

**CAROL CHRISTINA DE FARIA**

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

Sorocaba

2017

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências  
ambientais*

**CAROL CHRISTINA DE FARIA**

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

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello

Sorocaba

2017

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências  
ambientais*

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp  
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Faria, Carol Christina de.

Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos  
em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas  
/ Carol Christina de Faria, 2017.  
148 f.: il.

Orientador: Paulo Sergio Tonello.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual  
Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e  
Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2017.

1. Absorção. 2. Metais. 3. Quitosana. I. Universidade  
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto  
de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II.  
Título.

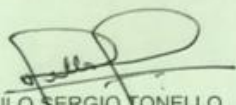
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas

AUTORA: CAROL CHRISTINA DE FARIA

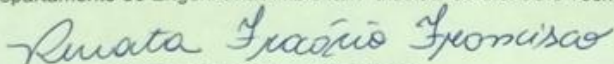
ORIENTADOR: PAULO SERGIO TONELLO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:



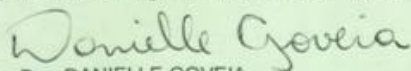
Prof. Dr. PAULO SERGIO TONELLO

Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP – Sorocaba



Profa. Dra. RENATA FRACACIO FRANCISCO

Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP - Sorocaba



Profa. Dra. DANIELLE GOVEIA

Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / Unesp - Campus de Itapeva

Sorocaba, 04 de setembro de 2017

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais.

A todos os técnicos e funcionários do câmpus que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho. Em especial, agradeço a Claudia Hitomi Watanabe por toda a prestação de serviços e paciência.

À prof<sup>ª</sup> dr<sup>a</sup> Elidiane Rangel e ao laboratório de Plasmas Tecnológicos; e ao prof. Dr. André Rosa e ao laboratório de química pelas análises realizadas do Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP, Câmpus Sorocaba.

Ao meu orientador Paulo Sergio Tonello, por toda a paciência, compreensão e orientação em todas as fases que compõem o processo para obtenção do título de mestre.

## RESUMO

Devido a intensificação dos processos industriais, agrícolas e de urbanização, uma grande quantidade de metais antropogênicos tem sido lançados em diversos compartimentos ambientais. O grande desafio das novas tecnologias tem sido o desenvolvimento de materiais e técnicas que sejam baratas, acessíveis, atóxicas e que permitam quantificar ou remover com eficiência os metais potencialmente tóxicos que se encontram dispersos nos recursos hídricos. No presente trabalho, membranas de quitosana (CS) reticuladas com epícloridrina (CS – ECH) e com glutaraldeído (CS – GLA) foram confeccionadas e caracterizadas com F-TIR e MEV-EDS. Soluções multi-elementar com íons metálicos de diferentes concentrações iniciais foram preparadas para determinação do tempo de equilíbrio, da cinética de adsorção e da isoterma. A isoterma de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentaram o melhor ajuste. As taxas de adsorção por tempo de contato revelaram a ocorrência da interferência no tempo de equilíbrio ao aumentar a concentração da solução inicial. A membrana CS – ECH apresentou capacidade de sorção para íons Cu(II), Pb(II), AL(III), Zn(II) e Cd(II), respectivamente, de 53, 87 mg g<sup>-1</sup>; 13,66 mg g<sup>-1</sup>; 4,41 mg g<sup>-1</sup>; 2,31 mg g<sup>-1</sup> e 1,66 mg g<sup>-1</sup>. Os valores obtidos por CS – GLA para a mesma sequência de íons foram de 20,25 mg g<sup>-1</sup>, 3,42 mg g<sup>-1</sup>, 2,54 mg g<sup>-1</sup>, 9,23 mg g<sup>-1</sup> e 8,77 mg g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** Poluição. Metais Potencialmente Tóxicos. Recursos hídricos. Entrecruzamento. Remoção.

## ABSTRACT

Due to the intensification of industrial, agricultural and urbanization processes a large amount of anthropogenic metals have been released in many environmental compartments. The great challenge of new technologies has been the development of materials and techniques that are inexpensive, accessible, non-toxic and that allow to quantify or to remove efficiently the potentially toxic metals that are dispersed in the water resources. In this work, epichlorohydrin (CS - ECH) and glutaraldehyde (CS - GLA) cross - linked chitosan (CS) membranes were prepared and characterized with F - TIR and MEV - EDS. Multi-element solutions with metal ions of different initial concentrations were prepared for the determination of equilibrium time, adsorption kinetics and isotherm. The Freundlich isotherm and the pseudo second order kinetic model presented the best fit. The adsorption rates by contact time revealed the occurrence of interference at equilibrium time as due to the increase of initial solution concentrations. The CS - ECH membrane presented sorption capacity for Cu (II), Pb (II), AL (III), Zn (II) and Cd (II), respectively, 53, 87 mg g<sup>-1</sup>; 13.66 mg g<sup>-1</sup>; 4.41 mg g<sup>-1</sup>; 2.31 mg g<sup>-1</sup> and 1.66 mg g<sup>-1</sup>. The values obtained by CS - GLA for the same ion sequence were 20.25 mg g<sup>-1</sup>, 3.42 mg g<sup>-1</sup>, 2.54 mg g<sup>-1</sup>, 9.23 mg g<sup>-1</sup> and 8, 77 mg g<sup>-1</sup>.

**Key words: Pollution. Potentially Toxic Metals. Water Resources. Network. Removal**

## LISTA DE FIGURAS

### **CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE: QUITOSANA E SUAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL EM ÁREAS GERAIS E AMBIENTAIS**

Figura 1 – Reação de desacetilação alcalina da quitina .....	26
Figura 2 – Representação esquemática para obtenção de quitina (via extração química) e de quitosana (via tratamento alcalino e via radiação por microondas).....	26
Figura 3 – Estrutura química da quitosana.....	29
Figura 4 – Derivados da quitosana.....	37
Figura 5 – Posicionamento das hidroxilas C-2, C-3 e C-6 da CS.....	38

### **CAPÍTULO 2: ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO POR MEMBRANAS DE QUITOSANA RETICULADAS**

Figura 1 – Estrutura química da quitosana.....	100
Figura 2 – (A) Diluição do pó de CS em ácido acético; (B) membranas de CS aderidas às placas de petri após secagem; (C) membranas de CS estocadas em água ultra pura; (D) corte das membranas de CS em disco de 2,5cm.....	103
Figura 3 – Membranas de CS reticuladas com ECH (A); Membranas reticuladas com GLA (B).....	103
Figura 4 – Espectro de absorção no infravermelho (F-TIR) das membranas de NCS (A), CS –ECH (B) e CS –GLA (C) .....	109
Figura 5 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (magnificação 250 x- escala 100 µm) das membranas de quitosana sem reticulação (NCS) (A) e reticuladas com ECH (CS – ECH) (B) e GLA (CS – GLA) (C) pré adsorção metálica.....	110
Figura 6 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de membranas reticuladas com ECH (A) e GLA (B) após adsorção metálica (magnificação 5000 x- escala 5 µm).....	111
Figura 7 – Gráfico da contagem elementar semi-quantitativa em função da energia em KeV (EDX) de NCS (A), CS – ECH (B) e CS – GLA (C) pré-adsorção metálica.....	113



Figura 8 – Gráfico da contagem elementar semi-quantitativa em função da energia em KeV (EDX) de CS – ECH (A) e CS – GLA (B) pós adsorção metálica.....	113
Figura 9 – Mapa de distribuição e proporção relativa (intensidade) dos elementos constituintes das membranas de quitosana reticuladas com ECH (A – F) e GLA (G – L).....	115
Figura 10 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon $\text{Al}^{3+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	117
Figura 11 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon $\text{Cu}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	118
Figura 12 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon $\text{Pb}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	119
Figura 13 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon $\text{Cd}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	120
Figura 14 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon $\text{Zn}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	120
Figura 15 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para íon $\text{Al}^{3+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	122
Figura 16 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para íon $\text{Cu}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	123
Figura 17 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para íon $\text{Pb}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	123
Figura 18 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para íon $\text{Cd(II)}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	124
Figura 19 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para íon $\text{Zn}^{2+}$ (100 mL, [0,25 a 15,00 $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5).....	125
Figura 20 – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH (A) e CS – GLA (B) para íons $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em solução de 0,25 $\text{mg L}^{-1}$ com 0,368 g de adsorvente, pH 5.....	129
Figura 21– Cinéticas de pseudo-primeira (A) e segunda ordem (B) de $\text{Pb}^{2+}$ em CS–ECH.....	131
Figura 22 – Cinéticas de pseudo-primeira (A) e segunda ordem (B) de $\text{Pb}^{2+}$ em CS–GLA.....	131
Figura 23 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para íon $\text{Cu}^{2+}$ em CS– ECH.....	134
Figura 24 – Isotermas de Langmuir e Freundlich para íon $\text{Cu}^{2+}$ em CS– GLA.....	137

## LISTA DE TABELAS

### **CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE: QUITOSANA E SUAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL EM ÁREAS GERAIS E AMBIENTAIS**

Tabela 1 – Resumo de estudos com aplicação de diferentes materiais sorventes.....	21
Tabela 2 – Exemplos de tratamentos para obtenção de quitosana.....	28
Tabela 3– Diferentes aplicações da quitosana e seus derivados na área ambiental.....	35
Tabela 4 – Capacidade de adsorção de derivados de quitosana com ou sem reticulação para metais.....	43
Tabela 5 – Aplicação da nanotecnologia na adsorção metálica em meios aquosos.....	54

### **CAPÍTULO 2: ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO POR MEMBRANAS DE QUITOSANA RETICULADAS**

Tabela 1 – Principais bandas de adsorção de NCS obtidos por FT-IR.....	108
Tabela 2 – Principais bandas de adsorção de CS – ECH obtidos por FT-IR.....	108
Tabela 3 – Principais bandas de adsorção de CS – GLA obtidos por FT-IR.....	110
Tabela 4 – Taxa adsortiva (%) obtida para os elementos $Al^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb$ , $Cd$ e $Zn$ em $t=2280$ min. em solução multielementar de $[0,25$ a $15,00\text{ mg L}^{-1}]$ com CS – ECH.....	121
Tabela 5 – Tempo de equilíbrio dos analitos em filme de CS – ECH em diferentes concentrações.....	121
Tabela 6 – Taxa adsortiva (%) obtida para os elementos $Al^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb$ , $Cd$ e $Zn$ em $t=2280$ min. em solução multielementar de $[0,25$ a $15,00\text{ mg L}^{-1}]$ com CS – GLA.....	125
Tabela 7 – Tempo de equilíbrio dos analitos em filme de CS – GLA em diferentes concentrações .....	125
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos para a remoção $Al^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Zn^{2+}$ em CS – ECH.....	128
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para a remoção $Al^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Zn^{2+}$ em CS – GLA.....	130

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos teóricos de Freundlich para CS – ECH e CS – GLA.....	137
---	-----

Tabela 11 – Parâmetros dos modelos teóricos de Langmuir para para CS – ECH e CS – GLA.....	137
--	-----

Tabela 12 – Comparação da capacidade máxima de adsorção em quitosana reticulada com ECH ou GLA para íons $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$ , obtidos de outros trabalhos na literatura e neste estudo.....	139
---	-----

## **LISTA DE QUADROS**

### **CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE: QUITOSANA E SUAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL EM ÁREAS GERAIS E AMBIENTAIS**

Quadro 1 – Aplicação da quitosana e seus derivados em diferentes áreas.....31

Quadro 2 – Aplicação da nanotecnologia em diferentes áreas.....51

## SUMÁRIO

<b>1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>17</b>
<b>2 CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE: QUITOSANA E SUAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL EM ÁREAS GERAIS E AMBIENTAIS.....</b>	<b>21</b>
2.1 BIOPOLÍMEROS.....	24
<b>2.1.1 Quitina.....</b>	<b>24</b>
2.1.1.1 Desacetilação.....	25
<i>a. Desacetilação enzimática.....</i>	<i>27</i>
<i>b. Desacetilação química.....</i>	<i>27</i>
<b>2.1.2 Quitosana.....</b>	<b>29</b>
2.1.2.1 Configurações físicas.....	29
<i>a. Esfera.....</i>	<i>29</i>
<i>b. Fibra.....</i>	<i>30</i>
<i>c. Membrana .....</i>	<i>30</i>
<i>d. Scaffold.....</i>	<i>31</i>
2.1.2.2 Aplicações gerais.....	31
2.1.2.3 Aplicações ambientais .....	33
<i>a. Detoxificação de água/ efluentes.....</i>	<i>33</i>
<i>b. Coagulação e floculação.....</i>	<i>34</i>
2.1.2.4 Técnicas de modificação da quitosana.....	37
<i>a. Inserção de grupos funcionais.....</i>	<i>38</i>
<i>b. Imobilização .....</i>	<i>39</i>

<i>c. Revestimento</i> .....	40
<i>d. Impressão de íons</i> .....	41
<i>e. Reticulação</i> .....	41
<b>2.1.3. Nanotecnologia – a tendência da ciência moderna</b> .....	<b>48</b>
2.1.3.1 Nanopartículas (NPs) – rotas de síntese .....	48
<i>a. Co-precipitação</i> .....	48
<i>b. Microemulsão</i> .....	49
<i>c. Decomposição térmica</i> ....	50
<i>d. Síntese hidrotérmica</i> .....	50
2.1.3.2 NPs – aplicações gerais.....	51
2.1.3.3 NPs – aplicações ambientais.....	53
<b>3. CONCLUSÕES</b> .....	<b>56</b>
REFERÊNCIAS .....	57
<b>4 CAPÍTULO 2: ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO POR MEMBRANAS DE QUITOSANA RETICULADAS</b> .....	<b>997</b>
RESUMO .....	97
ABSTRACT .....	98
4.1 INTRODUÇÃO.....	99
<b>4.1.1 Quitosana</b> .....	<b>99</b>
4.1.1.1 Modificações químicas.....	100
<i>a. Reticulação</i> .....	100
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	102

<b>4.2.1 Reagentes e soluções .....</b>	<b>102</b>
<b>4.2.2 Síntese das membranas de quitosana .....</b>	<b>102</b>
4.2.2.1 Reticulação das membranas.....	103
<b>4.2.3 Métodos de caracterização.....</b>	<b>104</b>
4.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FT-IR-ATR) .....	104
4.2.3.2. Caracterização morfológica e análise elementar .....	104
<b>4.2.4 Determinação da capacidade de adsorção .....</b>	<b>104</b>
4.2.4.1 Tempo de equilíbrio e cinética de adsorção .....	104
<b>4.2.5 Isoterma de adsorção.....</b>	<b>105</b>
<b>4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>107</b>
<b>4.3.1 Caracterização das membranas de quitosana natural e reticuladas .....</b>	<b>107</b>
4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR.....	107
4.3.1.2 Micrografia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....	109
<b>4.3.2 Efeito do tempo de contato no percentual de adsorção de <math>\text{Al}^{3+}</math>, <math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Pb}^{2+}</math>, <math>\text{Cd}^{2+}</math> e <math>\text{Zn}^{2+}</math> .....</b>	<b>116</b>
4.3.2.1 O efeito do tempo de contato no percentual de adsorção em CS – ECH .....	116
<i>a. Alumínio.....</i>	<i>116</i>
<i>b. Cobre .....</i>	<i>118</i>
<i>c. Chumbo .....</i>	<i>119</i>
<i>d. Cádmio.....</i>	<i>119</i>
<i>e. Zinco.....</i>	<i>120</i>

4.3.2.2 O efeito do tempo de contato no percentual de adsorção em CS-GLA.....	121
<i>a. Alumínio.....</i>	121
<i>b. Cobre .....</i>	122
<i>c. Chumbo .....</i>	123
<i>d. Cádmio.....</i>	124
<i>e. Zinco.....</i>	124
<b>4.3.3 Cinética de adsorção .....</b>	<b>127</b>
4.3.3.1 Equação cinética de pseudo-primeira ordem .....	127
4.3.3.2 Equação cinética de pseudo-segunda ordem.....	128
<b>4.3.4 Isotermas de Equilíbrio .....</b>	<b>134</b>
4.3.4.1 Isoterma de Langmuir .....	134
4.3.4.2 Isoterma de Freundlich .....	135
4.4. CONCLUSÕES .....	141
REFERÊNCIAS .....	143



## 1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Com a intensificação das atividades dos setores primário (agricultura e mineração) e secundário (indústrias metalúrgicas, químicas, tecnológicas, alimentícia, etc.) aliada à expansão dos principais centros urbanos, uma grande carga de metais potencialmente tóxicos (MPT) tem sido continuamente liberada em diversos compartimentos ambientais (Wang e Chen, 2014; Toro et al., 2016; Nagireddi, Katiyar e Uppaluri, 2017; Hua et al., 2017). Os íons metálicos antropogênicos constituem, desse modo, uma grande preocupação global, visto que não são biodegradáveis, possuem alta persistência ambiental e, em determinadas concentrações, podem causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde pública (Marin et al., 2010; Kumar et al., 2012).

Esses impactos negativos ocorrem principalmente quando os metais se bioacumulam em plantas e animais ou biomagnificam nas cadeias tróficas (Woo et al., 2009; Wing et al., 2017; Mgbemena e Obodo, 2017). Sendo que as respostas fisiológicas de intoxicação mais frequentes a esses poluentes culminam em efeitos carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos e no desregulamento do sistema endócrino (Koedrith et al., 2013; Soo, Yeo e Young Rok, 2015). Além de desordens neurológicas e alterações comportamentais principalmente em crianças (Ali, Khan e Sajad, 2013).

Os MPT ocorrem de forma natural na crosta terrestre (Sharma, Singh e Manchanda, 2015), porém, quando sua origem é antropogênica, normalmente estão presentes em concentrações acima dos limites toleráveis por muitos seres vivos (Martin, 2012; Förstner e Wittmann, 2012; Zhuang et al., 2013). A água, por sua vez, pode ter seus múltiplos usos comprometidos em função da presença desses poluentes ao longo de seu curso (de Souza Machado et al., 2016; Han et al., 2017; Peng et al., 2017). Os níveis dessa poluição serão regulados por meio da interação das características inerentes às espécies metálicas, com as propriedades físico-químicas do meio aquoso (Costa et al., 2008). Esses fatores determinam a conformação dos metais/metaloídes e, conseqüentemente, sua mobilidade, biodisponibilidade e potencialidade de toxicidade nesses ambientes (Tonello et al., 2007; Slaveykova et al., 2009).

Geralmente, os íons metálicos se distribuem pela coluna d'água e pelo sedimento em diversas espécies, tais como íons, complexos solúveis orgânicos e inorgânicos ou formando frações particuladas (Melo et al, 2012). Complexos formados por metais e matéria inorgânica dissolvida, quando apresentam baixa constante de

estabilidade, se dissociam facilmente em água e produzem espécies metálicas livres hidratadas ou lábeis, portanto, disponíveis à biota (Slaveykova et al., 2009). Esses elementos representam o grupo de maior preocupação ambiental, pois são altamente lipossolúveis e acabam sendo incorporados pela biota aquática por meio da exposição ao sedimento e água contaminados (Parthasarathy, Pelletier e Buffle, 2004; Hueza, Sant'ana e Palermo-Neto, 2008).

Por outro lado, os metais que se associam a matéria orgânica (MO) dissolvida podem ter sua biodisponibilidade reduzida, dado que estes complexos não são capazes de transpor membranas celulares (Chostak et al., 2015). Entretanto, a intensidade de coesão entre esses elementos dependerá de vários fatores, tais como: heterogeneidade química da MO, carga das espécies que compõem o complexo, da concentração dos metais presentes no meio e da força iônica (Sánchez-Marín, 2007; Hasan e Jhung, 2015). Essas interações podem ocorrer por meio de adsorção, reações de troca iônica e por complexação (Bezerra, Takiyama e Bezerra, 2009; Khan, Hasan e Jhung, 2013; He e Chen, 2014; Tang et al., 2014; Zhou et al., 2015).

Apesar de alguns metais (Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Mo, Se, Co e Br) serem essenciais aos seres vivos, por atuarem na manutenção de importantes processos fisiológicos, também podem ser tóxicos caso estejam presentes em altas concentrações (Sfakianakis et al., 2015). Por outro lado, metais como Pb, Hg, Cr, Cd, As e Ni cuja função biológica ainda não está esclarecida, causam toxicidade a biota ainda que presentes em nível traço (Caussi, 2003; Yokel, Lasley e Dorman, 2006; Öztürk et al., 2009). Contudo, o grau de intoxicação dependerá de vários fatores, tais como: tempo de exposição aos contaminantes (Jaishankar et al., 2014), transporte dos poluentes, capacidade tamponante do meio, propriedades físico-químicas da água (Hardman, 2006), concentração de MO dissolvida, características dos metais, fase de desenvolvimento e processos bioquímicos dos organismos-alvo (Tchounwou et al., 2012).

Visto que a poluição por MPT em meio aquoso representa um processo dinâmico e complexo, fica evidente a importância da aplicação de técnicas que promovam a remoção desses íons, em particular dos que são considerados tóxicos aos seres vivos. Esses procedimentos, portanto, são extremamente importantes, pois recuperam a qualidade da água e proporcionam o uso sustentável dos recursos hídricos (Li et al., 2013). As conformações químicas que os metais apresentam em solução irão determinar a forma de tratamento ou as adaptações dos processos convencionais a ser

utilizadas. Normalmente, os métodos de troca iônica (Kang et al., 2004), precipitação por via química (Gonzalez-Munoz et al., 2006), osmose reversa (Dialynas e Diamadopoulos, 2009), adsorção em carvão ativado (Gupta et al., 2013) ou alumina (George, Pandit e Gupta, 2010), precipitação (Tofighy e Mohammadit, 2011), eletrodeposição (Chang et al., 2009) são os mais empregados (Fu e Wang, 2011). Contudo, essas técnicas são dispendiosas devido ao grande gasto com reagentes químicos/energia e por constituírem processos laboriosos (Ye et al, 2010; Won et al., 2014). Além disso, alguns desses processos possuem baixa seletividade e nem sempre são efetivos na remoção de concentrações em níveis traço (Barakat, 2011), o que pode culminar na produção de resíduos secundários (lodo com metais) de difícil tratamento (Ng et al., 2002; Ngh et al., 2002; Gotoh et al., 2004; Crini, 2005; Farooq et al., 2010; Dhillon et al., 2017).

Delineado este panorama, a presente dissertação de mestrado buscou por meio de uma grande revisão reunir os conhecimentos atuais a cerca das propriedades físico-químicas da quitosana que, conseqüentemente, são responsáveis por lhe conferir grande poder de derivatização e ampla gama de aplicação em áreas diversas e ambientais (foco desse trabalho). E, por meio de um estudo experimental, a quitosana foi testada quanto a sua eficiência na remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos de soluções aquosas multielementar para ratificar ou não seu uso na recuperação ou monitoramento da qualidade das águas

A fim de promover o entendimento e importância dessa pesquisa, a dissertação foi estruturada na forma de capítulos, sendo eles:

**Capítulo 1: “Estado da Arte”: Quitosana e suas aplicações como biomaterial em áreas gerais e ambientais:** Este capítulo compila os conhecimentos científicos contemporâneos a respeito das propriedades físico-químicas da quitosana, e do uso deste polímero como biomaterial em diferentes áreas de aplicação e, em especial, na área ambiental (como agente de monitoramento e removedor de importantes poluentes dos recursos hídricos). Sendo encerrado por uma breve conclusão sobre a importância da quitosana em promover a melhoria da qualidade dos recursos hídricos.

**Capítulo 2: Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas:** Este capítulo trata-se de um estudo experimental que compara e discute a eficiência da quitosana (CS) reticulada (por via

heterogênea) com epicloridrina (CS – ECH) ou glutaraldeído (CS – GLA) para a remoção de diferentes íons metálicos (Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) e Cd(II) de soluções multi-elementar. Os ensaios de adsorção foram realizados em soluções de diferentes concentrações ( $0,25 - 15,00 \text{ mg L}^{-1}$ ) para determinar o tempo de equilíbrio, investigar a ocorrência do efeito de massa, obter a isoterma e o modelo teórico de adsorção mais adequados.

## 2 CAPÍTULO 1: ESTADO DA ARTE: QUITOSANA E SUAS APLICAÇÕES COMO BIOMATERIAL EM ÁREAS GERAIS E AMBIENTAIS

Inúmeros trabalhos têm sido realizados nos últimos anos visando obter técnicas mais eficientes, sendo que os processos de sorção têm-se revelado como os mais efetivos e econômicos no tratamento para remoção de MPT em meio aquosos (Ng, Cheung e McKay, 2002; Crini, 2005; Barakat, 2011; Wang e Chen, 2014; Zhou et al., 2017a). Entretanto, para atender as atuais exigências em termos de sustentabilidade e eficiência, é necessário que o material ligante utilizado apresente algumas características, tais como: grande seletividade aos metais alvo (mesmo em presença de outros MPT), fácil operação, *eco-friendly*, reutilizável, produza baixa quantidade de resíduos secundários e que seja de baixo custo (Benassi et al., 2006; Vasconcelos et al., 2007; Crini e Badot, 2008; Ahmad et al., 2015).

Os sorventes podem ter origem das mais diferentes naturezas, tais como: fungos (Biscaro et al, 2007; Menegário et al, 2007. Menegário, Tonello e Durrant, 2010; Silva et al., 2010; Amirnia, Ray e Margaritis, 2015; Hajahmadi et al, 2015), algas (Delshab, Kouhgardi e Ramavandi, 2016; Ibrahim, Hassan e Azab, 2016), carapaça de caranguejo (Vijayaraghavan, Winnie e Balasubramanian, 2011), frutas (Kelly-Vargas et al., 2012), resíduo agrícola (Ullah et al., 2013), biomassa (Figueroa-Torres et al., 2016), casca de amendoim (Abdelfattah et al, 2016), turfa e fibra de coco (Henryk, Jaroslaw e Witold, 2016), pinus (Salazar-Rabago e Leyva-Ramos, 2016), resíduo industrial (Malakahmad, Tan e Yavari, 2016), quitosana (Hua et al., 2017), etc. Na tabela 1, estão apresentados os principais resultados obtidos nos trabalhos mencionados.

**Tabela 1**– Resumo de estudos com aplicação de diferentes materiais sorventes

<b>Tipo de bioadsorvente</b>	<b>Íon(s) metálico(s) alvo</b>	<b>Capacidade de adsorção</b>	<b>Ref.</b>
<i>S. cerevisiae</i>	Cd <sup>2+</sup>	94-105 (%)	Biscaro et al., 2007
<i>S. cerevisiae</i>	Cd <sup>2+</sup>	2,4±0,5 (µg L <sup>-1</sup> )	Menegário et al., 2007
<i>S. cerevisiae</i>	Cd <sup>2+</sup>	14,9 (ng)	Menegário, Tonello e Durrant, 2010
<i>S. cerevisiae</i>	TBT*, Sn <sup>4+</sup>	101-129; 33±6-84±17(%)	Silva et al., 2010

Tipo de bioadsorvente	Íon(s) metálico(s) alvo	Capacidade de adsorção	Ref.
<i>S. cerevisiae</i>	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	29,9; 72,5 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Amirnia, Ray e Margaritis, 2015
<i>Aspergillus niger</i>	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$	96,0; 92,0; 81,0 (%)	Hajahmadi et al., 2015
<i>Sargassum oligocystum</i>	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	60,25; 153,85; 45,25 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Delshab, Kouhgardi e Ramavandi, 2016
<i>Ulva lactuca</i>	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	84,7; 84,6; 82,0; 83,3 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Ibrahim, Hassan e Azab, 2016
<i>Portunus sanguinolentus</i> (carapaça de caranguejo)	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	69,9; 123,7 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Vijayaraghavan, Winnie e Balasubramanian, 2011
Córtex de frutas (banana, limão, laranja)	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	65,5; 67,2; 36 (banana) 77,6; 12,0; 70,4 (limão) 76,8; 28,8; 67,2 (laranja) ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Kelly-Vargas et al., 2012
Resíduos agrícolas (cana-de-açúcar)	$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{6+}$	80,6; 41,5 (%)	Ullah et al., 2013
Biomassa imobilizada com clinoptilolita	$\text{Cu}^{2+}$	35,46 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Figueroa-Torres et al., 2016
Casca de amendoim	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{2+}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	100; 95,0; 56,0; 51; 45,0; 41,0; 38,0; 38,0; 30,0; 24,0 (%)	Abdelfattah et al., 2016
Turfa (Fibra de coco)	$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{6+}$	18,75; 8,02 19,21; 9,54 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Henryk, Jarosław e Witold, 2016
<i>Pinus durangensis</i>	$\text{Pb}^{2+}$	304 ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Salazar-Rabago e Leyva-Ramos, 2016

<b>Tipo de bioadsorvente</b>	<b>Íon(s) metálico(s) alvo</b>	<b>Capacidade de adsorção</b>	<b>Ref.</b>
Resíduo industrial (Chá preto)	Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	90,91; 166,67 (mg g <sup>-1</sup> )	Malakahmad; Tan; Yavari, 2016
Quitosana (quaternizada)	Cu <sup>6+</sup>	97,34 (%)	Hua et al, 2017

Fonte: Autoria própria

Legenda: TBT: Tributilestanho

## 2.1 BIOPOLÍMEROS

A biossorção vem ganhando destaque como uma excelente alternativa na remoção de metais em ambientes aquáticos (Crini, 2005; Popuri et al., 2007; Ngah, Teong e Hanafiah, 2011; Gupta, Nayak e Agarwal, 2015; Vijayaraghavan e Balasubramanian, 2015; Vishan, Laha e Kalamdhad, 2017). O processo em questão consiste na transferência de massa através da qual uma substância é transferida passivamente da fase líquida para a superfície de um sólido, onde, então, serão estabelecidas ligações por meio de interações físicas e/ou químicas (Kurniawan e Babel, 2003; Vijayaraghavan e Yun, 2008) que culminarão na redução da concentração dos contaminantes em solução (Gadd, 2009).

Os biopolímeros compõem importante subgrupo entre os biossorbentes, pois são capazes de remover totalmente ou reduzir para concentrações em níveis traço, os íons metálicos de transição, corantes e outros contaminantes que estão dispersos no ambiente (Crini, 2006; Barakat, 2011; Ngah, Teong e Hanafiah, 2011). Esse grande desempenho se deve a existência de uma série de diferentes grupos funcionais ao longo de suas cadeias poliméricas que amplifica a capacidade de captação (Barakat, 2011). Um dos principais mecanismos de remoção dos contaminantes se dá por meio da adsorção na superfície do biossorbente (Li et al., 2013; Jung et al., 2013; Ahmad et al., 2015; Luo et al., 2015). Além dessas características, os biopolímeros apresentam-se amplamente disponíveis e ambientalmente seguros (Tavares et al., 2017). São exemplos de biossorbentes a celulose e seus derivados (Ronda et al., 2013; Ge et al., 2014; Orlandi et al., 2017), alginato (He e Chen, 2014) pectina (Cataldo et al., 2013) carragina (Mishra; Tripathy e Behari, 2008), gelatina (Hui, Zhang e Ye, 2015), quitina (Raval et al., 2016), quitosana (Salehi, Daraei e Shamsabadi, 2016).

### 2.1.1 Quitina

A quitina ( $\beta$ -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina) é um polímero natural, barato e extremamente abundante na natureza, que pode ser encontrada no exoesqueleto de artrópodes (insetos, crustáceos e aracnídeos) (Kaya; Asan-Ozusaglam; Erdogan, 2016; Zhu et al., 2016; Elieh-Ali-Komi e Hamblin, 2016; Blank, Parks e Hinman, 2016), em diversas estruturas biológicas de anelídeos (Dutta, 2014), moluscos (gastrópodes,

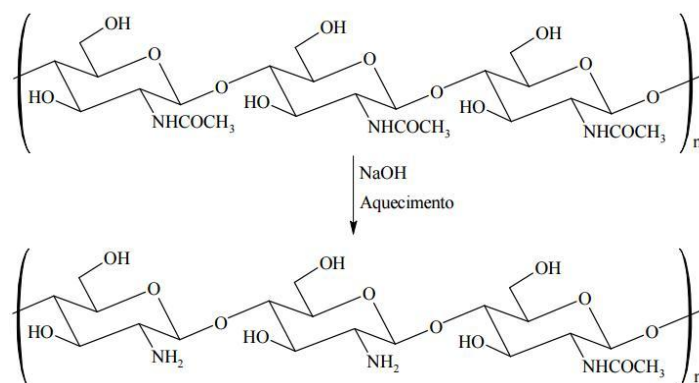


bivalves e cefalópodes) (Jothi, Nachiyar, 2012; Sharp, 2013; Hamed, Özogul e Regenstein, 2016), celenterados (Stainloss e Sankaram, 2016), algas (diatomáceas, algas marrons e verdes) (Rinaudo, 2006; Sharp, 2013) e na parede celular de certos fungos (Gilbert, 2009; Arbia et al., 2013; Erdogan, Kaya e Akata, 2017). Esse biopolímero pode ser obtido por método biológico ou químico, entretanto, este último é o mais empregado em escala industrial (Rinaudo, 2006).

A quitina é branca, dura, inelástica, nitrogenada, altamente hidrofóbica e insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (Kumar, 2000, Dutta, Dutta e Tripathi, 2004; Vo e Kim, 2014). Acredita-se que essa insolubilidade é devido a forte ligação intermolecular dos hidrogênios que lhe conferem rigidez (Wilson e Omokanwaye, 2013). Suas características químicas intrínsecas fazem com que este polímero seja um grande agente quelante, devido ao seu elevado percentual de nitrogênio (6,89%) em comparação com a celulose sinteticamente substituída (1,25%) (Elieh-Ali-Komi e Hamblin, 2016).

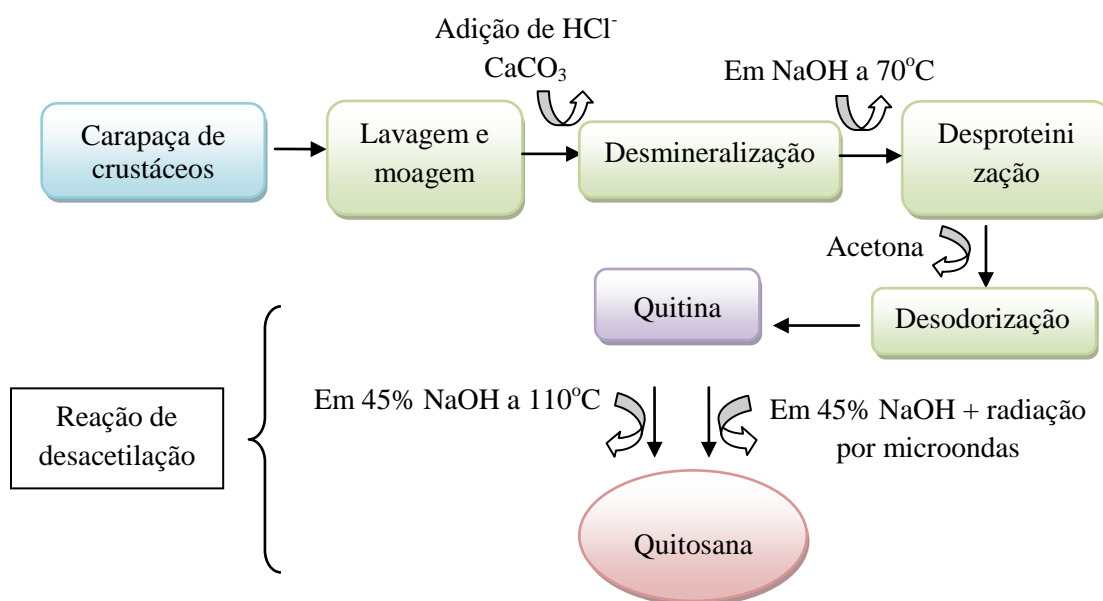
#### 2.1.1.1 Desacetilação

Por meio da reação de desacetilação, que consiste na transformação parcial dos grupos acetamina ( $\text{R-NHCOCH}_3$ ) da quitina em grupos amina ( $\text{R-NH}_2$ ), obtém-se a quitosana (CS) (Azuma et al., 2015) (Figura 1). A diferença entre esses dois polímeros está na solubilidade em ácido acético 0,1 M (Roberts, 2008), ou seja, quando o grau de desacetilação (GD) é superior a 50%, o biopolímero torna-se solúvel em meio ácido (quitosana) e insolúvel em soluções neutras ou básicas. Essa característica se deve a protonação dos grupos amina livres da cadeia em presença de íons  $\text{H}^+$  da solução (Tolaimatea et al, 2003).

