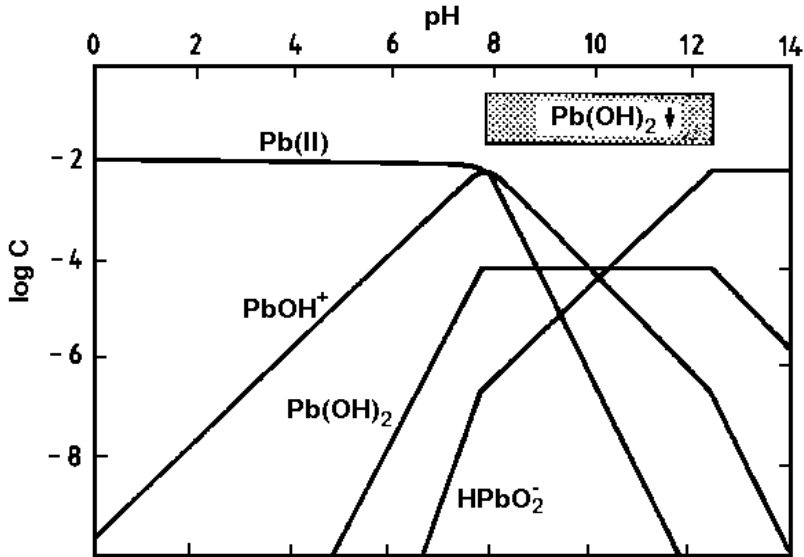


Figura 3. Diagrama das espécies de Pb(II) em função do pH.
 Fonte: MARTÍ *et al.*, 1998.

2.1.4 Características gerais dos metais estudados

Além dos aspectos acima abordados, referentes aos metais estudados, a Tabela 1 apresenta, de forma resumida, algumas propriedades químicas desses, para efeito de comparação e melhor compreensão dos processos envolvidos (COTTON *et al.*, 1999; HUHEEY *et al.*, 1993).

Tabela 1. Algumas propriedades químicas dos metais estudados.

Propriedade	Cu	Cd	Pb
Número atômico	29	48	82
Massa atômica	63,55	112,41	207,20
Configuração eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Raio atômico (Å)	1,45	1,61	1,54
Raio iônico (Å)	0,87	1,09	1,33
Raio iônico hidratado (Å)	4,19	4,26	4,01
Eletronegatividade*	2,00	1,69	1,87

*Pauling.

É importante salientar que o número atômico é um termo usado para designar o número de prótons encontrados no núcleo de um átomo. Como átomos são eletricamente neutros, o número de prótons é igual ao número de elétrons.

A massa atômica de um elemento químico é a média ponderada das massas atômicas de seus isótopos, cuja ponderação é a ocorrência de cada um na natureza.

A configuração eletrônica de um átomo ou íon é uma descrição da distribuição dos seus elétrons por níveis de energia.

O raio atômico é a distância entre o centro de um átomo e os limites da sua eletrosfera. O raio atômico não depende apenas da massa do átomo e/ou da quantidade de elétrons presentes na eletrosfera, é também fortemente afetado pela eletronegatividade de cada elemento.

O raio iônico é, como o raio atômico, a distância entre o centro do núcleo de um átomo e o elétron mais afastado do núcleo, porém não fazendo referência a um átomo, mas ao seu íon.

O raio iônico hidratado é formado quando o íon atrai moléculas de água em torno de si. Quanto menor for o íon, maior será o seu raio iônico hidratado.

Eletronegatividade é a capacidade que um átomo ou molécula tem em atrair elétrons, quando combinado em uma ligação química. A eletronegatividade de um átomo está relacionada com o seu raio atômico, visto que quão menor o raio atômico, maior é sua capacidade de atrair elétrons, já que a distância destes ao núcleo é menor.

2.2 QUITOSANA

A quitosana é um produto obtido pela desacetilação alcalina da quitina, a qual está presente na parede celular de alguns fungos (*Aspergillus*, *Zygomycetes* e *Mucor*), no exoesqueleto de insetos e nas cascas de crustáceos como camarão, siri, caranguejo e lagosta (PEDRO *et al.*, 2009; ARICA *et al.*, 2004; NGAH *et al.*, 2004). Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupos acetamido (-NHCOCH₃) são transformados parcialmente em grupos amino (-NH₂) ao longo da cadeia polimérica (Figura 4).

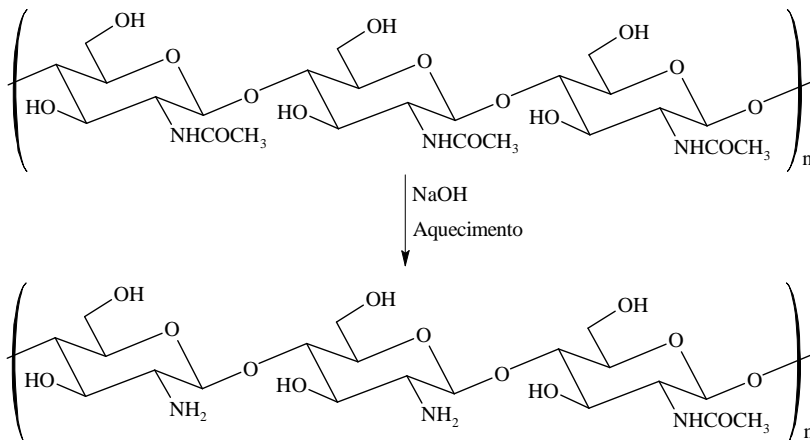


Figura 4. Reação de desacetilação alcalina da quitina.

A quitosana é quimicamente definida como um copolímero constituído de unidades β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e β -(1,4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose. A quitosana contém um elevado número de grupos amino e hidroxila que podem ser modificados quimicamente, com a introdução de novos grupos funcionais (FANGKANGWANWONG *et al.*, 2006; BEPPU *et al.*, 2004; GUIBAL, 2004; VARMA *et al.*, 2004; CAIQIN *et al.*, 2002; KITTUR *et al.*, 2002).

Esse biopolímero apresenta propriedades importantes, tais como grau de desacetilação, massa molar, pK_a , viscosidade, hidrofiliçidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, bioatividade, bacteriana e baixa toxicidade (ZHOU *et al.*, 2009-a; WANG *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2001;

KUMAR, 2000). É devido a essas propriedades e disponibilidade que a quitosana vem sendo empregada em diversas áreas tecnológicas, tais como na produção de papel, têxteis, cosméticos, processamento de alimentos, produtos biomédicos e farmacêuticos, na odontologia, biotecnologia, agricultura e no tratamento de água e efluentes líquidos industriais (AL SAGHEER *et al.*, 2009; PEDRO *et al.*, 2009; RENAULT *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2008; RINAUDO, 2006; CHANG e CHEN, 2005; LIM e HUDSON, 2004; VARMA *et al.*, 2004; BECKER *et al.*, 2000).

A quitosana tem sido amplamente utilizada também como bioadsorvente, mostrando um alto potencial para adsorção de corantes, proteínas e íons metálicos, tais como arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, irídio, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, ouro, paládio, platina, prata, vanádio e zinco (CHEN *et al.*, 2009; LI e BAI, 2005; CHIOU e LI, 2003; EVANS *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2001; SCHMUHL *et al.*, 2001).

O pK_a da quitosana é na faixa de 6,3-7,0 (KLINKESORN e NAMATSILA, 2009; BEPPU e SANTANA, 2002). Segundo Schmuhl e colaboradores (2001), a partir do pK_a pode ser calculado a extensão de protonação dos grupos amino da quitosana, a qual é de 9; 50; 91 e 99% para um pH de 7,3; 6,3; 5,3 e 4,3, respectivamente.

Em pH aproximadamente 4, os grupos amino estão completamente protonados, isto é, a cadeia polimérica está carregada positivamente, ocasionando sua dissolução. Quando em presença de contra-íons polivalentes, tais como sulfato e fosfato, ocorre uma interação iônica entre as cargas opostas, resultando no aumento da viscosidade da solução. Caso aumente a concentração do contra-íon, ocorrerá precipitação (KIMURA, 2001).

Esse biopolímero apresenta baixa solubilidade em água, porém é solúvel em ácidos inorgânicos diluídos, como ácido clorídrico e nítrico, além de ácidos orgânicos diluídos, como ácido acético, fórmico e láctico, o que impossibilita o seu uso como adsorvente em pH ácido. Visto que soluções ácidas provocam a dissolução da quitosana, esta pode ser modificada com agentes reticulantes, que irão interconectar as cadeias de quitosana e levar à formação de uma rede tridimensional, tornando o polímero insolúvel neste meio (PILLAI *et al.*, 2009; PRASHANTH e THARANATHAN, 2006; LI e BAI, 2005; BEPPU *et al.*, 2004; GUIBAL *et al.*, 2002; NGAH *et al.*, 2002).

2.3 MODIFICAÇÕES DA QUITOSANA

A modificação da superfície de polímeros tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores de diferentes áreas. Esse tipo de modificação normalmente é feito porque, a introdução de certos grupos funcionais em uma matriz polimérica pode propiciar uma maior interação do material resultante com um grande número de íons metálicos, aumentando sua capacidade de adsorção (KAWAMURA *et al.*, 1993). A obtenção de micropartículas porosas do polímero aumenta significativamente a área superficial e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção (VARMA *et al.*, 2004).

2.3.1 Modificação física

A quitosana pode ser modificada fisicamente, preparando-a em diferentes formas, tais como flocos, pó, nanopartículas, microesferas, hidrogel, membranas, filmes e fibras. Essas diferentes formas físicas podem ser aplicadas nos mais variados campos tecnológicos e biomédicos (MUZZARELLI, 2009; FÁVERE e HINZE, 2009; LARANJEIRA e FÁVERE, 2009; MOURA *et al.*, 2009; PILLAI *et al.*, 2009; TAO *et al.*, 2009; GUIBAL, 2004; GENÇ *et al.*, 2003; RHAZI *et al.*, 2002).

2.3.2 Modificação química

A presença de um elevado percentual de grupos amino e hidroxila distribuídos na cadeia polimérica da quitosana, permite inúmeras modificações químicas (LARANJEIRA e FÁVERE, 2009). Muitas modificações têm sido realizadas na quitosana com propósito de melhorar suas propriedades, como resistência mecânica, estabilidade química, hidroflicidade e biocompatibilidade, assim como aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos (NGAH e FATINATHAN, 2008; NGAH *et al.*, 2004; BECKER *et al.*, 2000).

2.3.2.1 Reticulação da quitosana

A reticulação da quitosana é uma modificação química que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes tais como: glutaraldeído, epícloridrina, éter diglicidiletlenoglicol (EGDE), glioxal, genipim e tetraetoxisilano. O trifosfato de sódio (TF) também tem sido utilizado como agente reticulante da quitosana. Normalmente esse procedimento é realizado com a finalidade de tornar o polímero resistente e estável em soluções ácidas (SURESHKUMAR *et al.*, 2010; MUZZARELLI, 2009; NGAH e FATINATHAN, 2008; BIRLIK *et al.*, 2006; LAUS *et al.*, 2006; LI e BAI, 2005; GUIBAL, 2004).

2.3.2.1.1 Epícloridrina

A epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxiopropano) é um líquido incolor, apresenta a fórmula molecular C_3H_5ClO e tem massa molar de $92,53 \text{ g mol}^{-1}$. Sua solubilidade em água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é de 80 g L^{-1} . A mesma pode ser utilizada para tornar a quitosana insolúvel em meio ácido através da formação de uma rede tridimensional polimérica. Nesta reação de reticulação, os grupos hidroxila de álcool primário da quitosana reagem com a epícloridrina através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), resultando na saída do átomo de cloro, além de uma reação de abertura do anel epóxido (McMURRY, 2008). A Figura 5 ilustra a reação de reticulação da quitosana utilizando a epícloridrina como agente reticulante.

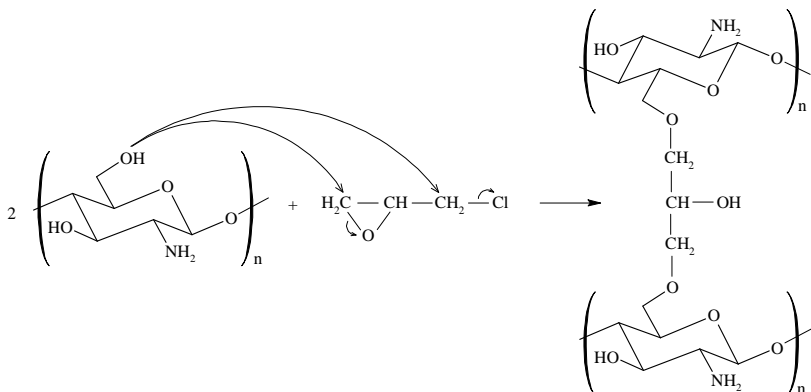
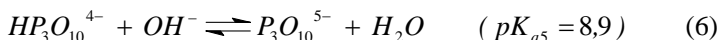
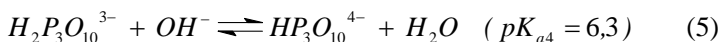
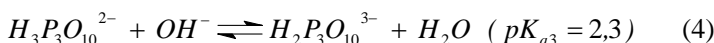
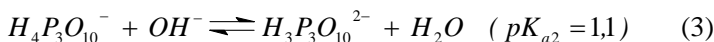
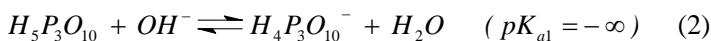
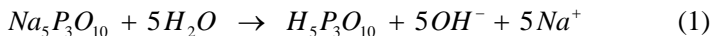


Figura 5. Reação de reticulação da quitosana com epiclorigrina.

2.3.2.1.2 Trifosfato de sódio

O TF é um sólido branco, que apresenta ponto de fusão em 620 °C e fórmula molecular $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, resultando em uma massa molar de 367,86 g mol⁻¹. Sua solubilidade em água a 25 °C é de 145 g L⁻¹. A reação de dissociação do TF em água, com formação do ácido trifosfórico, está representada pela equação 1. O ácido trifosfórico possui cinco prótons tituláveis, sendo as constantes de dissociação ácida (pK_{a_i}) apresentadas nas equações 2 a 6 (RASKOVIĆ, 2007; LEE *et al.*, 2001).



A reação do TF com a quitosana induz uma reticulação iônica entre os grupos amino da quitosana carregados positivamente e os grupos fosfato do TF carregados negativamente, como mostra a Figura 6 (FERNANDES *et al.*, 2008; CHIOU e LI, 2003; KO *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2001). Contudo, em pH alcalino a reticulação não é estável em função da desprotonação dos grupos amino da quitosana.

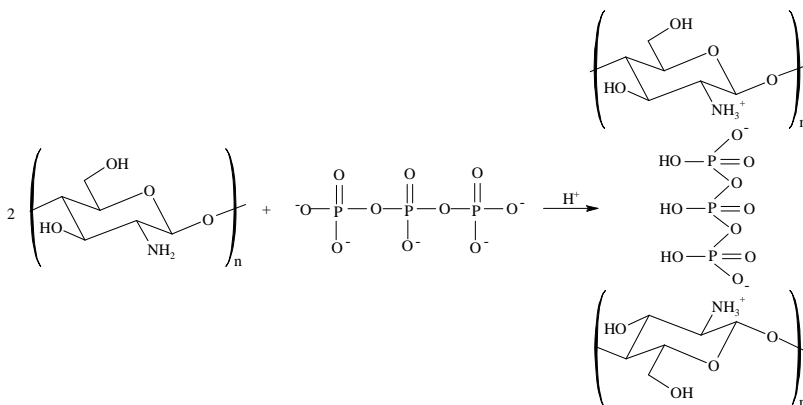


Figura 6. Reação de reticulação da quitosana com TF.

2.3.2.2 Outras modificações da quitosana

Além da reticulação da quitosana, outras modificações químicas podem ser realizadas, na busca por melhoras na capacidade de adsorção do polímero. Isso normalmente é feito através da introdução de agentes complexantes, tais como EDTA, ditiocarbamato, sulfoxina, alaranjado de xilenol, H₂fmbme, BPMAMF (VASCONCELOS *et al.*, 2008; VITALI *et al.*, 2008-a e b; VITALI *et al.*, 2006; JUSTI *et al.*, 2005; VARMA *et al.*, 2004; INOUE *et al.*, 1999; MUZZARELLI *et al.*, 1982) e corantes reativos, tais como Amarelo 2, Azul 2, Laranja 16, Verde H-4G (VASCONCELOS *et al.*, 2009; VASCONCELOS *et al.*, 2007; ARICA *et al.*, 2004; GENÇ *et al.*, 2003).

2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida com uma fase rígida e permanente, que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química. Na adsorção física, a interação entre adsorvato e adsorvente ocorre através de forças de van der Waals, enquanto que na adsorção química, o adsorvato interage com o adsorvente através de ligações covalentes e se acomodam em sítios com o maior número de coordenação (ATKINS, 1999).

O mecanismo de adsorção pode ser descrito, basicamente, por três etapas consecutivas. Na primeira etapa, ocorre a transferência de massa externa do adsorvato em solução para a superfície do adsorvente; na segunda etapa ocorre a difusão do adsorvato para os sítios de adsorção no interior do adsorvente; na terceira etapa ocorre a adsorção propriamente dita. As etapas de transferência de massa e de difusão do adsorvato são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo. Enquanto a transferência de massa ocorre em alguns minutos, a difusão do adsorvato pode levar algumas horas, constituindo o fator principal no que se refere ao tempo gasto no processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma complexa estrutura reticular de poros e canais recobrando inteiramente a partícula (McKAY, 1996).

A adsorção tem revelado ser um método economicamente viável e com ampla aplicabilidade em processos de: i) descolorimento, secagem ou separação das frações de petróleo (solventes, óleos, lubrificantes, ceras); ii) remoção da cor, odor e sabor de água; iii) descolorimento de óleos vegetais e animais; iv) descolorimento de xaropes; v) clarificação de bebidas e produtos farmacêuticos; vi) separação de gases raros (criptônio e xenônio); vii) recuperação de vitaminas e outros produtos de misturas fermentadas; viii) tratamento de efluentes (VASCONCELOS, 2008; COELHO, 2006).

2.4.1 Cinética de adsorção

Com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas, diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais. Vários modelos cinéticos rígidos, como de difusão em superfície homogênea, de difusão em poros e de difusão heterogênea, foram aplicados para descrever o transporte de moléculas para o interior das partículas do adsorvente. Contudo, a complexidade matemática destes modelos limita a sua utilização prática (WU *et al.*, 2001).

Todavia, é possível analisar a cinética de adsorção com modelos mais simples, como os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. O termo “pseudo” tem sido empregado nas equações de primeira e segunda ordens com o intuito de distinguir a equação cinética baseada na concentração de uma solução a partir da capacidade de adsorção de adsorventes sólidos (VASCONCELOS, 2008).

A equação de pseudo primeira-ordem está representada pela equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

onde k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e denota a quantidade adsorvida no equilíbrio.

Após a integração e aplicação das condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se as equações na forma não linear (8) e linear (9):

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (8)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

Os gráficos de q_t em função do t e $\log(q_e - q_t)$ em função do t , fornecem os valores de k_1 e q_e (LIN e WANG, 2009; NGAH *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2001).

A equação de pseudo segunda-ordem pode ser expressa pela equação 10, onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Integrando a equação 10 e aplicando as condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se as equações na forma não linear (11) e linear (12):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Os parâmetros cinéticos k_2 e q_e podem ser obtidos a partir dos gráficos de q_t em função do t e t/q_t em função do t (LIN e WANG, 2009; WU *et al.*, 2001). De posse dos valores de k_2 e q_e é possível obter a velocidade de adsorção inicial (h), por meio da equação 13:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (13)$$

Além dos modelos já citados, existe o modelo de difusão intrapartícula, onde a constante de velocidade de difusão intrapartícula (k_i) pode ser determinada aplicando graficamente a equação 14 (WU *et al.*, 2001).

$$q_t = k_i t^{1/2} \quad (14)$$

Estudos têm mostrado que a adsorção pode ocorrer em três etapas. Na primeira etapa, a adsorção ocorre na superfície externa do adsorvente, enquanto que, na segunda etapa a adsorção é gradativa, uma vez que a velocidade da difusão intrapartícula é controlada. A terceira etapa representa o estágio final de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir lentamente devido às baixas concentrações do adsorvato na solução (WU *et al.*, 2001).

O modelo mais adequado para avaliar o mecanismo cinético de adsorção é indicado através da análise do valor obtido referente ao coeficiente de correlação (r^2) e o desvio relativo médio (D), representado pela equação 15 (RANGEL-MENDEZ *et al.*, 2009):

$$D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| \right) \times 100 \quad (15)$$

onde q_{exp} e q_{calc} são as quantidades adsorvidas experimentalmente e calculada, respectivamente, e N denota o número de pontos experimentais.

2.4.2 Isotermas de equilíbrio de adsorção

Os processos de adsorção frequentemente utilizados consistem na relação entre as medidas das concentrações do adsorvato na superfície do adsorvente e do adsorvato remanescente na solução, ambas no equilíbrio. Estas medidas são feitas à temperatura constante e os resultados são matematicamente interpretados pelas chamadas isotermas de equilíbrio de adsorção.