**Figura 1** – Reação de desacetilação alcalina da quitina

Fonte: Laus, 2011

O GD obtido será influenciado diretamente pelo tipo de técnica de desacetilação, bem como pelas condições empregadas. Por sua vez, o percentual de desacetilação e a massa molar (M), podem influenciar nas propriedades físico-químicas e biológicas da quitosana, tais como: biodegradabilidade, reatividade química, bioatividade, atoxicidade, viscosidade, solubilidade, hidrofiliabilidade, nível de reticulação e habilidade de formar filmes (Wu et al., 2000; Kittur et al., 2002; Varma et al., 2004; Dash et al., 2011). Na Figura 2, os processos de obtenção da quitina (via extração química) e de quitosana (via processo alcalino e por microondas) estão resumidamente apresentados.

**Figura 2** – Representação esquemática para obtenção de quitina (via extração química) e de quitosana (via tratamento alcalino e via radiação por microondas)

Fonte: Autoria própria

Vários são os processos para obtenção de quitosana a partir de quitina (Tabela 2), sendo cada um deles com condições bastante específicas, tais como: temperatura, tempo de reação, pH, quantidade e concentração de reagentes, atmosfera da reação, presença de agentes que evitam a despolimerização, etc (Campana Filho e SigniniI, 2001). Desse modo, a finalidade de uso irá direcionar o processo que proporcione a CS mais adequada.

#### *a. Desacetilação enzimática*

No método enzimático, os grupos acetil da quitina são removidos pela quitina-desacetilase. Esta enzima ocorre naturalmente nas paredes celulares de alguns fungos (Teng, 2011), insetos (Arakane et al., 2009) e bactérias marinhas (Zhao, Park e Muzzarelli, 2010). Atualmente, as colônias de fungos têm sido substituídas pelas de bactérias no emprego dessa técnica, visto que estas são menos exigentes e crescem mais rapidamente em sistemas de fermentação em larga escala (Zhou et al., 2010a; Kaur, Dattajirao, Shrivastava e Bhardwaj, 2012).

#### *b. Desacetilação química*

Os tradicionais tratamentos químicos alcalinos atuam hidrolisando os grupos acetil e transformam as unidades de N-acetil-D-glucosamina da quitina em unidades de D-glucosamina com grupos ( $-NH_2$ ) livres (Jung e Zhao, 2011). Contudo, apesar desse tipo de processo ser o mais utilizado em escala industrial, pontos importantes relacionados a impacto ambiental, alto consumo energético e produção de quitosana de baixa qualidade ainda precisam ser melhorados; seja por meio de adaptações ou com a aplicação de técnicas alternativas como, por exemplo, o processo biológico (Teng, 2011; Raval, Raval e Moerschbacher, 2013; Tan et al., 2015).

**Tabela 2** – Exemplos de tratamentos para obtenção de quitosana

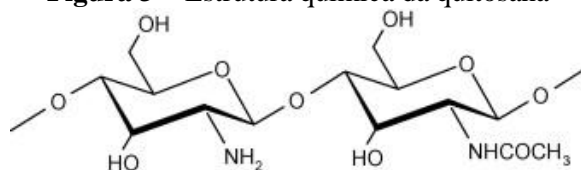
Natureza do Processo	Tratamento	Descrição da técnica	GD	Ref.
Biológico	Enzimático	A quitina desacetilase pode ter origem intracelular (ex.: <i>Mucor rouxi</i> , <i>Absidia orchidis</i> ) ou extracelular (ex.: <i>Colletotrichum lindemuthianum</i> , <i>Aspergillus nidulans</i> ). A hidrólise da ligação entre os grupos acetilo e amina nas unidades de N-acetilglucosamina (GlcNHAc), culminando na formação de unidades de glucosamina (GlcNH <sub>2</sub> ) se dá por meio da aplicação da quitina desacetilase (pH 4.0; 50°C) <sup>1</sup>	80%	Jaworska, 2012
Químico	Alcalino (heterogêneo)	A desacetilação ocorre via tratamento com solução quente e concentrada de NaOH durante poucas horas (140°C; 12.5M; 1:10(w/v); Δt=4h) <sup>1</sup>	93% <sup>2</sup>	1. Youne et al., 2014 2. De Moura et al., 2011
Químico-mecânico	Via ultrassom	Submete-se uma solução de NaOH (14 mol.L <sup>-1</sup> ) com β-quitina a uma irradiação ultra-sônica (ν = 20 kHz; Δt=30min; 50 - 80°C)	25%	Delezuk et al., 2011
Químico-mecânico	Via microondas	Submete-se uma solução de NaOH (50%; 1:20 (w/v)) ao aquecimento em microondas doméstico (350W; Δt=8min).	82,73%	El Knidri et al., 2016
Físico-químico	Explosão a vapor	Submete-se uma solução de NaOH(2N) com α-quitina e β-quitina em contato direto com vapor saturado à alta pressão (179°C; P= 9kg/cm <sup>2</sup> ; 7-12min), seguido de descompressão rápida à condições atmosféricas (explosão)	42,9-43,7%	Tan et al., 2015

Fonte: Autoria própria

### 2.1.2 Quitosana

A quitosana é um heteropolissacarídeo de caráter catiônico e hidrofílico, cujas características são dadas por meio de grupos amino e hidroxila presentes em sua estrutura que atuam como sítios de coordenação (Wu; Tseng e Juang, 2001; Ferreira et al., 2016; Karaer e Kaya, 2016). Esta é composta por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (*GlcN*) unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (Figura 3), porém, com a unidade de (*GlcN*) sempre em maior proporção (Alves e Mano, 2008). A quitosana é insolúvel em soluções aquosas de pH neutro e alcalino, porém, solúvel em ácidos fracos (pH < 6,5), tais como: ácido acético, ácido fórmico, ácido succínico, ácido lático e málico (Musale e Kumar, 2000; Santos et al., 2003; Li et al., 2011). Esse biopolímero age como uma base fraca e apresenta  $pK_a$  de grupos amino nas unidades de glicosamina (*GlcN*) variando entre 6,3-7,2 e pode ser influenciada por seu GD e pela densidade de carga (Kumar, 2000).

**Figura 3** – Estrutura química da quitosana



Fonte: Khan e Ahmad, 2013

#### 2.1.2.1 Configurações físicas

A quitosana possui amplo espectro de formas (esferas, partículas, fibras, túbulos, membranas, *scaffolds*, etc) (Jayakumar et al., 2010; Gao, Lai e Leung, 2012), portanto, esta pode apresentar diferentes razões de área superficial-massa que ampliam sua capacidade de adsorção. A seguir, serão descritos resumidamente os processos para obtenção das formas mais utilizadas.

##### *a. Esfera*

Largamente empregada na biotecnologia como biosensores (Shukla et al, 2013), imobilizador de enzimas (Lin et al., 2015a), liberação de fármacos (Ganguly, Kulkarni e

Aminabhavi, 2016), remoção de substâncias no organismo (Pan et al., 2016) e no tratamento de efluentes (Tao et al, 2016). Para obtê-las, a quitosana é dissolvida em meio ácido e gotejada (por seringa ou bomba peristáltica) na superfície de um banho de hidróxido de sódio para a formação das esferas e, em seguida, são lavadas com água para neutralização do pH e liofilizadas.

#### *b. Fibra*

Esta configuração é utilizada na área da medicina regenerativa (Singh e Dutta, 2016) como próteses médicas, moldes de tecidos, órgãos artificiais, curativos de feridas (Elsabee, Naguib e Morsi, 2012; Kim e Cho, 2016), liberação de fármacos (Ding et al., 2014.), sensor de umidade (Chen et al., 2012), etc. A formação das fibras pode ser realizada por diferentes técnicas, entre elas, a eletrofiação (*electrospinning*). Esse processo baseia-se na formação de um campo eletromagnético (gerado por uma fonte de alta voltagem) que faz com que a tensão superficial de uma solução polimérica, geralmente contida numa seringa, seja aumentada e um cone é formado na ponta de um capilar metálico, a partir do qual nanofibras são expelidas em direção a uma base coletora aterrada (Ramakrishna et al, 2005).

#### *c. Membrana*

Pode ser utilizada para regeneração de tecido nervoso periférico (Meyer et al., 2016), diferenciação celular (Lu et al., 2017) curativo (Siafaka et al., 2016), filtro para remoção de metal (Rupiasih, Purnomo e Sumadiyasa, 2016), empregada no processo de osmose reversa (Salehi, Rastgar e Shakeri, 2017), células de combustível (Liu et al., 2016), sensor (Chen et al, 2016), filmes antimicrobianos para preservação de alimentos (Noshirvani et al., 2017), etc. As membranas podem ser obtidas pela diluição do pó de quitosana em ácido acético, seguida de filtração da solução resultante para a retirada de resíduos do polímero não diluídos. Em seguida, a solução é vertida em moldes ou placas de vidro para secarem em estufa e permitir, desse modo, a remoção do solvente. As membranas secas são imersas em base forte para desprotonação dos grupos amino e lavadas abundantemente para a retirada da base (Beppu et al., 2007).

#### d. Scaffold

A quitosana possui características estruturais que se assemelham aos glicosaminoglicanos e com o ácido hialurônico presentes em cartilagem articular, portanto, esta é um dos biomateriais mais indicados na produção de *scaffold* para regeneração de cartilagem (Fang et al., 2014). *Scaffolds*, em linhas gerais, são suportes tridimensionais porosos, temporários, biodegradáveis usados para engenharia de tecidos (Kim et al., 2015), liberar fármacos em doses controladas (Mahmoud e Salama, 2016) ou para mimetizar a estrutura da matriz extracelular de tecidos (Lin, Li e Su, 2014). A matriz que utiliza membranas de quitosana como arcabouço são confeccionadas diluindo-se uma certa quantidade de pó do biopolímero em ácido acético. A solução obtida é tratada com a substância de interesse (ex.: fármaco) e, em seguida, vertida em placas que serão congeladas. Posteriormente, os moldes são desidratados a vácuo por liofilização e imersos em base para neutralização. As membranas, por fim, são lavadas abundantemente com água deionizada (Cruz et al, 2016).

#### 2.1.2.2 Aplicações gerais

Nos últimos anos, foi possível observar um crescente interesse da ciência pelo uso de biomateriais em diferentes ramos. A quitosana e seus derivados, por exemplo, constituem uma classe emergente de biopolímeros que são frequentemente utilizados em estudos científicos. Isso se deve ao fato de que esses materiais possuem propriedades estruturais e funcionais especiais (não-toxicidade, anti-microbiano, biocompatibilidade, biodegradabilidade, etc) que lhes conferem versatilidade e os tornam atrativos para uma grande variedade de aplicações (Quadro 1).

**Quadro 1** – Aplicação da quitosana e seus derivados em diferentes áreas

Área de Aplicação	Funções	Ref.
<u>Biomédica/ biofarmacêutica</u>	Ação hipocolesterolemiantes, propriedades homeostáticas, fortalecedor imunológico <sup>1</sup> , redutor de resposta alérgica inflamatória <sup>2</sup> , imunoterapia <sup>3</sup> , atividade antitumoral <sup>4</sup> , distribuidor mucoadesivo de fármacos <sup>5</sup> , , acelerador de processo de cicatrização <sup>6</sup> ,	1.Zhang et al., 2010 2.Alimohammadi, Yeganeh e Hoseini, 2016 3.Hoseini et al., 2017 4.Zou et al., 2016 5.Osifo et. al., 2017 6.Chen et al., 2017 7.Saravanan; Leena Selvamurugan, 2016

	engenharia de tecidos <sup>7</sup> , liberação de genes <sup>8</sup> , tratamento de úlceras <sup>9</sup>	8.Kean e Thanou, 2011 9.Escárcega-Galaz, 2017
<u>Odontológica</u>	Engenharia de tecidos <sup>1</sup> , entrega de fármacos <sup>2</sup> , preenchimento de canal radicular <sup>3</sup> , atividade antimicrobiana e antifúngica <sup>4</sup> ,	1.Souares et al., 2017 2.Sonia e Sharma, 2011 3.Aydin et al., 2016 4.Yadav et al., 2017
<u>Cosmética</u>	Agente esfoliante <sup>1</sup> , atividade anti-microbiana, estabilização da emulsão <sup>2</sup> , antioxidante e anti-idade <sup>3</sup> , aplicado em formulações de filtro solar para fixação do efeito protetor <sup>4</sup>	1.Libio et al., 2016 2.Jimtaisong e Saewan, 2014 3.Anandan et al, 2013 4.Fernandes et al., 2015
<u>Alimentícia</u> (Aditivo)	Preservação de alimentos <sup>1</sup> , clarificação de sucos <sup>2</sup> , estabilizador de cor <sup>3</sup> ; redutor de acrilamida <sup>4</sup> , conservante <sup>5</sup> , película de proteção mecânica e de vapor d'água <sup>6</sup> , atividade anti-microbiana <sup>7</sup>	1.Yuan, Chen e Li, 2016 2.Tastan e Baysal, 2015 3.Kulig, Zimoch-Korzycka e Jarmoluk, 2017 4.Sansano et al., 2016 5.Özdemir e Gökmen, 2017 6.Kurek, Galus e Debeaufort, 2014 7. Al-Holy et al., 2015
<u>Alimentícia</u> (Qualidade nutricional)	Agente hipocolesterolêmico <sup>1</sup> , redutor de absorção lipídica <sup>2</sup> , fibra dietética <sup>3</sup> , proteção contra úlceras gastricas <sup>4</sup>	1. Yao, Huang e Chiang, 2008 2.Patti et al, 2015 3.Trivedi et al., 2016 4.Budkevich et al., 2015
<u>Indústria do papel</u>	Revestimento resistente a vapor d'água e gordura <sup>1</sup> tratamento anti-bactericida <sup>2</sup> , melhora as propriedades físicas e mecânicas do papel toalha e papel kraf <sup>3,4,5</sup> fibra para curativo <sup>6</sup>	1.Zhang, Xiao e Qian, 2014 2.Yin et al., 2017 3.Khantayanuwong, Khemarom e Salaemae, 2017 4.Brodnjak, 2017 5.Habibie el al., 2016 6. Xia et al., 2016
<u>Indústria textil</u>	Intensifica a tração do fio <sup>1</sup> , agente anti-bactericida <sup>2</sup> , intensifica maciez e alongamento da fibra <sup>3,4</sup> proteção ultra-violeta <sup>5</sup>	1. Lam et al., 2017 2.Habeeba, Reshmi e Sujith, 2017 3.Lam et al, 2017 4.Munna et al., 2017 5.Tian et al., 2016
<u>Indústria madeireira</u>	Proteção anti fúngica <sup>1</sup> adesivo para madeira <sup>2</sup> , melhora as características reológicas e de resistência a temperatura <sup>3</sup> , efeito biocida <sup>4</sup>	1.El-gamal, 2016 2.Patel et al., 2013 3. Xu et al., 2014 4.Singh e Singh, 2012

Fonte: Autoria própria



### 2.1.2.3 Aplicações ambientais

#### *a. Detoxificação de água/efluentes*

Nos últimos anos, grandes pesquisas têm sido realizadas a fim de avaliar a eficiência da quitosana na remoção de íons metálicos, corantes, compostos orgânicos, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal em estações de tratamento de água e de efluentes. Há também um grande interesse em conhecer quais são os parâmetros que modulam os mecanismos envolvidos na retirada desses poluentes e como eles atuam (Jaworska et al., 2003; Guibal, 2004; Roussy et al., 2005; Ngah, Teong e Hanafiah, 2011; Liu et al., 2013; Ngo et al., 2015; Rahangdale et al., 2017). Nesse sentido, dois estudos bastante minuciosos foram realizados para esclarecer como as características intrínsecas da quitosana (por ex.: GD e massa molecular) e do adsorvado podem interferir na eficiência de adsorção do biosorvente (Cestari et al., 2004; Crini e Badot, 2008). As condições do meio, entretanto, também podem atuar como agentes moduladores do processo adsorptivo. Em soluções ácidas (pH 3.5–4.5), por exemplo, é possível ocorrer uma drástica queda de sorção dos cátions metálicos devido a maior competição com os prótons livres (Ng, Cheung e McKay, 2003; Vijaya et al., 2008). Contudo, para os ânions metálicos, tais como complexos aniônicos de platina, paládio, cromato, molibdato, vanadato, a gama de pH ótimo para sorção e estabilidade do metal no polímero é de 2–4 (Chassary, Vincent e Ghuibal, 2004; Wang et al., 2010). A protonação dos grupos amina induz a atração eletrostática de complexos de metais aniônicos e, dessa forma, aumenta o número de locais de ligação disponíveis para a captação desses íons (Fujiwara et al., 2007).

Na literatura científica, os três mecanismos mais citados para explicar a interação metal-CS são: i) quelação de metal; ii) atração eletrostática (ou troca de íons) e iii) formação de pares de íons (Guibal, 2005; Wang e Chen, 2014). Além disso, a formação de estruturas helicoidais ao redor de cada íon metálico pela quitosana, devido a flexibilidade de sua cadeia, permite a criação de múltiplas ligações de coordenação (Yajima et al., 2001; Wu, Tseng e Juang, 2010a; Skovstrup et al., 2010; Lasheras-Zubiate et al., 2011). A quitosana têm apresentado resultados bastante satisfatórios para remoção de íons metálicos em meios aquosos, como: Zn(II), Cr(III), Hg(II), Ag(I), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II). Cr(VI) (Laus, de Fávère, 2011; Benavente, Moreno e

Martinez, 2011; Ghaee et al., 2012; Wang et al., 2016 Srinivasan et al., 2017). Isso se deve, principalmente, aos grupos ( $-\text{NH}_2$ ) presentes na cadeia do biopolímero que podem ser protonados na presença de  $\text{H}^+$  e tornam a quitosana um polieletrólito catiônico (Jaafari et al., 2004), com poderes de atração eletrostática e de adsorção (Zeng, Wu e Kennedy, 2008).

#### *b. Coagulação e floculação*

O emprego da quitosana no processo de coagulação e floculação em sistemas de tratamento de água ou efluentes tem sido bem sucedido. Isso se deve a neutralização das cargas superficiais negativas dos contaminantes em meio ácido ( $\text{pH} < 6.5$ ) pelo biopolímero (Matilainen, Vepsäläinen e Sillanpää, 2010). Esse biopolímero pode ser utilizado para tratar suspensões particuladas (orgânicas ou inorgânicas) e também para tratar materiais orgânicos dissolvidos (corantes e ácido húmico) (Wu et al., 2015; Yang et al., 2016; Habiba et al., 2017). Comparado aos flocculantes químicos tradicionais, a quitosana apresenta vantagens como: menor dosagem requerida, mais resistentes às mudanças de pH, velocidade maior de decantação, maior eficiência na remoção de sólidos suspensos, de contaminantes orgânicos e de metais, além de gerar menos lodo residual e de fácil tratamento (Zeng, Wu e Kennedy, 2008).

O processo de floculação é dependente de inúmeros fatores, tais como: natureza da dispersão coloidal e dos solutos dissolvidos (hidrofóbicos ou hidrofílicos, densidade de carga superficial, número e grupos funcionais que apresentam), fatores ambientais externos (pH, força iônica e temperatura) e das características do flocculante (propriedades iônicas, características de carga, grupos funcionais, capacidade de adsorção e massa atômica) (Renault, et al., 2009; Shi; Ju; Zhang, 2012; Yang et al, 2016). Quando o agente flocculante adicionado às águas residuais é a quitosana, o GD é um fator muito importante, pois está relacionado com a densidade de carga (estrutura de curto alcance) e pode influenciar grandemente a eficiência de neutralização de carga. A massa molar, por sua vez, representa a estrutura de longo alcance, isto é, a morfologia e conformação da cadeia do polímero em meio aquoso. Esses fatores estão intrinsecamente relacionados com os mecanismos de floculação em ponte e varrimento (Li et al., 2013; Yang et al, 2016). Na tabela 3, são apresentadas aplicações da quitosana e seus derivados na área ambiental.

**Tabela 3** – Diferentes aplicações da quitosana e seus derivados na área ambiental

Adsorvente	Adsorvato	Resultados	Ref.
<b>Tratamento de água</b>			
<u>Coagulante</u> CS	<i>Nejayote</i>	>80% (↓ turbidez)	Meraz et al., 2016
<u>Floculante</u> CS	<i>C. protothecoides</i> , <i>N. salina</i>	>95% (eficiência de floculação)	Billuri et al., 2015
BDAT-CS	Cu <sup>2+</sup> , TC	94%, 98,8% (remoção)	Jia et al., 2016
<u>Foto-degradação</u> Fe-N-TiO <sub>2</sub> -FAC-Cts	<i>RhB</i>	0,01018 min <sup>-1</sup> (taxa de fotodegradação)	Song et al., 2017
<u>Biofiltração</u> CS/GLA-EGDE <sup>c</sup>	<i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	81% CFU/mL 76,63%, 71,3% 68,65%	Tayel, Wael e Elguindy, 2016
<b>Detoxificação de água/efluente</b>			
<i>Íons metálicos</i>			
CS (hidrogel)	Cu <sup>2+</sup>	35,08 (mg g <sup>-1</sup> )	Li et al., 2016
CHNiF-G	Cu <sup>2+</sup>	3.5 (mmol g <sup>-1</sup> )	Khan et al, 2017
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs /CS /glioxal (membrana)	Cr <sup>6+</sup>	80-90% (remoção)	Mirabedini, Kassaaee e Poorsadeghi, 2017
CS	Cr <sup>6+</sup>	99,9% (remoção)	Hossain et al., 2017
PS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CS-PEI	Cu <sup>2+</sup>	204,6 (mg g <sup>-1</sup> )	Xiao et al., 2017
SCS/PVA (membrana)	Cu <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	70-100% 30-80% (remoção)	Abu-Saied et al., 2017
	Cd <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>	341,30 43,43 (mg g <sup>-1</sup> )	Shekhawat et al., 2017
<i>Corantes</i>			
CS	MG RR DY	166 1250 250	Subramani; Thinakaran, 2017

		(mg g <sup>-1</sup> )	
CS (membrana)	Metil laranja	89,29-180,2 (mg g <sup>-1</sup> )	Huang et al., 2017
CTS-HRP (esfera)	RBBR	82,17%	Bilal et al., 2017
	RB5	97,82%	
	CV	87,45%	
	CR	94,35%	
CS-EDGE (microesfera)	AO7	1,67 (g g <sup>-1</sup> )	Kuroiwa et al., 2017
CS (microesfera) <sup>f</sup>	<i>NASIDs</i>		Braga et al., 2017
	Piroxicam	1,27±0.11	
	Meloxicam	0,99±0.13	
	Tenoxicam	1,18±0.10 (Ns/mmol g <sup>-1</sup> )	
CHT-PVA/CF	<i>Disruptor endócrino</i>		Simsek et al., 2017
	BPA	97,6%	
	<i>Tensoativos aniônicos</i>		
ACCMs (microesfera)	SDS	825	Zhang et al., 2017
	SLS	888	
	SDBS	1220 (mg g <sup>-1</sup> )	
CS (hidrogel)	<i>Óleos</i>		Li et al, 2016
	Petróleo bruto	41,07	
	Diesel	31,07 (g g <sup>-1</sup> )	
<b>Outros</b>			
<i>Biosensor</i>			
MIP-GR/ABPE	BPA	6,0 (nM)	Deng; Xu; Kuang., 2014

Fonte: Autoria própria

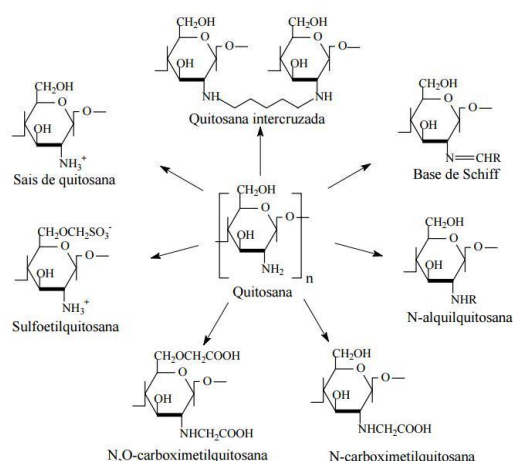
Legenda:BDAT-CS: CS funcionalizada por anéis aromáticos; TC: Tetraciclina; Fe-N-TiO<sub>2</sub>-FAC- Cts: cinzas flutuantes/cenosferas- CS carbonizada híbrida camada por camada-dióxido de titânio co dopado com Fe- N; *Nejayote*: água residual com elevado nível de carbono orgânico total; RhB: Rodamina-B; CS/GLA-EGDE: CS-glutaraldeído e etileno glicol éter diglicídílico; CHNiF-G: nanopartículas magnéticas de níquel; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs /CS /glioxal: Cs mag.- glioxal; PS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CS-PEI: Poliestireno modificado-Óxido de ferro(III)-CS-polietilenoimina; SCS/PVA: CS sulfatada-álcool polivinílico; EHDAIC: CS-brometo de etilhexadecildimetil amônio; MG:Verde malaquita; RR: Reativo vermelho; DY: Amarelo direto 31; CTS-HRP: CS-peroxidase de raiz forte encapsulado; RBBR: Remazol azul brilhante; RB5: Reativo preto 5; CV: Cristal violeta; CS-EDGE: CS- etileno glicol éter diglicídílico; CR: Congo Vermelho; AO7: Laranja ácido7; NASIDs: Fármaco antiinflamatório não esteróides; CHT-PVA/CF: CS-álcool polivinílico- fibras de carbono microporosas; BPA: Bisfenol A; ACCMs: CS retic. com amino 1<sup>º</sup>; SDS: Dodecil sulfonato de sódio; SLS: Laril sulfato de sódio; SDBS: Dodecil benzeno sulfonato de sódio; MIP-GR/ABPE: Impressão molecular de CS-grafeno-eletrodo de pasta negra de acetileno.

#### 2.1.2.4 Técnicas de Modificação da Quitosana

O espectro de aplicações ambientais da quitosana pode ser aumentado consideravelmente modificando a sua estrutura e funcionalização química. Isso permite que esse biopolímero possa remover com maior eficiência certos poluentes indesejáveis (metais, nitratos, nitritos, fosfatos, fluoretos, etc) que estão presentes nos recursos hídricos (Wang e Chen, 2014). As modificações químicas que envolvem a inclusão de novos grupos funcionais na estrutura molecular da quitosana, por exemplo, tem como objetivo aumentar a seletividade (Wang e Chen, 2014; Yong et al., 2015; Zarghami et al., 2016), ampliar e mudar as posições dos locais de sorção e alterar a gama de pH para a sorção de íons metálicos (Alves e Mano, 2008; Kyzas e Bikiaris, 2015).

Esse tipo de modificação é de extrema importância, visto que não altera a estrutura fundamental da quitosana, mas traz propriedades novas ou melhora as pré-existentes (Miretzky e Cirelli, 2009). Os grupos aminos presentes ao longo da cadeia da quitosana possibilitam inúmeras modificações químicas (N-acetilação, N-alquilação, N-carboxilação, N-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas) (Santos et al, 2003; Li, Deng e Yao, 2011) (Figura 4).

**Figura 4 – Derivados da quitosana**



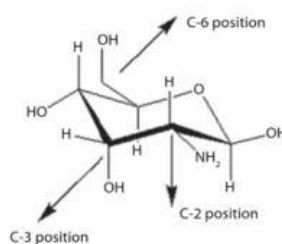
Fonte: Peter, 1995

As hidroxilas em C-2, C-3 e C-6 das unidades estruturais da quitosana também estão predispostas a reações (Figura 5). Se consideradas apenas as unidades de GlcN, a ordem decrescente de reatividade química é:

Carbonos ligados aos grupos –  $\text{NH}_2$  > C-2 > C-6 > C-3\*

\*A C-3 necessita da inclusão de um forte agente de desprotonação para torná-la pré-disponível as reações subsequentes (Lima; Ribeiro e Airoidi, 2006)

**Figura 5** – Posicionamento das hidroxilas C-2, C-3 e C-6 da CS



Fonte: Rahangdale et al., 2017

As técnicas empregadas para promover a derivatização da quitosana são bastante diversificadas, entretanto, algumas delas possuem maior destaque na literatura, tais como: inserção de grupos funcionais (Sun, Wang e Wang, 2006; Ngah, Teong e HanafiahA, 2011; Zarghami et al., 2016), imobilização (Liu et al., 2011; Yin et al., 2017), revestimento (Lim e Aris, 2014); impressão de íons (Song et al., 2012; Shi et al, 2014), reticulações (Varma et al., 2004; Vieira e Beppu, 2006; Jennings e Bumgardner, 2016; Hastuti, Masykur e Hadi, 2016).

#### *a. Inserção de grupos funcionais*

Esta modificação química é bastante empregada, pois amplia as propriedades quelantes ou de complexação da quitosana (Chen e Wang, 2001). Entretanto, a inserção de grupos alquila ou carboximetila também permite aumentar a solubilidade do biopolímero em valores de pH neutros e alcalinos, sem afetar seu caráter catiônico (Alves e Mano, 2008). Sharma e Rajesh (2017) realizaram a inserção de  $\beta$ -ciclodextrina a fim de investigar a remoção de íons Pd(II) em quitosana reticulada com glutaraldeído (GLA). O enxerto e os sítios ativos presentes no copolímero ampliaram a eficiência de adsorção ( $q_{\text{máx}} = 202,02 \text{ mg g}^{-1}$ ;  $96 \pm 0.07\%$ ) por meio da interação destes grupos com os

íons de interesse. Foi feito também o uso de microondas como reator para viabilizar o uso do adsorvente na remoção de altas concentrações de Pd(II) da solução. No estudo de Rocha e colaboradores (2016) foi investigado a eficiência da quitosana reticulada com genipina com ou sem inserção de ácido caféico ( $\text{Ch}_g$ ;  $\text{Ch}_{g+\text{caf}}$ ) para remoção de Hg(II) em meio aquoso. O percentual de adsorção de Hg(II) e  $q_{\text{máx}}$  obtidos pela isoterma de SIPS para  $\text{Ch}_g$  e  $\text{Ch}_{g+\text{caf}}$  foi, respectivamente, de 89% e 94% e de  $2,20 \pm 0,07 \text{ mg g}^{-1}$  e  $4,05 \pm 0,18 \text{ mg g}^{-1}$ . Os resultados mostraram que a eficiência de sorção foi melhorada pelo enxerto de ácido caféico para as cadeias poliméricas de quitosana reticulada com genipina. O enxerto de poli(ácido acrílico) (PAA) em quitosana tem sido bastante empregado devido a sua alta hidrofiliabilidade, além de proporcionar locais de adsorção (Rodrigues et al., 2012). Lin et al (2017) realizaram a síntese de quitosana com (PAA) para avaliar a sua eficiência na remoção de Cu(II) a partir de uma solução aquosa. A espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR) e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) revelaram que a alta capacidade adsortiva do adsorvente ( $q_m = 203,62 \text{ mg g}^{-1}$ ) foi atribuída à formação de carboxilatos bidentados com íons de Cu(II). Reddi e colaboradores (2017) estudaram a performance da quitosana para a remoção de Cu(II) e Cr(VI) por meio da inserção de diferentes grupos funcionais (anidrido maleico e dimetacrilado de etileno-CS-g-MA-g-EDMA). A isoterma de adsorção de Freundlich apresentou melhor ajuste e o percentual de adsorção foi de 91,7% e 86,1% para Cu(II) e Cr(VI) respectivamente. Em outro trabalho, Reddi et al. (2016) realizaram uma dupla inserção em quitosana com anidrido maleico e estireno para estudar a eficiência de remoção dos mesmos metais. A isoterma que melhor se ajustou foi de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção para Cr(VI) e Cu(II) foram, respectivamente, de  $92.34 \text{ mg g}^{-1}$  e  $90.09 \text{ mg g}^{-1}$ . Esses trabalhos comprovam a grande eficiência da quitosana com diferentes inserções para a remoção de cobre e cromo.

### *b. Imobilização*

Essa técnica permite ampliar o potencial de adsorção e seletividade da quitosana por meio do confinamento em sua matriz polimérica de materiais (orgânicos ou inorgânicos) ou íons que atuam como agentes complexantes às espécies metálicas presentes em meios aquosos (Gadd, 2004; Liu et al., 2011; Guibal, Vincent e Navarro,

2014). A *S. cerevisiae*, um microrganismo residual que se origina de caldos de fermentação de cerveja, tem sido estudada como biossorvente graças a sua fonte de biomassa de baixo custo e fácil aquisição (Soares e Soares, 2012). Nguyen, Huang e Juang (2016) realizaram a imobilização de *S. cerevisiae* em esferas de quitosana com histidina enxertadas (SC-HIS-CCBs) e reticuladas com glutaraldeído (GLA) para o estudo da capacidade de biossorção do copolímero para fenol e Ni(II) em sistemas monocomponente ou binário. A modelagem isotérmica mostrou que a biossorção simultânea de fenol e Ni(II) a partir de soluções binárias poderia ser descrita pelo modelo de Langmuir modificado, o que poderia refletir a natureza da adsorção química. A quantidade de Ni(II) e fenol adsorvido no equilíbrio variou entre 9,8-18,8 mg g<sup>-1</sup> e 6,9-21,2 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Lertsutthiwong e colaboradores (2013) propuseram um novo biofiltro alternativo para grandes viveiros de aquicultura, baseado na imobilização de bactérias nitrificantes em quitosana. O processo de imobilização ideal utilizou flocos de quitosana de 1 a 5 mm, GD superior a 80% e pré-tratadas com um tampão a pH 6,5. Os flocos com tamanho de 1–2 mm obtiveram a maior taxa de remoção de nitrito, sendo esta de 1,18 ± 0,03 mg-N/(g/dia). Observou-se que a massa molar da quitosana não interferiu na eficiência do processo de remoção do nitrito.

### *c. Revestimento*

Wan, Wang e Chen (2013) utilizaram lodo proveniente de estações de tratamento de água revestidos com quitosana (CCS) para estudar a remoção de Cu(II) de soluções aquosas. Os dados experimentais obtidos se ajustaram a isoterma de Langmuir, sendo o  $q_{\text{máx}}$  obtido foi de 18,83 mg g<sup>-1</sup> de CCS para Cu(II). Os dados cinéticos apresentaram melhor ajuste a equação de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimisorção é o passo limitante da taxa de adsorção de Cu(II). Chen e colaboradores (2015) revestiram esferas de caulinita com quitosan (CCK) em condições de lote e de leito para estudar a remoção de Cu(II) em soluções aquosas. Os dados isotérmicos de adsorção de Cu(II) de CCK foram bem ajustados com o modelo de Langmuir e o  $q_{\text{máx}}$  obtido das diferentes proporções de quitosana/calinita (1:5; 1:10 e 1:20) foram, respectivamente, 11,2; 9,4 e 8,9 mg g<sup>-1</sup>. Adamczuk e Kołodyńska (2015) realizaram um estudo para verificar a efetividade de cinzas volantes revestidas com quitosana (FAICS) como adsorvente na remoção de Cu(II), Cr(III, VI), Zn(II) e As(V). Os dados de



adsorção foram bem ajustados com o modelo de isoterma de Freundlich e as capacidades de adsorção da FAICS para os metais Cr(III, VI), Cu(II), Zn(II) e As(V) foram iguais a 36,22 mg g<sup>-1</sup>; 28,65 mg g<sup>-1</sup>; 55,52 mg g<sup>-1</sup> e 19,10 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### *d. Impressão de íons*

Essa técnica consiste em uma reação de polimerização com agente reticulador, na qual o monômero interage por meio de ligação covalente ou não com o íon molde (“template”) produzindo, assim, um arranjo tridimensional (Ávila et al., 2010). Em seguida, o molde é removido para que se estabeleça uma cavidade impressa no polímero, formando um local de ligação seletiva para os contaminantes alvos (Meng et al., 2006). Liu et al (2011) estudaram a capacidade adsortiva para íons Cu(II) do composto *Sargassum sp* imobilizada em quitosana com íons Cu(II) impressos (CICS). Os dados obtidos revelaram uma área superficial de 11,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para CICS e 7,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o composto quitosana/*Sargassum sp* sem impressão de íons Cu(II) (NICS). O processo de sorção em CICS foi altamente dependente do pH, sendo o intervalo de 4,7–5,5 a faixa onde ocorreu a máxima taxa adsortiva. Pelo estudo da isoterma de Langmuir, os q<sub>máx</sub> para CICS e NICS foram, respectivamente, de 1,08 mmol g<sup>-1</sup> e 0,49 mmol g<sup>-1</sup>. Lin et al. (2015b) prepararam fibras de quitosana pela técnica de impressão de íons (IIF) utilizando Pd(II) e epícloridrina (ECH) como molde e agente de reticulação. As fibras foram utilizadas para adsorver selectivamente Pd(II) sob soluções de metal sintético extremamente ácida. Os resultados isotérmicos indicaram que a captação máxima de Pd(II) nas IIF foi de 324,6-326,4 mg g<sup>-1</sup> em soluções contendo apenas um metal e em solução multi elemento. O pH desempenhou um papel significativo no mecanismo de adsorção selectiva de Pd(II), especialmente nas soluções extremamente ácidas.

#### *e. Reticulação*

As reticulações parciais com agentes inter cruzantes di/polifuncional têm como finalidade prevenir a dissolução da quitosana em meio ácido (Miretzky e Cirelli, 2011), conferindo-lhe maior estabilidade química e física. Quando realizada em condições homogêneas, esta modificação promove a ampliação da capacidade de ligações com

metais, devido ao aumento da hidrofiliçidade causada pela destruição parcial da cristalinidade, em comparação com a reticulação heterogênea (Lee et al., 2001; Varma, Deshpande e Kennedy, 2004; Tsai e Wang, 2008). Os agentes intercruzantes mais conhecidos são a epicloridrina (ECH) e GLA, entretanto, existem inúmeros agentes reticulantes, tais como: ter diglicidílico de etileno glicol, glioxal, benzoquinona, ciclodextrina, ácido iminodiacético, ácido nitriloactico, diisocianatos orgânicos, etc (Muzzarelli, 2009; Laus et al., 2010).

Osifo et al (2008) realizaram um estudo de adsorção de cobre com esferas de quitosana reticuladas com GLA. Os resultados obtidos revelaram uma redução progressiva do  $q_{máx}$  (5,0-3,8 mmol g<sup>-1</sup>) e da constante de adsorção ( $90-9 \times 10^{-4}$ )  medida que o grau de reticulação aumentou (0%-34.7%). Isso se deve a reação dos grupos amino da quitosana com os grupos aldeído do agente reticulante, portanto, menor número de sítios ativos ( $-NH_2$ ) ficam disponíveis para interagirem com os íons metálicos (Miretzky e Cirelli, 2009). Verificou-se também que os coeficientes de difusão ( $D_{eff}$ ) eram maiores para as esferas com grau de reticulação menor ( $25,8-8,0 \times 10^{-11} m^2 s^{-1}$ ). Baroni et al. (2008).

A fim de preservar a capacidade adsortiva da quitosana que passa por tratamentos de reticulação, Sahin et al. (2011) protegeram os grupos ( $-NH_2$ ) do biopolímero por meio da aplicação de benzaldeído prévia ao intercruzamento com ECH. Posteriormente, foi realizado um segundo tratamento com cloridrato de etanol que removeu a base de Schiff (CCTS-ECH) de modo a obter grupos ( $-NH_2$ ) livres. O biopolímero resultante desses processos foi reagido com 2-hidroxifenilimino, metilbenzeno-1,4-diol (CCTS-ECH-HBD) e N,N'-bis (2,5-dihidroxibenzilideno) (CCTS-ECH-DHDB). Os experimentos de remoção de Cu(II) com esses derivados revelaram que CCTS-ECH e CCTS-ECH-DHDB obtiveram  $q = 3,656$  mmol g<sup>-1</sup> e  $4,577$  mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Isso demonstra que a introdução de novos ligantes poliméricos pode ser eficazmente utilizada para remover Cu(II) da gua. Verificou-se também que a reticulação se deu preferencialmente nos grupo C<sub>6</sub>-OH da quitosana.

Na tabela 4, são apresentados alguns trabalhos realizados com derivados de quitosana com e sem reticulação para a adsorção de metais.

**Tabela 4**– Capacidade de adsorção de derivados de quitosana com ou sem reticulação para metais

Adsorvente	Agent. retic.	pH	Config. física	Metais	q (mg g <sup>-1</sup> )	Isoterma	Ref.
Reticulação							
CS	TPP	1-6	Esfera	Pb <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup>	57,33 26,06	L	Ngah e Fatinatha, 2010
CS	EDTA DTPA	1-7	-	Co <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Co <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	63,0 71,0 49,1 53,1	S	Repo et al., 2010
CS	ECH TPP	2-9	- -	Cu <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	130,72 83,75	L	Laus e de Fávere, 2011
CS-Es	GLA		Cápsula	Cu <sup>2+</sup>	80-100,4	F	Sargin e Arslan, 2016
PDC-Chit-Ni <sup>2+</sup> PDC-Chit-Fe <sup>3+</sup>	PDC PDC	7.2	Filme	CN <sup>-</sup> CN <sup>-</sup>	100% 100%	- -	Adewuyi et al., 2016
Inserção de grupos funcionais							
CS-g-An	GLA	4-8	-.	Cr <sup>6+</sup> Cu <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup>	86% 86% 85%	F	Shankar et al., 2014
CS-g-MB	-	2-12	-	Cs <sup>+</sup>	80%	L	Yang, Okada e Nagatsu, 2016

Adsorvente	Agent. retic.	pH	Config. física	Metais	q (mg g <sup>-1</sup> )	Isoterma	Ref.
Inserção de grupos funcionais							
CEA	-	2-7	Pó	Pb <sup>2+</sup> Cd <sup>6+</sup> Zn <sup>2+</sup>	92% 86% 98%	L	Maleki, Pajootah e Hayati., 2015
Zr-PAAGCB	GLA	3-11	Esfera	F <sup>-</sup>	17,47	F	Prabhu, Meenakshi e 2015
PGC	GLA	2-6	-	Pb <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup>	16,07 14,33	F <sup>-</sup>	Karthik e Meenakshi, 2015
Enxofre	-	-	-	Cu <sup>2+</sup>	413,2	L	Wen et al., 2015
CS-PAMAM	MA EDA	6,0	-	Pb <sup>2+</sup>	10,5-45,0	L	Zanghami et al., 2016
Revestimento							
Pólen-CS	GLA	3-5,5	Esfera	Cd <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Cr <sup>2+</sup>	65,98 <sup>a</sup> 67,10 <sup>a</sup> 49,55 <sup>a</sup> 70,40 <sup>b</sup>	F	Sargin et al., 2015
CS-mVMT	-	2-8		As <sup>3+</sup>	72,2	D-R	Saleh, Sari e Tuzen, 2016
PS-CS	-	2-6	Filme	Cu <sup>2+</sup>	99,8	L	Jiang et al., 2014

Adsorvente	Agent. retic.	pH	Config. física	Metais	q (mg g <sup>-1</sup> )	Isoterma	Ref.
Revestimento							
Areia-CS	-	3-6	-	Cu <sup>2+</sup> Pb <sup>2+</sup>	8,18 12,32	L	Wan et al., 2010
CCB-CS-ECH	ECH	4.0	Esfera	Cu <sup>2+</sup>	9,43	F	Dalida et al., 2011
CCB-CS	-	-		Cu <sup>2+</sup>	12,21		
CTS-ES	-	5.0	Partícula.	Cu <sup>2+</sup>	95,2	L	Mohammadnezhad, Khodabakhshi-Soreshjani; Bakhshi, 2016
FAICS	-	2-12	Partícula	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> As <sup>5+</sup>	36,22 28,65 55,52 19,10	L	Adamczuk; Kołodyńska, 2015
<i>S.cerevisiae</i> –CS	-	8	Esfera	Sr <sup>2+</sup>	81,96	L;F	Yin et al., 2017
Impressão (molde)							
CS-Cu <sup>2+</sup>	ECH	3-6	Esfera	Cu <sup>2+</sup>	201,66	L	Feng et al., 2013
Ca <sup>2+</sup> -CS	GLA	2-6	Micro Esfera	Pb <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup>	47,1 49,9 41,5	L	He; Lu; Luo, 2014
Pb(II)-PAACS	GLA	5.0	-	Pb <sup>2+</sup>	734,3	L	Ge; Hua; Chen, 2016

Adsorvente	Agent. retic.	pH	Config. física	Metais	q (mg g <sup>-1</sup> )	Isoterma	Ref.
Impressão (molde)							
Pb-MCGO	GLA	1-5	Esfera	Pb <sup>2+</sup>	79	L	Wang et al., 2016
F-IIP	ECH	2-6	Espuma	Ni <sup>2+</sup>	69,93	L	Guo et al., 2017
Técnicas Diversas							
Cs-algae	GLA	3-5.8	Esferas	Cd <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Cr <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup>	0,240 0,239 1,128 0,310 1,059*	L	Sargin, Arslan e Kaya, 2016
<i>U. maydis</i> -CS	GLA	2-6	Micro capsula	Cu <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> Cr <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	66,73 49,46 35,88 41,67 30,73	L	Sargin; Kaya; Arslan; 2016
<i>U. digitariae</i> -CS	GLA	2-6	Micro capsula	Cu <sup>2+</sup> Cd <sup>2+</sup> Cr <sup>2+</sup> Ni <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	69,26 53,96 49,40 33,46 60,81	L; D-R	
ITG-OCMC	GLA; Ti	1-6	Esfera	Ag <sup>+</sup>	156,32	L	Zhang; Zhang; Helleur, 2015

Adsorvente	Agent. retic.	pH	Config. física	Metais	q (mg g <sup>-1</sup> )	Isoterma	Ref.
Técnicas Diversas							
EMCMCR	GLA	2.0	Resina	Cr <sup>6+</sup>	51,81	L	Hu et al., 2011
CS-PAN	GLA	2-8	Pó	Pb <sup>2+</sup>	99,82%	F	Anitha et al., 2015

Fonte: Autoria própria

Legenda: \*mmol g<sup>-1</sup> L : Langmuir; F: Freundlich; S: Sips; D-R: Dubinin-Radushkevich; TPP: Tripolifosfato de sódio; EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético; DTPA: Dietilenotriamino penta-acetato; ECH: Epicloridrina; GLA: Glutaraldeído; PDC: Dicarboxilato; Ti: Tioureia; CS-Es: Esporopolenina; PDC-Chit-Ni<sup>2+</sup>: CS-Ácido piridinocarboxílico- cloreto de Ni<sup>2+</sup> anidro; PDC-Chit- Fe(III): CS-piridino-dicarboxilato- cloreto de Fe<sup>3+</sup> anidro; CS-g-An: CS-copolímero de acrílonitrilo; CS-g-MB: Cs-bentonita magnética; CEA: CS-etil acrilato; Zr-PAAGCB: Zircônio-Cs-poli-amidoamina; PGC: Polianilina-CS; CS-PAMAM: CS-poli-amidoamina; C-mVMT: CS-Vermiculita modificada; PS-CS: Poliestireno-CS; CCB-CS-ECH: CS-ECH-esferas de bentonita; CTS-ES: CS-casca de ovo; FAICS: Cinzas-volantes-CS; F-IIP: Espuma macroporosa de CS- molde de Ni(II); Pb<sup>2+</sup>-PAACS: Poli(ácido acrílico)-CS-GLA- *template* de Pb<sup>2+</sup>; Pb-MCGO: CS mag.- óxido de grafeno- *template* de Pb(II); ITG-OCM: *template* de Ag<sup>+</sup>-tioureia/GLA-O-carboximetil-CS; EMCMCR: Resina de MGCS- Etilenodiamina; CS-PAN: CS-poliacrilonitrilo

### 2.1.3 Aplicações - uso da quitosana na produção de nanomateriais

A nanotecnologia constitui um dos ramos de maior expansão da ciência material moderna, tendo causado grande impacto em todas as áreas de nossa sociedade atual. Essa tecnologia é realizada pela engenharia dos sistemas funcionais da matéria na escala atômica e molecular que sintetiza, manipula e explora nanopartículas, nanoesferas, nanofios e nanotubos ( $\leq 100$  nm) e que possuem extensas aplicações no campo médico, biomédico, odontológico, ambiental, alimentício, cosmético, etc (Melo e Pimenta, 2004; Vijayan et al., 2016).

#### 2.1.3.1 Nanopartículas (NPs)

Nos últimos anos, inúmeros trabalhos científicos foram publicados com foco na preparação, caracterização e nas propriedades adsorptivas de NPs (Konicki et al., 2013; Sikder et al., 2014; Tanhaei et al., 2015; Shah et al., 2016; Dil et al., 2017). As características desse nanomaterial (ex.: forma, tamanho, estabilidade e monodispersividade) serão determinadas por meio das diferentes rotas de síntese e pelas condições experimentais empregadas (Lu, Salabas e Schüth, 2007; Stanicki et al., 2015). As metodologias mais citadas na literatura são: co-precipitação (Mahfouz et al., 2015; Khoobi et al., 2016; Esmaeili; Farrahi, 2016; Sojitra, Nadar e Rathod, 2017), microemulsão (Wu et al., 2010b; Hasany et al., 2012), micela reversa (Rana, Philip e RAJ, 2010; Amiri e Shokrollahi, 2013; Ahmed e Aljaeid, 2016), decomposição térmica (Su et al., 2016; Patsula et al., 2016), síntese hidrotérmica (Wang et al., 2012; Zahraei et al., 2015; Odio e Reguera, 2017), etc.

##### *a. Co-precipitação*

Esse método é muito utilizado por ser relativamente simples e eficiente, além de prover NPs com maior homogeneidade química, distribuição granulométrica, revestimento e/ou funcionalização das nanopartículas magnéticas (MNPs) em matrizes orgânicas e baixo custo de produção em larga escala (Francisquine, Schoenmaker e Souza, 2012). Este processo consiste basicamente na co-precipitação de sais de ferro Fe(II) e Fe(III) em presença de base forte (Gupta e Gupta, 2005; Laurent et al., 2008).



Gregorio-Jauregui e colaboradores (2012) estudaram a remoção de Pb(II) de uma solução aquosa de PbCl<sub>2</sub> por meio de MNPs revestidas com quitosana. A técnica de co-precipitação utilizada nesse estudo resultou na obtenção de esferas com diâmetro médio de 10-11 nm que removeram até 53,6% de Pb(II). Galhoum et al. (2015) criaram NPs de quitosana (NPCS) reticuladas com ECH e funcionalizadas com cisteína para estudarem suas propriedades de sorção aos íons La(III), Nd(III) e Yb(III) de soluções aquosas. As esferas obtidas apresentaram diâmetro variável entre 7-10 nm para as esferas menores e 20-25 nm para as maiores. Verificou-se que as capacidades de sorção máximas a pH 5 eram 17,0; 17,1 e 18.4 mg g<sup>-1</sup> para os íons de La(III), Nd(III) e Yb(III) a 320 ° K (Kelvin), respectivamente. Majlesi e Daraei (2016) por co-precipitação obtiveram MNPCS para a remoção de fenol em meio aquoso. Os resultados obtidos mostraram que as partículas possuíam tamanho entre 30-50 nm e removeram mais de 84% de fenol.

#### *b. Microemulsão*

As microemulsões óleo/água (O/A) têm sido apresentadas como sendo um método eficiente, versátil e simples de preparar NPs uniformes. Essa técnica consiste na dispersão isotrópica termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, na qual o microdomínio de um ou de ambos os líquidos é estabilizado por uma película interfacial de moléculas de superfície-ativa (surfactantes) (Tartaj et al., 2005; Yadollahpou, 2015). Esses agentes tensoativos podem formar uma monocamada na interface entre o óleo e a água, com as caudas hidrofóbicas das moléculas do tensioativo dissolvidas na fase oleosa e os grupos de cabeça hidrofílicos na fase aquosa (Wu; He e Jiang, 2008). A mistura dessas fases que contém os reagentes desejáveis, formam precipitados nas micelas por meio de choques constantes entre as microgotículas nas quais se quebram e fundem formando o precipitado (Francisquine, Schoenmaker e Souza, 2012). As microcavidades estabilizadas por surfactante (na faixa de 10-100 nm) proporcionam um efeito de confinamento que limita a nucleação, crescimento e aglomeração de partículas (Tartaj et al., 2005). A microemulsão pode ser de fase reversa (micela reversa), ou seja, a água é dispersa em óleo ou de fase normal, quando o óleo é disperso em água. A microemulsão de fase reversa é bastante empregada (Zhou et al., 2013; Luo et al., 2016; Pujana et al., 2014; Ghasemi et al., 2015) por produzir micelas menores que 10 nm (Roca et al, 2009). MNPs foram preparadas por Pineda et al. (2014) pela técnica de precipitação em

microemulsão reversa de elevado teor de fase aquosa (26% wt- na proporção em peso 30/70 de surfactante/tolueno) em presença de quitosana. As MNPs revestidas com CS (CMNP) produzidas foram da ordem de 0,49 g de CMNP/100 g de microemulsão e apresentaram diâmetro médio de 4,5 nm com magnetização aproximada de  $49 \pm 0,7$  emu/g (unidade de magnetização). As NPs preparadas mostraram alta capacidade de remoção de íons pesados; Como foi demonstrado no tratamento de soluções aquosas de Pb(II); dos quais 98,2% dos íons de chumbo foram removidos em 10 min.

### *c. Decomposição térmica*

A decomposição térmica de precursores organometálicos com metal de valência zero em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição acrescidos de surfactantes estabilizadores (acetilacetato, ácido oléico, ácidos graxos, hexadecilamina) conduz inicialmente a formação de NPs metálicas que podem ser oxidados a óxidos metálicos monodispersos de menor tamanho e de alta qualidade. (Faraji, Yamini e Rezaee, 2010; Francisquine, Schoenmaker e Souza, 2012). A síntese de NPs de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), por exemplo, é realizada pela decomposição de oxissais metálicos como nitratos, carbonatos e acetatos ao atingir a temperatura de ebulição do solvente (Soares et al., 2016). Xiao et al. (2015) utilizaram um campo magnético externo durante o processo de decomposição térmica para manipular forma, superfície e as propriedades magnéticas de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O ajuste do tempo de pré-aquecimento da reação precursora e a aplicação de um campo magnético com 500 Oe (Oersted) induziu a formação uniforme de NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com 250 nm de diâmetro. Posteriormente, essas NPs foram revestidas com quitosana para estudos hipotérmicos para avaliar a perda de energia intrínseca (ILP).

### *d. Síntese hidrotérmica*

Os processos de síntese hidrotérmica consiste em soluções aquosas homogêneas ou suspensões de precursores que são submetidas a tratamentos térmicos em reatores ou autoclaves em elevadas pressões para dissolver e recrystalizar (recuperar) materiais que são relativamente insolúveis em condições normais (Byrappa e Yoshimura, 2012). A diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel (princípio de preparação de dissolução/precipitação) é o mecanismo base dessa rota

(Yang et al., 2008). As variáveis importantes desse processo são: diferença e concentração dos materiais sólidos de partida, o tempo da reação, a temperatura e a pressão pode ter alguns efeitos nas características das NPs (Kim e Kang, 2005; Avila et al., 2011). Meng et al. (2015) produziram NPs de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  modificadas com quitosana por método hidrotérmico assistido por microondas para investigar a eficiência na adsorção de íons  $\text{Cu(II)}$  do composto em soluções aquosas. A caracterização de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelou que as NPs obtidas possuíam forma cúbica e de diâmetro médio de  $\sim 100$  nm. Os resultados mostraram que a adsorção chegou até 100% e 96,7% após 500 min de contato a pH 6,5 para as soluções com concentração inicial de íons  $\text{Cu(II)}$  de 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$ . Por meio dos dados isotérmicos de Langmuir obtidos o  $q_m$  foi de 0,090  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 2.1.3.2 NPs— aplicações gerais

No quadro 2, são reunidos alguns exemplos de aplicação de NPs em diferentes áreas.

**Quadro 2—** Aplicação da nanotecnologia em diferentes áreas

Área de aplicação	Adsorvente	Ref.
<b>Biomédico/ Farmacêutico</b>		
Entregador de fármaco anti-câncer	CO/CS-Dex	Xie et al., 2016b
Adjuvante imunológico	CS-A/H1N1	Dzung, 2014
Osteoindutividade e ação antibactericida	OCP-GO/CS-BSA-AgNPs	Xie et al., 2016a
Matriz de adesão e proliferação celular	CS	Jalaja et al., 2016
<b>Odontologia</b>		
Enxaguante bucal	CSNPs	Astriandari e Safitri, 2013
Regeneração óssea	HAp-CS-alginato	Kim et al., 2015
Efeito antimicrobiano	CSNPs	Sodagar et al., 2016
<b>Cosmético</b>		
Efeito antimicrobiano	BP-CS-alginato	Patwekar et al., 2014
Protetor solar	CSNPs- $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ - $\text{CH}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ -TEA	Pardede, 2014

Área de aplicação	Adsorvente	Ref.
<b>Alimentação</b>		
Conservantes de alimentos	CSNPs	Ramezani, Zarei e Raminnejad, 2015
Antioxidante	CSNPs-ZEO	Mohammadi, Hashemi e Hosseini, 2016
Embalagem de alimentos	CSNPs-celulose	Niroomand, Khosravani e Younesi, 2016
<b>Agricultura</b>		
Liberação controlada de fertilizantes	CSPNs-PMAA	Corradini et al., 2010
Biosensor	AChE/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CSPNs/GCE	Jeyapragasam e Saraswathi, 2014
Inseticida	CSNPs	Sabbour, 2016
Sistema carreadora de substâncias	Poli(nano-γPGA/CS-GA <sub>3</sub> )	Pereira et al., 2017
<b>Meio Ambiente</b>		
<i>Detector de poluentes</i> Cr(III) Cu(II), Zn(II), Pb(II) e As(V) Amônia	CS/MWCNTs/MnO <sub>x</sub> NP RGO-CS/PLL/GCE (PPy-CS/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )NPs	Salimi et al., 2015 Guo et al., 2017 Sadrolhosseini, Naseri e Kamari, 2017
<i>Tratamento de efluentes e de água:</i> i) Agente desinfetante <u>Escherichia coli</u> , <u>Enterococcus faecalis</u> <u>Escherichia coli</u> , <u>Staphylococcus aureus</u>	HBCs-NH <sub>2</sub>  Ag-ZnO-BentCS  CS-AgNPs	El-Sherbiny, Hefnawy e Salih, 2016  Motshekga et al., 2015  Kumar-Krishnan, 2015
ii) Agente coagulante	NCS-TPP ZO/Cs	Kana, Radi e Elsabee, 2013 Thirugnanasambandham e Sivakumar, 2016
iii) Remoção de íon metálicos da água: Cu(II), Cd(II), Ni(II) Pb(II) Pb(II) Cu(II), Cr(VI) Cu(II), Zn(II), Pb(II) As(III), As(V) Cu (II) La(III) Cu(II) Zn(II) Cr(VI)	CS-REC Cs-GoetitaNPs EDTA-CANF MCCs/Fe-Zr Cs/PEO MCNP NPsCS-SA-MC NTiO <sub>2</sub> -GLA-NCsCS CS/HNT CSNPs CSNPs-TPP	Zeng et al., 2015 Rahimi et al., 2015 Ayati; Tanhaei; Sillanpää, 2017 Khodadadi et al., 2016 Shariful et al., 2017 Liu et al., 2015 Vijayalakshmi et al, 2016 Mahmoud et al., 2017 Choo et al., 2016 Sayedmohammadi et al., 2016 Dima e Zaritzky, 2017

Ác. húmico	MCSNPs	Dong, Chen e Liu, 2014
Metil laranja	pHEMA-CS-f-MWCNT	Mahmoodian et al., 2015
Ácido Vermelho2	MCSNCs	Kadam e Lee, 2015
Nitrato, Fosfato	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Cs	Jiang et al., 2013
BPA, 2,4-DCP, TCS	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CHI@PANI	Jiang et al., 2015

Fonte: Autoria própria

Legenda: GO/CS-Dex: Óxido de grafeno-CS-dextrano; CS-A/H1N1: CS-Anti-corpo de H1N1; OCP-GO/CS-BSA-AgNPs: Fosfato octacálcico -óxido de grafeno-CS-albumina sérica bovina-NPs. de prata; Cs: *Core-shell* (gelatina-nanofibra de CS); CSNPs: Nano partícula de quitosana; HAp-CS-alginato: Hidroxiapatita-CS-alginato; BP-CS-alginato: Peróxido de benzoílo-CS-alginato; CS-ZnO: CS- óxido de zinco; CSNPs-ZEO: CSNPs-óleo essencial de Zataria; CSPNs-PMAA: CSNPs-poli(ácido metacrílico); AChE/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CSPNs/GCE: Acetilcolinesterase-óxido de ferro-CSNPs-eletrodo de carbono vítreo; Poli(nano-γPGA/CS-GA<sub>3</sub>): Poli(γ-ácido glutâmico-regulador de crescimento ácido giberélico); CS/MWCNTs/MnO<sub>x</sub>NP: Cs-nano partic. de carbono de paredes múltiplas-nano partic. de dióxido de manganês; RGO-CS/PLL/GCE: Óxido de grafeno reduzido-CS/poli-L-lisina/eletrodo de carbono vítreo; (PPy-CS/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)NPs: NPs(Polipirrol-CS/ferrita de cobalto); HBCs-NH<sub>2</sub>: *Core-shell*- Cs hiper ramificada; Ag-ZnO-Bent/Cs: Ag-óxido de zinco-bentonita/Cs; (CS-Ag)NPs: (CS-prata)NPs; NCS-TPP: Nano CS-tripolifosfato; ZO/Cs: Óxido de zinco/Cs; CS-REC: CS/rectorita; EDTA-CANF: (CS mag.-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)NPs-ác. Etilenodiaminotetracético; MCCS/Fe-Zr: MGNP. de Cs/Ferro-Zircônio; CS/PEO: Nanofibras de CS/poli(óxido de etileno); MCNP: MGNP. de CS; NPsCS-SA-MC: NP CS-alginato de sódio-esferas microcristalina de celulose; NTiO<sub>2</sub>-GLA-NCSCS: nano óxido de titânio- GLA-nano camadas de CS; CS/HNT: CS/ nanotubo de haloisita; CSNPs-TPP: NPC- tripolifosfato; MCSNPs: MGNPCS; pHEMA-CS-f-MWCNT: Poli-2-hidroxietil metacrilato-CS-nanotubo de carbono de paredes múltiplas funcionalizado; MCSNCs: Nano compósitos de MGCS; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Cs: Óxido de ferro/zircônio/Cs; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CHI@PANI: Óxido de ferro/CS/polianilina; BPA:, 2,4-DCP, TCS: Bisfenol A;2,4 diclorofenol, Triclosano. NPs: Nano partículas MGNPS: nanopartículas magnéticas

### 2.1.3.3 NPs /CS— aplicações ambientais

Uma das mais promissoras e bem desenvolvidas aplicações da nanotecnologia tem sido na biomonitorização, detecção ambiental, purificação e tratamento de águas residuais (Fryxell e Cao, 2012; Tang e Lo, 2013; Alver et al., 2017; Keshvaridoostchkami, Piri e Zamani, 2017; Migliorini et al., 2017; Zavareh, Behrouzi e Avanes, 2017). A remoção de íons metálicos por meio de nano estruturas magnéticas de quitosana, por exemplo, tem apresentado resultados bastante consistentes (Reddy e Lee, 2013; Sureshkumar et al., 2016; Fan et al., 2017; Kaushal e Singh, 2017). Isso se deve a maior área de superfície específica e menor resistência a difusão interna (Liao e Chen, 2002; Zhou et al., 2010b; Singh, Barick e Bahadur, 2011), grande quantidade de grupos e características funcionais favoráveis que os polímeros dispõem para as estruturas magnéticas (Shukla et al., 2013). Além disso, devido ao magnetismo desses compostos, estes podem ser facilmente separados do sistema de sorção usando campo magnético (Neeraj et al., 2016). A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), por exemplo, é quimicamente estável,

biocompatível e apresenta excelentes propriedades magnéticas para a produção de nano compostos magnéticos e tem sido amplamente utilizada na área ambiental (Kang et al., 2012). A seguir (Tabela 5), são apresentados alguns trabalhos de sorção de íons metálicos em meios aquosos por meio de nano compostos de quitosana, com as respectivas técnicas de síntese e diâmetro final (DF= NPs+ modificações químicas) das NPs.

**Tabela 5** – Aplicação da nanotecnologia na adsorção metálica em meios aquosos

Adsorvente	Adsorvato	Técnica de síntese	Forma (Nano)	DF. da NP (nm)	Ref.
n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CS-PAM	As(V)	MER	Partícula	2,5-10	Saha; Sarkar, 2012
CG-MCS	Hg(II)	-	Partícula	20	Wang et al., 2013
n-HapCS	Pb(II) Co(II) Ni(II)	ESP	Fibra-membr.	198	Aliabadi et al., 2014
Nano-Ch-Ac	Cu(II) Cd(II) Hg(II) Pb(II)	GI	Partícula	5.20-14,54	Mahmoud; Kana; Hendy, 2015
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CS-AMGA-AAc	Cu(II) Co(II)		Partícula	-	El-Fadl; El-Mohdy, 2015
MCS-DETA	U(VI)	CP	Partícula	10-30	Mahfouz et al., 2015
MCS-MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cu(II)	MHM	Partícula	100	Meng et al., 2015
NM-CS	Cu(II) Pb(II) Cd(II) Cr(VI) Ni(II)	CP	Membrana	2,5-6,3	Lasheen et al., 2016
Cs-TiO <sub>2</sub>	Cu(II) Pb(II)	ESP	Fibra	3,51-5,12 30-70	Razzaz et al., 2016
Cs-MWCNT-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr(VI)	ESP	Fibra	110	Beheshti et al, 2016
FeNPs-CS-Fe	U(VI)		Membrana	6,7	Zhou et al., 2017

CNC	Cr(VI)		Partícula		Kahraman, 2017
CS-PVA-zeólito	Cr(VI) Fe(III) Ni(II)	ESP	Fibra-membr.	70	Habiba et al., 2017
CN-cl- PL(AA)NHG	Cr(VI)	CP	Hidrogel	30-80	Sharma et al., 2017

Fonte: Autoria própria

Legenda: DF: Diâmetro final; MG: magnético; n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CS-PAM: Nano alumina-CS-Poliacrilamida; CG-MCS: MGCS modificada c/ multi-cianoguanidina; n-HapCS: Nano-hidroxiapatita-CS; Nano-Ch-Ac: acetofenona – nano CS; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CS-AMGA-AAc: Magnetita-CS- ácido 2-acrilamido-glicólico- ácido acrílico; MCS-DETA: CS magnética-dietilenoamina; MCS-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: MGCS-óxido de ferro de manganês; NM-CS: CS de magnetita; CS-TiO<sub>2</sub>: CS-dióxido de titânio; CS-MWCNT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: CS-nanotubos de carbono de paredes duplas- óxido férrico; FeNPs-CS-Fe: Fe0-CS-tripolifosfato; CNC:Composto de CS-nano organo argila; CS-PVA-zeólito: CS retic.-polivinil álcool-zeólito; CN-cl-PL(AA)NHG: CS-poli(ácido algínico); MER: Microemulsão reversa; ESP: Eletrospinning; GI: Gelificação iônica; CP: Co-precipitação; MHM: Método hidrotérmico assistido por microondas;

### 3. CONCLUSÕES

A quitosana é o derivado mais importante da quitina e o segundo polímero natural mais abundante do mundo. A presença de grupos  $\text{NH}_2$  ao longo de sua estrutura química permite sua ampla derivatização por meio da introdução de novos grupos funcionais ou pelo anexamento de outros materiais. As diferentes formas que podem ser obtidas desse biopolímero, aliadas às suas características intrínsecas (biodegradabilidade, biocompatibilidade, atividade anti microbiana, hidrofílicidade, etc) têm favorecido o uso da quitosana em diferentes áreas de aplicação (médica, biomédica, odontológica, cosmética, alimentícia, etc). Entretanto, essa revisão teve como foco principal exaltar a grande importância da quitosana na área ambiental, atuando como agente de monitoramento ou removedor de poluentes (ex.: íons metálicos, fenóis, corantes, pesticidas, poluentes orgânicos persistentes) dos recursos hídricos.

A grande capacidade adsortiva desse biopolímero, somada ao seu baixo custo e fácil aquisição, tem atraído a atenção de pesquisadores que focam seus estudos em produtos e processos que promovam a melhoria da qualidade das águas. Entretanto, o tipo de poluente e o método empregado para a remoção deles, irão orientar qual forma física (membrana, pó, partícula, fibra, etc) é a mais adequada para se obter os melhores resultados. A utilização da quitosana em forma de membrana, por exemplo, pode facilitar seu manuseio durante operações de remoção de poluentes em colunas de adsorção; ou em processos de monitoramento ambiental, por meio da introdução desse biopolímero em dispositivos criados para esta finalidade.

A produção de nanopartículas de quitosana reticuladas e enxertadas com novos grupos funcionais tem criado derivados com grande eficiência de sorção e seletividade aos poluentes-alvo. Isso deve as inúmeras vantagens que estes nanocompostos apresentam, tais como: preparação simples e de baixo custo, boa reprodutibilidade e estabilidade, grande superfície de contato, alta permeabilidade, ampla versatilidade de configurações físicas (nanoesferas, nanopartículas, nanofibras, nanotubos etc), atoxicidade, biodegradabilidade, entre outros. Delineado este panorama, torna-se evidente a importância das pesquisas com quitosana, cujo foco esteja voltado para a criação e aprimoramento das técnicas de síntese, bem como na obtenção das melhores condições ambientais que culminem na maximização do poder adsortivo desse biopolímero.



## REFERÊNCIAS

- ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A.A.; AL SAYED, F.; ALMEDOLAB, A.; ABOELGHAIT, K.M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**. v.6, p. 176-83, Dez. 2016.
- ABDULAZIZ, S.S.; GABR, G.A.; SOLIMAN, G.A.; FAYED, M.H.; ANSARI, M.N. The Potential Anti-inflammatory and Wound Healing Activities of Chitosan in rats. **Advances in BioResearch**. v.7, n. 6. Nov. 2016.
- ABU-SAIED, M.A.; WYCISK, R.; ABBASSY, M.M.; EL-NAIM G.A.; EL-DEMERDASH, F.; YOUSSEF, M.E.; BASSUONY, H.; PINTAURO, P.N. Sulfated chitosan/PVA absorbent membrane for removal of copper and nickel ions from aqueous solutions—Fabrication and sorption studies. **Carbohydrate Polymers**. v.165, p. 149-58, Jun. 2017.
- ADAMCZUK, A.; KOŁODYŃSKA, D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. **Chemical Engineering Journal**. v. 274, p. 200-12, Ago. 2015.
- ADEWUYI, S.; JACOB, J.M.; OLALEYE, O.O.; ABDULRAHEEM, T.O.; TAYO, J.A.; OLADOYINBO, F.O. Chitosan-bound pyridinedicarboxylate Ni (II) and Fe (III) complex biopolymer films as waste water decyanidation agents. **Carbohydrate Polymers**. v. 151, p. 1235-9, Out. 2016.
- AHMAD, M.; AHMED, S.; SWAMI, B.L.; IKRAM, S. Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. **Langmuir**. v.79, p.109-55, 2015.
- AHMED, T.A.; ALJAEID, B.M. Preparation, characterization, and potential application of chitosan, chitosan derivatives, and chitosan metal nanoparticles in pharmaceutical drug delivery. **Drug design, development and therapy**. v. 10, p.483, 2016.
- AL-HOLY, M.A.; SABBAB, K.; OSAILI, T.M.; QATATSHEH, A.A. Inactivation of *Cronobacter sakazakii* in Infant Formula and Infant Cereals Using Chitosan and Lactic Acid. **Journal of Food Processing and Preservation**. v.39, n.6, p. 1229-34, Dez. 2015.
- ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. 2013. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. **Chemosphere**, v.91, n.7, p. 869-881, 2013.
- ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAEILI, J.; NAJAFZADEH, S. Design and evaluation of chitosan/hydroxyapatite composite nanofiber membrane for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 45, n. 2, p. 518-26, Mar. 2014.