As isotermas são utilizadas, principalmente, para determinar a capacidade efetiva de adsorção auxiliando, desta forma, na seleção do adsorvente mais adequado para cada adsorvato, bem como na determinação da quantidade de adsorvente requerida para adsorção de um adsorvato específico. Dentre os principais modelos de isoterma propostos, encontram-se os de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (CHEN *et al.*, 2009; FEBRIANTO *et al.*, 2009; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006).

O sucesso dos modelos propostos por Langmuir, Freundlich e D-R se deve à habilidade de adaptação desses modelos a vários dados experimentais de adsorção, bem como à simplicidade das equações e a facilidade com que os parâmetros de adsorção podem ser determinados. Portanto, esses modelos serão tratados a seguir com mais detalhes.

2.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais conhecidos e empregados para determinar os parâmetros de adsorção. Segundo este modelo, a superfície do adsorvente é uniforme com sítios de adsorção energeticamente iguais, sendo assim, a adsorção ocorre em monocamada (adsorção homogênea). A equação de Langmuir é representada pela equação 16:

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (16)$$

onde q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato na solução, ambas no equilíbrio. K_L e a_L são as constantes de Langmuir; K_L representa a constante de equilíbrio de adsorção e a_L indica a energia de adsorção. A relação K_L/a_L é definida como a capacidade efetiva de adsorção (q_m). Portanto, a equação 16 pode ser reescrita como:

$$q_e = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

Quando a concentração de equilíbrio (C_e) tende a zero, então o denominador $1 + K_L C_e$ tende à unidade e, neste caso, a equação 17 se torna uma isoterma linear ($q_e = K_L C_e q_m$). Por outro lado, quando a C_e é elevada, o denominador $1 + K_L C_e$ tende a $K_L C_e$, e a equação de Langmuir se torna $q_e = q_m$ (McKAY, 1996).

A equação 17 pode ser escrita em diferentes formas lineares (FEBRIANTO *et al.*, 2009; AYAR *et al.*, 2008).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (18)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} \quad (19)$$

$$q_e = q_m - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e} \quad (20)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e \quad (21)$$

Os parâmetros de adsorção, q_m e K_L , podem ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular das retas obtidas (VASCONCELOS *et al.*, 2008; NG *et al.*, 2002). A equação linear mais empregada para a determinação dos parâmetros de adsorção é a equação 18, a qual normalmente fornece o melhor coeficiente de correlação e o menor desvio relativo médio.

2.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, onde a quantidade adsorvida é a somatória da adsorção em todos os sítios, cada um possuindo uma energia de ligação e, por essa razão, não assume um fenômeno de adsorção em monocamada. A equação de Freundlich, representada na equação 22, prediz que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumentará tanto quanto aumentar a concentração do adsorvato na solução:

$$q_e = K_F C_e^{b_F} \quad (22)$$

onde K_F e b_F são as constantes de Freundlich que representam a capacidade do adsorvente e a heterogeneidade da superfície do adsorvente, respectivamente. Os valores de b_F variam entre 0 e 1, sendo que, quanto mais heterogênea a superfície, mais o valor de b_F se aproximará de zero. Contudo, este modelo não descreve adequadamente o equilíbrio quando q_e tende a zero (NG *et al.*, 2002; McKAY, 1996).

A equação de Freundlich (equação 22) pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos (equação 23):

$$\log q_e = \log K_F + b_F \log C_e \quad (23)$$

Possibilitando assim a determinação dos parâmetros de adsorção K_F e b_F a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, estes obtidos do gráfico de $\log q_e$ em função do $\log C_e$ (FEBRIANTO *et al.*, 2009; VASCONCELOS *et al.*, 2008; COELHO *et al.*, 2007; MCKAY, 1996).

2.4.2.3 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de D-R é aplicada para distinguir se o processo de adsorção é de natureza física ou química. Esta isoterma é representada pela equação 24:

$$q_e = q_m \exp(-k \varepsilon^2) \quad (24)$$

onde k é a constante de D-R e ε é o potencial de Polanyi, o qual pode ser calculado através da equação 25:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (25)$$

onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

A equação de D-R (equação 24) pode ser linearizada aplicando logaritmos naturais (equação 26):

$$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2 \quad (26)$$

Desta forma, os parâmetros de adsorção, q_m e k , poderão ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, obtidos do gráfico de $\ln q_e$ em função do ε^2 (CHEN *et al.*, 2008; TRIPATHY e RAICHUR, 2008; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006; ÖZCAN *et al.*, 2005).

Além disso, através da isoterma de D-R é possível calcular a energia livre de adsorção (E), definida como a energia envolvida na transferência de um mol de soluto em solução para a superfície do adsorvente, a partir da equação 27.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}} \quad (27)$$

A equação 27 mostra que a energia livre de adsorção é determinada através da constante de D-R. Além disso, se for obtida um energia livre de adsorção inferior a 8 kJ mol^{-1} , indica que o processo de adsorção é de natureza física, enquanto um valor entre 8 e 16 kJ mol^{-1} , indica que o processo é de natureza química (CHEN *et al.*, 2009; TRIPATHY e RAICHUR, 2008; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006; ÖZCAN *et al.*, 2005).

2.5 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PELA QUITOSANA E DERIVADOS

Numerosos estudos têm demonstrado que a quitosana é um excelente adsorvente para íons metálicos presentes em solução aquosa, com maior capacidade de adsorção do que algumas resinas quelantes comerciais (VARMA *et al.*, 2004; INOUE *et al.*, 1999).

A elevada afinidade da quitosana por íons metálicos é devido aos grupos amino e hidroxila distribuídos na cadeia polimérica, que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática (WU *et al.*, 2001). A grande habilidade da quitosana em formar complexos com diversos íons metálicos é favorecida pela sua estrutura flexível, o que possibilita ao polímero adotar configuração adequada para complexação (MARTINS *et al.*, 2004; BABEL e KURNIAWAN, 2003; INOUE *et al.*, 1999).

Rodrigues e colaboradores (1998) modificaram a quitosana com 2-piridinacarboxialdeído e 4-piridinacarboxialdeído, obtendo-se os produtos N-(2-piridilmetil) quitosana (2PMC) e N-(4-piridilmetil) quitosana (4PMC), respectivamente. A interação dos íons Cu(II) com 2PMC e 4PMC foi investigada em pH 7,6. A capacidade de adsorção, determinada segundo a equação de Langmuir, foi de $103,5 \text{ mg g}^{-1}$ para 2PMC e $45,1 \text{ mg g}^{-1}$ para 4PMC.

Estudos de equilíbrio de adsorção de Cu(II) pela quitosana nas formas de flocos e microesferas foram realizados por Wu e colaboradores (2000). A capacidade efetiva de adsorção de Cu(II) pela quitosana na forma de flocos foi de $123,1 \text{ mg g}^{-1}$ e na forma de

microesferas foi de 103,8 mg g⁻¹, de acordo com a isoterma de Langmuir.

Lee e colaboradores (2001) prepararam microesferas de quitosana reticuladas com trifosfato para estudar a adsorção de Cu(II). As microesferas foram preparadas pelo gotejamento da solução de quitosana em uma solução de trifosfato de sódio. A capacidade efetiva de adsorção de Cu(II) pelas microesferas de quitosana-trifosfato, determinada utilizando a equação de Langmuir, foi de 200 mg g⁻¹, em pH 5,1.

A remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas utilizando microesferas de quitosana e quitosana reticulada foi investigada por Ngah e colaboradores (2002). Um valor de pH em torno de 6,0 foi considerado como ótimo para a adsorção dos íons Cu(II), tanto pelas microesferas de quitosana, como pelas microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, epicloridrina e éter diglicidiletlenoglicol (EGDE). Os resultados experimentais dos estudos de equilíbrio de adsorção foram analisados pela equação de Langmuir. A capacidade efetiva de adsorção de Cu(II) obtida pelas microesferas de quitosana foi de 80,71 mg g⁻¹, enquanto que, para as microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, epicloridrina e EGDE foi de 59,67; 62,47 e 45,94 mg g⁻¹, respectivamente.

Evans e colaboradores (2002) realizaram estudos de adsorção de Cd(II) utilizando quitosana na forma de flocos. Os estudos de pH revelaram que a máxima percentagem de remoção de Cd(II) ocorreu em pH 9. Todavia, os estudos de isoterma de adsorção foram realizados em pH 8 e demonstraram que a capacidade de adsorção de Cd(II) pela quitosana em flocos foi de 105 mg g⁻¹.

Estudos de equilíbrio de adsorção de Pb(II) utilizando quitosana como adsorvente foram realizados por Ng e colaboradores (2003). Os resultados revelaram que o pH ótimo de adsorção foi 4,5 e, através da isoterma de Langmuir, a capacidade efetiva de adsorção de Pb(II) obtida foi 115,6 mg g⁻¹.

Genç e colaboradores (2003) prepararam membranas de quitosana com poli(hidroxietilmetacrilato) (pHEMA) e, a seguir, o corante reativo Verde H-4G foi imobilizado. As membranas foram utilizadas em estudos de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Hg(II) em solução aquosa. O estudo do pH mostrou que a adsorção máxima dos íons metálicos ocorreu em torno de pH 5,5. A capacidade efetiva de adsorção obtida com o adsorvente foi de 50,25 mg g⁻¹ para Cd(II); 71,43 mg g⁻¹ para Pb(II) e 56,49 mg g⁻¹ para Hg(II), sendo estes valores determinados através da equação de Langmuir.

Estudos de adsorção de íons Cu(II) por microesferas de quitosana e quitosana modificada com poli(álcool vinílico) foram realizados por Ngah e colaboradores (2004). Os resultados do efeito do pH mostraram que 6,0 foi o valor ótimo para adsorver Cu(II), tanto pelas microesferas de quitosana, quanto pelas microesferas de quitosana/PVA. Os resultados de equilíbrio de adsorção foram interpretados pela isoterma de Langmuir, a qual revelou que a capacidade efetiva de adsorção de Cu(II) foi de 33,44 mg g⁻¹ de microesferas de quitosana e 47,85 mg g⁻¹ de microesferas de quitosana/PVA.

Gotoh e colaboradores (2004-b) prepararam microesferas geleificadas de quitosana com alginato, a seguir, as microesferas foram reticuladas com glutaraldeído. Posteriormente, estudos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Co(II) foram avaliados em pH 3,5. De acordo com a isoterma de Langmuir, os valores de capacidade efetiva de adsorção para Cu(II), Cd(II) e Co(II) foram, respectivamente, 8,4; 6,6 e 3,2 mg g⁻¹ de microesferas geleificadas de quitosana-alginato.

A imobilização de nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄) na superfície da quitosana foi realizada por Chang e Chen (2005) com o propósito de desenvolver um adsorvente nanomagnético para remoção de íons Cu(II). A quitosana foi inicialmente carboximetilada e então, as nanopartículas de Fe₃O₄ foram ligadas covalentemente na superfície polimérica via ativação com carbodiimida. O novo adsorvente se mostrou eficiente na remoção de Cu(II), apresentando uma capacidade efetiva de adsorção de 21,5 mg g⁻¹ em pH 5.

Justi e colaboradores (2005) modificaram quimicamente a quitosana, na forma pulverizada, com o agente complexante 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMF), posteriormente o novo material adsorvente foi reticulado com glutaraldeído e em seguida foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II). A adsorção máxima de Cu(II) ocorreu em pH 6,0, enquanto que, para Cd(II) e Ni(II), em pH 2,0 e 3,0, respectivamente. O melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido pela isoterma de Langmuir e os valores de capacidade efetiva de adsorção foram de 109 mg g⁻¹ para Cu(II), 38,5 mg g⁻¹ para Cd(II) e 9,6 mg g⁻¹ para Ni(II).

Vitali e colaboradores (2006) prepararam quitosana reticulada com glutaraldeído contendo o agente complexante 3,3-bis-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína (alaranjado de xilenol) e foi empregada na adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa. A análise dos resultados possibilitou constatar que a adsorção de Cu(II) pelo novo material adsorvente aumenta com o aumento do pH da

solução até o valor máximo de 4,0. A análise dos resultados de equilíbrio de adsorção foi realizada utilizando o modelo de isoterma de Langmuir, obtendo-se a capacidade efetiva de adsorção de $81,0 \text{ mg g}^{-1}$.

Birlik e colaboradores (2006) modificaram a quitosana com anidrido succínico. A seguir, a quitosana-succinato reagiu com 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxisilano e, posteriormente, as microesferas formadas foram reticuladas com tetraetoxisilano. Este novo material adsorvente foi usado em processos de adsorção de íons Cu(II) . Os resultados da dependência do pH mostraram que o pH ótimo para adsorção de Cu(II) foi 7,0. A capacidade efetiva de adsorção obtida, através da isoterma de Langmuir, foi de $45,35 \text{ mg g}^{-1}$.

Sankararamakrishnan e colaboradores (2007) reticularam quitosana na forma de flocos utilizando glutaraldeído. A seguir, enxofre foi introduzido na cadeia da quitosana reticulada, através da reação entre os grupos hidroxila e CS_2 . A quitosana modificada quimicamente (CMC) foi usada como adsorvente para remoção de Cd(II) . Estudos de pH mostraram que o pH ótimo para a remoção de Cd(II) pela quitosana reticulada com glutaraldeído, assim como, pela CMC foi em pH 8,0. Os resultados da isoterma de adsorção foram analisados usando o modelo de Langmuir, o qual revelou que a capacidade efetiva de adsorção foi de $357,14$ e $85,47 \text{ mg g}^{-1}$ de CMC e quitosana reticulada com glutaraldeído, respectivamente.

Chauhan e Sankararamakrishnan (2008) utilizaram a quitosana modificada quimicamente (CMC) em estudos de adsorção de Pb(II) em solução aquosa. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados para interpretar os dados experimentais da isoterma de adsorção, sendo que a capacidade efetiva de adsorção foi determinada através da equação de Langmuir, obtendo o valor de $322,6 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 4.

Vasconcelos e colaboradores (2007) prepararam microesferas de quitosana e depois modificaram com o corante reativo Azul 2. Posteriormente, foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II) . O estudo do efeito do pH, mostrou que o pH ótimo para adsorção dos íons Cu(II) foi em torno de 7,0, enquanto que para adsorção dos íons Ni(II) foi em pH 8,5. Os dados experimentais de adsorção foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, onde a capacidade efetiva de adsorção obtida para Cu(II) e Ni(II) foi de $57,0$ e $11,2 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Paulino e colaboradores (2007) utilizaram quitosana como adsorvente para determinar a capacidade de adsorção de Pb(II) e Ni(II) em soluções aquosas. Estudos do efeito do pH foram realizados e foi observado que a adsorção máxima de Pb(II) e Ni(II) ocorreu em pH 5,5 e 7,5, respectivamente. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever a isoterma de adsorção. A capacidade efetiva de adsorção, obtida pela equação de Langmuir, foi de 150,42 mg g⁻¹ para Pb(II) e 65,31 mg g⁻¹ para Ni(II), sendo que os experimentos foram realizados em pH 5,0 para ambos íons metálicos.

Vasconcelos e colaboradores (2008) modificaram quimicamente a superfície da quitosana, na forma pulverizada, com o agente complexante *N-N'*-[bis(2-hidróxi-3-formil-5-metilbenzildimetil)]-etilenodiamina (H₂fmbme), o qual também teve a função de reticular, não havendo a necessidade de utilizar um outro agente reticulante. O novo material adsorvente foi utilizado em estudos de adsorção de íons Cu(II). Foi observado que a adsorção é dependente do pH da solução, com um valor máximo em torno de 6,0. Os resultados de equilíbrio de adsorção foram analisados com a isoterma de Langmuir, a qual revelou que a capacidade efetiva de adsorção de íons Cu(II) foi de 113,6 mg g⁻¹.

Paulino e colaboradores (2008) realizaram estudos para remover Pb(II) e Cu(II) em soluções aquosas utilizando quitosana. A influência do pH revelou que a faixa de pH ótima para adsorver os íons metálicos ocorreu entre pH 5,0 - 5,5. Estudos de isoterma foram feitos para ambos íons metálicos em pH 5,0 e os dados experimentais foram ajustados empregando os modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade efetiva de adsorção de Pb(II) e Cu(II), determinada através da equação de Langmuir, foi de 181,78 e 22,43 mg g⁻¹, respectivamente.

Vitali e colaboradores (2008-a e b) prepararam microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído contendo o agente complexante 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina). Este novo adsorvente foi empregado em estudos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Zn(II) em solução aquosa. O pH ótimo para adsorção de Cu(II) foi 6,0, entretanto para a adsorção de Cd(II) e Zn(II) foi 8,0. Através da isoterma de Langmuir, os valores de capacidade efetiva de adsorção foram determinados, sendo 53,8; 32,9 e 11,2 mg g⁻¹ para Cu(II), Cd(II) e Zn(II), respectivamente.

Popuri e colaboradores (2009) revestiram microesferas de cloreto de polivinila (PVC) com quitosana e utilizaram este novo bioadsorvente em estudos de adsorção de Cu(II) e Ni(II). Os resultados do efeito do pH mostraram que a adsorção máxima de Cu(II) ocorreu em pH 4,0, enquanto que, a adsorção máxima de Ni(II) ocorreu em pH 5,0. Os

dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade efetiva de adsorção obtida a partir da equação de Langmuir foi de 87,9 mg g⁻¹ para Cu(II) e 120,5 mg g⁻¹ para Ni(II).

Zhou e colaboradores (2009-a) prepararam inicialmente microesferas de quitosana magnética e, a seguir, modificaram quimicamente com tiuréia. Posteriormente, estudos de adsorção dos íons Hg(II), Cu(II) e Ni(II) foram investigados. Os estudos do efeito do pH mostraram que a maior percentagem de remoção dos íons Hg(II), Cu(II) e Ni(II) ocorreu em pH 6,0; 6,0 e 7,0, respectivamente. A melhor interpretação para os dados de equilíbrio foi obtida utilizando a isoterma de Langmuir e os valores de capacidade efetiva de adsorção foram de 625,2; 66,7 e 15,3 mg g⁻¹ para os íons Hg(II), Cu(II) e Ni(II), respectivamente.

Chen e colaboradores (2009) complexaram a quitosana com os seguintes íons metálicos: Cu(II), Zn(II), Ni(II) e Pb(II). A seguir, os complexos foram reticulados com glutaraldeído. Posteriormente os íons metálicos foram removidos utilizando uma solução de HCl. Estudos de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II), Zn(II), Ni(II) e Pb(II) em solução aquosa foram realizados e os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram testados, sendo que a equação de Langmuir foi a que melhor ajustou os dados experimentais. As capacidades efetiva de adsorção dos íons Cu(II), Zn(II), Ni(II) e Pb(II) foram de 33,00; 15,08; 37,88 e 105,26 mg g⁻¹, respectivamente, sendo os experimentos realizados em pH 5,0 para todos os íons metálicos estudados.

2.6 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SISTEMAS MULTICOMPONENTES POR DERIVADOS DE QUITOSANA E OUTROS ADSORVENTES

Praticamente todos os trabalhos relatados na literatura envolvendo adsorção de íons metálicos utilizando quitosana como adsorvente são realizados com soluções individuais. No entanto, a presença de somente um tipo de íon metálico em água contaminada ou efluente é uma situação rara.

A presença de diversos íons metálicos em solução pode provocar competição pelos sítios disponíveis do adsorvente, além de produzir possíveis efeitos de sinergismo, antagonismo ou não-interação com o

adsorvente. Portanto, é importante estudar a adsorção de íons metálicos presentes em sistemas multicomponentes (soluções binárias e ternárias) utilizando quitosana ou seus derivados (VASCONCELOS *et al.*, 2009).

Li e colaboradores (2003) utilizaram nanotubos de carbono (CNTs) para estudar a adsorção dos íons Pb(II), Cu(II) e Cd(II) em solução aquosa. Os estudos de adsorção foram realizados, primeiramente, com soluções contendo os íons metálicos individualmente. A seguir, foi realizado um experimento onde na solução estavam presentes os íons Pb(II), Cu(II) e Cd(II). Os valores de capacidade efetiva de adsorção foram calculados através da equação de Langmuir, obtendo-se para as soluções individuais: 97,08; 28,49 e 10,86 mg g⁻¹ para Pb(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente. Para a adsorção competitiva, os valores obtidos de capacidade efetiva de adsorção foram de 34,01; 17,04 e 3,3 mg g⁻¹ para Pb(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente. Os resultados mostraram que a afinidade de adsorção dos íons metálicos pelo CNTs apresentou a seguinte ordem: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II). No entanto, ao serem considerados os valores de capacidade efetiva de adsorção competitiva, em mmol g⁻¹, os quais foram de 0,27; 0,16 e 0,03 mmol g⁻¹ para Cu(II), Pb(II) e Cd(II), respectivamente, a ordem de afinidade se torna: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

Lv e colaboradores (2005) sintetizaram titanossilicato microporoso (ETS-10) e investigam as propriedades das isotermas competitivas dos sistemas binários Pb(II)/Cu(II), Pb(II)/Cd(II) e Cd(II)/Cu(II) e do sistema ternário Pb(II)/Cd(II)/Cu(II). Os resultados dos sistemas binários Pb(II)/Cu(II) e Pb(II)/Cd(II) mostraram que os íons Pb(II) foram favoravelmente adsorvidos pelo ETS-10 e no sistema binário Cd(II)/Cu(II) os íons Cd(II) foram preferencialmente adsorvidos pelo ETS-10. Os resultados do sistema ternário Pb(II)/Cd(II)/Cu(II) mostraram que a ordem de afinidade dos íons metálicos pelos sítios de adsorção do ETS-10 foi: Pb(II) > Cd(II) > Cu(II).