ALIMOHAMMADI, M.; YEGANEH, F.; HOSEINI, M.H. Preliminary Study on Gene Expression of Chitinase-Like Cytokines in Human Airway Epithelial Cell Under Chitin and Chitosan Microparticles Treatment. **Inflammation**. v.39, n. 3, p. 1108-15, Jun. 2016.

ALVER, E.; BULUT, M.; METIN, A.Ü.; ÇİFTÇİ, H. One step effective removal of Congo Red in chitosan nanoparticles by encapsulation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 171, p. 132-8, Jan. 2017.

ALVES N.M.; MANO, J.F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. **International journal of biological macromolecules**. v.43. n. 5, p. 401-14, Dez. 2008.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering: C**. v. 33, n.1, p. 1-8, Jan. 2013.

AMIRNIA, S, RAY, M.B.; MARGARITIS, A. Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor–biosorption system. **Chemical Engineering Journal**. v. 15, n. 264, p. 863-72, Mar. 2015.

ANANDAN, R.; GANESAN, B.; OBULESU, T.; MATHEW, S.; ASHA, K.K.; LAKSHMANAN, P.T.; ZYNUDHEEN, A.A. Antiaging effect of dietary chitosan supplementation on glutathione-dependent antioxidant system in young and aged rats. **Cell Stress and Chaperones**. v.18, n. 1, p. 121-5, Jan. 2013.

ANDERSEN, T.; BLEHER, S.; EIDE FLATEN, G.; THO, I.; MATTSSON, S.; ŠKALKO-BASNET, N. Chitosan in mucoadhesive drug delivery: focus on local vaginal therapy. **Marine drugs**. v.13, n. 1, p. 222-36, Jan 2015.

ANITHA, T.; KUMAR, P.S.; KUMAR, K.S.; RAMKUMAR, B.; RAMALINGAM, S. Adsorptive removal of Pb (II) ions from polluted water by newly synthesized chitosan–polyacrylonitrile blend: Equilibrium, kinetic, mechanism and thermodynamic approach. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 98, p. 187-97, Nov. 2015.

ARAKANE, Y.; DIXIT, R.; BEGUM, K.; PARK, Y.; SPECHT, C.A.; MERZENDORFER, H.; KRAMER, K.J.; MUTHUKRISHNAN, S.; BEEMAN, R.W. Analysis of functions of the chitin deacetylase gene family in *Tribolium castaneum*. **Insect biochemistry and molecular biology**. v.39, n.5, p.355-65, Jun. 2009.

ARBIA, W.; ARBIA, L.; ADOUR, L.; AMRANE, A. Chitin Extraction from crustacean Shells Using Biological Methods – A Review. **Food Technol. Biotechnol.** v.51, n. 1, p. 12–25, 2013.

ASTRIANDARI, A.; SAFITRI, A.U. Mouthwash based of Nanocalcium-and Nanochitosan for dental health care in a way that is practical and efficient. **The J. of macro trends in health and medicine**. v. 1, n. 1, 2013.

AVILA, H.A.; RAMAJO, L.A.; REBOREDO, M.M.; CASTRO, M.S.; PARRA, R. Hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size. **Ceramics International**. v.37, n. 7, p. 2383-90, Set. 2011.

ÁVILA, T.C.; SEGATELLI, M.G.; BEIJO, L.A.; TARLEY, C.R. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. **Quim Nova**. v. 33, p. 301-8, 2010.

AYATI, A.; TANHAEI, B.; SILLANPÄÄ, M. Lead (II)-ion removal by ethylenediaminetetraacetic acid ligand functionalized magnetic chitosan–aluminum oxide–iron oxide nanoadsorbents and microadsorbents: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. **Journal of Applied Polymer Science**.v. 134, n. 4, Jan. 2017.

AZUMA, K.; IZUMI, R.; OSAKI, T.; IFUKU, S.; MORIMOTO, M.; SAIMOTO, H.; MINAMI, S.; OKAMOTO, Y. Chitin, chitosan, and its derivatives for wound healing: old and new materials. **Journal of functional biomaterials**. v.6, n. 1, p.104–42, 2015.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 4, n. 4, p.361-77, Out. 2011.

BEHESHTI, H.; IRANI, M.; HOSSEINI, L.; RAHIMI, A.; ALIABADI, M. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using chitosan/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers-batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 284, p. 557-64, Jan. 2016.

BENASSI, J.C.; LAUS R.; GEREMIAS, R.; LIMA, P.L.; MENEZES, C.T.; LARANJEIRA, M.C.; 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, n. 4, p. 633-40, Nov. 2006.

BENAVENTE, M.; MORENO, L.; MARTINEZ, J. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.42, n. 6, p. 976-88, Nov. 2011.

BEPPU, M.M.; VIEIRA, R.S.; AIMOLI, C.G.; SANTANA, C.C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of membrane science**. v. 301, n.1, p. 126-30, Set. 2007.

BEZERRA, S.S; TAKIYAMA, L.R.; BEZERRA, C.W.B. 2009. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazonica**, v. 39, n.3, p. 639–648, 2009.

BILAL, M.; IQBAL, H.M.; HU, H.; WANG, W.; ZHANG, X. Enhanced bio-catalytic performance and dye degradation potential of chitosan-encapsulated horseradish

peroxidase in a packed bed reactor system. **Science of the total environment**. v. 575, p. 1352-60, Jan. 2017.

BILLURI, M.; BONNER, J.S.; FULLER, C.B.; ISLAM, M.S. Impact of natural cationic polymers on charge and clarification of microalgae suspensions. **Environmental Engineering Science**. v. 32, n. 3, p. 212-21, Mar. 2015.

BISCARO, P.A.; MENEGÁRIO, A.A.; TONELLO, P.S.; CALDORIN, R. Pré-concentração de cádmio com *Saccharomyces cerevisiae* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. **Quim. Nova**. v.30, n.2, p. 323-6, Abril 2007.

BLANK, C.E.; PARKS, R.W.; HINMAN, N.W. Chitin: a potential new alternative nitrogen source for the tertiary, algal-based treatment of pulp and paper mill wastewater. **Journal of Applied Phycology**. v.28, n.5, p. 2753-66, Out 2016.

BRAGA, L.R.; CARVALHO, T.O.; NUNES, A.R.; ARAÚJO, K.R.; PRADO, A.G. Removal of emergent pollutants (oxicam, nonsteroidal anti-inflammatory drug) from water by chitosan microspheres. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2017.

BRODNJAK, U.V. Influence of ultrasonic treatment on properties of bio-based coated paper. **Progress in Organic Coatings**. v. 28, n. 103, p. 93-100, Fev. 2017.

BUDKEVICH, R.O.; EVDOKIMOV, I.A.; BUCHAKHCHYAN, J.V.; ALIEVA, L.R.; BUDKEVICH, E.V. Dairy products supplemented with chitosan and sodium alginate protect the stomachs of rats with aspirin-induced lesions. **Agro FOOD Industry Hi Tech**. v. 26, n. 1, Fev. 2015.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. William Andrew, Dez. 2012.

CAMPANA FILHO, F. S.; SIGNINI, R. Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina. Polímeros: **Ciência e Tecnologia**, v.11, n.4, p. 169-173, 2001.

CATALDO, S.; CAVALLARO, G.; GIANGUZZA, A.; LAZZARA, G.; PETTIGNANO, A.; PIAZZESE, D.; VILLAESCUSA, I. Kinetic and equilibrium study for cadmium and copper removal from aqueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads, **J. Environ. Chem. Eng.** p. 1252–1260, Jan 2013.

CAUSSY, D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: arsenic. **Ecotoxicol Environ Saf.**, v.56, p. 164–173, 2003.

CESTARI, A.R.; VIEIRA, E.F.; DOS SANTOS, A.G.; MOTA, J.A.; DE ALMEIDA, V.P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, n. 2, p. 380-6, Dez. 2004.

CHANG, J.H.; ELLIS, A.V.; YAN, C.T.; TUNG, C.H. The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA–copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound. **Separation and Purification Technology**. v.68, n. 2, p. 216-21, Aug. 2009.

CHASSARY, P.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use. **Reactive and Functional Polymers**. v.60, p. 137-49, Jul. 2004.

CHEN, H.; XING, X.; TAN, H.; JIA, Y.; ZHOU, T.; CHEN, Y.; LING, Z.; HU, X. Covalently antibacterial alginate-chitosan hydrogel dressing integrated gelatin microspheres containing tetracycline hydrochloride for wound healing. **Materials Science and Engineering: C**. v.70, p. 287-95, Jan. 2017.

CHEN, L.H.; LI, T.; CHAN, C.C.; MENON, R.; BALAMURALI, P.; SHAILLENDER, M.; NEU, B.; ANG, X.M.; ZU, P.; WONG, W.C.; LEONG, K.C. Chitosan based fiber-optic Fabry–Perot humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v.169, p.167-72, Jul. 2012.

CHEN, S.; SONG, Y.; SHI, F.; LIU, Y.; MA, Q. Sensitive detection of picric acid based on creatinine-capped solid film assembled by nitrogen-doped graphene quantum dots and chitosan. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 231, p. 634-40, Ago. 2016

CHEN, S.; WANG, Y. Study on  $\beta$ -cyclodextrin grafting with chitosan and slow release of its inclusion complex with radioactive iodine. **Journal of Applied Polymer Science**. v.82, n. 10, p.2414-21, Dez. 2001.

CHOO, C.K.; KONG, X.Y.; GOH, T.L.; NGOH, G.C.; HORRI, B.A.; SALAMATINIA, B. Chitosan/halloysite beads fabricated by ultrasonic-assisted extrusion-dripping and a case study application for copper ion removal. **Carbohydrate polymers**. v. 138, p. 16-26, Mar. 2016.

CHOSTAK, C.L.; CAMPOS, M.S.; SILVA, S.B.; ABATE, G.; GRASSI, M.T. Modified DGT devices using alternative materials for the speciation of trace elements in natural waters. **Química Nova**.v.38, n.3, p. 356-63, Mar 2015.

CORRADINI, E.; AOUADA, F.A.; DE MOURA, M.R. & MATTOSO, L.H.C. (2010). A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. **Express Polymer Letters**. v. 4, p. 509–515, 2010.

COSTA, C.R., OLIVI, P., BOTTA, C.M.R., ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p.1820-1830, 2008.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**. v. 97, n. 9, p. 1061-85, Jun. 2006.

CRINI, G., 2005. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Prog. Polym. Sci.** v.30, p.38–70, 2005.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in polymer science.** v.33, n.4, p.399-447, Abril 2008 .

CRUZ, J. B. ; CATAO, C. D. S.; BARBOSA, R. C.; FOOK, M. V. L. Síntese e caracterização de arcabouços de quitosana com agente antineoplásicos. **Revista Matéria.** v. 21, n.1, p. 129-140, 2016.

DALIDA, M.L.; MARIANO, A.F.; FUTALAN, C.M.; KAN, C.C.; TSAI, W.C.; WAN, M.W. Adsorptive removal of Cu (II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads. **Desalination.** v. 275, n. 1, p. 154-9, Jul. 2011.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; FERNANDEZ, E. G.; PIRAS, A. M.; CHIELLINI, E. **Carbohydr. Polym.**, v.86, p.65, 2011.

DE MOURA, C.M.; DE MOURA, J.M.; SOARES, N.M.; DE ALMEIDA PINTO L.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.** v.50, n. 4, p. 351-5, Abr. 2011.

DE SOUZA MACHADO, A.A.; SPENCER, K.; KLOAS, W.; TOFFOLON, M.; ZARFL, C. Metal fate and effects in estuaries: a review and conceptual model for better understanding of toxicity. **Science of the Total Environment.** v.15, n.541, p.268-81, Jan. 2016.

DELEZUK, J.A.; CARDOSO, M.B.; DOMARD, A.; CAMPANA-FILHO, S.P. Ultrasound-assisted deacetylation of beta-chitin: influence of processing parameters. **Polymer International.** v.60, n. 6, p. 903-9, Jun 2011.

DELSHAB, S.; KOUHGARDI, E; RAMAVANDI, B. Data of heavy metals biosorption onto *Sargassum oligocystum* collected from the northern coast of Persian Gulf. **Data in Brief.** v.8, p. 235-41, Set. 2016.

DENG, P.; XU, Z.; KUANG, Y. Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan–graphene composite film modified electrode. **Food chemistry.** v. 157, p. 490-7, Ago.

DHILLON, G.S.; ROSIVE, G.M.; KAUR, S.; HEGDE, K.; BRAR, S.K.; DROGUI, P.; VERMA, M. Novel biomaterials from citric acid fermentation as biosorbents for removal of metals from waste chromated copper arsenate wood leachates. **International Biodeterioration & Biodegradation.** v. 119, p.147-54, Apr. 2017.

DIALYNAS, E.; DIAMADOPOULOS, E. Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. **Desalination**. v.238, n. 1-3, p.302-11, Mar. 2009.

DIL, E.A.; GHAEDI, M.; ASFARAM, A.; HAJATI, S.; MEHRABI, F.; GOUDARZI, A. Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb<sup>2+</sup> ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 34, p. 677-91, Jan. 2017.

DIMA, J.B.; ZARITZKY, N. Performance of Chitosan Micro/Nanoparticles to Remove Hexavalent Chromium From Residual Water. *In: **Advanced Nanomaterials for Water Engineering, Treatment, and Hydraulics***. IGI Global . p. 262-288, Maio 2017.

DING, F.; DENG, H.; DU, Y.; SHI, X.; WANG, Q. Emerging chitin and chitosan nanofibrous materials for biomedical applications. **Nanoscale**. v.6, n. 16, p. 9477-93, 2014.

DONG, C.; CHEN, W.; LIU, C. Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution. **Applied Surface Science**. v. 292, p. 1067-76, Fev. 2014.

DUTTA, J. Isolation, Purification, and Nanotechnological Applications of Chitosan. *In: **Polysaccharides*** p. 1-30, 2014.

DUTTA, P.K.; DUTTA, J.; TRIPATHI, V.S. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. **Journal of scientific and industrial research**. v.63, n. 1, p.20-31, Jan. 2004.

DZUNG, N.A. Chitosan and chitosan derivatives as potential adjuvants for influenza vaccine. **Chitin and Chitosan Derivatives: Advances in Drug and Discovery and Developments**, Publisher: CRC Taylors & Francis, Editors: Se Kwon Kim. 2014.

EL KNIDRI, H.; EL KHALFAOUY, R.; LAAJEB, A.; ADDAOU, A.; LAHSINI, A. Eco-friendly extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation. **Process Safety and Environmental Protection**. v.104, p.395-405, Nov. 2016.

EL-FADL, F.,A.; EL-MOHDY, H.A. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by radiation-induced chitosan/(acrylamidoglycolic acid-co-acrylic acid) magnetic nanopolymer. **Polymer Engineering & Science**. v. 55, n. 6, p. 1441-9, Maio 2015.

EL-GAMAL, R.; NIKOLAIVITS, E.; ZERVAKIS, G.I.; ABDEL-MAKSoud, G.; TOPAKAS, E.; CHRISTAKOPOULOS, P. The use of chitosan in protecting wooden artifacts from damage by mold fungi. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 24, p.70-8, Nov. 2016.

ELIEH-ALI-KOMI, D.; HAMBLIN, M.R. Chitin and chitosan: production and application of versatile biomedical nanomaterials. **International journal of advanced research**. v.4, n.3, p. 411, Mar. 2016.

ELSABEE, M.Z.; NAGUIB, H.F.; MORSI, R.E. Chitosan based nanofibers, review. **Materials Science and Engineering: C**. v. 32, n.7, p.1711-26, Out. 2012.

EL-SHERBINY, I.M.; HHEFNAWY, A.; SALIH E. New core-shell hyperbranched chitosan-based nanoparticles as optical sensor for ammonia detection. **International journal of biological macromolecules**. v. 86, p. 782-8, Maio 2016.

ERDOGAN, S.; KAYA, M.; AKATA, I. Chitin extraction and chitosan production from cell wall of two mushroom species (*Lactarius vellereus* and *Phyllophora ribis*). *In: AIP Conference Proceedings*. v. 1809, n. 1, p. 020012, Fev. 2017.

ESCÁRCEGA-GALAZ, A.A.; DE LA CRUZ-MERCADO, J.L.; LÓPEZ-CERVANTES, J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D.I.; BRITO-ZURITA, O.R.; ORNELAS-AGUIRRE, J.M. Chitosan treatment for skin ulcers associated with diabetes. **Saudi Journal of Biological Sciences**. Mar. 2017.

ESMAEILI, A.; FARRAHI, N.T. The efficiency of a novel bioreactor employing bacteria and chitosan-coated magnetic nanoparticles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 59, p. 113-9, Fev. 2016.

FALLAH, A.A.; SAEI-DEHKORDI, S.S.; NEMATOLLAHI, A.; JAFARI, T. Comparative study of heavy metal and trace element accumulation in edible tissues of farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using ICP-OES technique. **Microchemical Journal**. v.98, n. 2, p. 275-9, Jul. 2011.

FAN, C.; LI, K.; LI, J.; YING, D.; WANG, Y.; JIA, J. Comparative and competitive adsorption of Pb (II) and Cu (II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 326, p. 211-20, Mar. 2017.

FANG, J.; ZHANG, Y.; YAN, S.; LIU, Z.; HE, S.; CUI, L.; YIN, J. Poly (L-glutamic acid)/chitosan polyelectrolyte complex porous microspheres as cell microcarriers for cartilage regeneration. **Acta biomaterialia**. v. 10, n. 1, p. 276-88, Jan. 2014..

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEE, M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society**. v.7, n. 1, p. 1-37, Mar. 2010.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHAN, M.A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—a review of the recent literature. **Bioresource technology**.v.101, n.14, p. 5043-53, Jul. 2010.



FENG, T.; WANG, J.; ZHANG, F.; SHI, X. Removal of copper (II) from an aqueous solution with copper (II)-imprinted chitosan microspheres. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 128, n. 6, p. 3631-8, Jun, 2013.

FERNANDES, S.C.; ALONSO-VARONA, A.; PALOMARES, T.; ZUBILLAGA, V.; LABIDI, J.; BULONE, V. Exploiting mycosporines as natural molecular sunscreens for the fabrication of UV-absorbing green materials. **ACS applied materials & interfaces**. v.7, n. 30, p. 16558-64, Jul. 2015.

FERREIRA, I.M.; NOVO, C.M.; BORGES, J.P. Thermal and magnetic properties of chitosan-iron oxide nanoparticles. **Carbohydrate polymers**. v.149, p. 382-90, Set. 2016.

FIGUEROA-TORRES, G.M.; CERTUCHA-BARRAGÁN, M.T.; ACEDO-FÉLIX, E.; MONGE-AMAY, O.; ALMENDARIZ-TAPIA, F.J.; GASCA-ESTEFANÍA, L.A. Kinetic studies of heavy metals biosorption by acidogenic biomass immobilized in clinoptilolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.61, p. 241-6, Abril 2016.

FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. T. 2012. Metal pollution in the aquatic environment. **Springer Science & Business Media**, 2012.

FRANCISQUINE, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J.A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**. v. 269, 2012.

FRYXELL, G.E.; CAO, G. Environmental applications of nanomaterials: synthesis, sorbents and sensors. **World Scientific**. 2012.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**. v. 92, n. 3, p. 407-18, Mar. 2011.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, n.1, p. 39-50, Jul. 2007.

GADD, G. M. Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation, **Geoderma**, v. 122, n. 2-4, p. 109-119, 2004.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.84, n. 1, p.13-28, Jan. 2009.

GALHOUM, A.A.; MAFHOUZ, M.G.; ABDEL-REHEM, S.T.; GOMAA, N.A.; ATIA, A.A.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Cysteine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the recovery of light and heavy rare earth metals: uptake kinetics and sorption isotherms. **Nanomaterials**. v.5, n. 1, p. 154-79, Fev. 2015.

GANGULY, K.; KULKARNI, A.R.; AMINABHAVI, T.M. In vitro cytotoxicity and in vivo efficacy of 5-fluorouracil-loaded enteric-coated PEG-cross-linked chitosan microspheres in colorectal cancer therapy in rats. **Drug delivery**. v. 23, n. 8, p. 2838-51, Oct. 2016.

GAO, W.; LAI, J.C.; LEUNG, S. Functional enhancement of chitosan and nanoparticles in cell culture, tissue engineering, and pharmaceutical applications. **Frontiers in physiology**. v. 21, n.3, p. 321, Ago. 2012.

GAUTAM, R.K.; SHARMA, S.K.; MAHIYA, S.; CHATTOPADHYAYA, MC. Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation. p.1-24, 2014.

GE, H.; HUA, T.; CHEN, X. Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked chitosan nanoparticles prepared by using Pb 2+ as template. **Journal of hazardous materials**. v. 308, p. 225-32, Maio 2016.

GE, Y.; LI, Z.; KONG, Y.; SONG, Q.; WANG, K. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.20, n.6, p. 4429-36.

GEORGE, S.; PANDIT, P.; GUPTA, A.B. Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption–Modeling and simulation studies. **Water research**. v.44, n.10, p. 3055-64, Maio 2010.

GHAEE, A.; SHARIATY-NIASSAR, M.; BARZIN, J.; ZARGHAN, A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: equilibrium study. **Applied Surface Science**. v.258, n. 19, p. 7732-43, Jul. 2012.

GHASEMI, A.; MOHTASHAMI, M.; SHEIJANI, S.S.; ALIAKBARI, K. Chitosan-genipin nanohydrogel as a vehicle for sustained delivery of alpha-1 antitrypsin. **Research in pharmaceutical sciences**. v.10, n.6, p. 523, Nov. 2015.

GILBERT, L.I. Insect development: Morphogenesis, molting and metamorphosis. **Academic Press**. Ago.2009.

GONZALEZ-MUNOZ, M.J.; RODRIGUEZ, M.A.; LUQUE, S.; ALVAREZI, J.R. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. **Desalination**. v.200, n.1-3, p.742-4, Nov. 2006.

GOTOH, T.; TERADA, K.; OYADOMARI, S.; MORI, M., 2004. Hsp70–DnaJ chaperone pair prevents nitric oxide- and CHOP-induced apoptosis by inhibiting translocation of Bax to mitochondria. **Cell Death Differ**, v. 11, n. 4, p.390–402, 2004.

GREGORIO-JAUREGUI, K.M.; PINEDA, M.G.; RIVERA-SALINAS, J.E.; HURTADO, G.; SAADE, H.; MARTINEZ, J.L.; ILYINA, A.; LÓPEZ, R.G. One-step

method for preparation of magnetic nanoparticles coated with chitosan. **Journal of Nanomaterials**. v.4, Jan. 2012.

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

GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. **Progress in Polymer Science**. v.30, n. 1, p. 71-109, Jan, 2005.

GUIBAL, E.; VINCENT, T.; NAVARRO, R. Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials. **Journal of Materials Science**. v.49, n 16, p. 5505-18, Ago, 2014.

GUO, N.; SU, S.J.; LIAO, B.; DING, S.L.; SUN, W.Y. Preparation and properties of a novel macro porous Ni 2+-imprinted chitosan foam adsorbents for adsorption of nickel ions from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**. v. 165, p. 376-83, Jun. 2017.

GUO, Z.; LUO, X.K.; LI, Y.H.; ZHAO, Q.N.; LI, M.M.; ZHAO, Y.T.; SUN, T.S.; MA, C. Simultaneous determination of trace Cd (II), Pb (II) and Cu (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 490, p. 11-22, Mar. 2017.

GUPTA, A.K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**. v.26, n. 18, p. 3995-4021, Jun. 2005.

GUPTA, V.K.; ALI, I.; SALEH, T.A.; SIDDIQUI, M.N.; AGARWAL, S. Chromium removal from water by activated carbon developed from waste rubber tires. **Environmental Science and Pollution Research**. v.20, n.3, p.1261-8, Mar. 2013.

GUPTA, V.K.; NAYAK, A.; AGARWAL, S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. **Environmental Engineering Research**. v.20, n. 1, p.1-8, Mar. 2015.

HABEEBA, A.U.; RESHMI, C.R.; SUJITH, A. Chitosan Immobilized Cotton Fibres for Antibacterial Textile Materials. **Polymers from Renewable Resources**. v.8, n. 2, 61, .Abr. 2017.

HABIBA, U.; SIDDIQUE, T.A.; JOO, T.C.; SALLEH, A.; ANG, B.C.; AFIFI, A.M. Synthesis of chitosan/polyvinyl alcohol/zeolite composite for removal of methyl orange, Congo red and chromium (VI) by flocculation/adsorption. **Carbohydrate Polymers**. v. 157, p. 1568-76, Fev. 2017.

HABIBIE, S.; HAMZAH, M.; ANGGARAVIDYA, M.; KALEMBANG, E. The effect of chitosan on physical and mechanical properties of paper. **Journal of Chemical Engineering and Materials Science**. v.7, n. 1, p. 1-0, Jul. 2016 .

HAJAHMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N.; KHAKPOUR, H.; PIRZADEH, K. Multicomponent isotherm for biosorption of Zn (II), CO (II) and Cd (II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. **Water Resources and Industry**.v.11, p.71-80, Set.2015.

HAMED, I.; ÖZOGUL, F.; REGENSTEIN, J.M. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 29, n.48, p.40-50, Fev. 2016.

HAN, Y.S.; YOUM, S.J.; OH, C.; CHO, Y.C.; AHN, J.S. Geochemical and ecotoxicological characteristics of stream water and its sediments affected by acid mine drainage. **Catena**. v.148, p.52-9, Jan. 2017.

HARDMAN, R. A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. **Environmental health perspectives**.p.165-72, Fev. 2006.

HASAN, Z.; JHUNG, S.H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of hazardous materials**. v.11, n.283, p. 329-39, Feb. 2015.

HASANY, S.F.; AHMED, I.; RAJAN, J.; REHMAN, A. Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology**. v.2, n. 6, p. 148-58, 2012.

HASTUTI, B.; MASYKUR, A.; HADI, S. Modification of chitosan by swelling and crosslinking using epichlorohydrin as heavy metal Cr (VI) adsorbent in batik industry wastes. *In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. v. 107, n. 1, p. 012020, Maio 2006.

HE, J.; CHEN, J.P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource technology**.v.160, p.67-78, Maio 2014.

HE, J.; LU, Y.; LUO, G. Ca (II) imprinted chitosan microspheres: an effective and green adsorbent for the removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**. v. 244, p. 202-8, Maio 2014.

HENRYK, K.; JAROSLAW, C.; WITOLD, Ż. Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research**.v. 23, n. 1, p. 527-34, Jan. 2016.

HOSSAIN, K.F.; SIKDER, M.T, RAHMAN, M.M.; UDDIN, M.K.; KURASAKI, M. Investigation of Chromium Removal Efficacy from Tannery Effluent by Synthesized Chitosan from Crab Shell. **Arabian Journal for Science and Engineering**. v.42, n. 4, p. 1569-77, Abr. 2017.

HOSSAIN, M.S.; IQBAL, A. Production and characterization of chitosan from shrimp waste. **Journal of the Bangladesh Agricultural University**. v. 12, n. 1, p. 153-60, Dez. 2014.

HU, X.J.; WANG, J.S.; LIU, Y.G.; LI, X.; ZENG, G.M.; BAO, Z.L.; ZENG, X.X.; CHEN, A.W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of hazardous materials**. v. 185, n. 1, p. 306-14, Jan 2011.

HUA, C.; ZHANG, R.; BAI, F.; LU, P.; LIANG, X. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v.25, n.2,p.153-8, Fev. 2017.

HUANG, R.; LIU, Q.; HUO, J.; YANG, B. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10. n. 1, p. 24-32, Jan 2017.

HUEZA, I.M.; SANT'ANA, M.G.; PALERMO-NETO J. Toxicologia do chumbo, mercúrio, arsênio e outros metais. **Toxicologia Aplicada à Medicina Veterinária**. Manole, São Paulo. p.641-62, 2008.

HUI, B.; ZHANG, Y.; YE, L. Structure of PVA/gelatin hydrogel beads and adsorption mechanism for advanced Pb(II) removal. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 868-876, Jan, 2015.

IBRAHIM, W.M.; HASSAN, A.F.; AZAB, Y.A. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. **Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences**. v.3, n.3, p. 241-9, Set. 2016 .

JAAFARI, K.; ELMALEH, S.; COMA, J.; BANKHOUBA, K. (2004). Simulation of a fixed bed adsorber packed with protonated cross-linked chitosan gel beads to remove nitrate from contaminated water. **Chemical Engineering Journal**. v.27, p. 9–13, 2004.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B.B.; BEEREGOWDA, K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary toxicology**. v.7, n. 2, p.60-72, Jun. 2014.

JALAJA, K.; NASKAR, D.; KUNDU, S.C.; JAMES, N.R. Potential of electrospun core-shell structured gelatin-chitosan nanofibers for biomedical applications. **Carbohydrate polymers**. v. 136, p. 1098-107, Jan. 2016.

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

JAWORSKA, M.M. Kinetics of enzymatic deacetylation of chitosan. *Cellulose*. v.19, n. 2, p. 363-9, Abril 2012.

JAYAKUMAR, R.; MENON, D.; MANZOOR, K.; NAIR, S.V.; TAMURA, H. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials—**A short review**. *Carbohydrate Polymers*. v.82, n. 2, p. 227-32, Set. 2010.

JENNINGS, J.A.; BUMGARDNER, J.D. editors. Chitosan Based Biomaterials Volume 2: Tissue Engineering and Therapeutics. **Woodhead Publishing**; Dez. 2016.

JEYAPRAGASAM, T.; SARASWATHI, R. Electrochemical biosensing of carbofuran based on acetylcholinesterase immobilized onto iron oxide–chitosan nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. v. 191, p. 681-7, Fev. 2014.

JIA, S.; YANG, Z.; YANG, W.; ZHANG, T.; ZHANG, S.; YANG, X.; DONG, Y.; WU, J.; WANG, Y. Removal of Cu (II) and tetracycline using an aromatic rings-functionalized chitosan-based flocculant: Enhanced interaction between the flocculant and the antibiotic. *Chemical Engineering Journal*. v. 283, p. 495-503, Jan. 2016.

JIANG, H.; CHEO, P.; LUO, S.; TU, X.; CAO, Q.; SHU, M. Synthesis of novel nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/chitosan and its application for removal of nitrate and phosphate. *Applied Surface Science*.v. 284, p. 942-9, Nov. 2013.

JIANG, X.; CHENG, J.; ZHOU, H.; LI, F.; WU, W.; DING, K. Polyaniline-coated chitosan-functionalized magnetic nanoparticles: preparation for the extraction and analysis of endocrine-disrupting phenols in environmental water and juice samples. *Talanta*. v. 141, p. 239-46, Ago. 2015.

JIMTAISONG A, SAEWAN N. Use of Chitosan and its Derivatives in Cosmetics. *Chemistry*. v.9, n.6, Nov. 2014.

JOTHI, N.; NACHIYAR, R.K. Identification and isolation of chitin and chitosan from cuttlebone of *Sepia prashadi* Winckworth, 1936. *Current Biotica*. v. 6, n. 3, p. 304-13, 2012.

JUNG, C.; HEO, J.; HAN, J.; HER, N.; LEE, S.J.; OH, J.; RYU, J.; YOON, Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*.v. 106, p. 63-71, Mar. 2013.

- JUNG, J.; ZHAO, Y. Characteristics of deacetylation and depolymerization of  $\beta$ -chitin from jumbo squid (*Dosidicus gigas*) pens. **Carbohydrate research**. v.346, n.13, p. 1876-84, Set. 2011.
- KADAM, A.A.; LEE, D.S. Glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanocomposites: Reduction precipitation synthesis, characterization, and application for removal of hazardous textile dyes. **Bioresource technology**. v. 193, p. 563-7, Out. 2015.
- KAHRAMAN, H.T. Development of an adsorbent via chitosan nano-organoclay assembly to remove hexavalent chromium from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 94, p. 202-9, Jan. 2017.
- KANA MT, RADI M, ELSABEE MZ. Wastewater treatment with chitosan nanoparticles. **International Journal of Nanotechnology and Application**. v.3, n. 2, p. 39-50, 2013.
- KANG, S.Y.; LEE, J.U.; MOON, S.H.; KIM, K.W. Competitive adsorption characteristics of Co <sup>2+</sup>, Ni <sup>2+</sup>, and Cr <sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. **Chemosphere**.v.56, n.2, p.141-7, Jul. 2004.
- KANG, X.J.; DAI, Y.L.; MA, P.A.; YANG, D.M.; LI, C.X.; HOU, Z.Y.; CHENG, Z.Y.; LIN, J. Poly (acrylic acid)-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres for magnetic-targeted and ph-triggered anticancer drug delivery. **Chemistry–A European Journal**. v. 18, n. 49, p. 15676-82, Dez. 2012.
- KARAER, H.; KAYA İ. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4. Microporous and Mesoporous **Materials**. v. 232, p. 26-38, Set. 2016.
- KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. **Chemical Engineering Journal**. v. 263, p. 168-77, Mar. 2015.
- KAUR, K.; DATTAJIRAO, V.; SHRIVASTAVA, V.; BHARDWAJ, U. Isolation and characterization of chitosan-producing bacteria from beaches of Chennai, India. **Enzyme research**. Ago. 2012.
- KAUSHAL, A.; SINGH, S.K. Removal of heavy metals by nanoadsorbents: A review. **Journal of Environment & Biotechnology Research**. v.6, n. 1, p. 96-104, Jan. 2017.
- KAYA, M.; ASAN-OZUSAGLAM, M.; ERDOGAN, S. Comparison of antimicrobial activities of newly obtained low molecular weight scorpion chitosan and medium molecular weight commercial chitosan. **Journal of bioscience and bioengineering**. v.121, n. 6, p. 678-84, Jun. 2016.

KEAN, T.; THANOU, M. Chitin and chitosan: sources, production and medical applications. *In: Renewable resources for functional polymers and biomaterials*. p. 292-318, Ago. 2011.

KELLY-VARGAS, K.; CERRO-LOPEZ, M.; REYNA-TELLEZ, S.; BANDALA, E.R.; SANCHEZ-SALAS, J.L. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**. v.37; p. 26-9, Dez. 2012.

KESHVARDOOSTCHOKAMI, M.; PIRI, F.; ZAMANI, A. One-pot synthesis of chitosan/iron oxide nanocomposite as an eco-friendly bioadsorbent for water remediation of methylene blue. **Micro & Nano Letters**. Jan. 2017.

KHAN, A.; BEGUM, S.; ALI, N.; KHAN, S.; HUSSAIN, S.; SOTOMAYORA, M.D. Preparation of crosslinked chitosan magnetic membrane for cations sorption from aqueous solution. **Water Science and Technology**, Fev. 2017.

KHAN, N.A.; HASAN, Z.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. **Journal of hazardous materials**. v.15, n. 244,p. 444-56, Jan. 2013.

KHANTAYANUWONG, S.; KHEMAROM, C.; SALAEMAE, S. Effects of shrimp chitosan on the physical properties of handsheets. **Agriculture and Natural Resources**. Fev. 2017.