Basílio e colaboradores (2005) coletaram sedimentos das Barragens de Timbopeba (T-23) e Natividade (N-31) do Estado de Minas Gerais para estudar a capacidade de adsorção de As, Cu, Cr e Pb em condições não competitivas, pela construção de isotermas com apenas um metal em solução e em condições competitivas, a partir de soluções onde os 4 elementos estavam presentes. Em condições não competitivas, a afinidade dos elementos estudados para com os sedimentos varia de acordo com a concentração de equilíbrio. Nos dois sedimentos, para baixas concentrações de equilíbrio, a seguinte série de afinidades pode ser estabelecida: Pb > Cu > Cr ≈ As. Para concentrações de equilíbrio mais elevadas a afinidade de adsorção se diferencia,

passando a ser $As > Pb > Cu > Cr$ em T-23 e $As > Cu > Cr > Pb$ em N-31. Em condições competitivas, as isotermas mostraram que o ambiente competitivo provocou uma diminuição na adsorção de Pb e um aumento na adsorção de As, Cu e Cr por ambos os sedimentos.

Sun e colaboradores (2008) investigaram a adsorção dos íons Co(II) e Zn(II) em sistemas individual e binário utilizando grânulos aeróbios de lodo. Os resultados das isotermas de adsorção para o sistema individual mostraram que a adsorção dos íons Zn(II) foi maior do que a dos íons Co(II). Utilizando o modelo de isoterma de Langmuir a capacidade efetiva de adsorção foi de $62,50 \text{ mg g}^{-1}$ para Zn(II) e $52,36 \text{ mg g}^{-1}$ para Co(II), ambos em pH 5. Os resultados da adsorção competitiva mostraram que ocorreu uma diminuição na capacidade efetiva de adsorção para ambos íons metálicos, sendo os valores obtidos de $56,50 \text{ mg g}^{-1}$ para Zn(II) e $51,28 \text{ mg g}^{-1}$ para Co(II).

Srivastava e colaboradores (2009) examinaram a aplicabilidade da casca do arroz (RHA) como adsorvente para a remoção individual e simultânea dos íons Cd(II) e Ni(II) em solução aquosa. A capacidade efetiva de adsorção dos íons Cd(II) e Ni(II) pela RHA em soluções individuais foi de 3,03 e 4,85 mg g^{-1} , respectivamente, sendo estes valores obtidos através da equação de Langmuir. Os resultados da adsorção competitiva entre as misturas dos íons metálicos Cd(II)/Ni(II) e Ni(II)/Cd(II) mostraram que ocorreu uma diminuição na adsorção dos íons Cd(II) e Ni(II) pela RHA. Os resultados mostraram também que a afinidade do RHA por íons Ni(II) foi maior do que para os íons Cd(II), tanto em soluções individuais, quanto em sistema binário.

Vasconcelos e colaboradores (2009) prepararam microesferas de quitosana reticulada com glutaraldeído contendo o corante reativo Laranja 16. Este novo material adsorvente foi empregado em estudos de adsorção dos íons Cu(II) e Cd(II) em sistema individual e binário. Os resultados dos estudos para os metais em soluções individuais mostraram que o pH ótimo de adsorção dos íons Cu(II) foi 6,0, enquanto que para os íons Cd(II) foi 8,5. Os resultados de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando o modelo de isoterma de Langmuir, a qual revelou que a capacidade efetiva de adsorção dos íons Cu(II) e Cd(II) foi de 107,3 e 90,3 mg g^{-1} , respectivamente. Os estudos de equilíbrio de adsorção para o sistema binário mostraram que a presença dos íons Cu(II) provocaram uma diminuição significativa na adsorção dos íons Cd(II). Por outro lado, a adsorção dos íons Cu(II) foi pouco afetada em presença dos íons Cd(II). Isto indica que o novo material adsorvente apresenta maior afinidade para Cu(II) do que para Cd(II).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

A proposta desta tese foi modificar a superfície da quitosana com o agente reticulante epícloridrina e introduzir novos grupos funcionais fosfatos a partir da interação iônica entre os grupos amino da quitosana e os grupos fosfato do trifosfato de sódio, e estudar a adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (1) Modificar a superfície da quitosana com o agente reticulante epícloridrina e introduzir novos grupos funcionais fosfatos;
- (2) Caracterizar a quitosana modificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia no infravermelho (IV), análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC);
- (3) Testar a solubilidade do novo material adsorvente em diferentes soluções;
- (4) Determinar as constantes de dissociação ácida do novo material adsorvente por titulação potenciométrica;
- (5) Estudar a dependência do pH na adsorção dos íons metálicos individualmente;
- (6) Realizar experimentos cinéticos para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos individualmente, determinar os parâmetros cinéticos e avaliar o melhor modelo cinético empregado para ajustar os dados experimentais;

- (7) Estudar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos individualmente, determinar os parâmetros dos modelos das isotermas empregadas e avaliar o melhor modelo de isoterma empregado para ajustar os dados experimentais;
- (8) Estudar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos em soluções binárias e ternárias para avaliar a afinidade do novo material adsorvente;
- (9) Realizar experimentos de seletividade do novo material adsorvente com os íons metálicos estudados;
- (10) Aplicar o novo material adsorvente na remoção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adicionados em uma amostra de água de lagoa;
- (11) Estudar a dessorção dos íons metálicos para determinar o melhor eluente e realizar experimentos de reuso do adsorvente para verificar a possibilidade da reutilização do novo material adsorvente em estudos de adsorção de íons metálico presentes em solução aquosa.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

A quitosana com grau de desacetilação de 90% e massa molar média de 122,74 kDa foi adquirida da empresa Purifarma (São Paulo, Brasil). A epicloridrina foi obtida da Synth (São Paulo, Brasil). O trifosfato de sódio foi adquirido da Fluka (Buchs, Switzerland). Os demais reagentes utilizados eram todos de grau analítico e foram empregados sem purificação prévia.

4.1.2 Soluções

A solução de hidróxido de potássio padrão (isenta de CO₂) usada nas titulações potenciométricas foi preparada por diluição de ampolas adquiridas da J. T. Baker Chemical (Phillipsburg, Estados Unidos).

As seguintes soluções tampão, com concentração 0,1 mol L⁻¹, foram utilizadas para ajustar o pH: tampão ácido monocloroacético/monocloroacetato de sódio foi utilizado para os valores de pH 2,0 e 3,0; tampão ácido acético/acetato de sódio para a faixa de pH 4,0 - 6,0; tampão tris (hidroximetil) aminometano ajustado com ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ para o intervalo de pH 7,0 - 9,0 e tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio foi utilizado para os valores de pH 10 e 11.

As soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram preparadas a partir da diluição de ampolas de polietileno, contendo os sais de CuCl₂, CdCl₂ e Pb(NO₃)₂, respectivamente, dissolvidos em água. Essas ampolas foram adquiridas da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). As soluções estoque foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas sob refrigeração. As soluções padrão de trabalho dos íons metálicos foram preparadas a partir de diluições apropriadas das soluções estoque. Todas as soluções foram preparadas utilizando água bidestilada.

4.1.3 Vidrarias e micropipetas

Todas as vidrarias utilizadas na preparação das soluções foram lavadas com detergente neutro e enxaguadas com água potável, em seguida, foram mantidas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) durante 24 horas e posteriormente enxaguadas com água bidestilada.

As micropipetas volumétricas usadas para a preparação das soluções foram constantemente calibradas através de uma balança analítica, para evitar erros de diluição devido ao manuseio constante das mesmas.

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Para a preparação da quitosana modificada, foram utilizados um dispersor Quimis, modelo Q252M e uma bomba peristáltica Ismatec, modelo 78016-30.

As análises de MEV e EDX foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando-se um aparelho JEOL, modelo JSM-6390LV, no qual as amostras foram previamente colocadas em “estabes” e recobertas com uma fina camada de ouro em um metalizador P-S2 Diod Sputtering System.

As análises de IV foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo System 2000 FT-IR, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr.

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador elementar Carlo Erba, modelo CHNS-O-E1110.

As análises de TGA e DSC foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TG-50 e em um calorímetro diferencial de varredura Shimadzu, modelo DSC-50, respectivamente. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} . No TGA, a faixa de temperatura foi de $25 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto no DSC, foi de $25 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para as titulações potenciométricas foi empregado um titulador automático Metrohm, modelo Titrino Plus 848 acoplado a um eletrodo de vidro combinado (Ag/AgCl).

As medidas de pH foram realizadas através de um pHmetro Corning, modelo pH/ion analyzer 350.

Para os experimentos de adsorção e dessorção dos íons metálicos foi empregada uma incubadora mini shaker Marconi, modelo MA 832, com agitação e temperatura controladas.

Para a determinação da concentração dos íons metálicos foi empregado um espectrômetro de absorção atômica em chama Varian, modelo SpectrAA 50 e lâmpadas de cátodo oco Hitachi® específicas para cada íon metálico.

Para a determinação semi-quantitativa de íons metálicos em uma amostra de água de lagoa foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Perkin Elmer SCIEX, modelo Elan 6000, com introdução da amostra por nebulização pneumática.

4.3 PREPARAÇÃO DA QUITOSANA MODIFICADA COM EPICLORIDRINA/TRIFOSFATO (QETF)

A quitosana foi dissolvida em 200 mL de solução de ácido acético 1% (v/v), mantida sob agitação constante até completa dissolução, para produzir uma solução viscosa de quitosana 1% (m/v). Uma alíquota de 5,0 mL de epicloridrina $12,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada a solução de quitosana e mantida em $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. A razão molar quitosana (NH_2)/epicloridrina utilizada foi de 2/1, otimizada por Chen e colaboradores (2008). Subsequentemente, foi adicionado o volume de 50 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o sistema foi mantido sob refluxo por 3 horas. Após esse período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e em seguida, foram gotejados 100 mL de solução de trifosfato 5% (m/v) com auxílio de uma bomba peristáltica sobre a solução de quitosana-epicloridrina, com uma agitação de 6000 rpm por 10 minutos (Figura 7). Finalmente, o precipitado formado foi filtrado, lavado exaustivamente com água destilada para retirar o excesso dos agentes reticulantes e seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

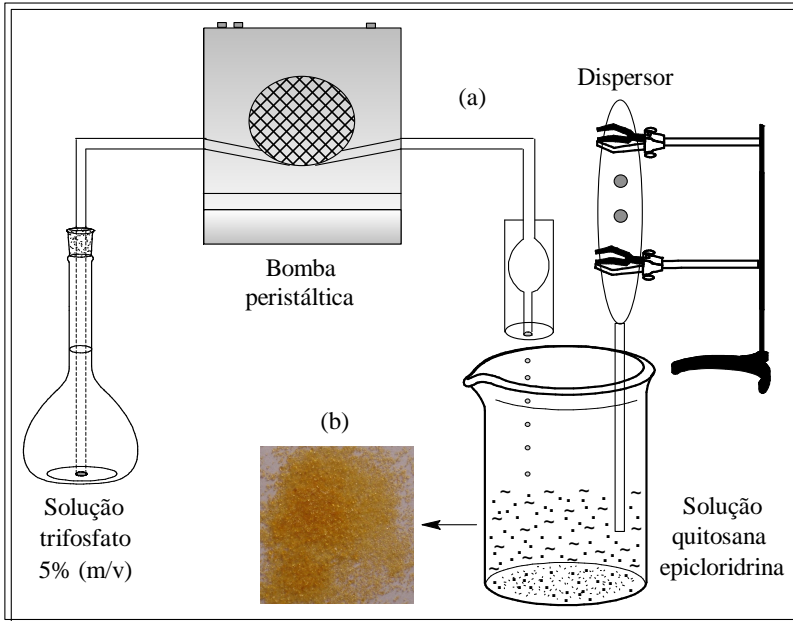


Figura 7. Esquema de preparação da QETF (a) e foto do produto final obtido (b).

A Figura 8 ilustra a reação de modificação da quitosana, utilizando inicialmente o agente reticulante epícloridrina, seguida da introdução de novos grupos funcionais fosfatos a partir da interação iônica entre os grupos NH_3^+ da quitosana reticulada com epícloridrina e os grupos fosfato do trifosfato carregados negativamente.

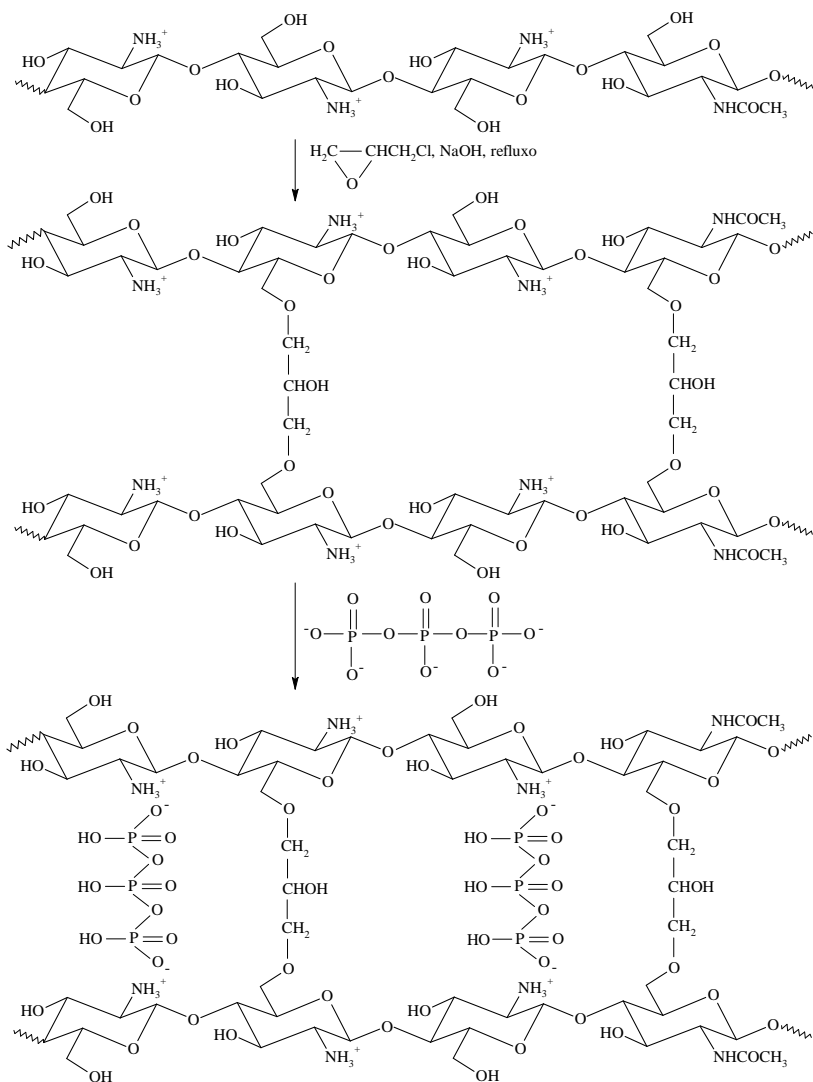


Figura 8. Esquema proposto da reação da quitosana com os agentes reticulantes epiclorigdrina e trifosfato.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA QETF

Dentre as técnicas empregadas para caracterizar a quitosana modificada com epiclorigrina e trifosfato, estão: microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios-X, espectroscopia no infravermelho, análise elementar de CHN, análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial.

4.5 EFEITO DA SOLUBILIDADE

A quitosana e o novo material adsorvente foram testados quanto a sua solubilidade em diferentes soluções. Amostras de 50 mg de quitosana ou QETF foram colocadas em contato com 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, CH₃COOH 1% (v/v), água e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os experimentos foram realizados sob agitação constante e temperatura ambiente por um período de 24 horas.

4.6 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

As titulações foram realizadas em uma cela refrigerada mecanicamente por um banho de circulação termostaticado a 25,0 ± 0,1 °C. Nesta cela foram adicionados 100 mg de QETF, 50 mL de água bidestilada fervida e 1,5 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ para se obter uma boa dispersão do adsorvente, bem como a protonação dos grupos fosfato adicionados. O sistema foi mantido sob fluxo de argônio para eliminar a presença de CO₂ atmosférico. Para as titulações, foi utilizada uma solução padronizada de KOH 0,104 mol L⁻¹ isenta de CO₂, onde foram adicionadas alíquotas de 0,05 mL até pH 12, empregando um titulador automático acoplado a um eletrodo de vidro combinado, o qual foi calibrado diretamente na cela com solução diluída de HCl antes de cada titulação. O titulante utilizado foi padronizado com ftalato ácido de potássio, previamente seco a 110 °C, por 2 horas, usando como indicador uma solução de fenolftaleína 1% (m/v) em etanol. A constante de formação e as constantes de dissociação ácida do adsorvente foram calculadas utilizando o programa BEST7 e as curvas de distribuição das espécies foram obtidas com o auxílio do programa SPECIES (COSTA *et*

al., 2008; MARTELL e MOTEKAITIS, 1992; BAES Jr. e MESMER, 1976).

O programa BEST7 utiliza curvas de titulação para determinar as constantes de formação, além das constantes de dissociação ácida de ligantes e complexos. A entrada de dados para o programa, consiste em fornecer o número de mmoles de cada componente, as constantes de equilíbrio inicialmente estimadas de cada espécie que pode ser formada a partir dos componentes da solução, e o perfil de pH determinado experimentalmente em função do volume de titulante adicionado (KOH). O programa emprega equações de balanço de massa para todas as espécies presentes a cada incremento de base adicionada e determina a concentração de cada espécie presente. Convencionalmente, este programa emprega constantes globais de protonação e de formação de complexos metálicos, designadas por β (MOTEKAITIS e MARTELL, 1982).

4.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Todos os experimentos de adsorção e dessorção dos íons metálicos foram realizados em batelada, utilizando uma incubadora termostatzada a 25 °C e com agitação constante de 200 rpm.

4.7.1 Efeito do pH

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção dos íons metálicos pela quitosana modificada, foi realizado na faixa de pH 2 a 11, onde foram utilizadas as soluções tampão de ácido monocloroacético/monocloroacetato de sódio (pH 2 e 3), ácido acético/acetato de sódio (pH 4, 5 e 6), tris (hidroximetil) aminometano (pH 7, 8 e 9) e hidróxido de amônio/cloreto de amônio (pH 10 e 11).

Os experimentos foram realizados em uma série de erlenmeyers fechados contendo 50 mg de QETF e 50 mL de soluções de cada um dos íons metálicos com concentração inicial de 50 mg L⁻¹. O sistema foi mantido em uma incubadora termostatzada, sob temperatura e agitação controlada durante 24 horas. Após esse período, o pH foi medido, alíquotas foram retiradas e diluídas para um volume adequado,

posteriormente, a concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).

A quantidade adsorvida de cada íon metálico pela QETF foi determinada de acordo com a equação 28:

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (28)$$

onde q é a quantidade adsorvida de íon metálico (mg g^{-1}), C_o e C_f são as concentrações inicial e final do íon metálico em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

4.7.2 Cinética de adsorção

O tempo necessário para o sistema atingir as condições de equilíbrio foi determinado. Para isso foram utilizados erlenmeyers fechados contendo 150 mg de QETF e 200 mL de soluções de cada um dos íons metálicos com concentração de 100 mg L^{-1} para Cu(II) e 50 mg L^{-1} para Cd(II) e Pb(II), tamponadas nos seus respectivos pH ótimos de adsorção. O sistema foi mantido sob agitação por 72 horas. Esse período de agitação foi estipulado de modo a garantir que o equilíbrio de adsorção seja atingido dentro desse intervalo de tempo.

Após tempos pré-determinados, a agitação foi desligada, e após a decantação do material adsorvente, alíquotas de 200 μL do sobrenadante foram retiradas, diluídas para um volume adequado e a concentração dos íons metálicos foi determinada por FAAS. Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, foram empregadas as equações de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.

4.7.3 Isoterma de adsorção de soluções individuais

Os experimentos de isoterma de adsorção foram realizados em erlenmeyers fechados contendo 50 mg de QETF e 50 mL de soluções de cada um dos íons metálicos, em várias concentrações (10 a 500 mg L^{-1}) e tamponadas no pH ótimo de adsorção. O sistema foi mantido sob

agitação constante até que fosse atingido o equilíbrio de adsorção para cada íon metálico, então alíquotas foram retiradas, diluídas para um volume adequado e a concentração dos íons metálicos foi determinada por FAAS. Os dados experimentais foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

4.7.4 Isoterma de adsorção competitiva

Os estudos de competitividade entre os íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram realizados a partir de soluções binárias e ternárias. Para as soluções binárias dos íons metálicos, amostras de 50 mg de QETF foram colocadas em contato com 50 mL de soluções, cuja concentração de um dos metais foi mantida constante (10 ou 100 mg L⁻¹), enquanto a concentração do outro metal variou de 20 a 400 mg L⁻¹. Nas misturas binárias de Cu(II)/Cd(II) e Cd(II)/Cu(II) as soluções foram previamente tamponadas em pH 6,0 e 7,0, respectivamente. Nas misturas binárias de Cu(II)/Pb(II), Cd(II)/Pb(II), Pb(II)/Cu(II) e Pb(II)/Cd(II), as soluções foram mantidas em pH 5,0, uma vez que a precipitação de hidróxido chumbo(II) é observada em pH mais elevado. Para os estudos com as soluções ternárias, amostras de 50 mg de QETF foram colocadas em contato com 50 mL de soluções, onde a concentração de dois metais foi mantida constante (100 mg L⁻¹) e a concentração do outro metal variou de 20 a 400 mg L⁻¹. As soluções ternárias foram previamente tamponadas em pH 5,0. Após 48 horas de agitação, alíquotas foram retiradas e, em seguida, diluídas em balões volumétricos para posterior determinação da concentração de cada íon metálico por FAAS.

4.7.5 Seletividade de adsorção

Nos estudos de seletividade, amostras de 50 mg de QETF foram colocadas em contato com 50 mL de soluções contendo uma mistura dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), cuja concentração de cada um dos íons foi de 10 ou 100 mg L⁻¹ e mantidos sob agitação durante 48 horas. Os experimentos foram realizados sem ajuste do pH das soluções. Posteriormente, alíquotas foram retiradas, diluídas para um volume adequado e a concentração dos íons metálicos foi determinada por FAAS. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.7.6 Remoção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adicionados em uma amostra de água de lagoa

Uma amostra de água foi coletada em um único ponto da Lagoa do Peri, localizada em Florianópolis/SC - Brasil e armazenada em um frasco plástico de polietileno com volume de 1,5 L. A amostra inicialmente foi filtrada utilizando um sistema de filtração a vácuo Advantec MFS, acoplado com membrana de 0,45 μm Schleicher & Schuell, a fim de retirar o material particulado. A seguir, foi realizada uma análise semi-quantitativa da amostra através de ICP-MS. Posteriormente, íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram adicionados, resultando em uma concentração de 10 mg L^{-1} para cada um dos íons metálicos investigados. Posteriormente, alíquotas de 50 mL desta amostra de água contendo os íons metálicos foram colocadas em contato com diferentes massas de QETF (25 a 200 mg) por um período de 48 horas. Após este período, alíquotas foram retiradas, diluídas para um volume adequado e a concentração dos íons metálicos foi determinada por FAAS.

4.7.7 Estudos de dessorção e reuso

Para os estudos de dessorção, 20 mg de QETF foram colocados em contato com 50 mL de soluções 25 mg L^{-1} dos íons metálicos, tamponadas no pH ótimo de adsorção. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção para cada íon metálico investigado, o adsorvente carregado com os metais foi coletado por filtração a vácuo com membrana de 0,45 μm e lavado abundantemente com água destilada para remover qualquer metal não adsorvido e seco em estufa a 60 °C. A quantidade adsorvida de íon metálico por grama de QETF foi determinada através da concentração final de cada íon metálico no sobrenadante das soluções. O adsorvente carregado com os metais foi colocado em contato com 50 mL dos seguintes eluentes: H_2O , HNO_3 , HCl , KCl , NH_4Cl e EDTA preparados em várias concentrações e mantidos sob agitação por um período de 3 horas. A quantidade dessorvida de cada íon metálico foi determinada por FAAS e a percentagem de dessorção foi calculada utilizando a equação 29. Este processo foi repetido cinco vezes para verificar a eficiência de reuso do adsorvente, mas a partir do 2º ciclo de adsorção/dessorção os

experimentos foram realizados somente com o melhor eluente e sua respectiva concentração.

$$\text{dessorção(\%)} = \frac{\text{quantidade dessorvida de íon metálico}}{\text{quantidade adsorvida de íon metálico}} \times 100 \quad (29)$$

4.8 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS POR FAAS

4.8.1 Preparação da curva de calibração de Cu(II)

Foi preparada uma série de soluções padrão, onde alíquotas de 125, 250, 500 e 750 μL de uma solução padrão estoque 100 mg L^{-1} de Cu(II), foram adicionadas em balões volumétricos de 25 mL, e avolumados com HNO_3 1% (v/v). Estas soluções contêm, respectivamente, 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mg L^{-1} de Cu(II).

4.8.2 Preparação da curva de calibração de Cd(II)

Foi preparada uma série de soluções padrão, onde alíquotas de 200, 400, 600 e 800 μL de uma solução padrão estoque 100 mg L^{-1} de Cd(II), foram adicionadas em balões volumétricos de 100 mL, e avolumados com HNO_3 1% (v/v). Estas soluções contêm, respectivamente, 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mg L^{-1} de Cd(II).

4.8.3 Preparação da curva de calibração de Pb(II)

Foi preparada uma série de soluções padrão, onde alíquotas de 125, 250, 500 e 750 μL de uma solução padrão estoque 100 mg L^{-1} de Pb(II), foram adicionadas em balões volumétricos de 25 mL, e avolumados com HNO_3 1% (v/v). Estas soluções contêm, respectivamente, 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mg L^{-1} de Pb(II).

4.8.4 Parâmetros operacionais

As concentrações dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), foram determinadas através de um espectrômetro de absorção atômica em chama, onde foram utilizados os parâmetros operacionais descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros operacionais utilizados para a determinação da concentração dos íons metálicos por FAAS.

Parâmetros ¹	Elemento		
	Cu	Cd	Pb
Comprimento de onda (nm)	324,8	228,8	283,3
Corrente da lâmpada (mA)	4	4	5
Largura da fenda espectral (nm)	0,5	0,5	0,5
Oxidante	ar	ar	ar
Combustível	acetileno	acetileno	acetileno
Estequiometria da chama	oxidante	oxidante	oxidante
Limite de detecção ² ($\mu\text{g L}^{-1}$) ($n = 10$)	7,1	2,4	9,6

¹ Para todos os elementos, a taxa de aspiração foi de $6,0 \text{ mL min}^{-1}$.

² Calculado como $3s$, onde “s” é a estimativa do desvio padrão.

Segundo Welz e Sperling (1999), os elementos cobre, cádmio e chumbo são facilmente determinados por FAAS e não exibem interferências perceptíveis, utilizando-se a chama ar/acetileno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QETF

A caracterização no novo material adsorvente foi realizada empregando as técnicas de MEV, EDX, IV, CHN, TGA e DSC, cujos resultados e discussão estão descritos a seguir.

5.1.1 Análises de MEV e EDX

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação a observação da superfície da amostra. É uma técnica muito utilizada no estudo de morfologia de polímeros. A partir da MEV, também é possível verificar o tamanho das partículas da amostra (COELHO, 2006).

A micro-análise por energia dispersiva de raios-X, comumente chamada de EDX, é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. É uma técnica não destrutiva, onde os raios emitidos pela amostra são convertidos em cargas elétricas para a identificação da energia dos raios-X e, conseqüentemente, dos respectivos elementos presentes na amostra.

As fotomicrografias e os espectros de EDX da quitosana, do TF e da QETF estão ilustrados na Figura 9.

O tamanho das partículas foi determinado a partir da micrografia de uma população de partículas. O tamanho médio das partículas de quitosana foi de, aproximadamente, 200 μm , enquanto o tamanho médio das partículas de QETF foi de, aproximadamente, 100 μm . Pode-se perceber, também, a ausência de macroporos nas amostras.

Na Figura 9a, observam-se picos que são atribuídos a átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, os quais estão presentes na quitosana. No espectro do TF (Figura 9b), observam-se picos referentes a átomos de oxigênio, sódio e fósforo. No espectro da QETF (Figura 9c), verificam-se, além dos picos referentes a átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, um pico em aproximadamente 2,0 keV, referente a átomos de fósforo, os quais estão presentes no trifosfato. A análise semi-quantitativa de EDX revelou uma percentagem atômica de fósforo no novo material adsorvente de $4,46 \pm 0,26\%$ (m/m).

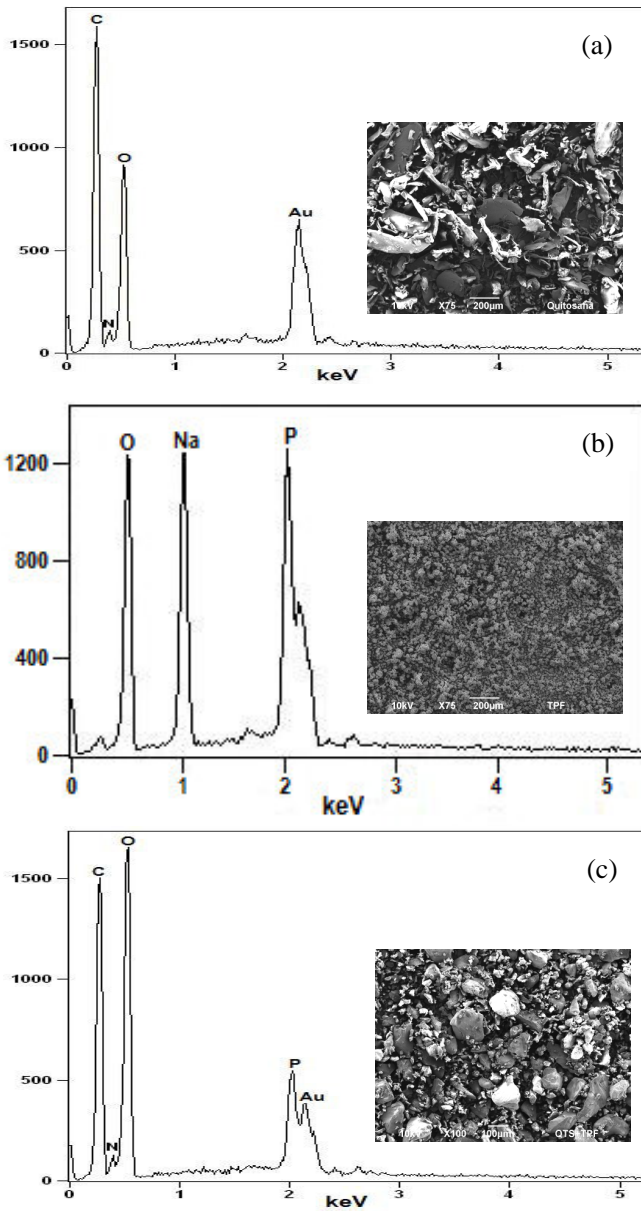


Figura 9. Fotomicrografias e espectros de EDX: (a) quitosana, (b) TF e (c) QETF.

5.1.2 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de IV da quitosana, TF, quitosana reticulada com epiclorigrina (QE) e QETF estão ilustrados na Figura 10.

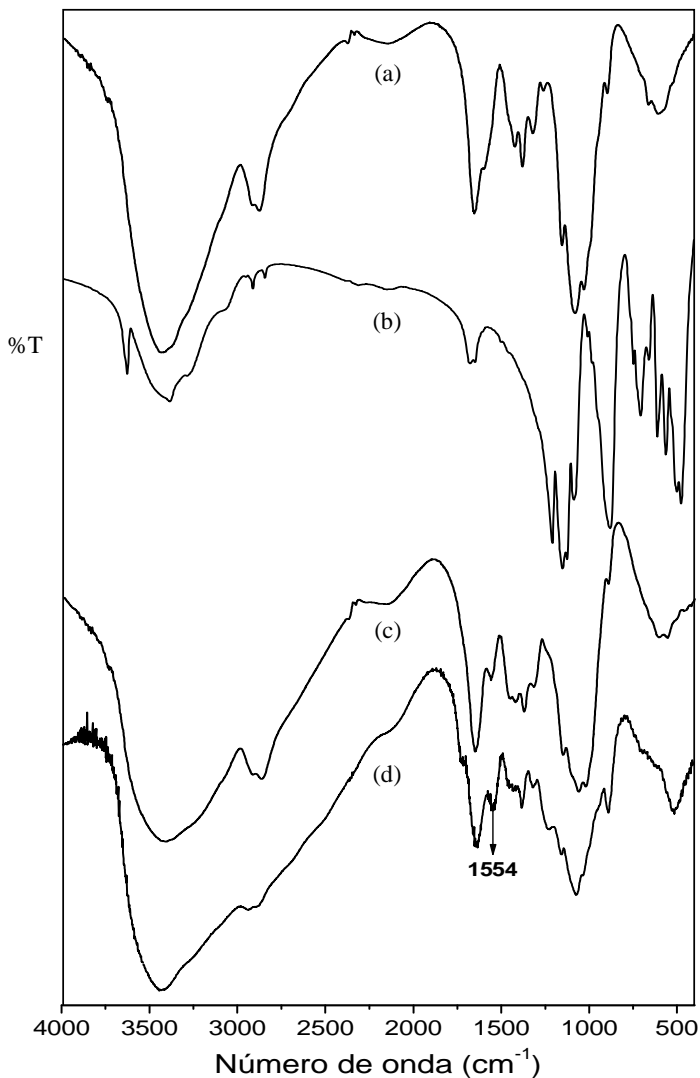


Figura 10. Espectros de IV: (a) quitosana, (b) TF, (c) QE e (d) QETF.

No espectro de IV da quitosana (Figura 10a), observa-se uma banda intensa em 3439 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação O-H. As bandas em 2930 e 2880 cm^{-1} referem-se à deformação axial de C-H. Observa-se também uma banda de deformação axial C=O de amida secundária em 1655 cm^{-1} e um ombro em 1602 cm^{-1} referente à deformação angular de N-H de amina primária. A banda em 1381 cm^{-1} é atribuída à deformação angular de C-H do grupo CH_3 , referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, visto que a quitosana não está completamente desacetilada. Finalmente, a banda em 1081 cm^{-1} referente à deformação axial C-O de álcool primário (COELHO *et al.*, 2007).

A Figura 10b apresenta o espectro de IV do TF. As bandas em 1214 e 888 cm^{-1} estão relacionadas à deformação axial de P=O do grupo fosfato e uma banda em 506 cm^{-1} atribuída à deformação angular de P=O.

O espectro de IV da QE (Figura 10c) mostra uma banda intensa em 3422 cm^{-1} atribuída à deformação axial de O-H, enquanto as bandas em 2930 e 2871 cm^{-1} correspondem à deformação axial de C-H. A banda em 1662 cm^{-1} é referente à deformação axial C=O de amida secundária. A banda em 1381 cm^{-1} é atribuída à deformação angular da ligação C-H de CH_3 , originário do grupo acetamido. A banda em 1069 cm^{-1} refere-se à deformação axial C-O de álcool primário. Os espectros da quitosana e da quitosana reticulada com epiclorigrina foram muito semelhantes, o que era de se esperar, pois os grupos funcionais da epiclorigrina estão presentes na quitosana (COELHO, 2006). Entretanto, observa-se uma nova banda em 1568 cm^{-1} , provavelmente dos grupos amino da quitosana carregados positivamente.

O espectro de IV da QETF (Figura 10d) apresenta uma nova banda em 1554 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a uma interação iônica entre os grupos NH_3^+ da quitosana modificada e os grupos fosfato do TF carregados negativamente (SURESHKUMAR *et al.*, 2010; MOURA *et al.*, 2009; LAUS *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2001), como também as bandas em 3427 , 2925 , 2880 , 1647 , 1385 e 1081 cm^{-1} presentes no espectro da quitosana e as bandas em 1225 , 891 e 516 cm^{-1} observadas no espectro do TF. Através da identificação das bandas presentes no espectro da QETF, pode-se comprovar que ocorreu modificação na superfície do polímero.

5.1.3 Análise elementar de CHN

A análise da composição de C, H e N é uma técnica também utilizada para confirmar as modificações realizadas com a quitosana, através da alteração do percentual dos átomos de C, H e N, devido à introdução de novos grupos na cadeia da quitosana. Na Tabela 3, estão apresentados o percentual dos átomos de C, H e N da quitosana, QE e QETF. Observou-se que o percentual dos átomos de C e H da QE aumentou, quando comparado com os valores obtidos para a quitosana. Observou-se também a diminuição no percentual dos átomos de C, H e N da QETF, devido à introdução de grupos fosfato.

Tabela 3. Análise elementar de CHN da quitosana e quitosana modificada.

Amostra	Composição (%)		
	C	H	N
Quitosana	39,43	8,41	7,30
QE	41,12	8,63	6,76
QETF	29,00	7,44	4,78

5.1.4 Análises de TGA e DSC

Objetivando-se avaliar a estabilidade térmica da QETF, foram realizadas análises de TGA e DSC.

As curvas de TGA da quitosana, TF, QE e QETF são mostradas na Figura 11. No termograma é possível verificar que a perda de massa ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, observa-se que as amostras apresentaram perda de massa de 2-10% na faixa de temperatura de 64 a 110 °C, devido à perda de água adsorvida fisicamente na superfície dos materiais.

O segundo estágio revelou que a temperatura de degradação da quitosana foi em 332,2 °C com perda de massa de 49,7%. A QE apresentou temperatura de degradação em 275,4 °C com perda de massa de 44,9%. Na degradação da QETF ocorreu perda de massa de 37,8% em 231,6 °C. Contudo, o TF apresentou perda de massa insignificante, uma vez que o ponto de fusão do TF é em 620 °C (RASKOVIĆ, 2007).

A temperatura do segundo estágio de degradação da QETF foi significativamente menor (diferença em torno de 100 °C) do que a da quitosana pura, isto indica que o novo material adsorvente é menos estável termicamente. Isso, porém não é um fator limitante na aplicação do novo material como adsorvente, já que o processo de adsorção, normalmente, é feito em temperatura ambiente ou algo bem próximo a esse valor.

A diminuição da estabilidade térmica da QETF, em relação à quitosana pura, pode ser atribuída às interações iônicas entre os grupos amino da quitosana carregados positivamente e os grupos fosfato do TF carregados negativamente, e à diminuição das interações intramoleculares e intermoleculares por ligações de hidrogênio existentes na quitosana pura, uma vez que, as moléculas de epícloridrina e trifosfato ocupam um espaço considerável entre as cadeias do polímero (VASCONCELOS, 2008; NG *et al.*, 2002).

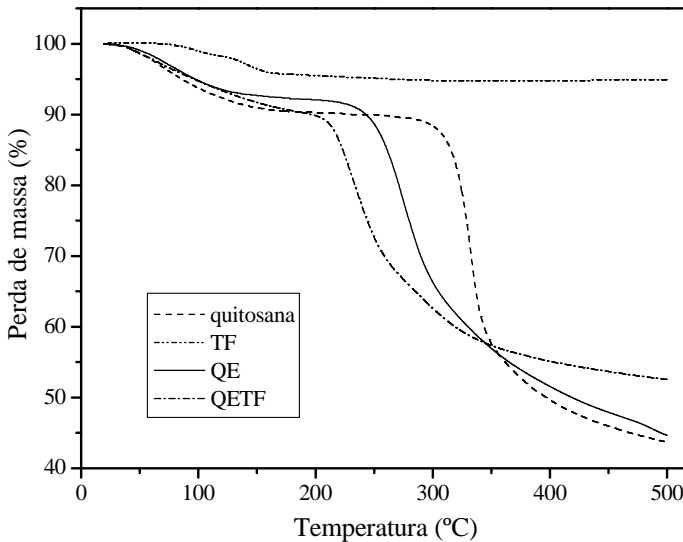


Figura 11. Termogramas de TGA da quitosana, do TF, da QE e da QETF.

A Figura 12 mostra os termogramas de DSC da quitosana, TF, QE e QETF. Nesta figura, observa-se para todas as amostras um pico endotérmico por volta de 88-135 °C, correspondente à remoção de água contida nas amostras.

A curva de DSC da quitosana apresentou um pico exotérmico em 308,6 °C, enquanto que na curva do TF, observou-se um pequeno pico exotérmico em 207,1 °C. Para a amostra de QE, este pico é observado em 258,0 °C. No termograma da QETF observam-se três picos exotérmicos em 209,1; 235,4 e 282,6 °C. Os picos exotérmicos podem ser atribuídos à degradação térmica dos materiais. A diferença significativa observada na posição do pico exotérmico da quitosana pura e da QETF, indica a modificação na superfície da quitosana.