KHODADADI, M.; EHRAPOUSH, M.H.; MAHVI, A.H.; DORRI, H.; RAFATI, L.; NAGHIZADEH, A. Preparation of magnetic chitosan/Fe-Zr nanoparticles for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Advances in Environmental Health Research**. v.3, n.4, Jun. 2016.

KHOABI, M.; KHALILVAND-SEDAGHEH, M.; RAMAZANI, A.; ASADGOL, Z.; FOROOTANFAR, H.; FARAMARZI, M.A. Synthesis of polyethyleneimine (PEI) and  $\beta$ -cyclodextrin grafted PEI nanocomposites with magnetic cores for lipase immobilization and esterification. **Journal of chemical technology and biotechnology**. v. 91, n. 2, p. 375-84, Fev. 2016.

KIM, H.L.; JUNG, G.Y.; YOON, J.H.; HAN, J.S.; PARK, Y.J.; KIM, D.G.; ZHANG, M.; KIM, D.J. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite/alginate/chitosan composite scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**. v. 54, p. 20-5, Set 2015.

KIM, P.H.; CHO, J.Y. Myocardial tissue engineering using electrospun nanofiber composites. **BMB reports**. v. 49, n. 1, p. 26, Jan. 2016.



KIM, T.; KANG, S. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of nano-crystalline GdBO 3: Eu 3+ phosphor. **Materials research bulletin**. v.40, n. 11, p. 1945-54, Nov. 2005.

KITTUR, F.S.; PRASHANTH, K.H.; SANKAR, K.U.; THARANATHAN, R.N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate polymers**.;v.49, n.2, p. 185-93, 2002.

KOEDRITH, P.; KIM, H.; WEON, J.I.; SEO, Y.R. Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. **Int. J. Hyg. Environ. Health**. v.216, n.5, p. 587–98, 2013.

KONICKI, W.; SIBERA, D.; MIJOWSKA, E.; LENDZION-BEIELUŃ, Z.; NARKIEWICZ, U. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. **Journal of colloid and interface science**. v. 398, p. 152-60, Maio 2013.

KULIG, D.; ZIMOCHI-KORZYCK, A.; JARMOLUK, A. Cross-linked alginate/chitosan polyelectrolytes as carrier of active compound and beef color stabilizer. **Meat Science**. v.123, p. 219-28, Jan 2017.

KUMAR, M.N. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**. v.46, n. 1, p.1-27, Nov. 2000.

KUMAR, R.; BHATIA, D.; SINGH, R.; BISHNOI, N.R. Metal tolerance and sequestration of Ni (II), Zn (II) and Cr (VI) ions from simulated and electroplating wastewater in batch process: kinetics and equilibrium study. **International Biodeterioration & Biodegradation**. n.66, v.1, p.82-90, Jan 2012.

KUMAR-KRISHNAN, S.; PROKHOROV, E.; HERNÁNDEZ-ITURRIAGA, M.; MOTA-MORALES, J.D.; VÁZQUEZ-LEPE, M.; KOVALENKO, Y.; SANCHEZ, I.C.; LUNA-BÁRCENAS, G. Chitosan/silver nanocomposites: Synergistic antibacterial action of silver nanoparticles and silver ions. **European Polymer Journal**. v.67, p. 242-51, Jun. 2015.

KUREK, M.; GALUS, S.; DEBEAUFORT, F. Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein. **Food Packaging and Shelf Life**. v.1, n. 1, p. 56-67, Mar. 2014.

KURNIAWAN, T.A.; BABEL, S. A research study on Cr (VI) removal from contaminated wastewater using low-cost adsorbents and commercial activated carbon. *In: Second Int. Conf. on Energy Technology towards a Clean Environment (RCETE)*, v. 2, p. 1110-1117, Fev. 2003.

KUROIWA, T.; TAKADA, H.; SHOGEN, A.; SAITO, K.; KOBAYASHI, I.; UEMURA, K.; KANAZAWA, A. Cross-linkable chitosan-based hydrogel microbeads with pH-responsive adsorption properties for organic dyes prepared using size-tunable microchannel emulsification technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 514, p. 69-78, Feb. 2017.

LAM, N.Y.; ZHANG, M.; GUO, H.F.; HO, C.P.; LI, L. Effect of fiber length and blending method on the tensile properties of ring spun chitosan–cotton blend yarns. **Textile Research Journal**. v.87, n. 2, p. 244-57, Jan. 2017.

LASHEEN, M.R.; EL-SHERIF, I.Y.; TAWFIK, M.E.; EL-WAKEEL, S.T.; EL-SHAHAT, M.F. Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan films for heavy metal ions from aqueous solution. **Materials Research Bulletin**. v. 80, p. 344-50, Ago. 2016 .

LASHERAS-ZUBIATE, M.; NAVARRO-BLASCO, I.; FERNÁNDEZ, J.M.; ALVAREZ, J.I. Studies on chitosan as an admixture for cement-based materials: Assessment of its viscosity enhancing effect and complexing ability for heavy metals. **Journal of Applied Polymer Science**. v.120, n.1, p. 242-52, Abr. 2011.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; VANDER, ELST, L.; MULLER, R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**. v. 108, n. 6, p. 2064-110, Jun. 2008.

LAUS, R.; COSTA, T.G.; SZPOGANICZ, B.; FÁVERE, V.T. Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of hazardous materials**. v. 183, n. 1, p. 233-41, Nov. 2010.

LAUS, R.; DE FAVERE, V.T. Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin–triphosphate. **Bioresource technology**. v.102, n. 19, p. 8769-76, Oct. 2011.

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, n. 5, p. 1879-92, Mar. 2001.

LERTSUTTHIWONG, P.; BOONPUAK, D.; PUNGRASMI, W.; POWTONGSOOK, S. Immobilization of nitrite oxidizing bacteria using biopolymeric chitosan media. **Journal of Environmental Sciences**. v. 25, n. 2, p. 262-7, Feb. 2013.

LI, A.; LIN, R.; LIN, C.; HE, B.; ZHENG, T.; LU, L.; CAO, Y. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. **Carbohydrate polymers**.v. 148, p. 272-80, Set. 2016.

LI, J.; DENG, L.; YAO, F. Chitosan Derivatives. Chitosan-Based Hydrogels: **Functions and Applications**. v. 39, Jul. 2011.

LI, X.; LIU, S.; NA, Z.; LU, D.; LIU, Z. Adsorption, concentration, and recovery of aqueous heavy metal ions with the root powder of *Eichhornia crassipes*. **Journal of Ecological Engineering**, v. 60, p. 160-166, 2013.

LIAO, M.H.; CHEN, D.H. Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent. **Journal of Materials Chemistry**. v. 12, n. 12, p. 3654-9, 2002.

LIBIO, I.C.; DEMORI, R.; FERRÃO, M.F.; LIONZO, M.I.; DA SILVEIRA, N.P. Films based on neutralized chitosan citrate as innovative composition for cosmetic application. **Materials Science and Engineering: C**. v.67, p.115-24, Out. 2016.

LIM, A.P.; ARIS, A.Z. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. Reviews in **Environmental Science and Bio/Technology**. v.13, n. 2, p.163-81, Jun. 2014.

LIMA, I.S.; RIBEIRO, E.S.; AIROLDI, R.C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Quim. Nova**, v. 29, n. 3, p. 501-506, 2006.

LIN, C.Y.; LI, L.T.; SU, W.T. Three dimensional chitosan scaffolds influence the extra cellular matrix expression in Schwann cells. **Materials Science and Engineering: C**. v. 42, p. 474-8, Set. 2014.

LIN, J.; FAN, L.; MIAO, R.; LE, X.; CHEN, S.; ZHOU, X. Enhancing catalytic performance of laccase via immobilization on chitosan/CeO<sub>2</sub> microspheres. **International journal of biological macromolecules**. v. 31, n.78, p. 1-8, Jul. 2015a

LIN, S.; WEI, W.; WU, X.; ZHOU, T.; MAO, J.; YUN, Y.S. Selective recovery of Pd (II) from extremely acidic solution using ion-imprinted chitosan fiber: adsorption performance and mechanisms. **Journal of hazardous materials**. v. 299, p. 10-7, 2015b

LIN, Y.; HONG, Y.; SONG, Q.; ZHANG, Z.; GAO, J.; TAO, T. Highly efficient removal of copper ions from water using poly (acrylic acid)-grafted chitosan adsorbent. **Colloid and Polymer Science**. v. 295, n.4, p. 627-35, Abr. 2017.

LIU, B.; WANG, D.; YU, G.; MENG, X. Adsorption of heavy metal ions, dyes and proteins by chitosan composites and derivatives—A review. **Journal of Ocean University of China**.; v.12, n. 3, p. 500-8, Set. 2013.

LIU, C.; WANG, B.; DENG, Y.; CUI, B.; WANG, J.; CHEN, W.; HE, S.Y. Performance of a new magnetic chitosan nanoparticle to remove arsenic and its separation from water. **Journal of Nanomaterials**. v.16, n. 1, p. 352, Jan. 2015.

LIU, H.; GONG, C.; WANG, J.; LIU, X.; LIU, H.; CHENG, F.; WANG, G.; ZHENG, G.; QIN, C.; WEN, S. Chitosan/silica coated carbon nanotubes composite proton exchange membranes for fuel cell applications. **Carbohydrate polymers**. v.136, p.1379-85, Jan. 2016.

LIU, H.; YANG, F.; ZHENG, Y.; KANG, J.; QU, J.; CHEN, J.P. Improvement of metal adsorption onto chitosan/Sargassum sp. composite sorbent by an innovative ion-imprint technology. **water research**. v. 45, n. 1, p. 145-54, Jan. 2011.

LU, A.H.; SALABAS, E.E.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 46, n. 8, p. 1222-44, Fev. 2007.

LU, T.J.; CHIU, F.Y.; CHIU, H.Y.; CHANG, M.C.; HUNG, S.C. Chondrogenic differentiation of mesenchymal stem cells in three-dimensional chitosan film culture. **Cell Transplantation**. v.26, n. 3, p.417-27, Mar. 2017.

LUO, X.; ZENG, J.; LIU, S.; ZHANG, L. An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: magnetic chitosan/cellulose microspheres. **Bioresource technology**. v.194, p.403-6, Out. 2015.

LUO, Y, LI, Z.; YUAN, Y.; YUE, T. Bioadsorption of patulin from kiwi fruit juice onto a superior magnetic chitosan. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 667, p. 101-8, Maio 2016.

MAHFOUZ, M.G.; GALHOUM, A.A.; GOMAA, N.A.; ABDEL-REHEM, S.S.; ATIA, A.A.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Uranium extraction using magnetic nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: equilibrium and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**. v. 262, p. 198-209, Fev. 2015.

MAHMOODIAN, H.; MORADI, O.; SHARIATZADEHA, B.; SALEHF, T.A.; TYAGI, I.; MAITY, A.; ASIF, M.. GUPTA, V.K. Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA–chitosan-MWCNT nano-composite. **Journal of Molecular Liquids**. v. 202, p. 189-98, Fev. 2015.

MAHMOUD, A.A.; SALAMA, A.H. Norfloxacin-loaded collagen/chitosan scaffolds for skin reconstruction: preparation, evaluation and in-vivo wound healing assessment. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 83, p. 155-65, Fev. 2016.

MAHMOUD, M.E.; ALI, S.A.; NASSAR, A.M.; ELWESHAHY, S.M.; AHMED, S.B. Immobilization of chitosan nanolayers on the surface of nano-titanium oxide as a novel nanocomposite for efficient removal of La (III) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**. Mar. 2017.

MAHMOUD, M.E.; KANA, M.T.; HENDY, A.A. Synthesis and implementation of nano-chitosan and its acetophenone derivative for enhanced removal of metals. **International journal of biological macromolecules**. v. 81, p. 672-80, Nov. 2015.

MAJLESI, M.; DARAEI, H. Preparation and adsorption properties of chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for phenol removal from aqueous solution. **World Review of Science, Technology and Sustainable Development**. v.12, n. 4, p. 371-80, 2016.

MALAKAHMAD, A.; TAN, S.; YAVARI, S. Valorization of Wasted Black Tea as a Low-Cost Adsorbent for Nickel and Zinc Removal from Aqueous Solution. **Journal of Chemistry**. v.10, 2016.

MALEKI, A.; PAJOOTAN, E.; HAYATI, B. Ethyl acrylate grafted chitosan for heavy metal removal from wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 51, p. 127-34, Jun. 2015.

MARIN, A.B.P., AGUILAR, M.I., ORTUNO, J.F.; MESEGUER, V.F.; SAEZ, J.; FLORENZ, M., 2010. Biosorption of Zn(II) by orange waste in batch and packed bed systems. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.85, p.1310–1318, 2010.

MARTIN, M. H. 2012. Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air. **Springer Science & Business Media**, 2012.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in colloid and interface science**. v.159, n. 2, p. 189-97, Set. 2010.

MELO, C. P.; PIMENTA, M. **Nanociências e Nanotecnologias. Parcerias Estratégicas**, n. 18, p.9, 2004.

MELO, V. F, ANDRADE, M., BATISTA, A.H., FAVARETTO, N., GRASSI, M.T., CAMPOS, M.S. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Quim. Nov.** v. 35, n.1, 2012.

MENEGÁRIO, A.A.; TONELLO, P.S.; BISCARO, P.A.; BROSSI-GARCIA, A.L. Determination of Cd (II) and Cd-metallothioneins in biological extracts using baker's yeast and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchimica Acta**. v.159, n. 3-4, p. 247-54, Jul. 2007.

MENEGÁRIO, A.A.; TONELLO, P.S.; DURRANT, S.F. Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica chimica acta**. v. 683, n.1, p.107-12, Dez. 2010.

MENG, Y.; CHEN, D.; SUN, Y.; JIAO, D.; ZENG, D.; LIU, Z. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **Applied Surface Science**. v. 324, p. 745-50, Jan. 2015.

MENG, Z.; ZHANG, Q.; CHEN, X.; ZHOU, Z.; WU, Y.; WEN, H. Application of molecularly imprinted solid phase extraction in the assay of environmental samples. *Se pu= Chinese journal of chromatography/Zhongguo hua xue hui*. v. 24, n. 6, p.551-4, Nov. 2006.

MERAZ, K.A.; VARGAS, S.M.; MALDONADO, J.T.; BRAVO, J.M.; GUZMAN, M.T.; MALDONADO, E.A. Eco-friendly innovation for nejayote coagulation–flocculation process using chitosan: Evaluation through zeta potential measurements. **Chemical Engineering Journal**. v. 284, p. 536-42, Jan. 2016.

MEYER, C.; STENBERG, L.; GONZALEZ-PEREZ, F.; WROBEL, S.; RONCHI, G.; UDINA, E.; SUGANUMA, S.; GEUNA, S.; NAVARRO, X.; DAHLIN, L.B.; GROTHE, C. Chitosan-film enhanced chitosan nerve guides for long-distance regeneration of peripheral nerves. **Biomaterials**. v.76, p. 33-51, Jan. 2016.

MGBEMENA, N.; OBODO, G.A. Bioaccumulation of heavy metals in some fish samples from Oguta Lake, Imo State, Nigeria. **Journal of Chemical Society of Nigeria**. v.40, n.2, Fev. 2017.

MIGLIORINI, F.L.; SANFELICE, R.C.; PAVINATTO, A.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C.; CORREA, D.S. Voltammetric cadmium (II) sensor based on a fluorine doped tin oxide electrode modified with polyamide 6/chitosan electrospun nanofibers and gold nanoparticles. **Microchimica Acta**. v. 184, n. 4, p. 1077-84, Abr. 2017.

MIRABEDINI, M.; KASSAEE, M.Z.; POORSADEGHI, S. Novel Magnetic Chitosan Hydrogel Film, Cross-Linked with Glyoxal as an Efficient Adsorbent for Removal of Toxic Cr (VI) from Water. **Arabian Journal for Science and Engineering**. v. 42, n. 1, p. 115-24, Jan, 2017.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A.F. Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. **Journal of hazardous materials**.v. 167. n. 1, p. 10-23, Ago. 2009.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A.F. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: a review. **Journal of Fluorine Chemistry**. v. 132, n. 4, p. 231-40, Abr. 2011.

MISHRA, D.K.; TRIPATHY, J.; BEHARI, K. Synthesis of graftcopolymer (k-carrageenan-g-N, N-dimethylacrylamide) and studies of metal ion uptake, swelling capacity and flocculation properties. **Carbohydrate Polymers**. v. 71, n. 4, p. 524-34, Mar. 2008.

MOHAMMADI, A.; HASHEMI, M.; HOSSEINI, S.M. Postharvest treatment of nanochitosan-based coating loaded with Zataria multiflora essential oil improves antioxidant activity and extends shelf-life of cucumber. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**. v.33, p. 580-8, Fev. 2016.

MOHAMMADNEZHAD, J.; KHODABAKHSHI-SORESHJANI, F.; BAKHSHI, H. Preparation and evaluation of chitosan-coated eggshell particles as copper (II) biosorbent. **Desalination and Water Treatment**. v. 57, n. 4, p. 1693-704, Jan 2016.

MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S.S.; ONYANGO, M.S.; MOMBA, M.N. Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Applied Clay Science**. v. 114, p. 330-9, Set. 2015.

MUNNA, M.K.; CHINYERENWA, A.C.; KAMRUZZAMAN, M.; HOSSAIN, M.A.; AHAMED, M.K.; WAHAB, M.A. Effect of Gamma Radiation on Cotton Fabric with Chitosan to Improve the Mechanical Properties. **International Journal of Textile Science**. v.6, n. 1, p.1-6, 2017.

MUSALE, D.A.; KUMAR, A. Solvent and pH resistance of surface crosslinked chitosan/poly (acrylonitrile) composite nanofiltration membranes. **Journal of applied polymer science**. v.77, n. 8, p. 1782-93, Ago. 2000.

NAGIREDDI, S.; KATIYAR, V.; UPPALURI, R. Pd (II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.31, n.94, p.72-84, Jan. 2017.

NEERAJ, G.; KRISHNAN, S.; KUMAR, P.S.; SHRIAISHVARYA, K.R. KUMAR, V.V. Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**. v. 214, p. 335-46, Fev. 2016.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. 2002. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 255, p. 64–74 , 2002.

NG, J.C.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. **Chemosphere**. v.52, n. 6, p. 1021-30, Ago. 2003.

NGAH, W.S.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R., 2002. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **React. Funct. Polym.** v.50, p.181–190, 2002.

NGAH, W.S.W; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**.;v.83, n. 4, p.1446-56, Fev.2011.

NGAH, W.W.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of environmental management**. v.91, n. 4, p. 958-69, Abr. 2010.

NGO, H.H.; GUO, W.; ZHANG, J.; LIANG, S.; TON-THAT, C.; ZHANG, X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource technology**. v. 182, p. 353-63, Abr. 2015.

NGUYEN, M.L.; HUANG, C.; JUANG, R.S. Synergistic biosorption between phenol and nickel (II) from Binary mixtures on chemically and biologically modified chitosan beads. **Chemical Engineering Journal**. v., n. 286,:p. 68-75, Fev. 2016.

NIROOMAND, F.; KHOSRAVANI, A.; YOUNESI, H. Fabrication and properties of cellulose-nanochitosan biocomposite film using ionic liquid. **Cellulose**. v.23, n. 2, p. 1311-24, Abr. 2016.

NOSHIRVANI, N.; GHANBARZADE, B.; MOKARRAM, R.R.; HASHEMI, M. Novel active packaging based on carboxymethyl cellulose-chitosan-ZnO NPs nanocomposite for increasing the shelf life of bread. **Food Packaging and Shelf Life**. v.11, p. 106-14, Mar 2017.

ODIO, O.F.; REGUERA, E. Nanostructured Spinel Ferrites: Synthesis, Functionalization, Nanomagnetism and Environmental Applications. *In: Magnetic Spinels-Synthesis, Properties and Applications*. InTech, 2017.

ORLANDI, G.; CAVASOTTO, J.; MACHADO JR, F.R.S.,COLPANI, G.L.; DAL MAGRO, J.; DALCANTON, F.; MELLO, J.M.M.; FIORI, M.A. An Adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. **Chemosphere**, v. 169, p. 171-180, Fev. 2017.

OSIFO, P.O.; WEBSTER, A.; VAN DER MERWE, H.; NEOMAGUS, H.W.; VAN DER GUN, M.A.; GRANT, D.M. The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads. **Bioresource technology**. v. 99, n. 15, p. 7377-82, Out.2008.

ÖZDEMİR, K.S.; GÖKMEN, V. Extending the shelf-life of pomegranate arils with chitosan-ascorbic acid coating. **LWT-Food Science and Technology**. 2016.

ÖZTÜRK, M.; ÖZÖZEN, G.; MINARECI, O.; MINARECI, E. Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar Dam Lake in Turkey. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**. v.6, n.2, p.73-80, 2009

PAN, H.; YANG, Q.; HUANG, G.; DING, C.; CAO, P.; HUANG, L.; XIAO, T.; GUO, J.; SU, Z. Hypolipidemic effects of chitosan and its derivatives in hyperlipidemic rats induced by a high-fat diet. **Food & nutrition research**. v. 60, 2016.

PARTHASARATHY, N.; PELLETIER, M.; BUFFLE, J. Permeation liquid membrane for trace metal speciation in natural waters: Transport of liposoluble Cu (II) complexes. **Journal of Chromatography A**. v.1025, n.1, p.33-40, Jan 2004.



- PATEL, A.K.; MICHAUD, P.; PETIT, E.; DE BAYNAST, H.; GRÉDIAC, M.; MATHIAS, J.D. Development of a chitosan-based adhesive. Application to wood bonding. **Journal of Applied Polymer Science**. v.127, n. 6, p. 5014-21, Mar. 2013.
- PATSULA, V.; KOSINOVÁ, L.; LOVRIC, M.; FERHATOVIC, HAMZIĆ, L.; RABYK, M.; KONEFAL, R.; PARUZEL, A.; SLOUF, M.; HERÝNEK, V.; GAJOVIC, S.; HORÁK, D. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: synthesis by thermal decomposition of iron (III) glucuronate and application in magnetic resonance imaging. **ACS applied materials & interfaces**. v.8, n.11, p. 7238-47, Mar. 2016.
- PATTI, A.M.; KATSIKI, N.; NIKOLIC, D.; AL-RASADI, K.; RIZZO, M. Nutraceuticals in lipid-lowering treatment: a narrative review on the role of chitosan. **Angiology**. v. 66, n. 5, p. 416-21, Maio 2015.
- PATWEKAR, S.; GATTANI, S.; GIRI, R.; BADE, A.; SANGEWAR, B.; RAUT, V. Review on nanoparticles used in cosmetics and dermal products. **World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**. v.3, n. 8, p.1407-21, Jun. 2014.
- PENG, C.; ZHANG, W.; GAO, H.; LI Y.; TONG, X.; LI, K.; ZHU, X.; WANG, Y.; CHEN, Y. Behavior and Potential Impacts of Metal-Based Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments. **Nanomaterials**. 22;7(1):21, Jan. 2017.
- PEREIRA, A.E.S.; SANDOVAL-HERRERA, I.E., ZAVALA-BETANCOURT, S.A., OLIVEIRA, H.C., LEDEZMA-PÉREZ, A.S., ROMERO, J.; FRACETO, L.F., 2017.  $\gamma$ -Polyglutamic acid/chitosan nanoparticles for the plant growth regulator gibberellic acid: Characterization and evaluation of biological activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p.1862-1873, 2017.
- PINEDA, M.G.; TORRES, S.; LÓPEZ, L.V.; ENRIQUEZ-MEDRANO, F.J. DE LEÓN, R.D.; FERNÁNDEZ, S.; SAADE, H.; LÓPEZ, R.G. Chitosan-coated magnetic nanoparticles prepared in one-step by precipitation in a high-aqueous phase content reverse microemulsion. **Molecules**. v. 19, n. 7, p. 9273-87, Jul. 2014.
- POPURI, S.R., JAMMALA, A., REDDY, N.S., VENKATA, K., KRISHNAIAH, A., 2007. Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. **Electron. J. Biotechnol.** v.10, p. 358–367, 2007.
- PRABHU, S.M.; MEENAKSHI, S. A dendrimer-like hyper branched chitosan beads toward fluoride adsorption from water. **International journal of biological macromolecules**. v. 78, p. 280-6, Jul. 2015.
- PUJANA, M.A.; PÉREZ-ÁLVAREZ, L.; ITURBE, L.C.; KATIME, I. Water soluble folate-chitosan nanogels crosslinked by genipin. **Carbohydrate polymers**. v.101, p. 113-20, Jan. 2014.

RAHANGDALE, D.; ARCHANA, G.; DHODAPKAR, R.; KUMAR A. Chitosan-Based Biosorbents: Modifications and Application for Sequestration of PPCPs and Metals for Water Remediation. **Handbook of Composites from Renewable Materials, Functionalization**. v.4, p.1, Feb.2017.

RAHIMI, S.; MOATTARI, R.M.; RAJABI, L.; DERAKHSAN, A.A. Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 484, p. 216-25, Nov. 2015.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W. E.; LIM, T. C.; MA, Z. An introduction to electrospinning and nanofibers. **World Scientific, Singapore**, 2005.

RAMEZANI, Z.. ZAREI, M.; RAMINNEJAD, N. Comparing the effectiveness of chitosan and nanochitosan coatings on the quality of refrigerated silver carp fillets. **Food Control**. v. 51, p. 43-8, Maio 2015.

RANA, S.; PHILIP, J.; RAJ, B. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier transform infrared transmission spectrometry and thermogravimetry. **Materials Chemistry and Physics**. v. 124, n. 1, p. 264-9, Nov. 2010

RAVAL, N.P.; SHAH, P.U.; LADHA, D.G.; WADHWANI, P.M.; SHAH, N.K. Comparative study of chitin and chitosan beads for the adsorption of hazardous anionic azo dye Congo Red from wastewater. **Desalination and Water Treatment**. v.57, n. 20, p. 9247-62, Abril 2016.

RAVAL, R.; RAVAL, K.; MOERSCHBACHER, B.M. Enzymatic modification of chitosan using chitin deacetylase isolated from *Bacillus cereus*. **open access scientific reports**. v.2, n. 1, p. 1-4, 2013.

RAZZAZ, A.; GHORBAN, S.; HOSAYNI, L.; IRANI, M.; ALIABADI, M. Chitosan nanofibers functionalized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of heavy metal ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 58, p. 333-43, Jan. 2016.

REDDI, M.G.; GOMATHI, T.; HAJEETH, T.; SUDHA P.N. Equilibrium Adsorption and Kinetics Studies on Removal of Chromium and Copper onto Chitosan-g-Maleic Anhydride-g-Styrene. **Asian Journal of Chemistry**. v.28, n. 9, 2057, Jan. 2016

REDDI, M.G.; GOMATHI, T.; SARANYA, M.; SUDHA, P.N. Adsorption and kinetic studies on the removal of chromium and copper onto Chitosan-g-maleic anhydride-g-ethylene dimethacrylate. **International Journal of Biological Macromolecules**. Feb. 2017.

REDDY, D.H.; LEE, S.M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 201, p. 68-93, Dez. 2013.

REGIEL-FUTYRA, A.; KUS-LIŚKIEWICZ, M.; WOJTYŁA, S.; STOCHEL, G.; MACYK, W. The quenching effect of chitosan crosslinking on ZnO nanoparticles photocatalytic activity. **RSC Advances**. v. 5, n. 97, p. 80089-97. Jun. 2014.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; BADOT, P.M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. **European Polymer Journal**. v.45, n. 5, p. 1337-48, Maio 2009.

REPO, E.; WARCHOL, J.K.; KURNIAWAN, T.A.; SILLANPÄÄ, M.E. Adsorption of Co (II) and Ni (II) by EDTA-and/or DTPA-modified chitosan: kinetic and equilibrium modeling. **Chem. Eng. J.** v. 161, n 1, p. 73-82, 2010.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in polymer science**. v.31, n.7, p. 603-32, Jul. 2006.

ROBERTS, G.A. Thirty years of progress in chitin and chitosan. **Progress on chemistry and application of chitin**. v.13, p.7-15, 2008.

ROCA, A.G.; COSTO, R.; REBOLLEDO, A.F.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; TARTAJ, P.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; Morales, M.P.; Serna, C.J. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *In: J. Phys. D.* v. 42, p. 1–11, 2009.

ROCHA, L.S.; ALMEIDA, Â.; NUNES, C.; HENRIQUES, B.; COIMBRA, M.A.; LOPES, C.B.; SILVA, C.M.; DUARTE, A.C.; PEREIRA, E. Simple and effective chitosan based films for the removal of Hg from waters: Equilibrium, kinetic and ionic competition. **Chemical Engineering Journal**. v. 300, p. 217-29, Set. 2016.

RODRIGUES, F.H.A.; FAJARDO, A.R; PEREIRA, A.G.B.; RICARDO, N.M.P.S.; FEITOSA, J.P.A.; MUNIZ, E.C. Chitosan-graft-poly(acrylic acid)/rice husk ash based superabsorbent hydrogel composite: preparation and characterization. **J. Polym. Res.**, v.19, n.12, p.1-8, 2012.

RONDA, A.; MARTÍN-LARA, M.A.; CALERO, M., BLÁZQUEZ, G. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. **Ecological Engineering**, v.58, p. 278–285, 2013.

ROUSSY, J.; VAN VOOREN, M.; DEMPSEY, B.A.; GUIBAL, E. Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. **Water Research**. v. 39, n. 14, p. 3247-58, Set. 2005.

RUIZ, M.; SASTRE, M.A.; MARIA, A.; GUIBAL, E. Palladium sorption on gluataraldehyde-crosslinked chitosan (2000). **Reactive and Functional Polymers**, v. 45, n. 3, p. 155–173, Out. 2008.

RUPIASIH, N.N.; PURNOMO, R.R.; SUMADIYASA, M. Preparation and Application of Chitosan Membranes to Filter Silver from X-ray Film Processing Wastes. *In: Journal of Physics: Conference Series* . IOP Publishing. v. 710, n. 1, p. 012009, Abril, 2016.

SABBOUR, M.M. Observations of the effect of Chitosan and its nano compositions against the locust *Schistocerca gregaria* (*Orthoptera: Acrididae*). **International Journal of ChemTech Research**. v.9, n. 6, p. 270-6, 2016.

SADROLHOSSEINI, A.R.; NASERI, M.; KAMARI, H.M. Surface plasmon resonance sensor for detecting of arsenic in aqueous solution using polypyrrole-chitosan-cobalt ferrite nanoparticles composite layer. **Optics Communications**. v. 383, p. 132-7, Jan. 2017.

SAHA, S.; SARKAR, P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. **Journal of hazardous materials**. v. 227, p. 68-78, Ago. 2012.

SAHIN, M.; KOCAK, N.; ARSLAN, G.; UCAN, H.I. Synthesis of crosslinked chitosan with epichlorohydrin possessing two novel polymeric ligands and its use in metal removal. *Journal of Inorganic and Organometallic* **Polymers and Materials**. v. 21, n. 1, p. 69-80, Mar 2011.

SALAZAR-RABAGO, J.J.; LEYVA-RAMOS, R. Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. **Journal of environmental management**. v.169, p. 303-12, Mar. 2016.

SALEH, T.A.; SARI, A.; TUZEN, M. Chitosan-modified vermiculite for As (III) adsorption from aqueous solution: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Molecular Liquids**. v. 219, p. 937-45, Jul. 2016.

SALEHI, E.; DARAEI, P.; SHAMSABADI, A.A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate polymers*.v.152, p.419-32, Nov. 2016.

SALEHI, H.; RASTGAR, M.; SHAKERI, A. Anti-Fouling and High Water Permeable Forward Osmosis Membrane Fabricated via Layer by Layer Assembly of Chitosan/Graphene Oxide. **Applied Surface Science**. Abril 2017.

SALIMI, A.; POURBAHRAM, B.; MANSOURI-MAJD, S.; HALLAJ, R. Manganese oxide nanoflakes/multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite modified glassy carbon electrode as a novel electrochemical sensor for chromium (III) detection. *Electrochimica Acta*.v. 156, p. 207-15, Fev. 2015.

SÁNCHEZ-MARÍN, P.; LORENZO, J.I.; BLUST, R.; BEIRAS, R. Humic acids increase dissolved lead bioavailability for marine invertebrates. **Environmental science & technology**.v.41, n.16, p. 5679-84, Aug. 2007.

SANSANO, M.; CASTELLÓ, M.L.; HEREDIA, A.; ANDRÉS, A. Protective effect of chitosan on acrylamide formation in model and batter systems. **Food Hydrocolloids**.v.60, p. 1-6, Out. 2016.

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

SARAVANAN, S.; LEENA, R.S.; SELVAMURUGAN, N. Chitosan based biocomposite scaffolds for bone tissue engineering. **International journal of biological macromolecules**. v. 93, p. 1354-65, Dez. 2016.

SARGIN, İ.; ARSLAN, G. Effect of glutaraldehyde cross-linking degree of chitosan/sporopollenin microcapsules on removal of copper (II) from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**. v. 57, n. 23, 10664-76, Maio 2016.

SARGIN, İ.; ARSLAN, G.; KAYA, M. Microfungal spores (*Ustilago maydis* and *U. digitariae*) immobilised chitosan microcapsules for heavy metal removal. **Carbohydrate polymers**. v. 138, p. 201-9, Mar. 2016.

SARGIN, I.; KAYA, M.; ARSIAN, G.; BARAN, T.; CETER, T. Preparation and characterisation of biodegradable pollen–chitosan microcapsules and its application in heavy metal removal. **Bioresource technology**. v. 177, p. 1-7, Fev. 2015

SEYEDMOHAMMADI, J.; MOTAVASSEL, M.; MADDAHI, M.H.; NIKMANESH, S. Application of nanochitosan and chitosan particles for adsorption of Zn (II) ions pollutant from aqueous solution to protect environment. **Modeling Earth Systems and Environment**. v.2, n. 3, p.165, Set. 2016.

SFAKIANAKIS, D.G.; RENIERI, E.; KENTOURI, M.; TSATSAKIS, A.M. Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review. **Environmental research**.;v.137, p. 246-55, Fev. 2015.

SHAH, B.R.; LI, Y.; JIN, W.; AN, Y.; HE, L.; LI, Z.; XU, W.; LI, B. Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation. **Food Hydrocolloids**. v. 52, p. 369-77, Jan. 2016 .

SHANKAR, P.; GOMATHI, T.; VIJAYALAKSHMI, K.; SUDHA, P.N. Comparative studies on the removal of heavy metals ions onto cross linked chitosan-g-acrylonitrile copolymer. **International journal of biological macromolecules**. v. 67, p.180-8, Jun. 2014.

SHARIFUL, M.I.; SHARIF, S.B.; LEE, J.J.; HABIBA, U.; ANG, B.C.; AMALINA, M.A. Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibrous membrane. **Carbohydrate Polymers**. v. 157, p. 57-64, Fev. 2017.

SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; ALA'A, H.; KUMAR, A.; KHAN, M.R.; KALIA, S.; BALA, M.; SHARMA A. Fabrication and characterization of chitosan-crosslinked-poly (alginic acid) nanohydrogel for adsorptive removal of Cr (VI) metal ion from aqueous medium. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 95, p. 484-93, Feb. 2017.

SHARMA, S.; SINGH, B.; MANCHANDA, V.K. Phytoremediation: role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water. **Environmental Science and Pollution Research**. v.22, n.2, p.946-62, Jan. 2015.

SHARMA; S.; RAJESH, N. Expeditious preparation of  $\beta$ -cyclodextrin grafted chitosan using microwave radiation for the enhanced palladium adsorption from aqueous waste and an industrial catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. Mar, 2017.

SHARP, R.G. A review of the applications of chitin and its derivatives in agriculture to modify plant-microbial interactions and improve crop yields. **Agronomy**. v.3, n.4, p.757-93, Nov. 2013.