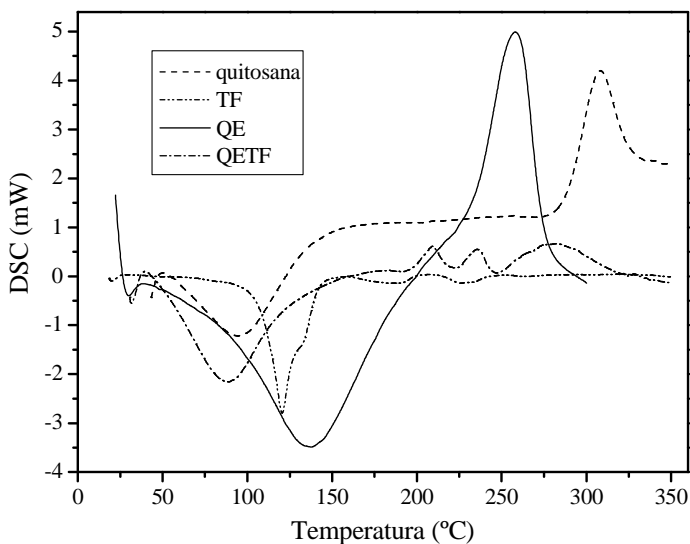


Figura 12. Termogramas de DSC da quitosana, do TF, da QE e da QETF.

Os resultados obtidos através das análises de MEV, EDX, IV, CHN, TGA e DSC, confirmaram a formação do novo material adsorvente (QETF).

5.2 EFEITO DA SOLUBILIDADE

Os resultados referentes à solubilidade da quitosana e QETF são apresentados na Tabela 4. Observou-se que o novo material adsorvente foi insolúvel em condições ácidas, devido às ligações covalente e iônica formadas entre a cadeia da quitosana e os agentes reticulantes

epicloridrina e trifosfato. A quitosana, como esperado, foi solúvel em meio ácido, uma vez que apresenta alta hidrofiliçidade, devido aos grupos amino, fazendo com que a mesma seja solúvel em soluções diluídas de ácidos orgânicos e minerais. Desta forma, a modificação química, através da reação de reticulação com diferentes agentes reticulantes, é necessária para reforçar a estabilidade química da quitosana em meio ácido, tornando-a adequada para a remoção de poluentes químicos presentes em solução aquosa em condições ácidas (MI *et al.*, 2003; NGAH *et al.*, 2002).

Tabela 4. Efeito da solubilidade da quitosana e QETF em soluções ácidas, água e solução básica.

Amostra	Efeito da solubilidade			
	HCl 0,1M	CH ₃ COOH 1% (v/v)	Água	NaOH 0,1M
Quitosana	solúvel	solúvel	insolúvel	insolúvel
QETF	insolúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel

5.3 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A curva de titulação potenciométrica da QETF (Figura 13), apresentou três regiões tamponadas, correspondendo às dissociações da QETF, da quitosana em excesso e, acima de pH 11, à dissociação do solvente.

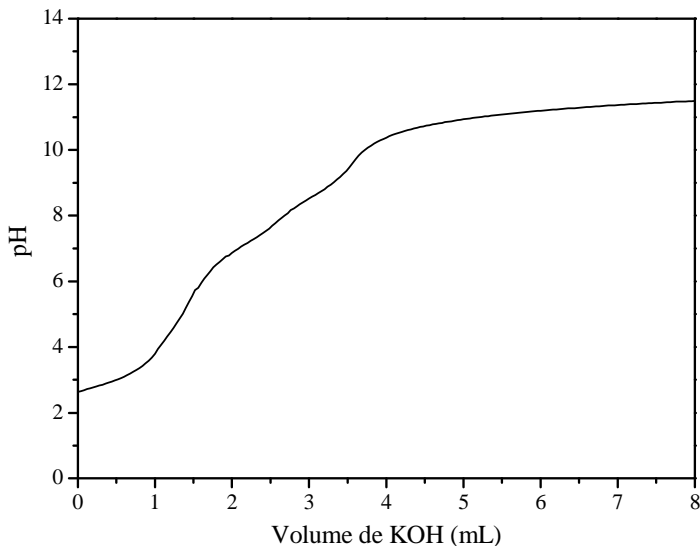
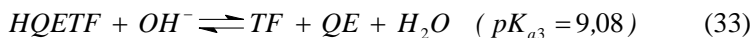
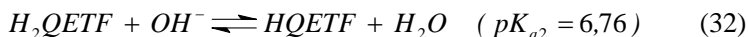
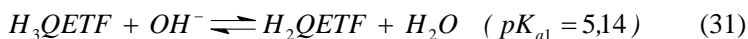
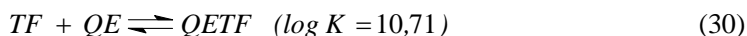


Figura 13. Curva de titulação potenciométrica da QETF.

A constante de formação da QETF (equação 30), bem como suas constantes de dissociação ácida (pK_a), definidas pelas equações 31-33, foram calculadas a partir dos dados potenciométricos.



As curvas de distribuição das espécies para o adsorvente QETF em função do pH estão apresentadas na Figura 14. Nesta figura, verifica-se que o adsorvente triprotonado (H_3QETF) predomina em valores de pH abaixo de 4,5 e a sua desprotonação dá espaço para a formação da espécie diprotonada H_2QETF , que possui um máximo de formação em pH 5,9. Essa espécie sofre uma desprotonação originando a espécie monoprotionada $HQETF$, que possui um máximo de 83% de

formação em pH 8, decrescendo em valores de pH maiores, dando origem ao TF livre e completamente desprotonado. O TF aparece na solução em valores de pH acima de 7, onde inicia o rompimento das interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio que envolvem o TF a QE.

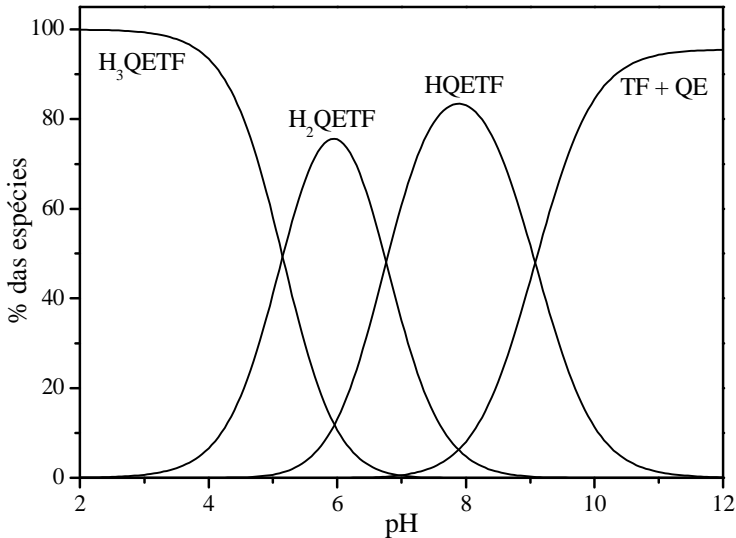


Figura 14. Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o adsorvente QETF, onde QE é a quitosana-epicloridrina livre, HQETF, H₂QETF e H₃QETF representam o adsorvente mono, di e triprotonado, respectivamente.

5.4 EFEITO DO pH

O pH da solução aquosa é um importante parâmetro em processos de adsorção. Para avaliar o efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II) e Cd(II) pela QETF, foram utilizadas soluções tamponadas na faixa de pH 2 a 11, enquanto que para a adsorção dos íons Pb(II), o estudo foi realizado com soluções tamponadas na faixa de pH 2 a 5, uma vez que foi observado a precipitação de hidróxido de chumbo(II) em valores de pH mais elevados. A Figura 15 ilustra o efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Observou-se que a capacidade de adsorção dos íons Cu(II) aumentou com o pH da solução até um valor máximo em torno de 6,0 e

então diminuiu com o aumento do pH. Este valor de pH também foi obtido em outros estudos que utilizaram quitosana e quitosana modificada para adsorção de íons Cu(II) (VASCONCELOS *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2009-a e b; VASCONCELOS *et al.*, 2008; VITALI *et al.*, 2008-a; COELHO *et al.*, 2007; JUSTI *et al.*, 2005; NGAH *et al.*, 2004; CHU, 2002; NGAH *et al.*, 2002).

Comportamento semelhante também foi observado para os íons Cd(II), contudo o valor máximo de adsorção foi alcançado em pH próximo de 7,0. Enquanto que, o pH ótimo para a adsorção dos íons Pb(II) foi 5,0.

Observou-se também que a QETF apresentou maior capacidade de adsorção para os íons Cu(II) em toda faixa de pH estudada, o que sugere uma possível afinidade por este íon metálico.

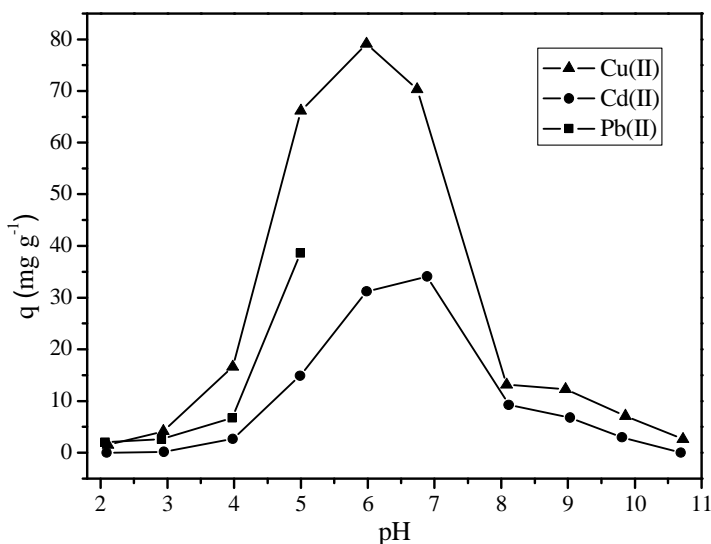


Figura 15. Efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Em pH ácido, a superfície do adsorvente está completamente coberta por íons hidrônio, dificultando a adsorção dos íons metálicos pelos sítios de adsorção do novo material adsorvente. Com a elevação do pH, a concentração dos íons H_3O^+ diminui, facilitando a adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2006). Em pH alcalino, observou-se que a adsorção dos íons Cu(II) e Cd(II) pela QETF diminuiu significativamente, uma vez que, os

resultados referentes à titulação potenciométrica (Figura 14) mostraram que, em pH acima de 7, as interações iônicas entre os grupos amino da quitosana modificada (QE) e os grupos fosfato do trifosfato começam a romper. Portanto, o trifosfato com o íon metálico complexado passa para a solução, a quantidade adsorvida de íon metálico diminui, chegando a atingir valores próximo a zero em torno de pH 11, onde as interações QE/TF é praticamente inexistente.

5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Utilizando o pH ótimo de adsorção, foi realizado estudo cinético de adsorção a fim de se determinar o tempo para o sistema atingir o equilíbrio.

A cinética de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF está representada na Figura 16. A curva cinética mostra que os equilíbrios de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram alcançados em, aproximadamente, 30, 10 e 12 horas, respectivamente, permanecendo constantes até o fim do experimento (72 horas).

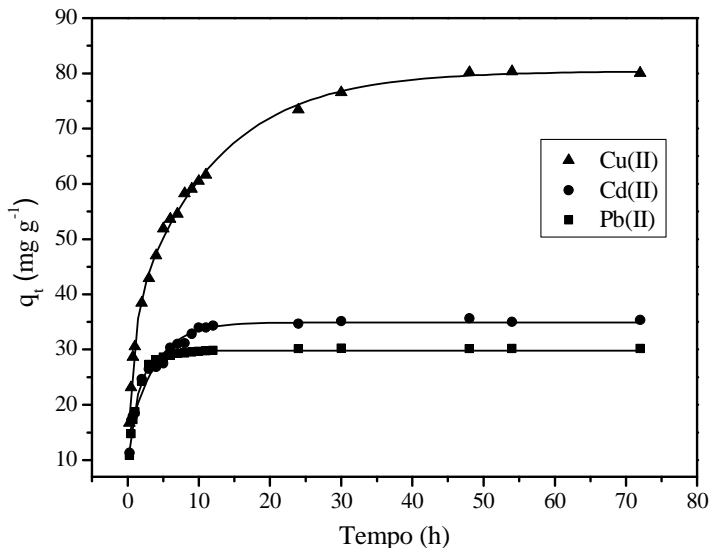


Figura 16. Cinética de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Uma boa correlação dos parâmetros D e r^2 explicam o mecanismo de adsorção do íon metálico na superfície do adsorvente (HO e McKAY, 2000). Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção dos íons metálicos pela QETF, os modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula foram testados. A validade destes três modelos foi analisada através dos gráficos lineares de $\log(q_e - q_t)$ em função do t , (t/q_t) em função do t e q_t em função do $t^{1/2}$, respectivamente, e não lineares de q_t em função do t para os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. Os parâmetros cinéticos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Modelo cinético	Parâmetros	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Pseudo primeira-ordem não linear	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	72,50	32,52	29,42
	k_1 (h ⁻¹)	0,279	0,954	1,179
	r^2	0,818	0,829	0,957
	D (%)	19,19	10,76	4,52
Pseudo primeira-ordem linear	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	50,87	20,44	15,35
	k_1 (h ⁻¹)	0,118	0,281	0,452
	r^2	0,986	0,958	0,979
	D (%)	55,18	52,34	56,33
Pseudo segunda-ordem não linear	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	78,44	35,09	31,12
	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	$5,84 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-2}$	$5,91 \times 10^{-2}$
	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	35,93	46,54	57,24
	r^2	0,934	0,952	0,989
Pseudo segunda-ordem linear	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	83,61	35,87	30,42
	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	$4,18 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-2}$	$9,25 \times 10^{-2}$
	h (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	29,22	40,66	85,60
	r^2	0,998	0,999	0,999
Difusão intrapartícula	D (%)	9,98	5,67	1,93
	k_i (mg g ⁻¹ h ^{-1/2})	13,14	7,44	7,74
	r^2	0,939	0,947	0,942
	D (%)	42,84	48,08	47,98

Observa-se, na Tabela 5, que os modelos de pseudo primeira-ordem nas formas não linear e linear apresentaram valores de D mais elevados do que os obtidos para os modelos de pseudo segunda-ordem nas formas não linear e linear. Além disso, as quantidades adsorvidas calculadas ($q_{e,calc}$) foram significativamente diferentes das quantidades adsorvidas experimentais ($q_{e,exp}$), as quais foram de $80,19 \text{ mg g}^{-1}$ para Cu(II), $34,33 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd(II) e $29,88 \text{ mg g}^{-1}$ para Pb(II). Para o modelo de difusão intrapartícula, verificou-se que os valores de D foram elevados. Portanto, os resultados indicam que os modelos de pseudo primeira-ordem e difusão intrapartícula são inadequados para interpretar o mecanismo cinético de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Os dados experimentais da cinética de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF se adequaram melhor ao modelo de pseudo segunda-ordem, uma vez que, foram obtidos os melhores valores de D e r^2 empregando este modelo na sua forma linear. Isto indica que esse é o modelo mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Uma vez que o modelo de pseudo segunda-ordem leva em consideração a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente; o mesmo propõe que a velocidade de adsorção seja dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio, assinalando a quimissorção como etapa determinante do mecanismo cinético. Por sua vez, o modelo de pseudo primeira-ordem assume que a concentração do adsorvato é constante e leva em consideração apenas os sítios de adsorção do adsorvente. Isto propõe que a velocidade de adsorção seja dependente somente da quantidade de íons na superfície do adsorvente (VASCONCELOS, 2008; HO e McKAY, 2000).

Além disso, verificou-se uma pequena diferença entre $q_{e,calc}$ ($83,61 \text{ mg g}^{-1}$ para Cu(II), $35,87 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd(II) e $30,42 \text{ mg g}^{-1}$ para Pb(II)) e $q_{e,exp}$ ($80,19 \text{ mg g}^{-1}$ para Cu(II), $34,33 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd(II) e $29,88 \text{ mg g}^{-1}$ para Pb(II)), o que representa um erro relativo de 4,3% para os íons Cu(II), 4,5% para os íons Cd(II) e 1,8% para os íons Pb(II). Como exemplo demonstrativo, na Figura 17 estão ilustrados os gráficos obtidos através da equação de pseudo segunda-ordem na sua forma linear.

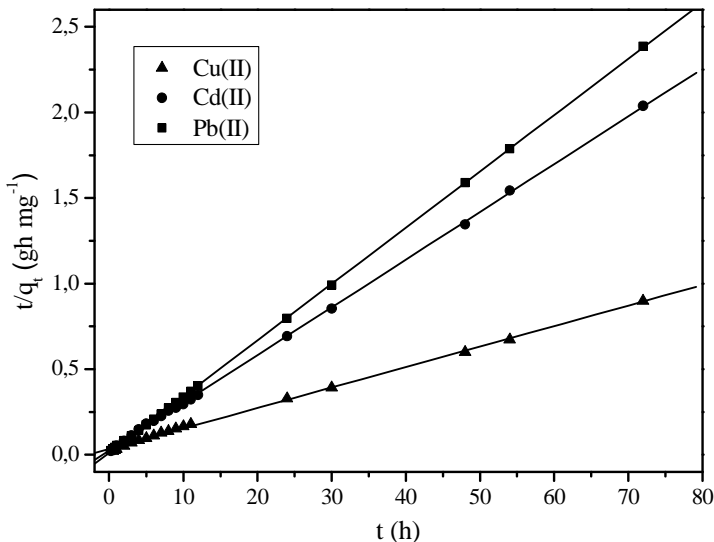


Figura 17. Linearização do modelo cinético de pseudo segunda-ordem na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Diversos trabalhos na literatura envolvendo a adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), dentre outros íons metálicos, pela quitosana e quitosana modificada, mostram que o modelo cinético de pseudo segunda-ordem também foi o que promoveu melhor correlação dos dados experimentais (CHEN *et al.*, 2009; POPURI *et al.*, 2009; TAO *et al.*, 2009; VASCONCELOS *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2009-a; CHAUHAN e SANKARARAMAKRISHNAN, 2008; NGAH e FATINATHAN, 2008; VASCONCELOS *et al.*, 2008; VITALI *et al.*, 2008-a e b; COELHO *et al.*, 2007; SANKARARAMAKRISHNAN *et al.*, 2007; VASCONCELOS *et al.*, 2007; VITALI *et al.*, 2006; JUSTI *et al.*, 2005; NGAH *et al.*, 2004; SAG e AKTAY, 2002; WU *et al.*, 2001).

5.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE SOLUÇÕES INDIVIDUAIS

A Figura 18 mostra a isoterma de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF. Nesta figura pode ser observada a relação entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) de cada íon metálico na superfície do adsorvente e a concentração de equilíbrio desses íons

remanescentes na fase aquosa (C_e). Esta relação mostra que a quantidade adsorvida de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF aumenta com a concentração de equilíbrio dos mesmos em solução, alcançando progressivamente a saturação da superfície do adsorvente em elevadas concentrações.

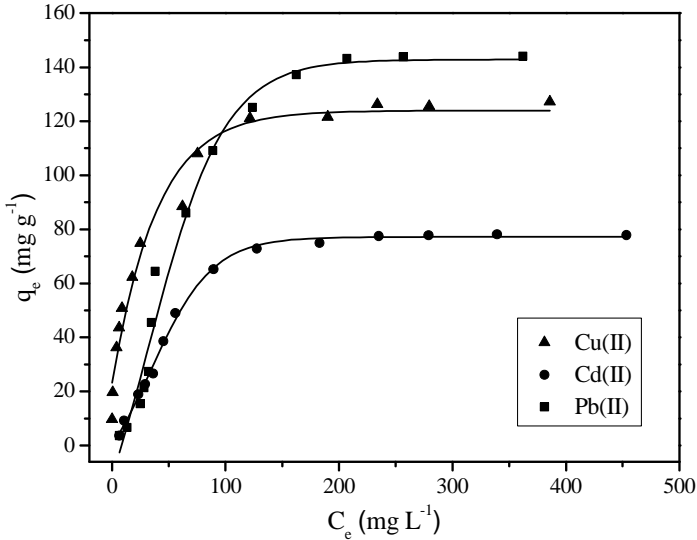


Figura 18. Isotermas de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Para interpretar os dados experimentais de adsorção, foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e D-R, cujas equações são as mais empregadas em estudos de adsorção de íons metálicos em solução. A escolha do modelo de isoterma para a determinação dos parâmetros de adsorção ocorreu em função da análise dos melhores valores de D e r^2 obtidos. Os parâmetros de adsorção obtidos através das equações de Langmuir, Freundlich e D-R nas suas respectivas formas não linear e linear estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros das isotermas de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

Isoterma	Parâmetros	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Langmuir não linear	q_m (mg g ⁻¹)	130,38	98,16	215,74
	q_m (mmol g ⁻¹)	2,05	0,87	1,04
	K_L (L mg ⁻¹)	$6,38 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$8,48 \times 10^{-3}$
	r^2	0,965	0,957	0,932
	D (%)	13,44	14,69	16,10
Langmuir linear	q_m (mg g ⁻¹)	130,72	83,75	166,94
	q_m (mmol g ⁻¹)	2,06	0,74	0,80
	K_L (L mg ⁻¹)	$8,44 \times 10^{-2}$	$3,91 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-2}$
	r^2	0,998	0,997	0,990
	D (%)	13,10	15,29	12,18
Freundlich não linear	K_F (mg g ⁻¹)	29,74	8,04	7,29
	b_F	0,26	0,40	0,54
	r^2	0,958	0,854	0,855
	D (%)	16,25	27,46	21,62
Freundlich linear	K_F (mg g ⁻¹)	20,76	1,21	11,32
	b_F	0,38	0,88	0,49
	r^2	0,986	0,978	0,970
	D (%)	16,16	33,70	25,02
D-R não linear	q_m (mg g ⁻¹)	120,34	81,70	155,51
	q_m (mmol g ⁻¹)	1,89	0,73	0,75
	k (mol ² kJ ⁻²)	$-4,71 \times 10^{-3}$	$-1,97 \times 10^{-3}$	$-2,60 \times 10^{-3}$
	r^2	0,935	0,989	0,985
	D (%)	24,05	19,57	21,25
D-R linear	q_m (mg g ⁻¹)	124,72	2,18	385,54
	q_m (mmol g ⁻¹)	1,96	0,02	1,86
	k (mol ² kJ ⁻²)	$-5,92 \times 10^{-3}$	$-6,06 \times 10^{-3}$	$-3,53 \times 10^{-3}$
	r^2	0,985	0,964	0,970
	D (%)	28,58	77,57	81,70

Analisando os valores de D obtidos, observa-se que a equação de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais em relação às outras isotermas. Para interpretar a adsorção dos íons metálicos pela QETF, foi utilizado o modelo de Langmuir na forma linear, uma vez que os valores de D obtidos apresentaram pequena diferença em relação àqueles obtidos pela equação de Langmuir na forma não linear. Todavia, os valores de r^2 obtidos utilizando a equação de Langmuir na forma linear foram mais elevados quando comparados com os obtidos pela mesma equação, mas na sua forma não linear. Os gráficos obtidos utilizando a equação de Langmuir na sua forma linear, referente à adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF, estão ilustrados na Figura 19.

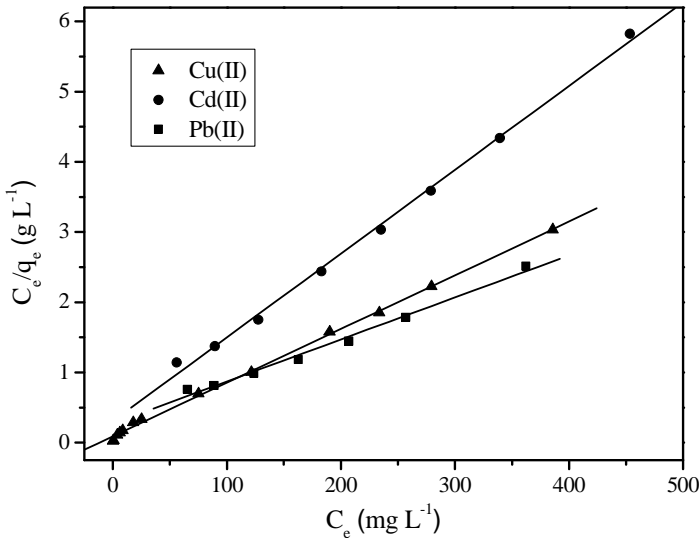


Figura 19. Linearização do modelo de isoterma de Langmuir na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF.

A capacidade efetiva de adsorção (q_m), em $mg g^{-1}$, obtida para Pb(II) foi aproximadamente 1,3 vezes maior do que para Cu(II) e cerca de 2,0 vezes maior do que para Cd(II), o que indica uma ordem de afinidade do adsorvente: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II). No entanto, ao serem considerados os valores de q_m , em $mmol g^{-1}$, verifica-se que o Cu(II) foi cerca de 2,6 vezes maior do que Pb(II) e, aproximadamente, 2,8 vezes

maior do que Cd(II); com isto, a ordem de afinidade se torna: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

Alguns autores sugerem que a ordem de afinidade pode ser justificada segundo a teoria de bases e ácidos moles e duros (HSBA) descrita por Pearson. De acordo com esta teoria, uma espécie “mole”, em geral, tem grande raio atômico, baixa carga efetiva nuclear e alta polarizabilidade, enquanto uma espécie “dura” possui características opostas. Além disso, íons metálicos “moles” terão preferência em formar complexos com ligantes com características de maciez e íons metálicos “duros” terão preferência em formar complexos com ligantes com características de dureza. Isto não significa que o complexo entre uma espécie “dura” com uma espécie “mole” não ocorrerá (MARTELL e HANCOCK, 1996; HOESCHELE *et al.*, 1991).

É importante salientar que o adsorvente QETF possui átomos de oxigênio, os quais são classificados como átomos ligantes duros. Assim, de acordo com a teoria de Pearson, estes átomos coordenam preferencialmente com íons metálicos classificados como duros (Al(III), Fe(III), Co(III), Cr(III), Ti(IV), alcalinos e alcalinos terrosos). Entretanto, os íons Cu(II) e Pb(II) são classificados como sendo espécies intermediárias, enquanto o íon Cd(II) uma espécie mole (HUHEEY *et al.*, 1993). Isto justifica a menor afinidade do adsorvente por Cd(II). Porém, como a teoria HSBA é puramente qualitativa não é possível justificar se o adsorvente terá mais afinidade por Cu(II) ou Pb(II).

Todavia, existem outros fatores que influenciam na afinidade entre íons metálicos e ligantes, entre os quais se destacam o tamanho, a geometria e o número de coordenação do metal, bem como a presença de grupos volumosos no ligante (MARTELL e HANCOCK, 1996). Então, comparando-se o tamanho dos átomos dos metais estudados, a partir dos valores do raio atômico apresentados na Tabela 1 (página 35), verifica-se que o Cu(II) é menor do que o Pb(II), sendo assim, o Cu(II) é uma espécie mais dura do que o Pb(II). Deste modo, a afinidade do adsorvente por Cu(II) é maior do que por Pb(II). Além disso, segundo Ajmal e colaboradores (1998), o adsorvente apresentou maior afinidade por Cu(II), uma vez que, o Cu(II) é um íon metálico paramagnético e de eletronegatividade superior a do Cd(II) e do Pb(II).

A Tabela 7 apresenta valores de capacidade efetiva de adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais utilizando quitosana e quitosana modificada, obtidos em diversos trabalhos registrados na literatura e neste estudo.

Tabela 7. Valores de capacidade efetiva de adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais utilizando como adsorventes quitosana e quitosana modificada, obtidos em diversos trabalhos na literatura e neste estudo.

Adsorvente	q_m (mg g ⁻¹)			Referência
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)	
Quitosana	33,44	-	-	Ngah <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	64,62	-	-	Ngah e Fatinathan, 2008
Quitosana	66,70	-	-	Zhou <i>et al.</i> , 2009-a
Quitosana	80,71	-	-	Ngah <i>et al.</i> , 2002
Quitosana	-	5,93	-	Babel e Kurniawan, 2003
Quitosana	-	6,52	-	Rangel-Mendez <i>et al.</i> , 2009
Quitosana	-	105	-	Evans <i>et al.</i> , 2002
Quitosana	-	-	115,6	Ng <i>et al.</i> , 2003
Quitosana	-	-	150,42	Paulino <i>et al.</i> , 2007
Quitosana-glutaraldeído	31,20	-	-	Ngah e Fatinathan, 2008
Quitosana-glutaraldeído	59,67	-	-	Ngah <i>et al.</i> , 2002
Quitosana-glutaraldeído	-	85,47	-	Sankaramakrishnan <i>et al.</i> , 2007
Quitosana-epicloridrina	39,31	-	-	Coelho <i>et al.</i> , 2007
Quitosana-epicloridrina	62,47	-	-	Ngah <i>et al.</i> , 2002
Quitosana-succinato	45,35	-	-	Birlik <i>et al.</i> , 2006
Quitosana-EGDE	45,94	-	-	Ngah <i>et al.</i> , 2002
Quitosana/PVA	47,85	-	-	Ngah <i>et al.</i> , 2004
Quitosana-heparina	81,04	-	-	Coelho <i>et al.</i> , 2007
Quitosana-H ₂ fmbme	113,6	-	-	Vasconcelos <i>et al.</i> , 2008
Quitosana-trifosfato	200	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2001
Quitosana-CS ₂	-	357,14	-	Sankaramakrishnan <i>et al.</i> , 2007
Quitosana/TiO ₂	-	-	145,53	Tao <i>et al.</i> , 2009
Quitosana-CS ₂	-	-	322,6	Chauhan <i>et al.</i> , 2008
Quitosana-alginato	8,4	6,6	-	Gotoh <i>et al.</i> , 2004-b
Quitosana-sulfoxina	53,8	32,9	-	Vitali <i>et al.</i> , 2008-a e b
Quitosana-corante	107,3	90,3	-	Vasconcelos <i>et al.</i> , 2009
Quitosana-BPMAMF	109	38,5	-	Justi <i>et al.</i> , 2005
Quitosana	37,88	-	13,05	Chen <i>et al.</i> , 2008
Quitosana-glutaraldeído	33,00	-	105,26	Chen <i>et al.</i> , 2009
Quitosana-epicloridrina	35,46	-	34,13	Chen <i>et al.</i> , 2008
Quitosana/pHEMA	-	50,25	71,43	Genç <i>et al.</i> , 2003
QETF	130,72	83,75	166,94	Presente estudo

Observa-se, na Tabela 7, que o valor obtido de capacidade efetiva de adsorção para Cu(II) no presente estudo, foi superior a praticamente todos os valores registrados na literatura, sendo inferior apenas ao encontrado por Lee e colaboradores (2001) quando usaram quitosana reticulada com trifosfato de sódio para adsorção de Cu(II). Contudo, os experimentos realizados pelo referido autor foram realizados a 30 °C e com uma velocidade de agitação de 400 rpm. Além disso, o material adsorvente foi apenas testado em soluções com os valores de pH 3,0; 4,0 e 5,1. Cabe registrar também que o pH dessas soluções foi ajustado com solução diluída de H₂SO₄, uma vez que, o adsorvente é solúvel em soluções diluídas de HCl e CH₃COOH, impossibilitando desta forma, a utilização de solução tampão contendo íon cloreto (HCl/KCl) ou acetato (CH₃COOH/CH₃COONa). Outra diferença constatada foi que a concentração de Cu(II) foi determinada por espectrofotometria UV-Vis, em 560 nm.

Na adsorção de Cd(II), o novo material adsorvente apresentou, em média, capacidade efetiva de adsorção superior aos outros adsorventes citados, com exceção da quitosana-CS₂ obtida por Sankararamakrishnan e colaboradores (2007), a qual apresentou o maior valor de capacidade.

Com relação à adsorção de Pb(II), observou-se que a capacidade efetiva de adsorção obtida neste estudo foi superior aos valores registrados na literatura, porém a quitosana-CS₂, preparada por Chauhan e Sankararamakrishnan (2008), teve um valor de adsorção superior ao obtido com QETF.

Portanto, pode-se afirmar que a modificação realizada na quitosana, de modo geral, melhorou a capacidade de adsorção do biopolímero em relação aos íons metálicos investigados e nas condições experimentais realizadas.

A fim de distinguir entre processo de adsorção física ou química, a energia livre de adsorção (E) foi calculada utilizando a equação 27.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2k}} \quad (27)$$

Os valores de E obtidos, utilizando a constante de D-R na forma não linear, tendo em vista os melhores valores de D e r^2 , foram de 10,3 kJ mol⁻¹ para Cu(II); 15,9 kJ mol⁻¹ para Cd(II) e 13,9 kJ mol⁻¹ para Pb(II), indicando que a adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF é um processo de natureza química.

5.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO COMPETITIVA

As Figuras 20-22 mostram as isotermas de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) presentes em soluções binárias e ternárias, além das curvas obtidas na isoterma de adsorção dos íons metálicos em soluções individuais, para fins de comparação. Assim como no estudo de isoterma de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, neste estudo também foi observado que a quantidade adsorvida desses íons pela QETF aumenta com a concentração de equilíbrio dos mesmos em solução, alcançando progressivamente a saturação da superfície do adsorvente em elevadas concentrações.

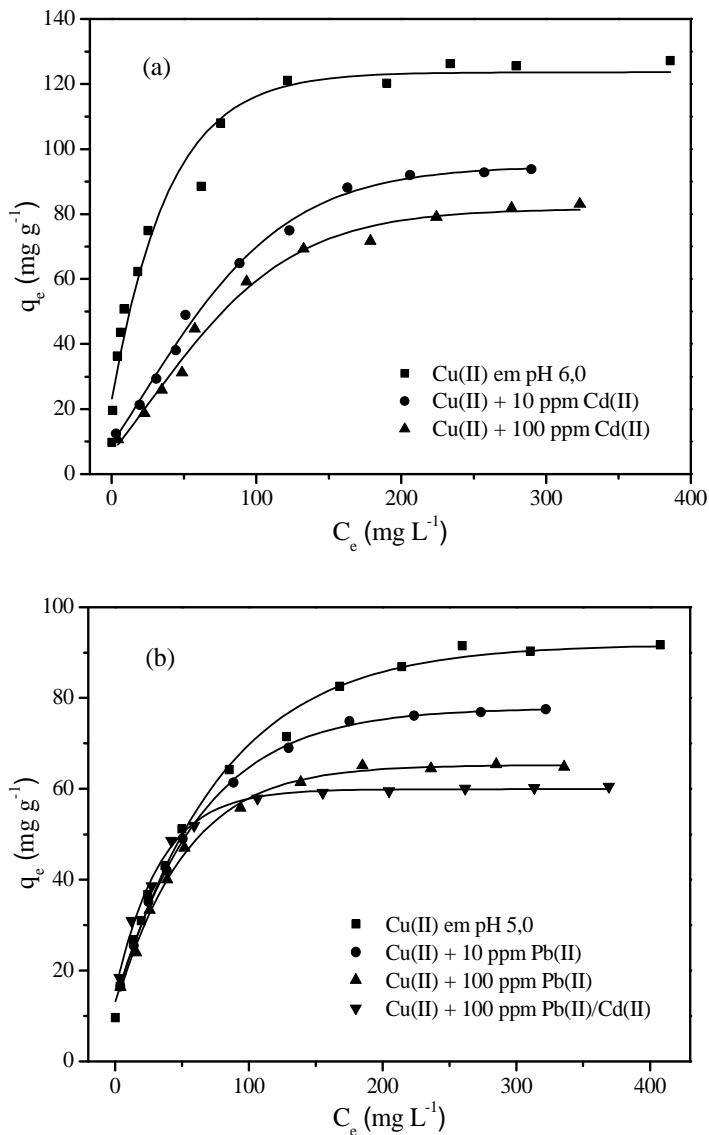


Figura 20. Isothermas de adsorção. Em (a) solução individual de Cu(II) e soluções binárias Cu(II)/Cd(II), em pH 6,0 e (b) solução individual de Cu(II), soluções binárias Cu(II)/Pb(II) e solução ternária Cu(II)/Cd(II)/Pb(II), em pH 5,0.

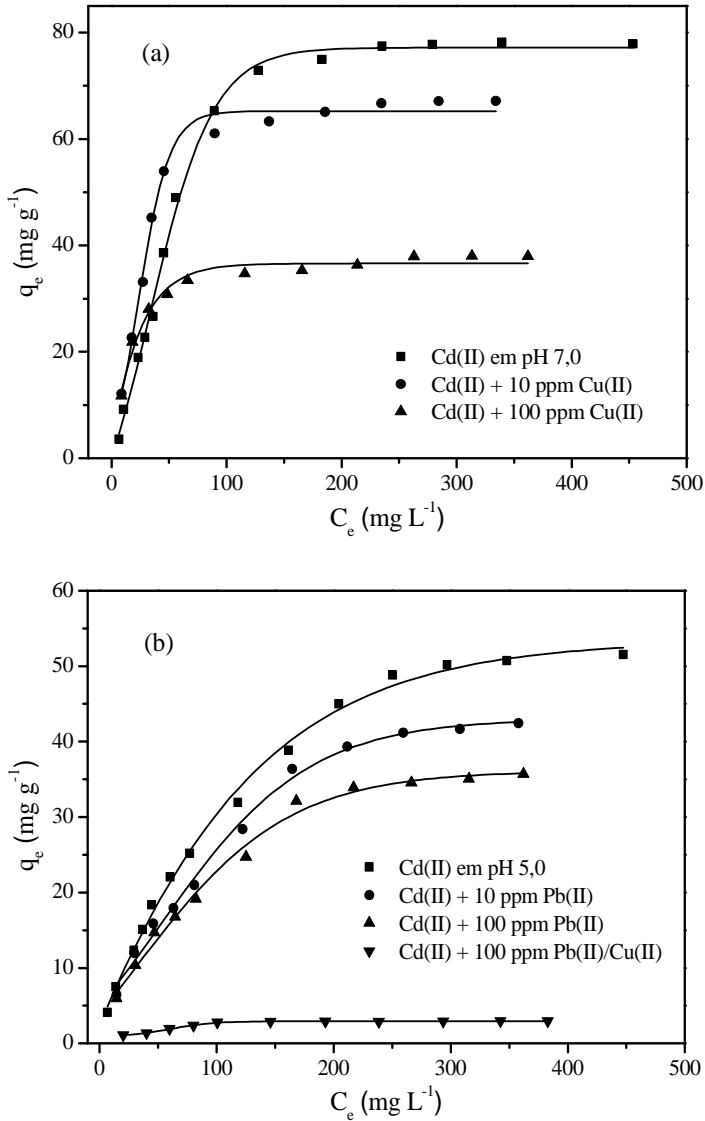


Figura 21. Isothermas de adsorção. Em (a) solução individual de Cd(II) e soluções binárias Cd(II)/Cu(II), em pH 7,0 e (b) solução individual de Cd(II), soluções binárias Cd(II)/Pb(II) e solução ternária Cd(II)/Cu(II)/Pb(II), em pH 5,0.

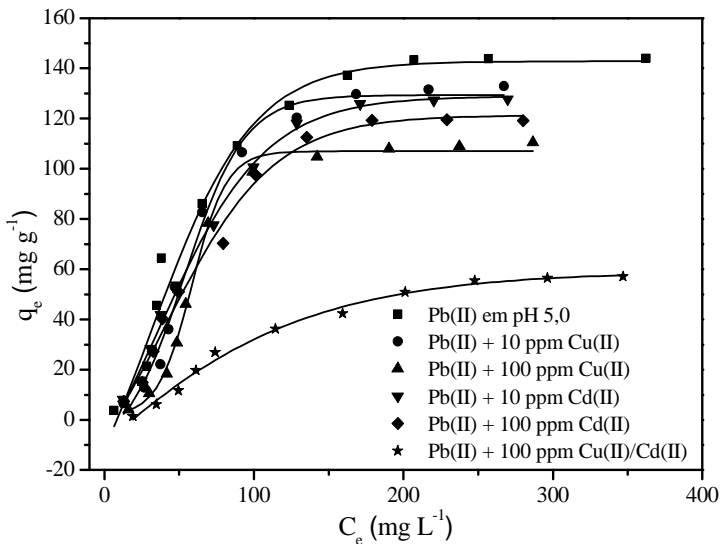


Figura 22. Isotermas de adsorção de Pb(II) em solução individual, soluções binárias Pb(II)/Cu(II) e Pb(II)/Cd(II) e solução ternária Pb(II)/Cu(II)/Cd(II), em pH 5,0.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, a qual apresenta os parâmetros da isoterma de Langmuir na forma linear para adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) presentes em soluções individuais, binárias e ternárias, e a análise da Figura 20a, constatou-se que ao aumentar a concentração de Cd(II), a quantidade adsorvida de Cu(II) em soluções binárias Cu(II)/Cd(II) foi menor em relação à solução individual. Com a adição de 10 mg L⁻¹ de Cd(II), verificou-se que ocorreu uma diminuição de 9,2% na quantidade adsorvida de Cu(II), porém com a adição de 100 mg L⁻¹ de Cd(II), observou-se uma redução de 22,8% na quantidade adsorvida de Cu(II).

Na Figura 20b, observou-se que a quantidade adsorvida de Cu(II) em soluções binárias Cu(II)/Pb(II) foi menor quando comparada à solução individual. A adição de 10 mg L⁻¹ de Pb(II) provocou uma redução de 15,8% na quantidade adsorvida de Cu(II), enquanto a adição de 100 mg L⁻¹ de Pb(II) provocou uma redução de 31,1% na quantidade adsorvida de Cu(II). Sendo assim, verificou-se que a adição de Pb(II) foi mais significativa do que a adição de Cd(II) à solução de Cu(II). É importante ressaltar que os experimentos com as soluções binárias Cu(II)/Pb(II) foram realizados em pH 5,0, ou seja, no pH ótimo de adsorção de Pb(II). Para a mistura ternária (Cu(II)/Cd(II)/Pb(II)),

observou-se que ocorreu uma diminuição de 40,2% na quantidade adsorvida de Cu(II). Além disso, é possível observar que até uma concentração de equilíbrio (C_e) de Cu(II) em torno de 65 mg L^{-1} as quantidades adsorvida de Cu(II) em soluções individual, binárias e ternária são semelhantes.