SHEKHAWAT, A.; KAHU, S.; SARAVANAN, D.; JUGADE, R. Removal of Cd (II) and Hg (II) from effluents by ionic solid impregnated chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**. Feb. 2017.

SHI, Y.; JU, B.; ZHANG, S. Flocculation behavior of a new recyclable flocculant based on pH responsive tertiary amine starch ether. **Carbohydrate polymers**. v. 88, n. 1, p. 132-8, Mar. 2012.

SHI, Y.; ZHANG, Q.; FENG, L.; XIONG, Q.; CHEN, J. Preparation and adsorption characters of Cu (II)-imprinted chitosan/attapulgite polymer. **Korean Journal of Chemical Engineering**. v.31, n. 5, p.821-7, Maio 2014.

SHUKLA, S.K.; MISHRA, A.K.; AROTIBA, O.A.; MAMBA, B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. **International journal of biological macromolecules**. v.59, p. 46-58, Ago. 2013.

SIAFAKA, P.I.; ZISI, A.P.; EXINDARI, M.K.; KARANTAS, I.D.; BIKIARIS, D.N. Porous dressings of modified chitosan with poly (2-hydroxyethyl acrylate) for topical wound delivery of levofloxacin. **Carbohydrate polymers**.v.143, p. 90-9, Jun.2016.

SIKDER, M.T.; MIHARA, Y.; ISLAM, M.S.; SAITO, T.; TANAKA, S.; KURASAKI, M. Preparation and characterization of chitosan–caboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin entrapped nanozero-valent iron composite for Cu (II) and Cr (IV) removal from wastewater. **Chemical Engineering Journal**. v. 236, p. 378-87, Jan. 2014.

SILVA, M.V.; MENEGÁRIO, A.A.; FRANCHI, M.; TONELLO, P.S.; BROSSI-GARCIA, A.L. Selective determination of tributyltin in the presence of Sn (IV) in environmental samples using HG-ICP OES and *Saccharomyces cerevisiae* as sorbing material. **Química Nova**. v.33, n. 7, p.1529-34, 2010.

SIMSEK, E.B.; SALOUGLU, D.; OZCAN, N.; NOVAK, I.; BEREK, D. Carbon fiber embedded chitosan/PVA composites for decontamination of endocrine disruptor bisphenol-A from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 70, p. 291-301, Jan. 2017.

SINGH, A.P.; SINGH, T.; RICKARD, C.L. Visualising impregnated chitosan in *Pinus radiata* early wood cells using light and scanning electron microscopy. **Micron**. v.41, n. 3, p. 263-7, Abr. 2010.

SINGH, B.K.; DUTTA, P.K. Chitin, Chitosan, and Silk Fibroin Electrospun Nanofibrous Scaffolds: A Prospective Approach for Regenerative Medicine. In: **Chitin and Chitosan for Regenerative Medicine**. Springer India. p. 151-189, 2016.

SINGH, S.; BARICK, K.C.; BAHADUR, D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, n. 3, p. 1539-47, Set. 2011.

SKOVSTRUP, S.; HANSEN, S.G.; SKRYDSTRUP, T.; SCHIØTT, B. Conformational flexibility of chitosan: a molecular modeling study. **Biomacromolecules**. v.11, n. 11, p. 3196-207, Out. 2010.

SLAVEYKOVA, V. I., KARADJOVA, I. B., KARADJOVA, M., TSALEV, D. L. 2009. In-situ determination of trace metal species in surface waters of Black Sea coastal area: comparison to bioavailability by green microalgae: **Environmental Science & Technology**. v. 43, p. 1798, 2009.

SMITH, S.G.; BALTZ, J.L.; KOPPOLU, B.P.; RAVINDRANATHAN, S.; NGUYEN, K.; ZAHAROFF, D.A. Immunological mechanisms of intravesical chitosan/interleukin-12 immunotherapy against murine bladder cancer. **Oncoimmunology**. v.6, n. 1, Jan, 2017.

SOARES, D.G.; ROSSETO, H.L.; SCHEFFEL, D.S.; BASSO, F.G.; HUCK, C.; HEBLING, J.; DE SOUZA COSTA, C.A. Odontogenic differentiation potential of human dental pulp cells cultured on a calcium-aluminate enriched chitosan-collagen scaffold. **Clinical Oral Investigations**. v. 9, p. 1-3, Mar. 2017.

SOARES, E.V.; SOARES, H.M. Bioremediation of industrial effluents containing heavy metals using brewing cells of *Saccharomyces cerevisiae* as a green technology: a review. **Environmental Science and Pollution Research**. v.19, n. 4, 1066-83.

SOARES, P.I.; MACHADO, D.; LAIA, C.; PEREIRA, L.C.; COUTINHO, J.T.; FERREIRA, I.M.; NOVO, C.M.; BORGES, J.P. Thermal and magnetic properties of chitosan-iron oxide nanoparticles. **Carbohydrate polymers**. v. 149, p. 382-90, Set. 2016.

SODAGAR, A.; BAHADOR, A.; JALALI, Y.F.; GORJIZADEH, F.; BAGHAEIAN, P. Effect of Chitosan Nanoparticles Incorporation on Antibacterial Properties and Shear Bond Strength of Dental Composite Used in Orthodontics. **Iran J. Ortho**. 2016.

SOJITRA, U.V.; NADAR, S.S.; RATHOD, V.K. Immobilization of pectinase onto chitosan magnetic nanoparticles by macromolecular cross-linker. **Carbohydrate Polymers**. v. 157, p. 677-85, Fev. 2017.

SONG, J.; WANG, X.; BU, Y.; WANG, X.; ZHANG, J.; HUANG, J.; MA, R.; ZHAO, J. Photocatalytic enhancement of floating photocatalyst: Layer-by-layer hybrid carbonized chitosan and Fe-N-codoped TiO<sub>2</sub> on fly ash cenospheres. **Applied Surface Science**. v. 391, p. 236-50, Jan, 2017.

SONG, X.; LI, C.; XU, R.; WANG, K. Molecular-ion-imprinted chitosan hydrogels for the selective adsorption of silver (I) in aqueous solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, n. 34, p.11261-5, 2012.

SONIA, T.A.; SHARMA, C.P. Chitosan and its derivatives for drug delivery perspective. *In: Chitosan for biomaterials I*. Springer Berlin Heidelberg. p. 23-53, 2011.

SOO, K.H., YEO, J.K., YOUNG ROK, S. An Overview of carcinogenic heavy metal: molecular toxicity mechanism and prevention. **J. Cancer Prev**. v.20, n.4, p. 232–240, 2015.

SRINIVASAN, S.; CHELLIAH, P.; SRINIVASAN, V.; STANTLEY, A.B.; SUBRAMANI, K. Chitosan and reinforced Chitosan films for the removal of Cr (VI) heavy metal from synthetic aqueous solution. **Oriental Journal of Chemistry**. v.32, n. 1, p. 671-80, Mar. 2016.

STAINLOSS, I.; SANKARAN, M. Chitosan—A Versatile Polymer for Targeted Drug Delivery. **IJSART** .v. 2 , n.9, Set. 2016.

STANICKI, D.; VANDER ELST, L.; MULLER, R.N. LAURENT, S. Synthesis and processing of magnetic nanoparticles. **Current Opinion in Chemical Engineering**. v. 8, p. 7-14, Maio 2015.

SU, X.; Chan, C.; SHI, J.; TSANG, M.; PAN, Y.; CHENG, C.; GERILE, O.; YANG, M. "A graphene quantum dot@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> based nanoprobe for drug delivery sensing and dual-modal fluorescence and MRI imaging in cancer cells". **Biosens Bioelectron**. v. 28, Out. 2016.



SUBRAMANI, K. Chitosan and reinforced Chitosan films for the removal of Cr (VI) heavy metal from synthetic aqueous solution. **Oriental Journal of Chemistry**. v. 32, n. 1, p. 671-80, Mar. 2016.

SUN, S.; L.; WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of crosslinked carboxymethylchitosan resin with Pb (II) as template ions, **J. Hazard. Mater.** **B136**, p. 930-937, 2006.

SURESHKUMAR, V.; DANIEL, S.K.; RUCKMANI, K.; SIVAKUMAR, M. Fabrication of chitosan-magnetite nanocomposite strip for chromium removal. **Applied Nanoscience**. v. 6, n. 2, p. 277-85, Feb. 2016.

TAN, T.S.; CHIN, H.Y.; TSAI, M.L.; LIU, C.L. Structural alterations, pore generation, and deacetylation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -chitin submitted to steam explosion. **Carbohydrate polymers**. v.122, p.321-8, Maio 2015.

TANG, S.C.; LO, I.M. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. **Water research**. v.47, n. 8, p. 2613-32, Maio 2013.

TANG, W.W.; ZENG, G.M.; GONG, J.L.; LIANG, J.; XU, P.; ZHANG, C.; HUANG, B.B. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. **Science of the total environment**. v.468, p. 1014-27, Jan. 2014.

TANHAEI, B.; AYATI, A.; LAHTINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**.; v. 259, p. 1-0, Jan. 2015.

TAO, X.; LI, K.; YAN, H.; YANG, H.; LI, A. Simultaneous removal of acid green 25 and mercury ions from aqueous solutions using glutamine modified chitosan magnetic composite microspheres. **Environmental Pollution**. v.209, p.21-9, Feb. 2016.

TARTAJ, P.; MORALES, M.P.; GONZALEZ-CARRENO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C.J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 290, p. 28-34, Abr. 2005.

TASTAN, O.; BAYSAL, T. Clarification of pomegranate juice with chitosan: Changes on quality characteristics during storage. **Food chemistry**. v. 180, p.211-8, 2015.

TAVARES, F.O.; PINTO, L.A.; BASSETTI, F.D.; VIEIRA, M.F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A.M. Environmentally friendly biosorbents (husks, pods and seeds) from *Moringa oleifera* for Pb (II) removal from contaminated water. **Environmental Technology**. v. 18, p. 1-1, Feb. 2017.

TAYEL, A.A.; WAEL, F.; ELGUINDY, N.M. The potentiality of cross-linked fungal chitosan to control water contamination through bioactive filtration. **International journal of biological macromolecules**. v. 88, p. 59-65, Jul. 2016 .

TCHOUNWOU, P.B.; YEDJOU, C.G.; PATLOLLA, A.K.; SUTTON, D.J. Heavy metal toxicity and the environment. **Molecular, clinical and environmental toxicology**. p. 133-164, 2012.

TENG, D. From chitin to chitosan. **In: Chitosan-Based Hydrogels: Functions and Applications**. CRC Press. p. 1-37, Jul. 2011.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V. Modeling and optimization of treatment of milk industry wastewater using chitosan–zinc oxide nanocomposite. **Desalination and Water Treatment**. v. 57, n. 40, p. 18630-8, Ago. 2016.

TIAN, M.; HU, X.; QU, L.; DU, M.; ZHU, S.; SUN, Y.; HAN, G. Ultraviolet protection cotton fabric achieved via layer-by-layer self-assembly of graphene oxide and chitosan. **Applied Surface Science**. v. 377, n. 141-8. Jul. 2016.

TOFIGHY, M.A.; MOHAMMADIT, T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. **Journal of Hazardous Materials**. v. 185, n. 1, p.140-7, Jan 2011.

TOLAIMATEA, A; DESBRIERESB, J; RHAZIA, M; ALAGUIC, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. **Polymer** , 2003.

TONELLO, P. S.; ROSA, A. H.; ABREU JUNIOR, C. H.; MENEGÁRIO, A. A. 2007 **Analytica Chimica Acta**. v.598, p. 162, 2007.

TORO. P.P.; BEDOYA, L.F.; CORREA, I.D.; FRANCO, G.R.; ALCÁNTARA-CARRÍO, J.; BAENA, J.A. Impact of terrestrial mining and intensive agriculture in pollution of estuarine surface sediments: Spatial distribution of trace metals in the Gulf of Urabá, Colombia. **Marine Pollution Bulletin**. v.111, n.1, p.311-20, 2016.

TRIVEDI, V.R.; SATIA, M.C.; DESCHAMPS, A.; MAQUET, V.; SHAH, R.B.; ZINZUWADIA, P.H.; TRIVEDI, J.V. Single-blind, placebo controlled randomised clinical study of chitosan for body weight reduction. **Nutrition journal**.; v. 15; n. 1, p.3, Jan. 2016.

TSAI, H.S.; WANG, Y.Z. Properties of hydrophilic chitosan network membranes by introducing binary crosslink agents. **Polymer bulletin**. v.60, n.1, p. 103-113, Fev. 2008.

ULLAH, I.; NADEEM, R.; IGBAL, M.; MANZOOR, Q. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological engineering**. v.60, p. 99-107, Nov. 2013.

VARMA, A.J.; DESHPANDE, S.V. KENNEDY, J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**.v.55, n. 1, p. 77-93, Jan. 2004.

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.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg (II) ions. Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 279, n.1, p. 196-207, Maio 2006.

VIJAYALAKSHMI, K.; GOMATHI, T.; LATHA, S.; HAJEETH, T.; SUDHA, P.N. Removal of copper (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads. **International journal of biological macromolecules**. v. 82, p. 440-52, Jan. 2016.

VIJAYAN, S.R.; SANTHIYAGU, P.; RAMASAMY, R.; ARIVALAGAN, P.; KUMAR, G.; ETHIRAJ, K.; RAMASWAMY, B.R. Seaweeds: A resource for marine bionanotechnology. **Enzyme and Microbial Technology**. v. 95, p. 45-57, Dez. 2016.

VIJAYARAGHAVAN, K.; WINNIE, H.Y.; BALASUBRAMANIAN, R. Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese (II) and zinc (II) from aqueous solutions. **Desalination**.v. 266, n. 1, p.195-200, Jan. 2011.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology advances**. v. 26, n. 3, p.266-91, Jun. 2008.

VISHAN, I.; LAHA, A.; KALAMDHAD, A. Biosorption of Pb (II) by Bacillus badius AK strain originating from rotary drum compost of water hyacinth. **Water Science and Technology**. v. 75, n. 5, p. 1071-83, Mar. 2017.

VO, T.S.; KIM, S.K. Chitin and Its Beneficial Activity as an Immunomodulator in allergic reactions. *In*: **Seafood Processing By-Products**. Springer New York., p. 361-369, 2014

WAN, M.W.; KAN, C.C.; ROGEL, B.D.; DALIDA, M.L. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**. v. 80, n. 3, 891-9, Maio 2010.

WAN, M.W.; WANG, C.C.; CHEN, C.M. The adsorption study of copper removal by chitosan-coated sludge derived from water treatment plant. **International Journal of Environmental Science and Development**. v.4, n. 5, p. 545, Out. 2013

WANG, J.; CHEN, C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 129-141, Maio 2014.

WANG, L.; XING, R.; LIU, S.; YU, H.; QIN, Y.; LI, K.; FENG, J.; LI, R.; LI, P. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. **Journal of hazardous materials**. v. 180, n. 1, p. 577-82, Ago. 2010.

WANG, X.; ZHOU, J.; MIAO, C.; WANG, Y.; WANG, H.; MA, C.; SUN, S. "Synthesis and size control of ferric oxide nanoparticles via a hydrothermal stripping route," **J. Nanoparticle Res.**, v. 14, n. 4, p. 783, Mar. 2012.

WANG, Y.; LI, L.; LUO, C.; WANG, X.; DUAN, H. Removal of  $Pb^{2+}$  from water environment using a novel magnetic chitosan/graphene oxide imprinted  $Pb^{2+}$ . **International journal of biological macromolecules**. v. 86, p. 05-11, Maio 2016.

WANG, Y.; QI, Y.; LI, Y.; WU, J.; MA, X.; YU, C.; JI, L. Preparation and characterization of a novel nano-absorbent based on multi-cyanoguanidine modified magnetic chitosan and its highly effective recovery for Hg (II) in aqueous phase. **Journal of hazardous materials**. v. 260, p. 9-15, Set. 2013.

WEN, Y.; MA, J.; CHEN, J.; SHEN, C.; LI, H.; LIU, W. Carbonaceous sulfur-containing chitosan-Fe (III): a novel adsorbent for efficient removal of copper (II) from water. **Chemical Engineering Journal**. v. 259, p. 372-80, Jan. 2015.

WILSON, O. C. Jr.; OMOKANWAYE, T. (2013). Biomimetic lessons for processing chitin-based composites. In **A. Dufresne, S. Thomas, & L. A. Pothan (Eds.), Biopolymer nanocomposites: Processing, properties, and applications** p. 53-83, 2013.

WING, S.R.; WING, L.C.; SHATOVA, O.A.; VAN, HALE, R. Marine micronutrient vectors: seabirds, marine mammals and fishes egest high concentrations of bioactive metals in the subantarctic island ecosystem. **Marine Ecology Progress Series**. v.20, n.563,p.13-23, Jan. 2017.

WON, S.W. KOTTE, P.; WEI, W.; LIM, A.; YUN, Y.S. Biosorbents for recovery of precious metals. **Bioresource technology**. v.160, p. 203-12, Maio 2014.

WOO, S., YUM, S., PARK, H.S., LEE, T.K., RYU, J.C. Effects of heavy metals on antioxidants and stress-responsive gene expression in javanese medaka (*oryzias javanicus*). *Comp. Biochem. Physiol. C Toxicol. Pharmacol.* v.149, p. 289–299, 2009.

WU, F. C., TSENG, R. L.; JUANG, R. S. (2000). **Journal of Hazardous Materials B**, v. 73, n.63, 2000.

- WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**. v.91, n. 4, p. 798-80, Abr. 2010.
- 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, n. 3, p. 613-8, Fev. 2001.
- WU, H.; YANG, R.; LI, R.; LONG, C.; YANG, H.; LI A. Modeling and optimization of the flocculation processes for removal of cationic and anionic dyes from water by an amphoteric grafting chitosan-based flocculant using response surface methodology. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 22, n. 17, p. 13038-48, Set. 2015.
- WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**. v.3, n. 11, p. 397, Nov. 2008.
- WU, Y.; WANG, Y.; LUO, G.; DAI, Y. Effect of solvents and precipitant on the properties of chitosan nanoparticles in a water-in-oil microemulsion and its lipase immobilization performance. **Bioresource technology**. v. 101, n. 3, p. 841-4, Fev. 2010.
- XIA, G.; LANG, X.; KONG, M.; CHENG, X.; LIU, Y.; FENG, C.; CHEN, X. Surface fluid-swallowable chitosan fiber as the wound dressing material. **Carbohydrate polymers**. v.136, p. 860-6, Jan 2016.
- XIAO, C.; LIU, X.; MAO, S.; ZHANG, L.; LU, J. Sub-micron-sized polyethylenimine-modified polystyrene/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan magnetic composites for the efficient and recyclable adsorption of Cu (II) ions. **Applied Surface Science**. v. 394. p. 378-85, Feb. 2017.
- XIAO, W.; LIU, X.; HONG, X.; YANG, Y.; LV, Y.; FANG, J.; DING, J. Magnetic-field-assisted synthesis of magnetite nanoparticles via thermal decomposition and their hyperthermia properties. **Cryst Eng Comm**. v. 17, n. 19, p. 3652-8, 2015.
- XIE, C.; LU, X.; HAN, L.; XU, J.; WANG, Z.; JIANG, L.; WANG, K.; ZHANG, H.; REN, F.; TANG, Y. Biomimetic mineralized hierarchical graphene oxide/chitosan scaffolds with adsorbability for immobilization of nanoparticles for biomedical applications. **ACS applied materials & interfaces**. v.8, n. 3, p. 1707-17, Jan. 2016.
- XIE, M.; LEI, H.; ZHANG, Y.; XU, Y.; SHEN, S.; GE, Y.; LI, H.; XIE, J. Non-covalent modification of graphene oxide nanocomposites with chitosan/dextran and its application in drug delivery. **RSC Advances**. v.6, n. 11, p. 9328-37, 2016.
- XU, K.; LI, K.; ZHONG, T.; GUAN, L.; XIE, C.; LI, S. Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. **Composites Part B: Engineering**. v.58, p. 392-9, Mar. 2014.

YADOLLAHPOU, A. Magnetic Nanoparticles in Medicine: A Review of Synthesis Methods and Important Characteristics. **Oriental Journal of Chemistry**. v.31, n. 1, p. 271-7, Out. 2015.

YAJIMA, H.; MORITA, M.; HASHIMOTO, M.; SASHIWA, H.; KIKUCHI, T.; ISHII, T. Complex Formation of Chitosan with Iodine and Its Structure and Spectroscopic Properties--Molecular Assembly and Thermal Hysteresis Behavior. **International journal of thermophysics**. v.22, n. 4, p.1265-83, Jul. 2001.

YANG, J.; LI, C.; ZHANG, X.; QUAN, Z.; ZHANG, C.; LI, H.; LIN, J. Self-Assembled 3D Architectures of LuBO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>: Phase-Selective Synthesis, Growth Mechanism, and Tunable Luminescent Properties. **Chemistry—A European Journal**. v. 14, n. 14, p. 4336-45, Maio 2008.

YANG, M. "A graphene quantum dot@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> based nanoprobe for drug delivery sensing and dual-modal fluorescence and MRI imaging in cancer cells." **Biosens Bioelectron**. Out. 2016.

YANG, R.; LI, H.; HUANG, M.; YANG, H.; LI, A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. **Water research**. v.95, p. 59-89, Maio 2016.

YANG, S.; OKADA, N.; NAGATSU, M. The highly effective removal of Cs<sup>+</sup> by low turbidity chitosan-grafted magnetic bentonite. **Journal of hazardous materials**. v. 301, p.8-16, Jan. 2016b.

YAO, H.T.; HUANG, S.Y.; CHIANG, M.T. A comparative study on hypoglycemic and hypocholesterolemic effects of high and low molecular weight chitosan in streptozotocin-induced diabetic rats. **Food and chemical toxicology**. v.46, n. 5, p. 1525-34, Maio 2008.

YE, W.L.; WOOD, B.A.; STROUD, J.L.; ANDRALOJC, P.J.; RAAB, A.; MCGRATH, S.P.; FELDMANN, J.; ZHAO, F.J. Arsenic speciation in phloem and xylem exudates of castor bean. **Plant physiology**. v. 154, n. 3, p. 1505-13, Nov. 2010.

YIN, Y.; WANG, J.; YANG, X.; LI, W. Removal of strontium ions by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* in magnetic chitosan microspheres. **Nuclear Engineering and Technology**. v.49, n. 1, p. 172-7, Fev. 2017.

YOKEL, R.A., LASLEY, S.M., DORMAN, D.C. The Speciation of Metals in Mammals Influences Their Toxicokinetics and Toxicodynamics and Therefore Human Health Risk Assessment. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**. v. 9, Iss.1, 2006.

YONG, S.K.; SHRIVASTAVA, M.; SRIVASTAVA, P.; KUNHIKRISHNAN, A.; BOLAN, N. Environmental applications of chitosan and its derivatives. *In: Reviews of*

**Environmental Contamination and Toxicology.** Springer International Publishing v. 233, p. 1-43, 2015.

YOUNES, I.; HAJJI, S.; FRACHET, V.; RINAUDO, M.; JELLOULI, K.; NASRI, M. Chitin extraction from shrimp shell using enzymatic treatment. Antitumor, antioxidant and antimicrobial activities of chitosan. **International journal of biological macromolecules.** v.69, 489-98, Ago. 2014.

YUAN, G.; CHEN, X; LI, D. Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems. **Food Research International**, 2016.

ZAHRAEI, M.; MONSHI, A.; SHAHBAZI-GAHROUEI, D.; AMIRNASR, M.; B EHDADFAR, B.; ROSTAMI, M. Synthesis and characterization of chitosan coated manganese zinc ferrite nanoparticles as MRI contrast agents. **Journal of Nanostructures.**v.5, n. 2, p. 77-86, Set. 2015.

ZARGHAMI, Z.; AKBARI, A.; LATIFI, A.M.; AMANI, M.A. Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. **Bioresource technology.** v. 205, p. 230-8, Abr. 2016.

ZAVAREH, S.; BEHROUZI, Z.; AVANES, A. Cu (II) binded chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a new biosorbent for efficient and selective removal of phosphate. **International Journal of Biological Macromolecules.** v. 101, p. 40-50, Ago. 2017.

ZENG, D.; WU, J.; KENNEDY, J.F. Application of a chitosan flocculant to water treatment. **Carbohydrate polymers.** v.71, n. 1, p. 135-9, Jan, 2008.

ZENG, L.; CHEN, Y.; ZHANG, Q.; GUO, X.; PENG, Y.; XIAO, H.; CHEN, X.; LUO, J. Adsorption of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres. **Carbohydrate polymers.** v. 130, p. 333-43, Out. 2015.

ZHANG, C.; WEN, H.; HUANG, Y.; SHI, W. Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres. **International Journal of Biological Macromolecules.**v. 97, p. 635-41, Abr. 2017

ZHANG, J.; XIA, W.; LIU, P.; CHENG, Q.; TAHI, T.; GU, W.; LI, B. Chitosan modification and pharmaceutical/biomedical applications. **Marine drugs.** v.8, n. 7: p.1962-87, Jun 2010.

ZHANG, W.; XIAO, H.; QIAN, L. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. **Carbohydrate polymers.**v.101, p. 401-6, Jan. 2014.

ZHAO, Y.; PARK, R.D.; MUZZARELLI, R.A. Chitin deacetylases: properties and applications. **Marine Drugs**. v.8, n. 1, p. 24-46, Jan. 2010.

ZHOU, F.; WANG, H.; ZHANG, W.; QIU, R. Pb (II), Cr (VI) and atrazine sorption behavior on sludge-derived biochar: role of humic acids. **Environmental Science and Pollution Research**.; v.22, n. 20, p.16031-9, Out. 2015.

ZHOU, G.; ZHANG, H.; HE, Y.; HE, L. Identification of a chitin deacetylase producing bacteria isolated from soil and its fermentation optimization. **African Journal of Microbiology Research**. v.4, n. 23, p. 2597-603, Dez. 2010a.

ZHOU, L.; XU, J.; LIANG, X.; LIU, Z. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. **Journal of hazardous materials**. v. 182, n. 1, p. 518-24, Jun. 2010b

ZHOU, L.; ZOU, H.; WANG, Y.; LIU, Z.; LE, Z.; HUANG, G.; LUO, T.; ADESINA, A.A. Immobilization of in situ generated Fe<sup>0</sup>-nanoparticles in tripolyphosphate-crosslinking chitosan membranes for enhancing U (VI) adsorption. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 311, n. 1, p. 779-87, Jan, 2017a

ZHOU, Y.; YANG, Z.H.; HUANG, J.; XU, R.; SONG, P.P.; ZHANG, Y.J.; LI, J.; ALOUN, M. Ni (II) removal from aqueous solution by biosorption and flocculation using microbial flocculant GA1. **Research on Chemical Intermediates**: p.1-21., 2017b

ZHOU, Z.K.; JIANG, F.H.; LEE, T.C.; YUE, T.L. Two-step preparation of nano-scaled magnetic chitosan particles using Triton X-100 reversed-phase water-in-oil microemulsion system, **Journal of alloys and compounds**. v. 581, p. 843-848, 2013.

ZHU, K.Y.; MERZENDORFER, H.; ZHANG, W.; ZHANG, J.; MUTHUKRISHNAN, S. Biosynthesis, turnover, and functions of chitin in insects. **Annual review of entomology**. v.11, n.61, p. 177-96, Mar. 2016.

ZHUANG, P., LI, Z.A., ZOU, B., XIA, H.P., WANG, G. 2013. Heavy metal contamination in soil and soybean near the Dabaoshan Mine, South China. **Pedosphere** v.23, n.3, p.298–304, 2013.

ZOU, P.; YANG, X.; WANG, J.; LI, Y.; YU, H.; ZHANG, Y.; LIU G. Advances in characterisation and biological activities of chitosan and chitosan oligosaccharides. **Food chemistry**. v. 190, p. 1174-81, Jan 2016.



## 4 CAPÍTULO 2: ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO POR MEMBRANAS DE QUITOSANA RETICULADAS

### RESUMO

Nos últimos anos, o grande desafio das novas tecnologias tem sido o desenvolvimento de produtos e processos que sejam baratos, acessíveis, ambientalmente seguros e que permitam quantificar ou remover com eficiência os metais antropogênicos que se encontram dispersos nos diferentes ecossistemas. Nesse contexto, o processo de sorção tem emergido como uma boa saída para a remoção desses poluentes nos recursos hídricos. No presente trabalho, membranas de quitosana (CS) reticuladas por via heterogênea com epicloridrina (CS – ECH) e glutaraldeído (CS – GLA) foram confeccionadas e caracterizadas com Espectroscopia na Região do Infravermelho (F-TIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com analisador de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDS). A caracterização de F-TIR confirmou a presença dos grupos funcionais esperados para as modificações químicas empregadas em CS. Soluções multielementares com diferentes concentrações de Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) e Cd(II) foram preparadas para determinação do tempo de equilíbrio, da cinética de adsorção e da isoterma. A isoterma de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentaram o melhor ajuste. Os percentuais de adsorção por tempo de contato revelaram a ocorrência da interferência no tempo de equilíbrio ao aumentar a concentração das soluções (efeito de massa). O íon Cu(II) foi o metal mais removido em ambos adsorventes (média de 96% em CS – ECH e 92% em CS – GLA). A membrana CS – ECH apresentou capacidade máxima de sorção ( $q_m$ ) superior a do sorvente CS – GLA para os íons Cu(II) (53,87 mg g<sup>-1</sup>), Pb(II) (13,66 mg g<sup>-1</sup>) e Al(III) (4,41 mg g<sup>-1</sup>). Já os valores de  $q_m$  para Zn(II) (9,23 mg g<sup>-1</sup>) e Cd(II) (8,77 mg g<sup>-1</sup>) foram maiores em CS – GLA. As ordens de afinidade obtidas em CS – ECH e CS – GLA foram, respectivamente, Cu(II)>> Pb(II)> Al(III)> Zn(II)> Cd(II) e Cu(II)>> Zn(II)> Cd(II)> Pb(II)> Al(III).

**Palavras-chave:** Metais pesados. Poluição. Remoção. Recursos hídricos. Entrecruzamento.

## 4 CHAPTER 2: COMPARATIVE STUDY OF ADSORPTION OF METALLIC IONS IN AQUEOUS MEDIA BY CROSSLINKED CHITOSAN MEMBRANES

### ABSTRACT

Over the last few years, the great challenge of new technologies has been the development of new products and processes that are inexpensive, affordable, environmentally safe and that are capable of efficiently removing or quantifying anthropogenic metals that are dispersed in different ecosystems. In this regard, the sorption process has emerged as a good way to remove these pollutants from water resources. In the present work, chitosan membranes cross-linked with epichlorohydrin (CS – ECH) and glutaraldehyde (CS – GLA) were prepared and characterized with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (F-TIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray (EDS) analyses. The characterization of F-TIR confirmed the presence of functional groups expected for the chemical modifications employed in CS. Multi-element solutions of Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) and Cd(II) were prepared for the determination of adsorption equilibrium time, adsorption kinetics and isotherm. The Freundlich isotherm and the kinetic model of pseudo-second order achieved the best fit. The percentages of adsorption by contact time revealed that interference occurred at equilibrium time by increasing solution concentration (mass effect). Cu(II) was the metal that showed the best removal for the two adsorbent types (96% in CS – ECH and 92% in CS – GLA). The CS – ECH membrane presented higher maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) than CS – GLA for Cu(II) (53, 87 mg g<sup>-1</sup>), Pb(II) (13,66 mg g<sup>-1</sup>) and Al(III) (4,41 mg g<sup>-1</sup>). However, the values of  $q_m$  for Zn(II) (9,23 mg g<sup>-1</sup>) and Cd(II) (8,77 mg g<sup>-1</sup>) were higher in CS-GLA. The affinity orders obtained in CS-ECH and CS-GLA were respectively Cu(II) >> Pb(II) > Al(III) > Zn(II) > Cd(II) and Cu(II) >> Zn(II) > Cd(II) > Pb(II) > Al(III).

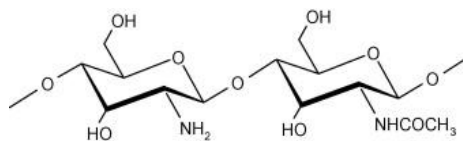
**Keywords:** Heavy metal. Pollution. Removal. Water resources. Network

## 4.1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos têm sido historicamente impactados com a introdução de grandes volumes de poluentes provenientes de fontes diversas. Desse modo, os múltiplos usos da água ficam comprometidos e as operações de remediação passaram a ganhar um papel cada vez mais importante na redução dessa contaminação (Kacar et al., 2002; Khan, Badshah e Airoidi, 2011). Portanto, há um grande interesse para o desenvolvimento de técnicas que promovam a separação dos metais potencialmente tóxicos (MPT) de águas residuais, sendo que a sorção tem recebido crescente atenção nos últimos anos por constituir uma técnica simples, barata e de grande eficácia na remoção de íons metálicos em nível traço de águas residuais (Crini, 2005; Benassi et al., 2006; Barakat, 2011; Wang e Chen, 2014; Zhou et al., 2017). Contudo, para que o sorvente utilizado atenda as atuais exigências de sustentabilidade e eficiência, este precisa apresentar grande seletividade aos metais alvo, seja de baixo custo e fácil operação, reutilizável, atóxico e produza baixa quantidade de resíduos secundários (Benassi et al., 2006; Crini e Badot, 2008; Ahmad, 2015).

### 4.1.1 Quitosana

É um heteropolissacarídeo abundante, atóxico, renovável, biodegradável e barato (Bailey et al., 1999; Crini, 2006) que deriva da quitina (mucopolissacarídeo oriundo do exoesqueleto de artrópodes, anelídeos, moluscos, celenterados, fungos e algas). Por meio da reação de desacetilação da quitina (via método biológico ou químico) é possível transformar parcialmente os grupos acetamina ( $R-NHCOCH_3$ ) do polímero base em grupos ( $R-NH_2$ ). A quitosana (CS) apresenta característica hidrofílica, caráter catiônico em meio ácido, composta por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (*GlcN*) unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), porém, com a unidade de (*GlcN*) sempre em maior proporção (Alves e Mano, 2008) (Figura 1).

**Figura 1** – Estrutura química da quitosana

Fonte: Adaptado de Khan e Ahmad, 2013

A aplicação da quitina e da quitosana tem sido bastante promissora na remoção de íons metálicos de transição em níveis traço (Crini, 2006; Barakat, 2011; Kaya, Asan-Ozusaglam e Erdogan, 2016), e isso se deve aos grupos funcionais amina e hidroxila ao longo de suas cadeias poliméricas que atuam como sítios ativos de coordenação (Wu, Tseng e Juang, 2001; Barakat, 2011; Ngah, Teong e Hanafiah, 2011). Entretanto, visto que a CS apresenta maior número de grupos aminos livres em sua cadeia, esta possui maior capacidade de reação ao interagir com as moléculas do adsorbato (Wang e Chen, 2014). Além disso, esta também detém grande estabilidade química, estrutura flexível da cadeia polimérica, excelente comportamento de quelação e elevada seletividade em relação aos poluentes (Crini, 2005).

#### 4.1.1.1 Modificações químicas

Apesar deste biopolímero apresentar altas taxas de adsorção em seu estado natural, seu desempenho pode ser potencializado por meio de modificações químicas (Liu et al., 2014). Esse tipo de alteração tem sido bastante explorada pelos pesquisadores nos últimos anos, por não causar mudanças na estrutura fundamental da CS e, desse modo, mantém suas características físico-químicas e bioquímicas originais; podendo até proporcionar novas propriedades ou melhorá-las (Adamczuk e Kołodyńska, 2015). As modificações podem ser facilmente realizadas utilizando a reatividade do grupo amino primário e dos grupos hidroxila primário e secundário.

##### *a. Reticulação*

A reticulação ou reação de entrecruzamento é uma modificação química (reversível ou não) realizada por agentes monofuncionais ou bifuncionais, tais como, epícloridrina (ECH) e glutaraldeído (GLA) (Mendes et al., 2011) que unem cadeias

poliméricas de CS por mecanismos reacionais (Gonsalves et al., 2011). Esse processo permite reduzir a dissolução da CS em soluções diluídas de ácido mineral e orgânico (Muzzarelli, 2011). Esse processo também promove a estabilidade química do biopolímero, bem como a melhoria de suas propriedades quelantes, mecânicas, térmicas e microbiológicas (Mendes et al., 2011; Laus et al., 2010). A intensidade do entrecruzamento, contudo, sofre influência das condições experimentais (temperatura, tempo de reação) (Beppu, Arruda e Santana, 1999) tipo e concentração do agente reticulador (Berger et al., 2004) e pelas características físico-químicas da CS (grau de desacetilação e massa relativa) (Gupta e Jabrail, 2006).

O entrecruzamento pode ser realizado concomitante a fase de dissolução de CS em ácido acético (reticulação homogênea) - durante a produção da solução gelatinosa - ou após essa fase, quando CS já possui uma configuração definida (membrana, esfera, fibra, etc) e é imersa, então, em solução reticulante (reticulação heterogênea) (Varma et al., 2004). A reticulação pode ocorrer por meio da ligação covalente (irreversível) entre grupos reativos pertencentes às cadeias poliméricas de CS e do reticulador (Berger et al., 2004; Gonsalves et al., 2011). A reação com GLA, por exemplo, se dá entre os grupos aldeídos do agente reticulante com os grupos amino livres de CS, culminando na formação de iminas (via formação de base de Schiff) (Monteiro e Airoidi, 1999; Ruiz, Sastre e Guibal, 2000), enquanto que a reticulação com ECH ocorre pela ligação de átomos de carbono, resultantes da ruptura do anel epóxi e da remoção do cloro do reticulador, com os grupos hidroxila do C6 de CS (Gonsalves et al., 2011).

Este trabalho, portanto, teve como objetivo analisar a influência na seletividade para remoção de íons metálicos (Cu(II), Pb(II), Al(III), Cd(II) e Zn(II)) em soluções multicomponentes em diferentes concentrações dos analitos de interesse por membranas de quitosana reticuladas (por via reação heterogênea e covante de entrecruzamento) com epícloridrina (CS – ECH) ou glutaraldeído (CS – GLA). Foram estudados a influência do tempo de contato e a quantidade de adsorvato em solução no equilíbrio adsorptivo, bem como os parâmetros isotérmicos e cinéticos da adsorção. A caracterização morfológica e a análise estrutural do adsorvente foram realizadas por MEV e FT-IR, respectivamente.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

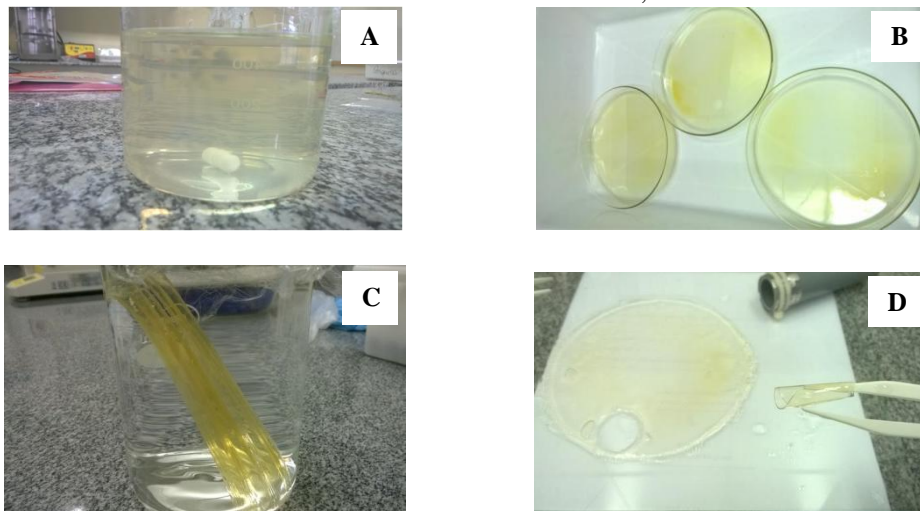
### 4.2.1. Reagentes e soluções

A quitosana utilizada nesse estudo, segundo especificações do fabricante (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, St. Louis, EUA), apresenta grau de desacetilação (GD) entre 75-85% e peso molecular médio baseado na viscosidade de 122,74 kDa (kilodalton). A ECH foi obtida da Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (Vetec-São Paulo, Brasil), a GLA e o hidróxido de sódio da Synth<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil), ácido acético (glacial) da Merck<sup>®</sup> (São Paulo, Brasil) e as soluções-padrão de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> dos íons metálicos Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) da Quimlab<sup>®</sup> (Specsol-São Paulo, Brasil). Os produtos químicos utilizados não passaram por purificação adicional e as soluções aquosas foram preparadas com água desionizada de alta pureza (resistividade de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>).

### 4.2.2 Síntese das membranas de quitosana

Uma solução de 2,5% em massa de CS foi obtida com a dissolução de 5 g do polímero em 495 mL de ácido acético (2% em volume), mantendo-se sob agitação magnética a 140 rpm em temperatura ambiente (25 °C) por 24 h. A solução viscosa resultante com, aproximadamente, 5% (m/v) de CS foi filtrada duas vezes com o auxílio de tela de nylon para remoção dos materiais insolúveis, obtendo-se um filtrado límpido e homogêneo. Feito isso, 150 g de gel foram vertidos em placa de petri (13,5 cm de diâmetro) e colocado em estufa a 60 °C por 48 h para evaporação do ácido acético. Em seguida, a placa foi preenchida com NaOH (1M) por 24 h para promover a neutralização dos grupos amino das membranas de quitosana. O filme, então, foi retirado da placa e lavado com água desionizada de alta pureza (resistividade de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>) em abundância e estocado em água de mesma qualidade a 4 °C (Beppu, 1999; Paiva, 2009). Posteriormente, todas as membranas foram igualmente cortadas em discos (d= 2,5 cm) e seccionadas obliquamente para aumentar a superfície de contato. A sequência para a síntese dos discos de CS pode ser conferida a seguir (Figura 2 (A)-(D))

**Figura 2**– (A) Diluição do pó de CS em ácido acético; (B) membranas de CS aderidas às placas de petri após secagem; (C) membranas de CS estocadas em água ultra pura; (D) corte das membranas de CS em disco de 2,5cm



Fonte: Autoria própria

#### 4.2.2.1 Reticulação das membranas

A reticulação heterogênea com ECH foi realizada por meio da imersão de 3,0 g de discos úmidos de CS em 50 mL de solução do reticulador a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (preparada em  $0,067 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ) a  $40^\circ \text{C}$ , mantendo-se sob constante agitação magnética por 2 h. Feito isso, os filmes foram lavados com água ultra pura (resistividade de  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) para remover os resíduos de ECH que não reagiram com CS (Vieira et al., 2008) (Figura 3 (A)). Já a reticulação heterogênea com GLA foi feita por meio da imersão de 3,0 g de discos úmidos de CS em 50 mL de solução do reticulante a 0,75% em massa, sem agitação, na temperatura ambiente por 2 h. Em seguida, as membranas foram lavadas com água ultra pura para remoção do excesso de GLA (Vieira e Beppu, 2003) (Figura 3 (B)).

**Figura 3** – Membranas de CS reticuladas com ECH (A); Membranas reticuladas com GLA (B)



Fonte: Autoria própria

### **4.2.3 Métodos de Caracterização**

#### **4.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FT-IR-ATR)**

Com o objetivo de caracterizar a presença de grupos químicos funcionais específicos das membranas de CS natural e reticuladas, foram realizadas as análises de infravermelho (IV) utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (Jasco modelo FTIR-410) usando os modos de transmitância e ATR (Reflexão Total Atenuada). Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de (IV) foram normalizados e as bandas de vibração foram associadas aos principais grupos químicos. Todas as análises de caracterização do material em estudo foram realizadas no laboratório de Plasmas Tecnológicos – LaPTeC do Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP Câmpus Sorocaba.

#### **4.2.3.2 Caracterização morfológica e análise elementar**

Neste trabalho, a análise morfológica das membranas de CS natural e reticuladas (ECH/GLA) e a análise composicional semi-quantitativa foram realizadas via caracterização de superfície com o auxílio de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV- JEOL JSM-6010LA) com tensão de aceleração de 2,5 kV, acoplada com analisador de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

### **4.2.4 Determinação da Capacidade de Adsorção**

#### **4.2.4.1 Tempo de equilíbrio e cinética de adsorção**

Para a determinação desses itens, foram preparadas soluções ( $v = 100 \text{ mL}$ ) multielementares dos analitos (Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II)) em diferentes concentrações (0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 ( $\text{mg L}^{-1}$ )), de força iônica (I) 0,01M (determinada com  $\text{NaNO}_3$ ),  $\text{pH}_{\text{inicial}} 5,0 \pm 0,1$  (ajuste realizado com soluções de HCl e NaOH) (Quimis® - Q 400AS). Cada solução recebeu três discos (massa total =  $\sim 0,368 \text{ g}$ ) de CS reticulada (ECH/GLA) e, em seguida, submetida à agitação magnética



(Quimis<sup>®</sup> - 225M) constante de 140 rpm por até 48 h sob temperatura ambiente (25 °C). Feito isso, alíquotas de 2,5mL foram retiradas em intervalos regulares (15, 30, 60, 120, 240, 480, 1440, 2880 (minutos)) até atingir o ponto de equilíbrio para estudar o efeito do tempo de contato no processo de adsorção. Posteriormente, as amostras foram acidificadas em solução de HNO<sub>3</sub> (concentração final de 2%). A quantificação dos metais em solução foi determinada por meio de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES – series 720 - Agilent). A quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ( $q_e$ ) foi calculada de acordo com a Equação (1):

$$q_e = (C_o - C_e) \times V / m \quad (1)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade (mg g<sup>-1</sup>) de íons metálicos adsorvidos pelos discos de CS com reticulação (ECH/GLA) no equilíbrio,  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações metálicas (mg L<sup>-1</sup>) na solução inicial e após adsorção, respectivamente,  $V$  é o volume (L) da solução e  $m$  é o peso total (g) dos discos de CS utilizados.

O percentual de metal removido foi calculado de acordo com a seguinte Equação (2):

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

#### 4.2.5 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas por meio de soluções multicomponente dos metais em estudo nas concentrações de 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,50; 5,00; 10,00 e 15,0 mg L<sup>-1</sup>, contendo 0,368g de membrana de quitosana, em pH ajustado para 5,0 ± 0,1 e temperatura controlada a 25 °C. As soluções foram mantidas sob agitação constante por 48 horas para atingirem o tempo de equilíbrio. Alíquotas de 2,5 mL foram retiradas e acidificadas com HNO<sub>3</sub> (concentração final de 2%) para, posteriormente, serem quantificadas por Espectrometria de Emissão Atômica por

Plasma Acoplado Indutivamente. A quantidade do íon metálico adsorvido pelo polímero foi determinada, através da diferença entre a quantidade de metal adicionado e a quantidade que permaneceu na solução após alcançar o equilíbrio de adsorção.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Caracterização das membranas de quitosana natural e reticuladas

#### 4.3.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FT-IR

A identificação das bandas características ou de novos agrupamentos químicos das membranas de NCS, CS – ECH e CS – GLA foi realizada por meio da técnica de FT-IR. Desse modo, verificou-se quais foram as mudanças ocorridas na estrutura de CS após o processo de reticulação (Tabelas 1, 2 e 3; Figura 4(A)-(C)). Para CS – ECH observou-se um aumento na intensidade entre  $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação da ligação (C-O), característico do processo de reticulação com ECH (Nghah, Endud e Mayanar, 2002). As bandas  $1075$  e  $1031\text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento da amina alifática e vibracional de ligação C-O de álcoois primários também tiveram suas intensidades diminuídas. O entrecruzamento de CS com GLA se dá a partir da reação entre os grupos  $\text{-NH}_2$  e  $\text{-OH}$  do biopolímero com os grupos  $\text{-C=O}$  do reticulador, culminando, dessa forma, na perda de uma molécula de água e na formação de ligação imina ( $\text{C=N}$ ) (Wang, 2004). Na amostra de CS – GLA, foi possível observar a diminuição da intensidade do grupo a  $3350\text{ cm}^{-1}$  (estiramento do grupo  $\text{-NH}_2$  e O-H), portanto, isso indica que o processo de reticulação ocorreu por meio desses grupos. Além disso, houve o aparecimento de duas novas bandas, sendo elas a  $2360$  (amina I) e a  $2341\text{ cm}^{-1}$  (ligação imina) que corresponde a azometina formada após a conversão dos grupos amina da quitosana por meio do processo de reticulação com GLA; e desaparecimento das bandas que se situam na região de  $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  (grupos aminas que acabam se reduzindo em resposta ao bloqueio por GLA), culminando na formação da ligação  $\text{N=C}$ , portanto, essas modificações ratificam o sucesso da reticulação com glutaraldeído. Houve diminuição da banda a  $1632\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{C=O}$  dos grupamentos de amidas I) e ocorrem picos na região de  $668\text{--}661\text{ cm}^{-1}$  referentes ao surgimento de estruturas poliméricas que possuem anel aromático, fruto da reticulação dessa natureza.

**Tabela 1** – Principais bandas de adsorção de NCS obtidos por FT-IR

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
1031	estiramento vibracional de C-O do álcool primário
1074	amina alifática
1150	Grupo amina
1262	deformação N-H secundária
1322	deformação N-H primária
1377	ligação C-N
1419	vibrações de deformação do N-H de amina primária
1636	estiramento C=O dos grupamentos de amidas secundários (banda de amida II)
2750	vibração do estiramento C-H em -CH <sub>2</sub>
3365	estiramentos dos grupos de N-H e -OH

Fonte: Autoria própria

**Tabela 2** – Principais bandas de adsorção de CS – ECH obtidos por FT-IR

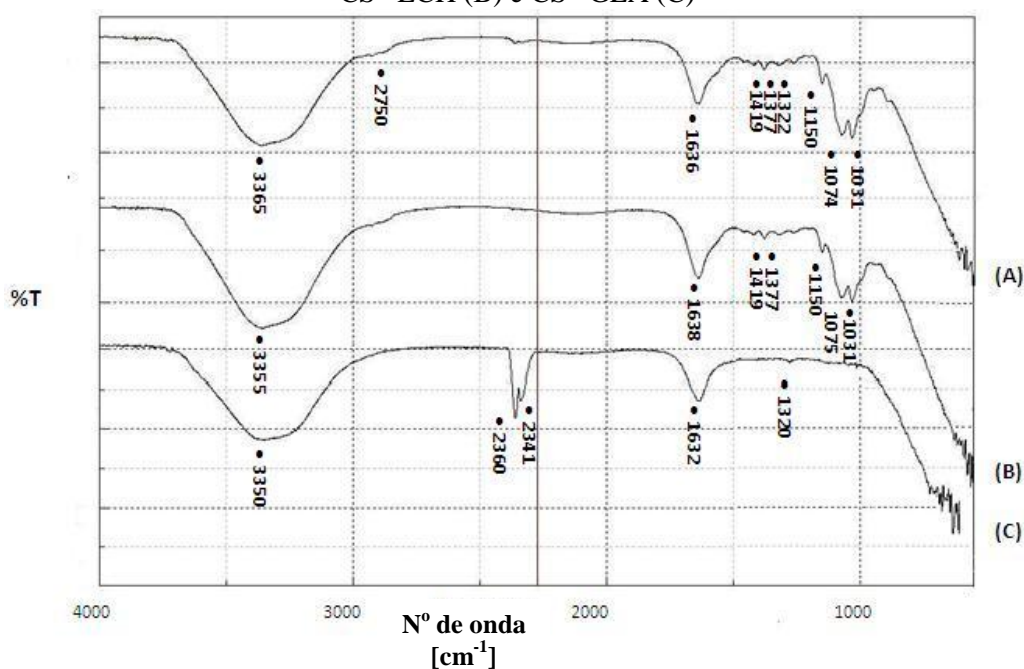
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
<b>1031</b>	<b>estiramento vibracional C-O</b>
<b>1075</b>	<b>amina alifática</b>
<b>1150</b>	<b>estiramento assimétrico da ponte C-O-C</b>
<b>1320</b>	<b>grupamentos N-acetilglucosamina</b>
1377	ligação C-N
1419	vibrações de deformação do N-H de amina primária
1638	estiramento C=O dos grupamentos de amida I
3355	estiramento de N-H e estiramento de -OH

Fonte: Autoria própria

**Tabela 3** – Principais bandas de adsorção de CS – GLA obtidos por FT-IR

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
661	estruturas poliméricas
668	estruturas poliméricas
1032	estiramento de ligação C-O de álcoois primários
1632	estiramento C=O dos grupamentos de amidas I,
<b>2341</b>	<b>estiramento C=N</b>
<b>2360</b>	<b>amina primária</b>
<b>3350</b>	<b>estiramento de N-H e estiramento de -OH</b>

Fonte: Autoria própria

**Figura 4** – Espectro de absorção no infravermelho (F-TIR) das membranas de NCS (A), CS –ECH (B) e CS –GLA (C)

Fonte: Espectrograma (Jasco modelo FTIR-410)

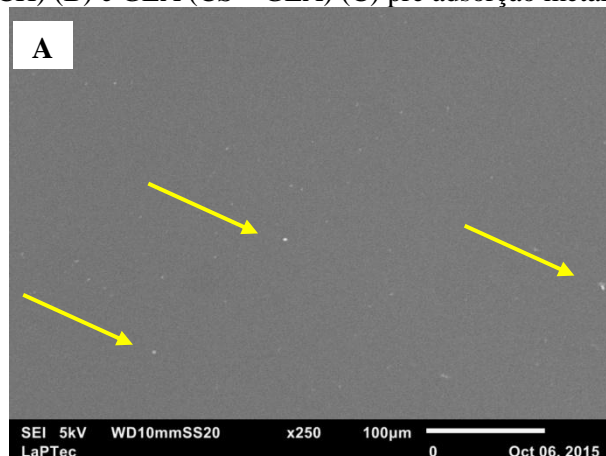
#### 4.3.1.2 Micrografia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

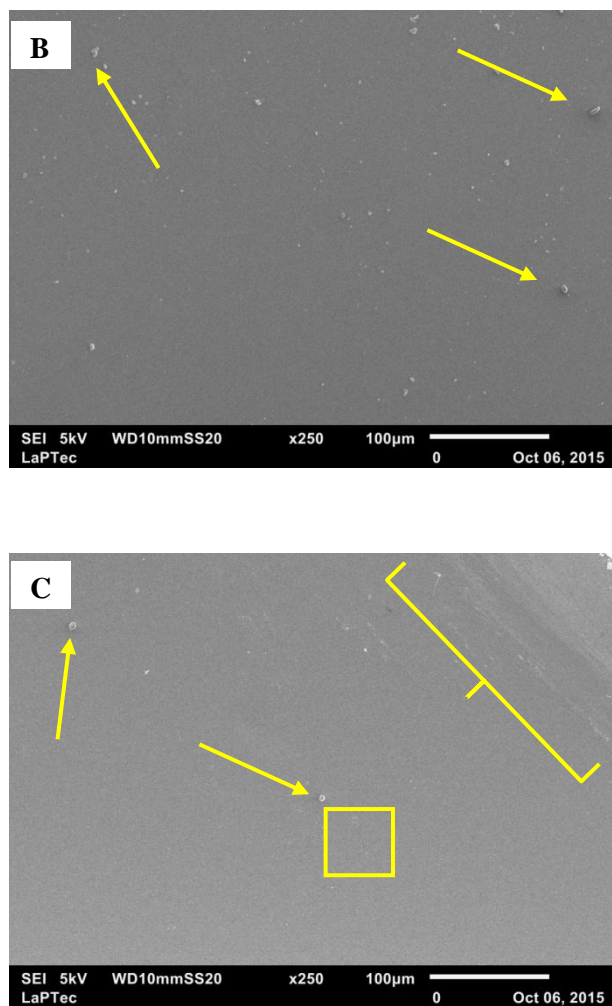
Por meio das imagens de micrografia eletrônica de varredura (MEV) (magnificação 250x – 9,5000x ) foi possível comparar as modificações na superfície das membranas de quitosana natural e reticuladas (Figura 5(A) – (C)). A amostra que não

recebeu tratamento, Figura 5(A), apresentou uma superfície sem rugosidade, sem poros aparentes e com pequenos grânulos que podem ser de quitosana não diluída (setas amarelas). Por outro lado, a amostra CS – ECH, Figura 5(B), revelou uma superfície menos lisa e com presença de pequenas aglomerações, que podem ser resquícios de ECH (setas amarelas). A membrana CS – GLA, Figura 5(C), revelou maiores alterações em sua superfície, como: rugosidade (chave amarela), poros dispersos (retângulo amarelo) e partículas granulares de tamanhos variados dispersas, que podem ser resíduos de GLA (setas amarelas).

O MEV também foi utilizado para analisar a superfície das amostras reticuladas com ECH (Figura 6(A)) e GLA (Figura 6(B)) após os testes de adsorção. A imagem da Figura 6(A) revelou uma superfície com poros regulares (retângulo amarelo) e grânulos dispersos de modo mais homogêneo (setas amarelas), entretanto, na Figura 6(B) foi possível observar uma superfície bastante irregular, com rugosidades (retângulo amarelo), falhas (chave amarela), poros intercomunicantes com acúmulos amorfos em seus entornos (seta amarela). Este tipo de poro, por sua vez, também foi previamente relatada por Zevedo, Chavess e Bezerra (2007); Fávere e Laranjeira (2009).

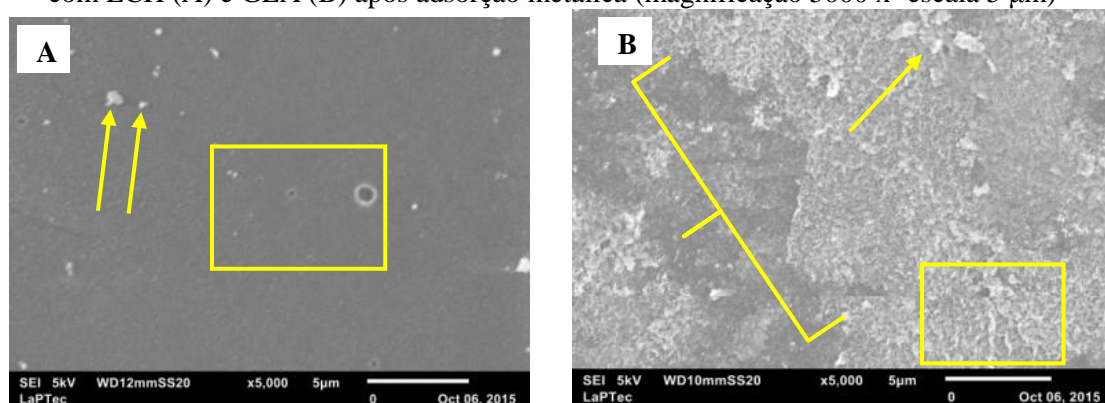
**Figura 5** – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (magnificação 250 x- escala 100  $\mu$ m) das membranas de quitosana sem reticulação (NCS) (A) e reticuladas com ECH (CS – ECH) (B) e GLA (CS – GLA) (C) pré adsorção metálica





Fonte: Autoria própria

**Figura 6** – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de membranas reticuladas com ECH (A) e GLA (B) após adsorção metálica (magnificação 5000 x- escala 5 µm)



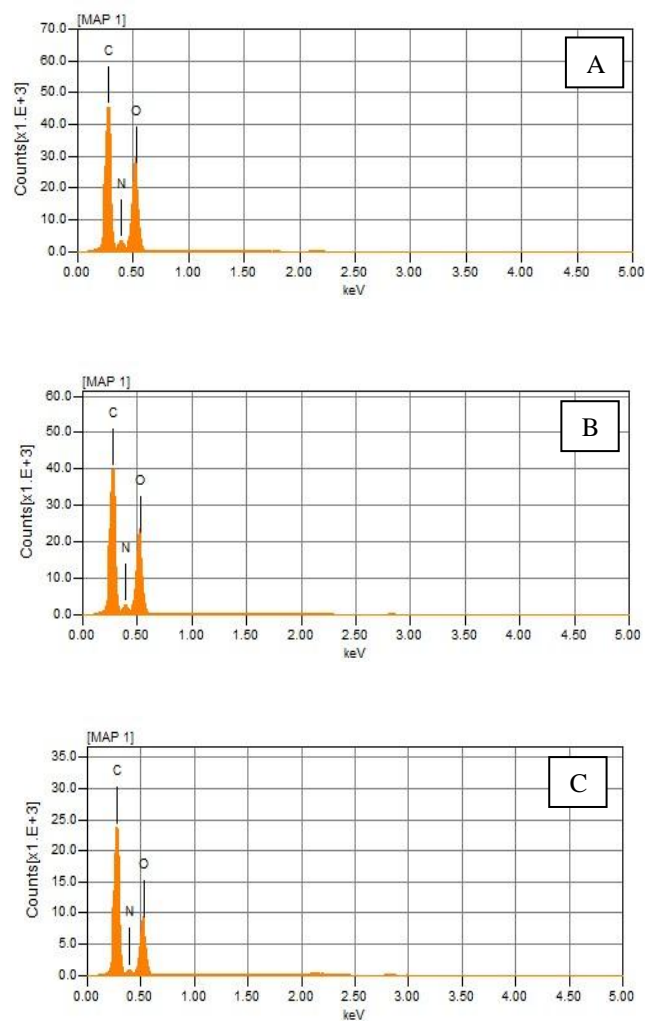
Fonte: Autoria própria

A Figura. 7(A), (B) e (C) apresenta, respectivamente, o espectro EDX das membranas de NCS, CS – ECH e CS – GLA (pré adsorção metálica), onde são

destacados, pela análise semi quantitativa, os componentes predominantes na composição dessas amostras (C, N, O). A contagem relativa dos elementos em NCS, Figura 7(A), indica uma porcentagem (massa%) de 60,29% de carbono, 11,22% de nitrogênio e 28,49% de oxigênio. A presença desses elementos estão relacionados com a própria estrutura da quitosana. Na Figura. 7(B), a amostra revelou percentuais de 62,95% de carbono, 10,03% de nitrogênio e 27,02% de oxigênio. Nota-se um aumento no percentual de C e ligeira redução no percentual de N e O. Essas variações sinalizam que o processo se deu principalmente nos grupos hidroxila do polímero e houve também a adição de carbono proveniente do reticulador ECH. Por outro lado, na Figura 7(C), os valores de massa% para os mesmos elementos foram respectivamente, de 71,33%, 7,10% e 21,57%; nota-se, portanto, um aumento no percentual de C e diminuição dos percentuais de N e O. As aminas foram preferencialmente utilizadas no processo de reticulação com GLA, pois este grupo constitui o arcabouço das bases de *Schiff*. Resultados semelhantes podem ser conferidos no trabalho de Vieira (2011). O espectro de EDX também demonstra a composição da superfície das membranas reticuladas após o ensaio de adsorção metálica (Figura 8(A) e (B)). Para CS – ECH, Figura. 8(A), os valores de massa% obtidos foram de 52,26% de C; 12,56% de N; 33,07% de O; 0,45% de Na<sup>+</sup>; 1,08% de Al(III) e 0,57% de Cu(II). Os percentuais apresentados para CS – GLA, Figura 8(B), foram de 50,84% de C; 7,01% de N; 36,89% de O; 0,52% de Na<sup>+</sup>; 4,27% de Al(III) e 0,48% de Cu(II). Os dados de CS – ECH indicaram a presença dos metais Al(III) e Cu(II) na superfície da amostra, e que o processo adsorptivo ocorreu principalmente nos grupos carboxílicos de CS. Já o espectro de CS – GLA, revelou uma redução de massa% de carbono e nitrogênio, portanto, os sítios de coordenação dos grupos carboxílicos e amidas foram requisitados para o processo de adsorção metálica. Também é possível observar a presença dos elementos Cu(II) e Al(III) na superfície dessa amostra, entretanto, o percentual massa de alumínio se destaca por apresentar valor de quase 4x ao obtido com a amostra de CS – ECH. Possivelmente esse analito corresponde as incrustações dispersas irregularmente na amostra de CS – GLA visíveis nas imagens de MEV (Figura 6(B)), o que sinaliza uma grande interação de superfície de Al(III) com CS. Já a presença de sódio no espectro das amostras está relacionada com as impurezas contidas na amostra ou do próprio equipamento de análise.

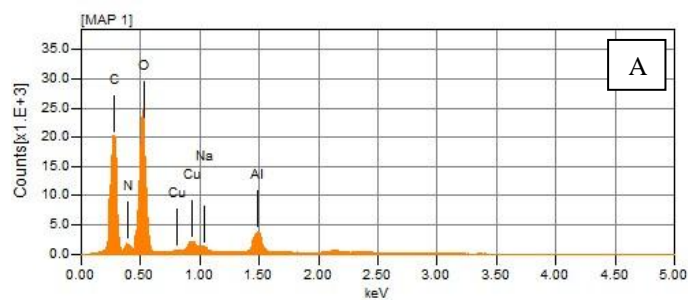


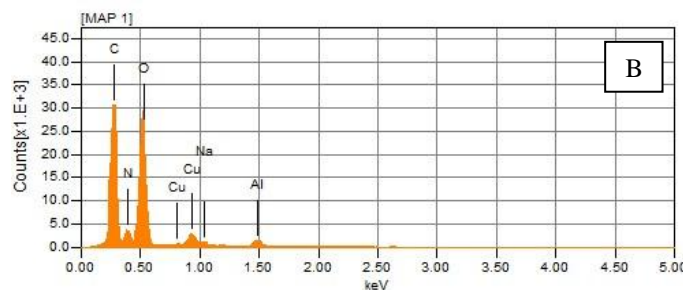
**Figura 7** – Gráfico da contagem elemental semi-quantitativa em função da energia em KeV (EDX) de NCS (A), CS – ECH (B) e CS – GLA (C) pré-adsorção metálica



Fonte: Autoria própria

**Figura 8** – Gráfico da contagem elemental semi-quantitativa em função da energia em KeV (EDX) de CS – ECH (A) e CS – GLA (B) pós adsorção metálica

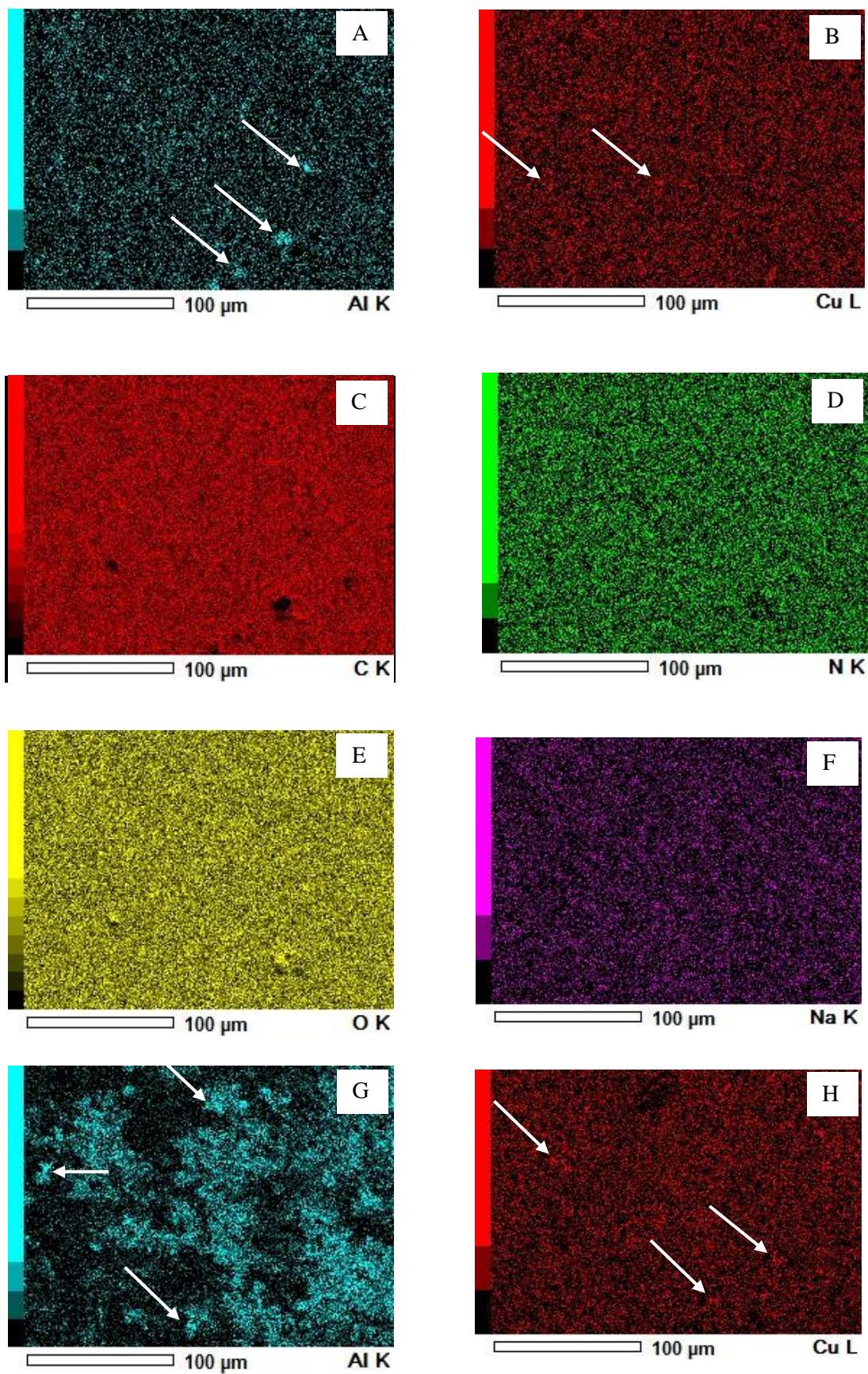




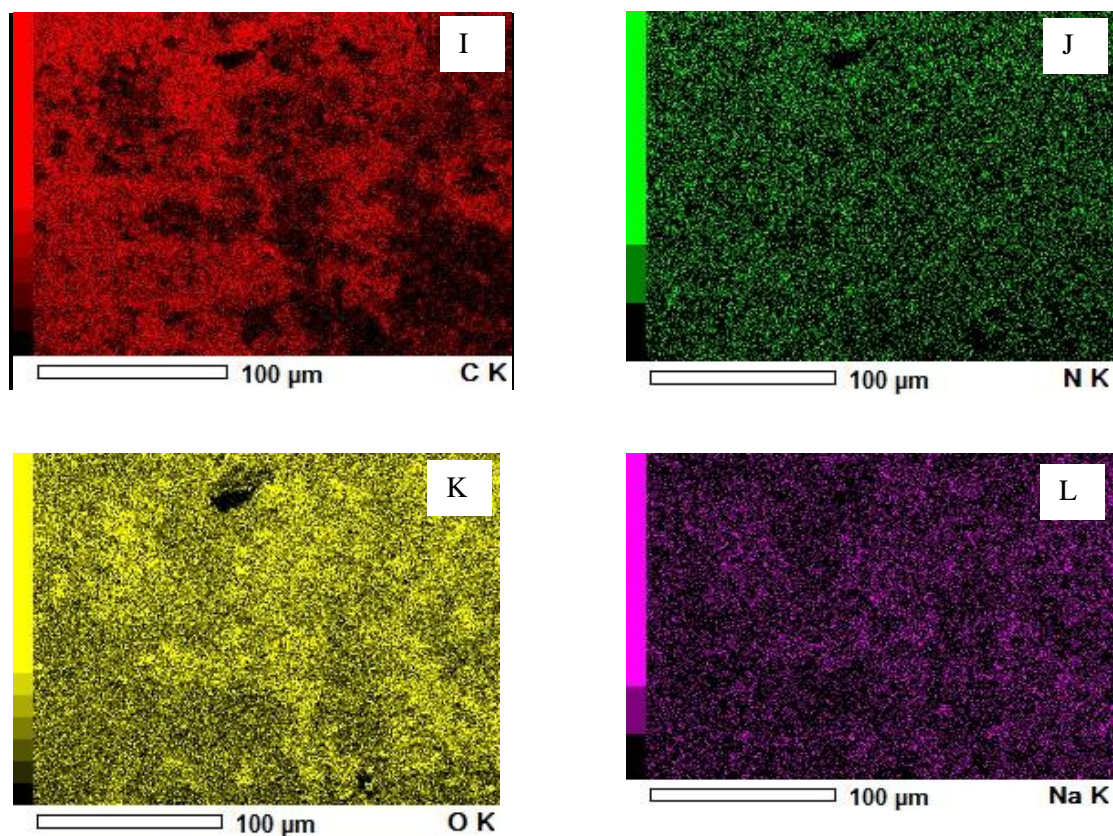
Fonte: Autoria própria

A análise EDX foi realizada também para gerar um mapeamento da distribuição dos principais elementos químicos presentes nas superfícies das membranas reticuladas com ECH ou GLA (Figura 9(A)-(L)). Os componentes detectados foram representados da seguinte forma: alumínio (azul claro) (Figura 9(A) e (G)), cobre (vermelho escuro) (Figura 9(B) e (H)), carbono (vermelho) (Figura 9(C) e (I)), nitrogênio (verde) (Figura 9(D) e (J)), oxigênio (amarelo) (Figura 9(E) e (K)), sódio (roxo) (Figura 9(F) e (L)). Com as imagens referentes à CS – ECH, é possível verificar uma distribuição bastante homogênea de todos elementos na superfície da amostra, exceto em algumas pequenas áreas onde podem ser conferidos pontos de aglomeração de Cu(II), Figura 9(A), e Al(III), Figura 9(B), evidenciados pelas setas. Entretanto, a maior parte do cobre e alumínio foi difundido para o interior do adsorvente na amostra CS – ECH. A distribuição desses mesmos elementos em CS – GLA ocorre na forma de depósitos (núcleos) de tamanhos variados. Na Figura 9(G), é possível observar grandes concentrações de íons alumínio em aglomerados aderidos à superfície do adsorvente, e isso pode ser resultado do processo de reticulação de CS com GLA, que é capaz de reduzir o tamanho do poro e a porosidade da quitosana (Wang et al., 2006). Essas características, por sua vez, podem influenciar na difusividade dos íons metálicos, fazendo que o processo adsorativo seja reduzido (Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998) ao limitar o acesso dos íons metálicos aos sítios ativos do adsorvente (Crini, 2005). Já os íons cobre, aparentemente, foram difundidos para o interior dos poros da quitosana, e poucos permaneceram aderidos à superfície da membrana. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos pelos espectros de EDX, já previamente discutidos. Padrão similar de distribuição para íons Cu(II) e Hg(II) foi obtido por Vieira (2008). em membranas reticuladas com ECH e GLA.