Na Figura 21a, constatou-se que com o aumento da concentração de Cu(II) à solução de Cd(II), a quantidade adsorvida de Cd(II) sofreu uma redução. Com a adição de 10 mg L^{-1} de Cu(II), verificou-se uma redução de 14,9%, enquanto que, com a adição de 100 mg L^{-1} de Cu(II), observou-se uma redução de 52,7% na quantidade adsorvida de Cd(II), em relação à solução individual.

Na Figura 21b, observou-se que até uma concentração de equilíbrio (C_e) de Cd(II) de aproximadamente 50 mg L^{-1} , as quantidades adsorvida de Cd(II) em soluções individual e binárias são próximas entre si, porém em C_e mais elevada, as quantidades adsorvida de Cd(II) em soluções binárias Cd(II)/Pb(II) foram menores em relação a quantidade adsorvida de Cd(II) em solução individual. A adição de 10 mg L^{-1} de Pb(II) provocou uma diminuição de 13,1% na quantidade adsorvida de Cd(II), enquanto que, com a adição de 100 mg L^{-1} de Pb(II), constatou-se uma diminuição de 29,5% na quantidade adsorvida de Cd(II). Comparando os resultados obtidos da Figura 21a com os da Figura 21b, verificou-se que a adição de Cu(II) provocou um efeito mais significativo na quantidade adsorvida de Cd(II) do que a adição de Pb(II) à solução de Cd(II). Além disso, verificou-se também que a adsorção de Cd(II) foi fortemente afetada quando Cu(II) e Pb(II) foram adicionados à solução, os quais provocaram uma redução de 95,1% entre a quantidade adsorvida de Cd(II) na solução individual e na mistura ternária (Cd(II)/Cu(II)/Pb(II)).

Na Figura 22, verificou-se que com a adição de 100 mg L^{-1} de Cu(II) ocorreu uma redução de 25,0% na quantidade adsorvida de Pb(II). Porém, com a adição de 100 mg L^{-1} de Cd(II) ocorreu uma redução de 18,8% na quantidade adsorvida de Pb(II), em relação à solução individual. Verificou-se também que a presença de Cu(II) e Cd(II) provocou uma diminuição de 43,8% entre a quantidade adsorvida de Pb(II) em solução individual com a mistura ternária (Pb(II)/Cu(II)/Cd(II)).

Estes resultados revelaram que a presença de Cu(II) teve um impacto mais forte sobre a adsorção dos íons Cd(II) e Pb(II) do que a presença destes íons na adsorção de Cu(II). Isto indica que o adsorvente QETF apresentou maior afinidade por Cu(II) do que por Cd(II) e Pb(II).

Além disso, a partir da análise dos valores de q_m , em mmol g^{-1} , obtidos nos experimentos com as soluções ternárias, observou-se que a adsorção do Cu(II) foi cerca de 2,2 vezes maior do que Pb(II) e 32,7 vezes maior do que Cd(II). Isto indica que a ordem de afinidade do adsorvente pelos íons metálicos foi: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II). Tal ordem de afinidade foi a mesma encontrada nos estudos de isotermas de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais (q_m em mmol g^{-1}).

Vale salientar que, esses resultados estão de acordo com o estudo realizado por Li e colaboradores (2003), os quais mostraram que os nanotubos de carbono apresentaram maior afinidade por Cu(II), uma vez que, a adsorção deste íon foi aproximadamente 1,7 vezes maior do que Pb(II) e 9,0 vezes maior do que Cd(II). Obtendo-se, então, a seguinte ordem de afinidade: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

Tabela 8. Parâmetros da isoterma de Langmuir na forma linear para adsorção dos íons metálicos presentes em soluções individuais, binárias e ternárias.

Metal	q_m (mg g^{-1})	q_m (mmol g^{-1})	K_L (L g^{-1})	K_L (L mol^{-1})	r^2
Cu(II) em pH 6,0	130,72	2,06	84,4	1,33	0,998
Cu(II) + 10 ppm Cd(II)	118,62	1,87	14,5	0,228	0,993
Cu(II) + 100 ppm Cd(II)	101,23	1,59	14,6	0,230	0,998
Cu(II) em pH 5,0	103,95	1,64	21,1	0,332	0,997
Cu(II) + 10 ppm Pb(II)	87,56	1,38	27,1	0,426	0,999
Cu(II) + 100 ppm Pb(II)	71,74	1,13	36,0	0,566	0,998
Cu(II) + 100 ppm Pb(II)/Cd(II)	62,62	0,98	87,6	1,38	0,999
Cd(II) em pH 7,0	83,75	0,74	39,1	0,348	0,997
Cd(II) + 10 ppm Cu(II)	70,72	0,63	62,6	0,557	0,999
Cd(II) + 100 ppm Cu(II)	39,49	0,35	68,6	0,610	0,999
Cd(II) em pH 5,0	68,21	0,61	8,24	0,073	0,996
Cd(II) + 10 ppm Pb(II)	59,45	0,53	7,87	0,070	0,992
Cd(II) + 100 ppm Pb(II)	47,85	0,43	9,20	0,082	0,994
Cd(II) + 100 ppm Pb(II)/Cu(II)	3,19	0,03	41,8	0,372	0,995
Pb(II) em pH 5,0	166,94	0,80	22,0	0,105	0,990
Pb(II) + 10 ppm Cu(II)	162,07	0,78	19,6	0,095	0,989
Pb(II) + 100 ppm Cu(II)	123,61	0,60	32,5	0,157	0,995
Pb(II) + 10 ppm Cd(II)	148,37	0,72	26,4	0,127	0,983
Pb(II) + 100 ppm Cd(II)	134,23	0,65	33,3	0,161	0,992
Pb(II) + 100 ppm Cu(II)/Cd(II)	93,46	0,45	5,51	0,027	0,992

5.8 SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II) E Pb(II)

Os experimentos de seletividade de adsorção foram realizados utilizando soluções contendo uma mistura dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), cuja concentração de cada um dos íons foi de 10 ou 100 mg L⁻¹, sem ajuste do pH das soluções. Sendo assim, os valores de pH final das soluções 10 e 100 mg L⁻¹ foram de 4,81 e 4,54, respectivamente.

É importante destacar que os experimentos de seletividade são importantes para verificar se a presença de outros íons pode ou não influenciar no processo de adsorção.

A Tabela 9 apresenta a quantidade dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adsorvidos pela QETF. Observou-se que o íon Cu(II) foi o mais adsorvido, independente das concentrações estudadas. Assim, tem-se mais um indício da maior afinidade do adsorvente por íons Cu(II). A ordem de seletividade do adsorvente com os íons metálicos observada foi: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II). Esta foi a mesma ordem encontrada nos estudos de isotermas de adsorção de soluções individuais e competitiva em soluções ternárias (q_m em mmol g⁻¹).

Tabela 9. Quantidade dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adsorvidos pela QETF sem ajuste do pH das soluções.

Metal	Concentração (mg L ⁻¹)	Quantidade adsorvida* (mg g ⁻¹)
Cu(II)	10	9,12 ± 0,19
	100	43,76 ± 0,33
Cd(II)	10	1,06 ± 0,12
	100	2,38 ± 0,20
Pb(II)	10	2,98 ± 0,22
	100	22,56 ± 0,26

* $n = 2$.

5.9 REMOÇÃO DE Cu(II), Cd(II) E Pb(II) ADICIONADOS EM UMA AMOSTRA DE ÁGUA DE LAGOA

Após os estudos de adsorção, o adsorvente foi então aplicado na remoção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), os quais foram adicionados, resultando em uma concentração de 10 mg L^{-1} , em uma amostra de água, coletada na Lagoa do Peri, fonte de abastecimento de água potável de algumas regiões do sul da ilha de Florianópolis. O pH inicial da amostra de água foi 7,18. A análise semi-quantitativa da amostra realizada através de ICP-MS revelou a presença dos elementos Na, Mg, K, Si, Sr, Ba e Zn. A concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foi menor do que o limite de detecção, o qual é de 18 ng L^{-1} para Cu(II), 2 ng L^{-1} para Cd(II) e 13 ng L^{-1} para Pb(II). Na Tabela 10 estão apresentadas as concentrações dos elementos determinadas por ICP-MS.

Tabela 10. Concentração dos elementos presentes na amostra de água da Lagoa do Peri determinada por ICP-MS.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Na	2.395
Mg	816
K	645
Si	615
Sr	62,4
Ba	22,2
Zn	10,4

Os percentuais de remoção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em função da massa de QETF estão representados na Figura 23. A Figura 23a mostra a remoção dos íons metálicos em soluções individuais, enquanto que a Figura 23b apresenta a remoção dos íons metálicos em soluções ternárias.

Na Figura 23a, observa-se que Cu(II) foi o íon metálico mais removido em toda a faixa de massa de adsorvente utilizada. Foi verificado que uma massa de 200 mg de QETF foi capaz de remover aproximadamente 100% de Cu(II), 98% de Pb(II) e 75% de Cd(II) adicionados na amostra de água, o que indica uma maior afinidade do adsorvente por íons Cu(II).

Na Figura 23b, verifica-se que 200 mg de QETF foram capazes de remover cerca de 99% de Cu(II), 93% de Pb(II) e 16% de Cd(II) em soluções ternárias. Observou-se uma diminuição abrupta na remoção do íon Cd(II), também observada nos experimentos de isotermas de adsorção utilizando soluções ternárias. Além disso, constatou-se que em toda a faixa de massa de adsorvente utilizada, a ordem de afinidade do adsorvente com os íons metálicos estudados foi à mesma obtida nos experimentos de isotermas de adsorção de soluções individuais e competitiva em soluções ternárias e de seletividade, ou seja, Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

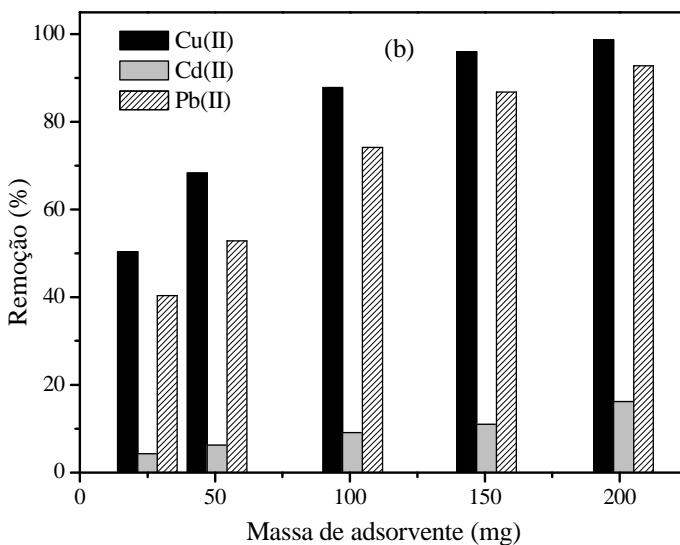
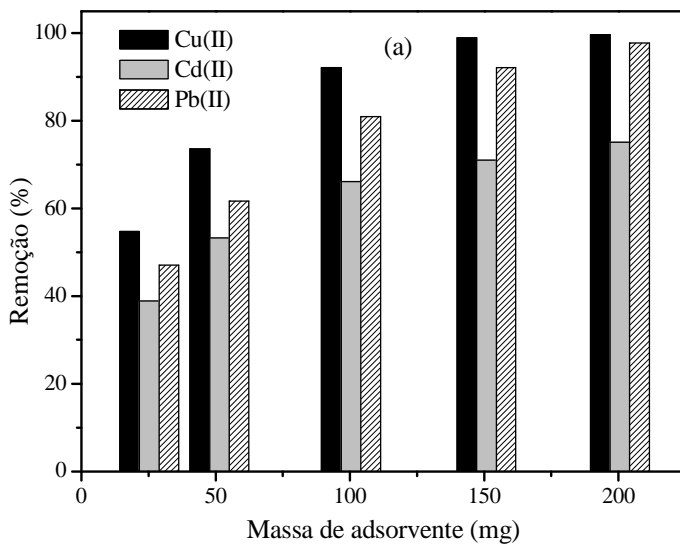


Figura 23. Remoção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adicionados em uma amostra de água da Lagoa do Peri pela QETF. Em (a) soluções individuais e (b) soluções ternárias.

5.10 ESTUDOS DE DESSORÇÃO E REUSO

Os estudos de dessorção são importantes para investigar a possibilidade de recuperação dos íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente, bem como para a regeneração do adsorvente, fazendo então com que este possa ser reutilizado em estudos de adsorção. Portanto, a dessorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adsorvidos na QETF foi realizada visando não somente à recuperação desses íons metálicos, mas também à determinação do melhor eluente e à possibilidade de reutilização do novo material adsorvente em ciclos de adsorção/dessorção.

Os experimentos de dessorção foram realizados utilizando os seguintes eluentes: H₂O, HNO₃, HCl, KCl, NH₄Cl e EDTA. As percentagens de dessorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), obtidas para cada eluente, com sua respectiva concentração estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Dessorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) adsorvidos pela QETF.

Eluente	Concentração (mol L ⁻¹)	Dessorção (%)		
		Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
H ₂ O	-	0,62	0,84	0,75
HNO ₃	0,1	87,9	88,5	76,4
HNO ₃	1	88,7	89,9	76,9
HCl	0,1	87,2	87,8	78,2
HCl	1	88,2	89,0	79,2
KCl	1	2,9	33,0	61,0
KCl	3	4,6	46,3	63,2
NH ₄ Cl	1	11,2	46,6	30,1
NH ₄ Cl	3	34,4	47,7	54,3
EDTA	0,1	87,6	88,2	55,1
EDTA	0,01	84,9	88,0	53,5
EDTA	0,001	64,0	86,5	52,5

Observou-se que o maior resultado numérico para a dessorção dos íons Cu(II) e Cd(II) (88,7 e 89,9%, respectivamente) foi obtido utilizando a solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹, muito embora os eluentes

HNO₃, HCl e EDTA, todos na concentração 0,1 mol L⁻¹, desorveram em torno de 88%. Entretanto, os eluentes KCl e NH₄Cl não foram eficientes para provocar uma elevada percentagem de dessorção dos íons Cu(II) e Cd(II) adsorvidos na superfície do adsorvente. Para a dessorção dos íons Pb(II), as melhores performances foram obtidas com as soluções de HCl, sendo ligeiramente maior em concentração 1 mol L⁻¹ (79,2%). As soluções de HNO₃ também apresentaram bom desempenho para a dessorção de Pb(II), sendo obtidos valores próximos aos alcançados pelas soluções de HCl. A partir destes resultados, os estudos de reuso do adsorvente foram realizados utilizando HNO₃ 1 mol L⁻¹ para dessorção dos íons Cu(II) e Cd(II), além do eluente HCl 1 mol L⁻¹ para dessorção de Pb(II).

Ngah e colaboradores (2002) utilizando EDTA em diversas concentrações (10⁻² a 10⁻⁶ mol L⁻¹) para dessorção de íons Cu(II) adsorvidos em microesferas de quitosana e microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, epicloridrina e EGDE, obtiveram a dessorção de 97,7; 95,4 e 82,3% de Cu(II) adsorvido em microesferas de quitosana/epicloridrina, quitosana/glutaraldeído e quitosana/EGDE, respectivamente, utilizando EDTA 10⁻² mol L⁻¹ e 65,2% de Cu(II) adsorvido em microesferas de quitosana utilizando EDTA 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Ngah e colaboradores (2004) realizaram estudos de dessorção de íons Cu(II) adsorvido em microesferas de quitosana/PVA utilizando soluções de EDTA e HNO₃ em diferentes concentrações. O melhor resultado (87,4%) foi obtido com EDTA 0,01 mol L⁻¹.

Zhou e colaboradores (2009-a) utilizando EDTA nas concentrações 0,1; 0,05; 0,01; 0,005 e 0,001 mol L⁻¹ para dessorção de íons Cu(II) adsorvido em microesferas de quitosana magnética modificada com tiuréia, obtiveram as seguintes percentagens de dessorção, 96,7; 93,6; 90,8; 78,4 e 48,8%, respectivamente.

Zhou e colaboradores (2009-b) estudaram a eficiência da dessorção de Cu(II) adsorvido em nanopartículas magnéticas revestidas com quitosana e modificadas com ácido α -cetoglutárico (α -KA-CCMNPs) utilizando os eluentes EDTA, HCl, ácido cítrico e ácido acético, todos nas concentrações 0,1 e 0,025 mol L⁻¹. Os melhores resultados foram obtidos utilizando EDTA. Obteve-se uma dessorção de 91,5% com EDTA 0,1 mol L⁻¹ e 61,5% com EDTA 0,025 mol L⁻¹. Com os demais eluentes, a percentagem de dessorção variou entre 21,5 e 49%.

Sankararamkrishnan e colaboradores (2007) utilizaram os eluentes HCl, EDTA e H₂SO₄, todos na concentração 0,01 mol L⁻¹, em estudos de dessorção de Cd(II) adsorvido em quitosana-CS₂. Foi

observado a dessorção de somente 30% quando foram utilizados os eluentes HCl e EDTA, no entanto, utilizando H_2SO_4 a dessorção de Cd(II) foi de 80%.

Chauhan e Sankararamakrishnan (2008) realizaram estudos de dessorção de Pb(II) adsorvido em quitosana- CS_2 . Nos experimentos foram utilizados os seguintes eluentes, EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados mostraram uma percentagem de dessorção de apenas 26%, quando foi utilizado NaOH e de 48% quando foram utilizados os eluentes EDTA e HCl.

Chen e colaboradores (2009) utilizaram EDTA nas concentrações 1,00; 0,50 e 0,25 mmol L^{-1} para dessorção de íons Cu(II), Zn(II), Ni(II) e Pb(II) adsorvidos em quitosana reticulada com glutaraldeído. Os melhores resultados foram obtidos utilizando EDTA $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo alcançados valores de dessorção em torno de 70% para Cu(II), 50% para Pb(II) e 30% para Zn(II) e Ni(II).

Após a otimização do eluente e sua respectiva concentração, ciclos de adsorção/dessorção foram repetidos cinco vezes, como apresentados nas Figuras 24-26.

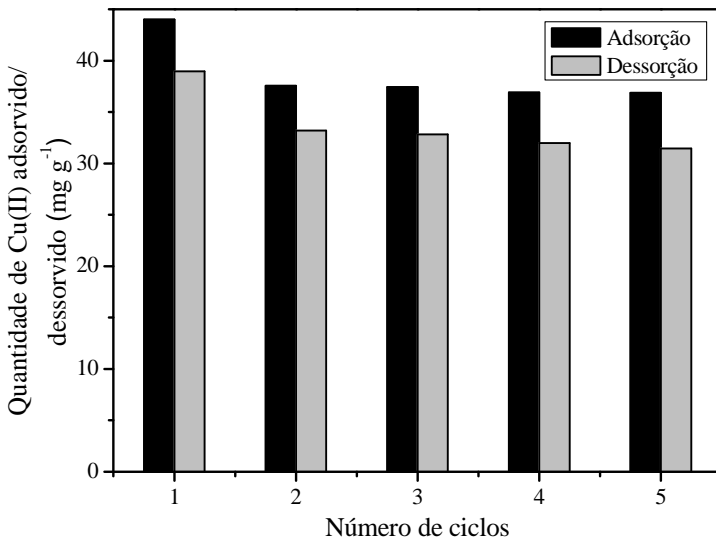


Figura 24. Ciclos de adsorção/dessorção de Cu(II).

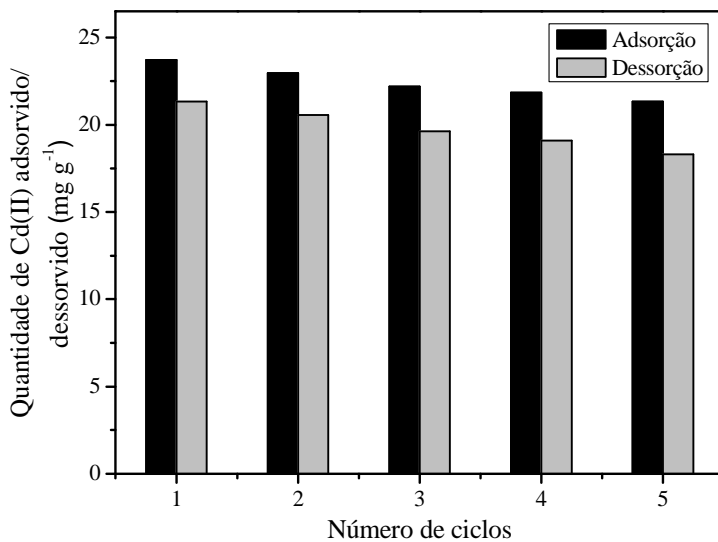


Figura 25. Ciclos de adsorção/dessorção de Cd(II).

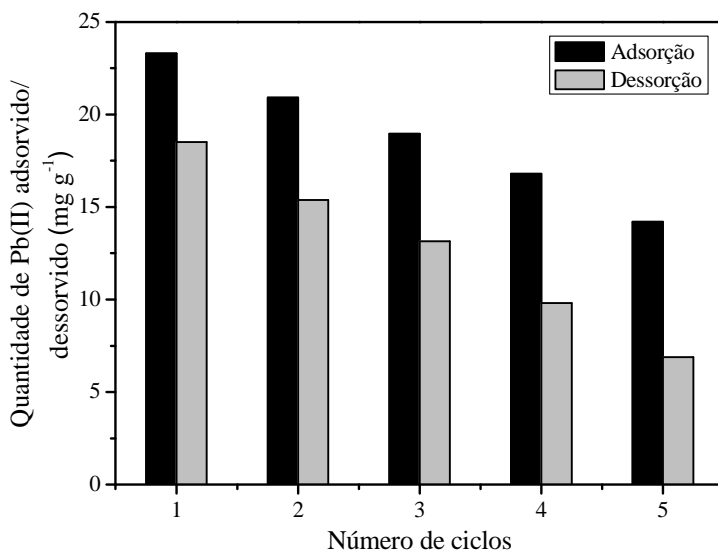


Figura 26. Ciclos de adsorção/dessorção de Pb(II).

Na Figura 24, observa-se que houve uma diminuição de 14,6% na quantidade adsorvida de Cu(II) do 1º ao 2º ciclo mas, a partir deste ciclo, a quantidade adsorvida manteve-se praticamente constante.

Para Cd(II) (Figura 25), foi observado que a quantidade adsorvida sofreu uma leve redução entre o 1º e o 5º ciclo.

Para Pb(II) (Figura 26), constatou-se uma redução de 39% entre a quantidade adsorvida no 1º e 5º ciclo. Contudo, resultados onde a quantidade adsorvida de Pb(II) foi significativamente reduzida em ciclos subsequentes também foram obtidos em estudos realizados por Chen e colaboradores (2009), Chauhan e Sankararamakrishnan (2008), Singh e colaboradores (2007), Jin e Bai (2002).

Portanto, através dos resultados obtidos, sugere-se a possibilidade de regeneração do novo material adsorvente para posterior reutilização em estudos de adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) presentes em solução aquosa.

6 CONCLUSÕES

Através das análises de MEV, EDX, IV, CHN, TGA e DSC, foi possível comprovar a formação do novo material adsorvente (QETF).

O efeito da solubilidade mostrou que o adsorvente é insolúvel em soluções ácidas, sendo assim é um material adequado para ser utilizado na remoção de íons metálicos presentes em solução aquosa em condições ácidas.

O estudo potenciométrico permitiu determinar a constante de formação da QETF, bem como suas constantes de dissociação ácida.

Os estudos do efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF demonstraram que o processo de adsorção é dependente do pH da solução. A maior adsorção de Cu(II) ocorreu em pH 6,0, enquanto para Cd(II) e Pb(II) foi em pH 7,0 e 5,0, respectivamente.

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, para todos os sistemas estudados.

Nos estudos de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais pela QETF, a isoterma que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de Langmuir. A ordem de afinidade do adsorvente foi: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

Através da energia livre de adsorção, calculada utilizando a constante de D-R na forma não linear, verificou-se que a adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) pela QETF é um processo de natureza química.

Os experimentos de adsorção competitiva, a partir de soluções binárias e ternárias dos íons metálicos estudados, indicaram que o adsorvente QETF apresentou maior afinidade por Cu(II).

Os estudos de seletividade de adsorção confirmaram que o adsorvente tem maior afinidade por Cu(II), apresentando a seguinte ordem de seletividade: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

Os estudos de remoção dos íons metálicos adicionados em uma amostra de água, coletada na Lagoa do Peri, mostraram que o adsorvente foi capaz de remover aproximadamente 100% de Cu(II), 98% de Pb(II) e 75% de Cd(II) em soluções individuais e cerca de 99% de Cu(II), 93% de Pb(II) e 16% de Cd(II) em soluções ternárias.

Os estudos de dessorção dos íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente revelaram uma melhor performance de dessorção dos íons Cu(II) e Cd(II) com solução de HNO₃ 1 mol L⁻¹,

enquanto os íons Pb(II) tiveram melhor desempenho com solução de HCl 1 mol L⁻¹.

Os estudos de reuso indicaram a possibilidade de regeneração do adsorvente, o que torna possível seu uso em estudos de adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) presentes em solução aquosa mesmo após vários ciclos de regeneração.

Os resultados obtidos no presente estudo indicaram que a modificação da superfície da quitosana com o agente reticulante epicloridrina e introdução dos grupos fosfato, pode ser uma alternativa interessante para melhorar a capacidade de adsorção e afinidade do biopolímero em relação a diferentes íons metálicos contaminantes de recursos hídricos, já que é um material de baixo custo, obtido a partir de precursores com grande disponibilidade e ambientalmente corretos.

Como perspectivas para complementação dos estudos, pode-se propor:

- ✓ Realização de estudos de pré-concentração dos íons metálicos investigados e análise por injeção em fluxo acoplado à espectrometria de absorção atômica em chama;
- ✓ Realização de estudos de adsorção de outros íons metálicos, di e trivalentes;
- ✓ Realização de outras modificações no biopolímero quitosana com o objetivo de melhorar sua capacidade de adsorção e afinidade para íons metálicos de interesse ambiental.

7 REFERÊNCIAS

AJMAL, M.; KHAN, A. H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. **Water Research**, v. 32, p. 3085-3091, 1998.

AL SAGHEER, F. A.; AL-SUGHAYER, M. A.; MUSLIM, S.; ELSABEE, M. Z. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 410-419, 2009.

ARICA, M. Y.; YILMAZ, M.; YALÇIN, E.; BAYRAMOĞLU, G. Surface properties of Reactive Yellow 2 immobilised pHEMA and HEMA/chitosan membranes: characterization of their selectivity to different proteins. **Journal of Membrane Science**, v. 240, p. 167-178, 2004.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; p. 106 e 107, 1999.

AYAR, A.; GÜRSAL, S.; GÜRTEN, A. A.; GEZICI, O. On the removal of some phenolic compounds from aqueous solutions by using a sporopollenin-based ligand-exchange fixed bed - Isotherm analysis. **Desalination**, v. 219, p. 160-170, 2008.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 219-243, 2003.

BAES Jr., C. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley & Sons, Interscience Publishers, 1976.

BASÍLIO, M. S.; FRIESE, K.; LENA, J. C.; NALINI Jr., H. A.; ROESER, H. M. P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, v. 28, p. 822-828, 2005.

BASSO, M. C.; CERELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 180-189, 2002.

BECKER, T.; SCHLAAK, M.; STRASDEIT, H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives. **Reactive & Functional Polymers**, v. 44, p. 289-298, 2000.

BENASSI, J. C.; LAUS, R.; GEREMIAS, R.; LIMA, P. L.; MENEZES, C. T. B.; LARANJEIRA, M. C. M.; WILHELM-FILHO, D.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C. Evaluation of remediation of coal mining wastewater by chitosan microspheres using biomarkers. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 51, p. 633-640, 2006.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; VIEIRA, R. S.; SANTOS, N. N. Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine. **Journal of Membrane Science**, v. 240, p. 227-235, 2004.

BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Influence of calcification solution on in vitro chitosan mineralization. **Materials Research**, v. 5, p. 47-50, 2002.

BIRLIK, E.; ERSÖZ, A.; DENIZLI, A.; SAY, R. Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 565, p. 145-151, 2006.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, v. 31, p. 394-400, 2008.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativadas com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, p. 1911-1918, 2007.

CAIQIN, Q.; LING, X.; YUMIN, D.; XIAOWEN, S.; JIAWEI, C. A new cross-linked quaternized-chitosan resin as the support of borohydride reducing agent. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p. 165-171, 2002.

CANTO, E. L. **Minerais, minérios, metais: De onde vêm? Para onde vão?** 2^a ed. São Paulo: Moderna; p. 63 e 98, 2004.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MATOS, J. D. S.; ANJOS, D. S. C. Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 288-295, 2005.

CHANG, Y. C.; CHEN, D. H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 446-451, 2005.

CHAUHAN, D.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Highly enhanced adsorption for decontamination of lead ions from battery wastewaters using chitosan functionalized with xanthate. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 9021-9024, 2008.

CHEN, A. H.; LIU, S. C.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 184-191, 2008.

CHEN, A. H.; YANG, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1068-1075, 2009.

CHIOU, M. S.; LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, p. 1095-1105, 2003.

CHU, K. H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. B90, p. 77-95, 2002.

COELHO, T. C. **Estudos de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epícloridrina e impregnadas com heparina.** 2006. 73f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COELHO, T. C.; LAUS, R.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper (II) ions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 468-475, 2007.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Disponível em <http://www.fatma.sc.gov.br>. Consultado em novembro de 2010.

COSTA, T. G.; MIRANDA, F. S.; MARTINI, M.; SILVA, M. R.; SZPOGANICZ, B. P.; IANNUZZI, C. P.; KOZLOVA, V. V.; SZPOGANICZ, B. Equilibrium studies of the interactions of Zn(II) and Cu(II) ions with humic acid by potentiometric titration, IR and fluorescence spectroscopy. **Southern Brazilian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1-10, 2008.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry.** 6^a ed. New York: John Wiley & Sons; p. 259, 599 e 1303, 1999.

DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOŚCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, p. 91-106, 2004.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>. Consultado em novembro de 2010.

EVANS, J. R.; DAVIDS, W. G.; MACRAE, J. D.; AMIRBAHMAN, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. **Water Research**, v. 36, p. 3219-3226, 2002.

FANGKANGWANWONG, J.; YOKSAN, R.; CHIRACHANCHAI, S. Chitosan gel formation via the chitosan-epichlorohydrin adduct and its subsequent mineralization with hydroxyapatite. **Polymer**, v. 47, p. 6438-6445, 2006.

FÁVERE, V. T.; HINZE, W. L. Evaluation of the potential of chitosan hydrogels to extract polar organic species from nonpolar organic solvents: Application to the extraction of aminopyridines from hexane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 38-44, 2009.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FERNANDES, S. C.; OLIVEIRA, I. R. W. Z.; FATIBELLO-FILHO, O.; SPINELLI, A.; VIEIRA, I. C. Biosensor based on laccase immobilized on microspheres of chitosan crosslinked with tripolyphosphate. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, p. 202-207, 2008.

GALARIS, D.; EVANGELOU, A. The role of oxidative stress in mechanisms of metal-induced carcinogenesis. **Critical Reviews in Oncology Hematology**, v. 42, p. 93-103, 2002.

GENÇ, O.; SOYSAL, L.; BAYRAMOĞLU, G.; ARICA, M. Y.; BEKTAŞ, S. Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 111-125, 2003.

GOMEZ-SALAZAR, S.; LEE, J. S.; HEYDWEILLER, J. C.; TAVLARIDES, L. L. Analysis of cadmium adsorption on novel organo-ceramic adsorbents with a thiol functionality. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 3403-3412, 2003.

GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K. I. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. **Chemosphere**, v. 55, p. 57-64, 2004-a.

GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K. I. Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. **Chemosphere**, v. 55, p. 135-140, 2004-b.

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

GUIBAL, E.; SWEENEY, N. V. O.; VINCENT, T.; TOBIN, J. M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p. 149-163, 2002.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova**, v. 30, p. 809-814, 2007.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Ni(II) on clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 21-32, 2006.

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 6619-6624, 2003.

GURNANI, V.; SINGH, A. K.; VENKATARAMANI, B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 485, p. 221-232, 2003.

HO, Y. S.; HUANG, C. T.; HUANG, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 1421-1430, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, p. 735-742, 2000.

HOESCHELE, J. D.; TURNER, J. E.; ENGLAND, M. W. Inorganic concepts relevant to metal binding, activity, and toxicity in a biological system. **The Science of the Total Environment**, v. 109, p. 477-492, 1991.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4^a ed. New York: Harper Collins College; p. 160, 161, 226 e 227, 1993.

INOUE, K.; YOSHIZUKA, K.; OHTO, K. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. **Analytica Chimica Acta**, v. 388, p. 209-218, 1999.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, p. 734-738, 2004.

JIN, L.; BAI, R. Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. **Langmuir**, v. 18, p. 9765-9770, 2002.

JUSTI, K. C.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; PERALTA, R. A. Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 369-374, 2005.

KAWAMURA, Y.; MITSUHASHI, M.; TANIBE, H.; YOSHIDA, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 386-391, 1993.

KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação / floculação com quitosana**. 2001. 200f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; SANKAR, K. U.; THARANATHAN, R. N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, p. 185-193, 2002.

KLINKESORN, U.; NAMATSILA, Y. Influence of chitosan and NaCl on physicochemical properties of low-acid tuna oil-in-water emulsions stabilized by non-ionic surfactant. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1374-1380, 2009.

KO, J. A.; PARK, H. J.; HWANG, S. J.; PARK, J. B.; LEE, J. S. Preparation and characterization of chitosan microparticles intended for controlled drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 249, p. 165-174, 2002.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: Biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**, v. 32, p. 672-678, 2009.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, p. 34-39, 2006.

LEE, S. T.; MI, F. L.; SHEN, Y. J.; SHYU, S. S. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879-1892, 2001.

LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 237-247, 2005.

LI, Y. H.; DING, J.; LUAN, Z.; DI, Z.; ZHU, Y.; XU, C.; WU, D.; WEI, B. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 41, p. 2787-2792, 2003.

LIM, S. H.; HUDSON, S. M. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 313-319, 2004.

LIN, J.; WANG, L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, v. 3, p. 320-324, 2009.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 435-440, 1998.

LV, L.; HOR, M. P.; SU, F.; ZHAO, X. S. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} ions on microporous titanosilicate ETS-10. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 178-184, 2005.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 8^a ed. Florida: CRC Press; p. 171, 510, 514 e 655, 2005.

MARTELL, A. E.; HANCOCK, R. D. **Metal complexes in aqueous solutions**. New York: Plenum Press; p. 9 e 10, 1996.

MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and use of stability constants**. 2^a ed. New York: VCH Publishers, 1992.

MARTÍ, F. B.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H. **Química analítica cualitativa**. 16^a ed. Madrid: Paraninfo; p. 428, 484 e 493, 1998.

MARTINS, A. O.; SILVA, E. L.; CARASEK, E.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying: application for metal ions preconcentration by flow injection analysis. **Talanta**, v. 63, p. 397-403, 2004.

McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Florida: CRC Press; p. 137-139, 1996.

McMURRY, J. **Organic chemistry**. 7^a ed. Australia: Brooks/Cole, 2008.

MI, F. L.; SUNG, H. W.; SHYU, S. S.; SU, C. C.; PENG, C. K. Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads. **Polymer**, v. 44, p. 6521-6530, 2003.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**, v. 27, p. 251-260, 2004.

MOTEKAITIS, R. J.; MARTELL, A. E. BEST - A new program for rigorous calculation of equilibrium parameters of complex multicomponent systems. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, p. 2403-2409, 1982.

MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 92, p. 448-453, 2009.

MUÑOZ, I.; GÓMEZ, M. J.; DÍAZ, A. M.; HUIJBREGTS, M. A. J.; ALBA, A. R. F.; CALVO, E. G. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. **Chemosphere**, v. 74, p. 37-44, 2008.

MUZZARELLI, R. A. A. Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 1-9, 2009.

MUZZARELLI, R. A. A.; TANFANI, F.; MARIOTTI, S.; EMANUELLI, M. Preparation and characteristic properties of dithiocarbamate chitosan, a chelating polymer. **Carbohydrate Research**, v. 104, p. 235-243, 1982.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. **Chemosphere**, v. 52, p. 1021-1030, 2003.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 255, p. 64-74, 2002.

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 & Functional Polymers**, v. 50, p. 181-190, 2002.

NGAH, W. S. W.; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 62-72, 2008.

NGAH, W. S. W.; KAMARI, A.; KOAY, Y. J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 34, p. 155-161, 2004.

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, p. 200-208, 2005.

PAULINO, A. T.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; TAMBOURGI, E. B.; NOZAKI, J.; MUNIZ, E. C. Capacity of adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 139-147, 2007.

PAULINO, A. T.; SANTOS, L. B.; NOZAKI, J. Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, p. 634-642, 2008.

PEDRO, A. S.; ALBUQUERQUE, E. C.; FERREIRA, D.; SARMENTO, B. Chitosan: An option for development of essential oil delivery systems for oral cavity care? **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 501-508, 2009.

PESAVENTO, M.; BALDINI, E. Study of sorption of copper(II) on complexing resin columns by solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 389, p. 59-68, 1999.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641-678, 2009.

POPURI, S. R.; VIJAYA, Y.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 194-199, 2009.

PRASAD, M.; SAXENA, S.; AMRITPHALE, S. S. Adsorption models for sorption of lead and zinc on francolite mineral. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 105-111, 2002.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Crosslinked chitosan-preparation and characterization. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 169-173, 2006.

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, p. 503-511, 2009.

RASKOVIĆ, P. Step-by-step process integration method for the improvements and optimization of sodium tripolyphosphate process plant. **Energy**, v. 32, p. 983-998, 2007.

REN, Y.; ZHANG, M.; ZHAO, D. Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. **Desalination**, v. 228, p. 135-149, 2008.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P. M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1337-1348, 2009.

RHAZI, M.; DESBRIÈRES, J.; TOLAIMATE, A.; RINAUDO, M.; VOTTERO, P.; ALAGUI, A.; MERAY, M. E. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan: Application to the treatment of liquid waste. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1523-1530, 2002.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603-632, 2006.

RODRIGUES, C. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; STADLER, E. Interaction of Cu(II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan. **Polymer**, v. 39, p. 5121-5126, 1998.

SAĞ, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 12, p. 143-153, 2002.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 353-359, 2007.

SANTOS Jr., A. F.; KORN, M. G. A.; JAEGER, H. V.; SILVA, N. M. S.; COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite XAD-7 impregnada com Vermelho de Alizarina S. **Química Nova**, v. 25, p. 1086-1090, 2002.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H. M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies. **Water AS**, v. 27, p.1-7, 2001.

SINGH, V.; TIWARI, S.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Removal of lead from aqueous solutions using *Cassia grandis* seed gum-graft-poly(methylmethacrylate). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 224-232, 2007.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 370-379, 2009.

SUN, X. F.; WANG, S. G.; LIU, X. W.; GONG, W. X.; BAO, N.; GAO, B. Y. Competitive biosorption of zinc(II) and cobalt(II) in single- and binary metal systems by aerobic granules. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 1-8, 2008.

SURESHKUMAR, M. K.; DAS, D.; MALLIA, M. B.; GUPTA, P. C. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 65-72, 2010.

TAO, Y.; YE, L.; PAN, J.; WANG, Y.; TANG, B. Removal of Pb(II) from aqueous solution on chitosan/TiO₂ hybrid film. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 718-722, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v. 27, p. 754-762, 2004.

TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1043-1051, 2008.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 272-280, 2006.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 77-93, 2004.

VASCONCELOS, H. L. **Equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa por quitosanas modificadas com corantes reativos (RA 2 e RL 16) e agente complexante (H₂FMBME)**. 2008. 145f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VASCONCELOS, H. L.; CAMARGO, T. P.; GONÇALVES, N. S.; NEVES, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption. **Reactive & Functional Polymers**, v. 68, p. 572-579, 2008.

VASCONCELOS, H. L.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S.; LARANJEIRA, M. C. M. Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 1052-1060, 2007.

VASCONCELOS, H. L.; GUIBAL, E.; LAUS, R.; VITALI, L.; FÁVERE, V. T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on spray-dried chitosan loaded with Reactive Orange 16. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 613-618, 2009.

VITALI, L.; JUSTI, K. C.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Impregnation of chelating agent 3,3-bis-N,N bis-(carboxymethyl)aminomethyl-o-cresolsulfonephthalein in biopolymer chitosan. Adsorption equilibrium of Cu(II) in aqueous medium. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 116-122, 2006.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por *spray drying* como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**, v. 31, p. 1400-1404, 2008-a.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; GONÇALVES, N. S.; FÁVERE, V. T. Spray-dried chitosan microspheres containing 8-hydroxyquinoline-5 sulphonic acid as a new adsorbent for Cd(II) and Zn(II) ions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 42, p. 152-157, 2008-b.

WANG, C.; FANG, Y.; PENG, S.; MA, D.; ZHAO, J. Synthesis of novel chelating agents and their effect on cadmium decorporation. **Chemical Research in Toxicology**, v. 12, p. 331-334, 1999.

WANG, Q.; ZHANG, N.; HU, X.; YANG, J.; DU, Y. Chitosan/starch fibers and their properties for drug controlled release. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 66, p. 398-404, 2007.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3^a ed. Weinheim: Wiley-VCH; p. 492, 500 e 516, 1999.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B73, p. 63-75, 2000.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, p. 613-618, 2001.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 263-272, 2003.

YANTASEE, W.; LIN, Y.; FRYXELL, G. E.; ALFORD, K. L.; BUSCHE, B. J.; JOHNSON, C. D. Selective removal of copper(II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 2759-2764, 2004.

ZHOU, L.; WANG, Y.; LIU, Z.; HUANG, Q. Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 995-1002, 2009-a.

ZHOU, Y. T.; NIE, H. L.; WHITE, C. B.; HE, Z. Y.; ZHU, L. M. Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 29-37, 2009-b.