**Figura 9** – Mapa de distribuição e proporção relativa (intensidade) dos elementos constituintes das membranas de quitosana reticuladas com ECH (A – F) e GLA (G – L)







Fonte: Autoria própria

### 4.3.2 O efeito do tempo de contato no percentual de adsorção de Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II)

Os resultados dos ensaios de adsorção em filme de CS – ECH e CS – GLA permitiram obter o percentual de adsorção em função de tempo em minutos (min) (Tabelas 4 e 6; Figuras 10 – 19), bem como o tempo de equilíbrio dos metais: Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) (Tabelas 5 e 7), nas concentrações definidas de 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

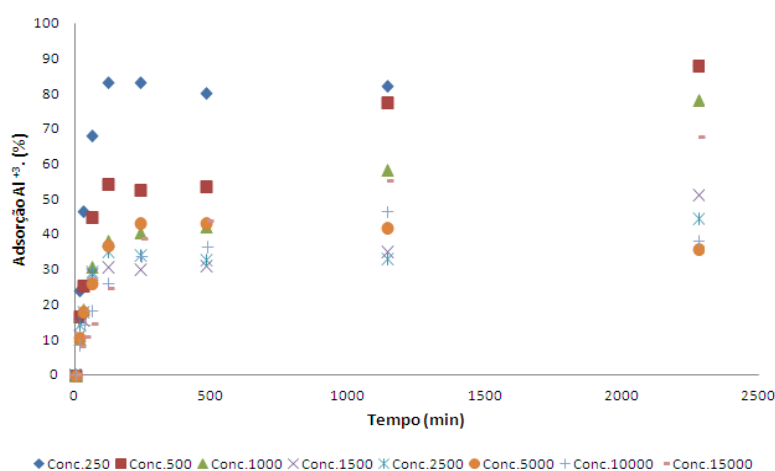
#### 4.3.2.1 O efeito do tempo de contato no percentual de adsorção em CS–ECH

##### *a. Alumínio*

Em solução multielementar de concentração  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ , o ponto de equilíbrio do alumínio foi alcançado rapidamente em torno de 120 minutos de experimento, sendo observado 83% de Al(III) adsorvido nesse ponto. Resultado semelhante pode ser

conferido no trabalho de Lobo-Reci et al (2012). Em soluções de 0,50; 1,00; 1,50; 2,50 e 10,00 mg L<sup>-1</sup>, ocorre um período de adsorção mais estável entre 120 a 480 minutos de tempo de contato, seguido de um aumento progressivo de remoção dos metais até o equilíbrio. Para a solução de concentração 0,50 mg L<sup>-1</sup>, o equilíbrio foi atingido em 2280 minutos, sendo o percentual de alumínio removido de 88%. Para as soluções de 1,00; 1,50; 2,50 os pontos de equilíbrio foram obtidos acima de 2280 minutos de tempo de contato, e os percentuais de Al(III) adsorvidos foram, respectivamente, de 78%, 51% e 45%. Para a solução de 10,00 mg L<sup>-1</sup>, o equilíbrio foi obtido em 1140 minutos (46% de remoção), entretanto, no final do processo (2280 minutos), o percentual obtido foi de 38% de Al(III). Na solução de 5,00 mg L<sup>-1</sup>, o equilíbrio foi atingido em torno de 240 minutos (43% de remoção) e houve decréscimo de íons removidos até o tempo de 2280 min, onde a taxa adsortiva obtida foi de 36%. A solução de 15,00 mg L<sup>-1</sup> obteve uma remoção mais rápida até 240 minutos (39% de remoção), seguido de um aumento progressivo até 2280 minutos de experimento (68% de remoção), entretanto, o ponto de equilíbrio foi atingido acima deste intervalo. De modo geral, soluções de até 2,50 mg L<sup>-1</sup>, obtiveram rápida adsorção inicial até o tempo de 120 minutos, entretanto, à medida que a concentração aumentou, o processo de adsorção inicial tornou-se mais lento. O efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íons Al(III) pode ser conferido na Figura 10.

**Figura 10** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para ion Al<sup>3+</sup> (100 mL, [0, 25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)

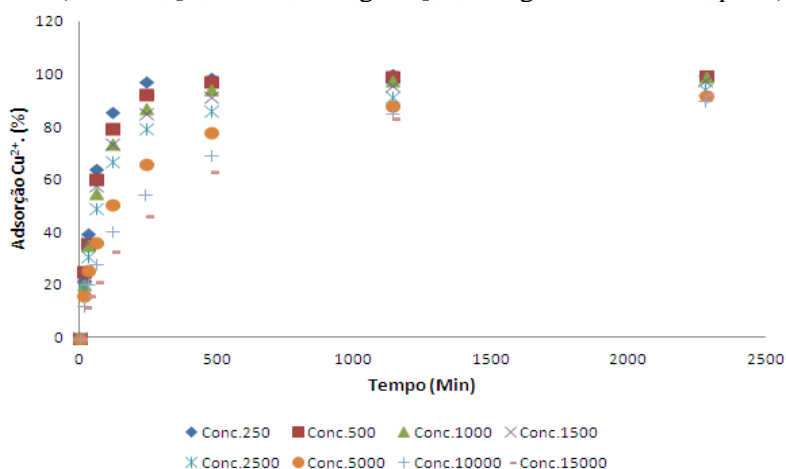


Fonte: Autoria própria

### b. Cobre

O elemento Cu(II) adsorveu cerca de 90 a 100% de  $C_o$  para todas as soluções. Em solução de  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ , o ponto de equilíbrio foi atingido mais lentamente (240 minutos) se comparado a Al(III), porém, com taxa de adsorção superior para este mesmo intervalo (98%). Nas soluções de  $0,50\text{--}1,50 \text{ mg L}^{-1}$ , o equilíbrio foi estabelecido em torno de 480 minutos e o percentual de adsorção de Cu(II) para este ponto foi de 98%, 94% e 91%, respectivamente. Em soluções de  $2,50\text{--}10,00 \text{ mg L}^{-1}$ , o ponto de equilíbrio foi atingido mais tardiamente (1140 minutos) e as taxas adsorptivas observadas nesse intervalo foram, respectivamente, de 92%, 87% e 86%. Para solução de  $15,00 \text{ mg L}^{-1}$ , o equilíbrio de adsorção ocorreu coincidentemente com o tempo final do teste de contato, ou seja, em 2280 minutos e 93% de Cu(II) adsorvidos. Esses resultados, portanto, evidenciam que a amostra de CS–ECH manteve grande afinidade ao Cu(II) inclusive em soluções com alta concentração metálica, característica esta que já foi bem documentada em estudos prévios (Cestari et al., 2006; Krishnapriva e Kandaswamy, 2010; Kamari; Pulford e Hargreaves, 2011; Mladenova, Dakova e Karadjova, 2011). Esse fato pode ser confirmado através da cor de CS–ECH que, após o teste de adsorção, adquiriu coloração esverdeada/azulada, sendo essa cor característica do cobre que foi adsorvido na quitosana (Schmuhl, Krieg e Keizer, 2001). O efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íons Cu(II) pode ser conferido na Figura 11.

**Figura 11** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para ion  $\text{Cu}^{2+}$  (100 mL,  $[0,25 \text{ a } 15,00 \text{ mg L}^{-1}]$ , 0,368 g de adsorvente, pH 5)

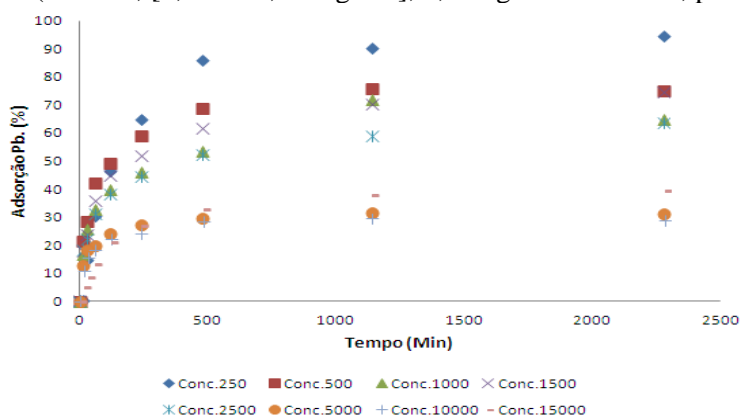


Fonte: Autoria própria

### c. Chumbo

As soluções de 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,50 e 15,00 mg L<sup>-1</sup> obtiveram ponto de equilíbrio em 1140 minutos de tempo de contato, sendo o percentual de adsorção, respectivamente, de 90%, 76%, 72%, 70%, 59% e 38%, e os percentuais obtidos no tempo de 2280 minutos foram, respectivamente, de 95%, 75%, 65%, 75%, 64%, 31%, 29% e 39%. As soluções de 5,0 e 10,00 mg L<sup>-1</sup> os pontos de equilíbrio foram obtidos em 480 minutos de experimento, sendo os percentuais de remoção de Pb(II), respectivamente, de 30% e 28% e os percentuais obtidos no tempo de 2280 minutos foram, respectivamente, de 31% e 29%. O efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íons Pb(II) pode ser conferido na Figura 12.

**Figura 12** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para ion Pb<sup>2+</sup> (100 mL, [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)



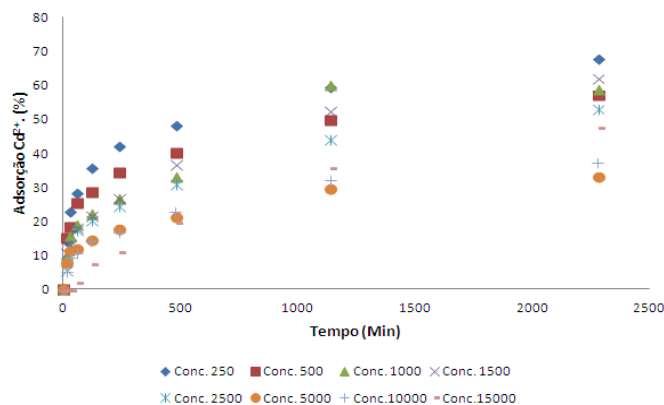
Fonte: Autoria própria

### d. Cádmio

O elemento Cd(II) apresentou percentual adsorativo reduzido se comparado aos demais analitos. As soluções de concentração de 0,25; 0,50; 1,50; 2,50 e 15,00 mg L<sup>-1</sup> apresentaram ponto de equilíbrio em tempo superior a 2280 minutos, sendo os percentuais finais de adsorção, respectivamente, de 68%, 57%, 62%, 53% e 48%. As soluções de 1,00; 5,00 e 10,00 mg L<sup>-1</sup> indicaram ponto de equilíbrio em 1140 minutos e as taxas de remoção de Cd(II) foram, respectivamente, de 60%, 30% e 32%; sendo as taxas de adsorção obtidas no tempo de 2280 minutos para essas mesmas soluções, respectivamente, de 59%, 33% e 37%. De uma forma geral, o gráfico (%) adsorção de Cd(II) *versus* tempo de contato (Figura 13) apresentou um crescimento contínuo até

2280 minutos, portanto, isso pode indicar que o processo adsorptivo para algumas soluções ainda não tinha cessado no encerramento do teste.

**Figura 13** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon  $\text{Cd}^{2+}$  (100 mL, [0,25 a 15,00  $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5)

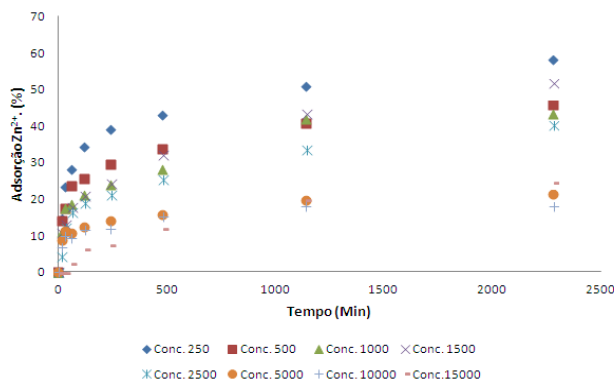


Fonte: Autoria própria

#### e. Zinco

Para  $\text{Zn(II)}$ , de uma forma geral, foi verificada que as taxas de adsorção foram mais modestas. As soluções de 0,25; 0,50; 1,50; 2,50 e 15,00  $\text{mg L}^{-1}$  obtiveram ponto de equilíbrio em tempo de contato superior a 2280 minutos, e os percentuais de remoção de  $\text{Zn(II)}$  nesse intervalo foram, respectivamente, de 58%, 43%, 52%, 40% e 25%. Já as soluções de 1,00; 5,00 e 10,00  $\text{mg L}^{-1}$  apresentaram ponto de equilíbrio em 1140 minutos e as taxas de  $\text{Zn(II)}$  removidas por essas soluções nesse íntere foram, respectivamente, de 42%, 20% e 17%; e no tempo final de experimento, os percentuais obtidos foram 43%, 21% e 17% (Figura 14)

**Figura 14** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH para íon  $\text{Zn}^{2+}$  (100 mL, [0,25 a 15,00  $\text{mg L}^{-1}$ ], 0,368 g de adsorvente, pH 5)





**Tabela 4** – Taxa adsorptiva (%) obtida para os elementos  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em  $t=2280$  min. em solução multielementar de  $[0,25 \text{ a } 15,00 \text{ mg L}^{-1}]$  com CS – ECH

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

Fonte: Autoria própria

**Tabela 5** – Tempo de equilíbrio dos analitos em filme de CS – ECH em diferentes concentrações

Conc. ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Tempo de equilíbrio (min)				
	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
<b>0,25</b>	120	240	1140	>2280	>2280
<b>0,50</b>	2280	480	1140	>2280	>2280
<b>1,0</b>	>2280	480	1140	1140	1140
<b>1,5</b>	>2280	480	1140	>2280	>2280
<b>2,5</b>	>2280	1140	1140	>2280	>2280
<b>5,0</b>	240	1140	480	1140	1140
<b>10,0</b>	1140	1140	480	1140	1140
<b>15,0</b>	>2280	>2280	1140	>2280	>2280

Fonte: Autoria própria

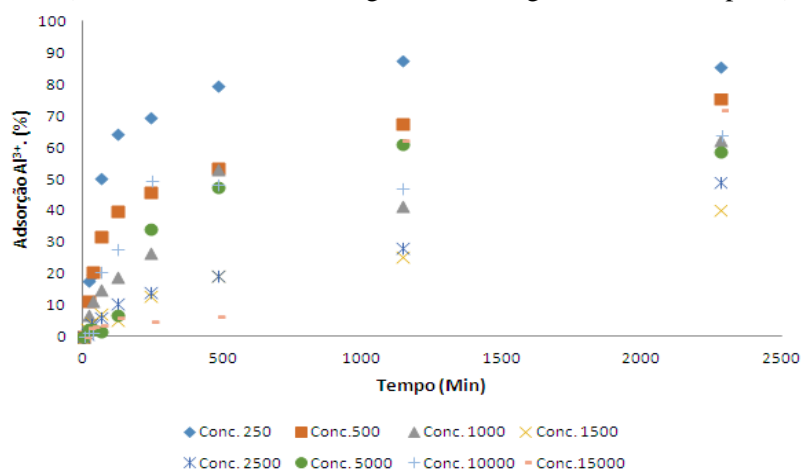
#### 4.3.2.2 O efeito do tempo de contato no percentual de adsorção em CS–GLA

##### a. Alumínio

O gráfico do percentual de adsorção de  $\text{Al(III)}$  *versus* tempo de contato (Figura 15) indicou que as soluções de  $0,25$  e  $5,00 \text{ mg L}^{-1}$  apresentaram ponto de equilíbrio em 1140 minutos de experimento, e percentuais de adsorção, respectivamente, de 87% e 61% para esse ponto; e percentuais de 86% e 59% em 2280 minutos de contato. Para as

soluções de 0,50; 1,00; 1,50; 2,50 e 15,00 mg L<sup>-1</sup> o equilíbrio químico foi atingido acima de 2280 minutos de teste, sendo os percentuais de adsorção, respectivamente, de 75%, 62%, 40%, 49% e 62%. A solução de concentração 10,00 mg L<sup>-1</sup> atingiu estabilidade química em 240 minutos de contato e obteve 50% de taxa adsorptiva nesse íntere, e após 1140 minutos houve adsorção progressiva até obter 64% de remoção de Al(III) em 2280 minutos.

**Figura 15** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para ion Al<sup>3+</sup> (100 mL, [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)

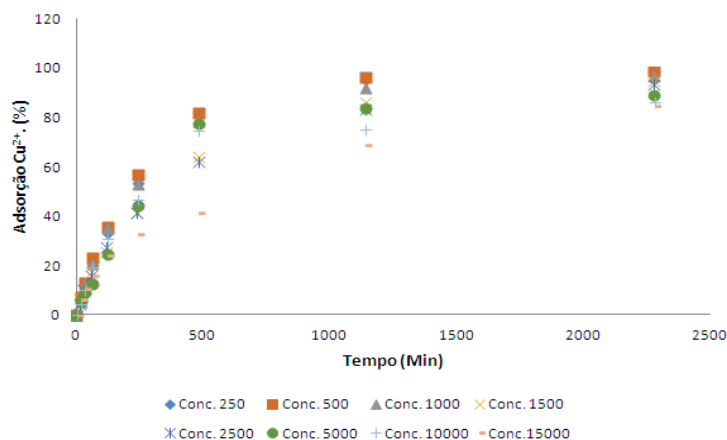


Fonte: Autoria própria

### b. Cobre

O Efeito do tempo de contato no percentual de remoção de Cu(II) (Figura 16) indicou que as soluções de 0,25; 0,50 e 1,00 mg L<sup>-1</sup> apresentaram ponto de equilíbrio em 1140 minutos de experimento, sendo os percentuais obtidos, respectivamente, nesse intervalo de 96%, 99%, 96%, 92%. As taxas de adsorção em 2280 minutos para essas mesmas soluções foram de 99%, 98%, 97%. Para as concentrações de 1,50; 2,50; 5,00 e 15,00 mg L<sup>-1</sup>, os tempos de equilíbrio foram obtidas em 2280 minutos de contato, sendo, respectivamente, os percentuais de adsorção de 95%, 95%, 89% e 85%. A solução de 10,00 mg L<sup>-1</sup> obteve estabilidade em 1140 minutos e progressiva adsorção até 2280 minutos, onde o percentual de remoção de Cu(II) foi de 85%. Com esses resultados, pode-se afirmar que há seletividade favorável ao Cu(II) pela CS–GLA, entretanto, em soluções de 5,00–15,00 é possível observar que as taxas de adsorção são moderadamente inferiores as obtidas com CS–ECH.

**Figura 16** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para ion  $\text{Cu}^{2+}$  (100 mL, [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)

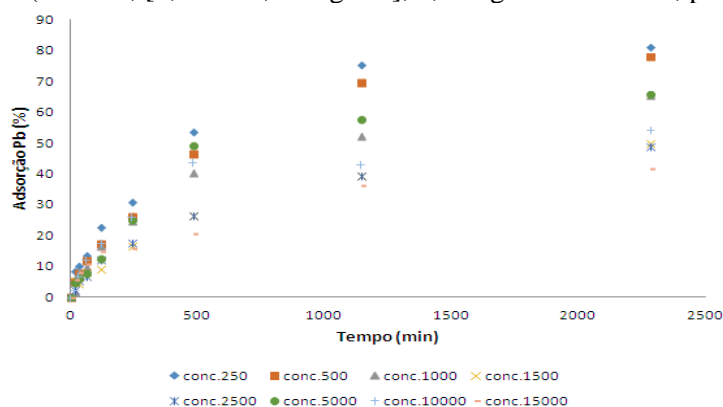


Fonte: Autoria própria

### c. Chumbo

O equilíbrio químico de  $\text{Pb(II)}$  para todas as soluções foi atingido em 2280 minutos ou em tempo superior a este intervalo; e os percentuais de adsorção obtidos nesse ponto, da solução de menor concentração para a mais concentrada, foram de: 81%, 78%, 65%, 50%, 49%, 66%, 54% e 42%. As taxas de remoção de íons  $\text{Pb(II)}$  em CS–GLA foram superiores as obtidas em CS–ECH para as soluções de 0,50; 5,00; 10,00 e 15,00 mg L<sup>-1</sup>. Efeito do tempo de contato no percentual de remoção nos íons  $\text{Pb(II)}$  pode ser conferido a seguir (Figura 17).

**Figura 17** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para ion  $\text{Pb}^{2+}$  (100 mL, [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)

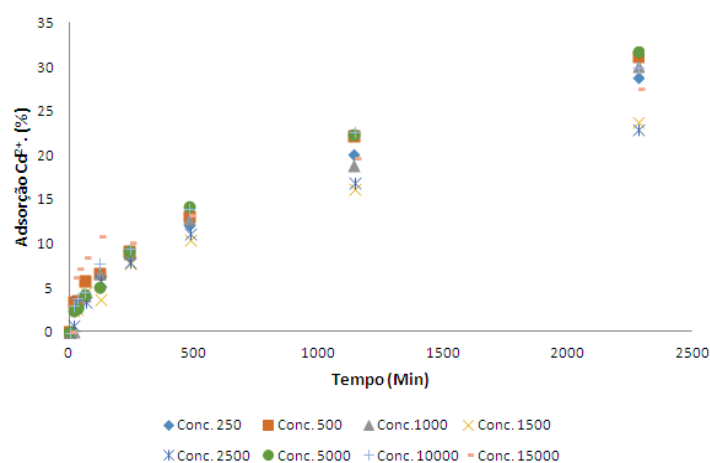


Fonte: Autoria própria

#### d. Cádmio

O gráfico de Cd(II) (Figura 18), apresentou curva em forma ascendente. O ponto de equilíbrio para todas as concentrações foi acima de 2280 min de teste e o percentual de adsorção da solução de menor concentração para a solução de maior concentração foi de 29%, 31%, 30%, 24%, 23%, 32%, 30% e 28%. É possível observar que não há grande disparidade nas taxas de remoção de Cd(II) entre as diferentes soluções do experimento em CS–GLA por íons cádmio(II) nas condições realizadas nesse experimento. Os percentuais de adsorção obtidos de CS–GLA também foram inferiores aos de CS–ECH.

**Figura 18** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para ion Cd(II) (100 mL, [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)

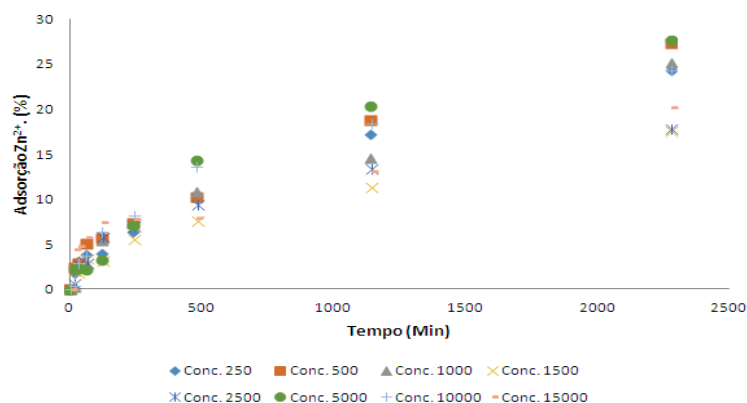


Fonte: Autoria própria

#### e. Zinco

Pelo gráfico de Zn(II) (Figura 19), o ponto de equilíbrio para todas as soluções foi acima de 2280min de experimento, e o percentual de adsorção da solução de menor concentração para a solução de maior concentração foi de: 24%, 27%, 25%, 18%, 18%, 28%, 24% e 21%, respectivamente. Também é possível observar que os percentuais obtidos de Zn(II) em CS – GLA foram inferiores aos observados em CS – ECH para quase todas as concentrações, exceto nas soluções de 5,00 e 10,00 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 19** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – GLA para ion  $Zn^{2+}$  (100 mL, [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>], 0,368 g de adsorvente, pH 5)



Fonte: Autoria própria

**Tabela 6** – Taxa adsortiva (%) obtida para os elementos  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em t=2280 min. em solução multielementar de [0,25 a 15,00 mg L<sup>-1</sup>] com CS – GLA

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

Fonte: Autoria própria

**Tabela 7** – Tempo de equilíbrio dos analitos em filme de CS – GLA em diferentes concentrações

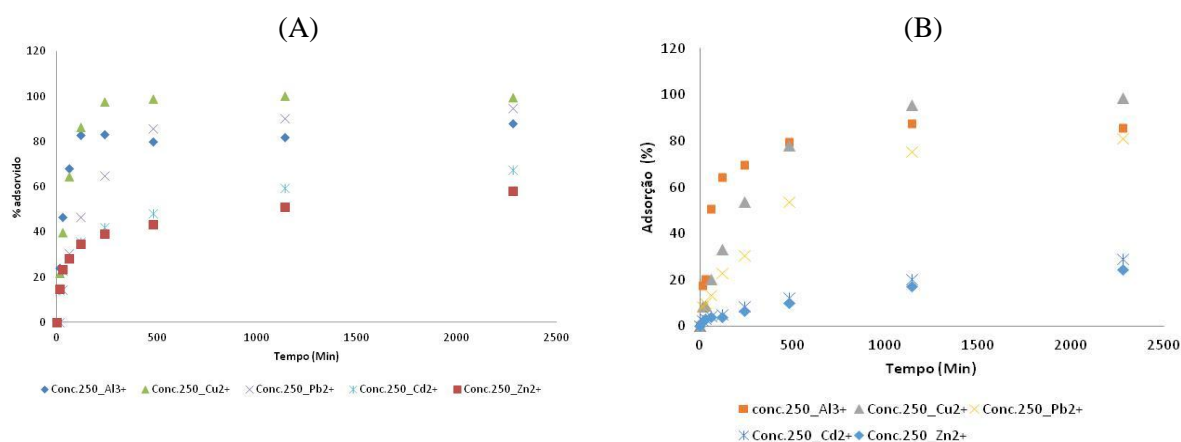
Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de equilíbrio (min)				
	$Al^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$
0,25	1140	1140	2280	>2280	>2280
0,50	>2280	1140	2280	>2280	>2280
1,0	>2280	1140	>2280	>2280	>2280
1,5	>2280	2280	>2280	>2280	>2280
2,5	>2280	2280	2280	>2280	>2280

Conc. (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de equilíbrio (min)				
	Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
<b>5,0</b>	1140	2280	>2280	>2280	>2280
<b>10,0</b>	>2280	2280	2280	>2280	>2280
<b>15,0</b>	2280	2280	2280	>2280	>2280

Fonte: Autoria própria

De modo geral, observou-se que a taxa de remoção dos analitos pela CS – ECH e CS – GLA foi sendo reduzida conforme a concentração das soluções iniciais aumentou, portanto, houve efeito de massa nesse experimento. Esse fenômeno, por sua vez, pode ter ocorrido em função do aumento progressivo da competição entre os íons metálicos pelos mesmos sítios ativos do adsorvente. Conclui-se, então, que a dosagem do adsorvato pode ser considerada um fator importante, por determinar a capacidade adsortiva das membranas em análise. Além disso, pelo estudo comparativo das Tabelas 5 e 7 referentes ao tempo de equilíbrio obtidos em CS – ECH e CS – GLA, de modo geral, verificou-se que o processo adsortivo em CS reticulada com GLA ocorreu mais lentamente (Vieira et al., 2008). Por meio da análise dos gráficos de percentual de adsorção *versus* tempo de contato, foi possível verificar que as taxas adsortivas dos analitos foram maiores em CS – ECH (Figura 20), e que o íon Cu(II) apresentou os índices mais altos de remoção (média de 96% em CS – ECH e 92% em CS – GLA ) para todas as concentrações e em ambas amostras de adsorvente. Os dados do experimento foram reavaliados no software Visual Minteq (versão 3.0) a fim de conferir se houve a formação de precipitações. De acordo com os resultados obtidos por esse programa, é provável que tenha ocorrido precipitação para o elemento Al<sup>3+</sup> nas soluções de maior concentração (10,00 e 15,00 mg L<sup>-1</sup>) em ambas amostras. Entretanto, em baixas concentrações, possivelmente não houve a formação de precipitados e os resultados obtidos refletem, de fato, o que foi adsorvido pelos filmes de CS.

**Figura 20** – Efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (%) de CS – ECH (A) e CS – GLA (B) para íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em solução de  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$  com  $0,368 \text{ g}$  de adsorvente, pH 5



Fonte: Autoria própria

### 4.3.3 Cinética de Adsorção

A fim de identificar o mecanismo cinético responsável por controlar o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, foi realizada a análise comparativa dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das equações de pseudo primeira-ordem e pseudo-segunda ordem. Os dados experimentais obtidos para CS – ECH e CS – GLA foram interpretados por meio dos parâmetros cinéticos dessas equações e reunidos nas Tabelas 8 e 9.

#### 4.3.3.1 Equação cinética de pseudo-primeira ordem

A equação teórica de pseudo-primeira é utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida, e tem embasamento na capacidade de adsorção do sólido. A equação linearizada de pseudo primeira-ordem é apresentada em (3) (Lagergren, 1898).

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

Onde:

$q_e$  e  $q_t$  são a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $k_1$ : constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem

( $\text{min}^{-1}$ ). Esta pode ser calculada pelo coeficiente angular da reta do gráfico  $\ln (q_e - q_t)$  *versus*  $t$ .

#### 4.3.3.2 Equação cinética de pseudo-segunda ordem

A equação teórica de pseudo-segunda ordem é embasado na capacidade de adsorção da fase sólida e descreve o comportamento em todo o tempo de contato. A equação linear de pseudo-segunda ordem é apresentada pela Equação (4) (Ho; Mckay, 1998):

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

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico *versus*  $t$ , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear  $(1/k_2 q_e^2)$  e coeficiente angular  $1/q_e$ . O valor da constante  $k$  é obtido através do coeficiente angular (Ho; Mackay, 1999).

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

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

Onde:

$k_2$ : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $h$ : taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Através da reta do gráfico de  $t/q_t$  *versus*  $t$ , pode-se calcular  $k_2$  através do coeficiente linear.

**Tabela 8** – Parâmetros cinéticos para a remoção Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em CS – ECH

Pseudo-segunda ordem					
Metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_{e,\text{calc}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_{e,\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
Al(III)					
0,25	$6,72 \times 10^{-4}$	2,38	59,52	56,52	0,998
0,50	$2,3 \times 10^{-3}$	32,89	117,64	112,72	0,992
1,00	$2,67 \times 10^{-4}$	13,21	222,22	212,76	0,984
1,50	$7,84 \times 10^{-5}$	6,78	294,11	209,08	0,997
2,50	$1,30 \times 10^{-5}$	16,10	454,54	303,33	0,994
5,00	$2,45 \times 10^{-4}$	61,34	500,00	581,75	0,993



10,00	$2,86 \times 10^{-6}$	17,92	2500,00	1092,46	0,991
15,00	$1,44 \times 10^{-6}$	16,05	3333,33	2756,24	0,983
<b>Cu(II)</b>					
0,25	$5,84 \times 10^{-4}$	2,78	68,96	67,74	0,999
0,50	$2,40 \times 10^{-4}$	1,00	136,98	134,31	0,999
1,00	$9,00 \times 10^{-5}$	6,94	277,77	264,22	0,999
1,50	$6,80 \times 10^{-5}$	10,80	400,00	387,86	0,999
2,50	$3,01 \times 10^{-5}$	13,38	666,66	630,79	0,999
5,00	$1,05 \times 10^{-5}$	16,55	1250,00	1228,13	0,998
10,00	$3,45 \times 10^{-6}$	21,59	2500,00	2390,26	0,995
15,00	$5,94 \times 10^{-7}$	14,85	5000,00	3788,54	0,987
<b>Pb(II)</b>					
0,25	$1,41 \times 10^{-4}$	0,63	67,11	62,84	0,994
0,50	$2,15 \times 10^{-4}$	2,33	104,16	102,79	0,999
1,00	$9,56 \times 10^{-5}$	3,28	185,18	186,11	0,993
1,50	$4,54 \times 10^{-4}$	4,43	312,50	295,40	0,997
2,50	$3,47 \times 10^{-5}$	6,57	434,78	418,28	0,997
5,00	$9,31 \times 10^{-5}$	17,60	434,78	408,09	0,999
10,00	$4,41 \times 10^{-5}$	30,67	833,33	787,08	0,999
15,00	$6,11 \times 10^{-6}$	16,97	1666,66	1578,88	0,997
<b>Cd(II)</b>					
0,25	$2,25 \times 10^{-4}$	0,48	46,29	43,09	0,992
0,50	$1,2 \times 10^{-4}$	0,79	78,74	77,54	0,990
1,00	$1,24 \times 10^{-4}$	3,34	163,93	161,34	0,998
1,50	$5,08 \times 10^{-5}$	3,34	256,41	256,87	0,997
2,50	$2,05 \times 10^{-5}$	7,12	588,23	360,11	0,987
5,00	$9,18 \times 10^{-5}$	18,97	454,54	426,98	0,996
10,00	$1,55 \times 10^{-5}$	15,52	1000,00	1016,68	0,994
15,00	$2,23 \times 10^{-7}$	0,0024	3333,00	1948,46	0,981
<b>Zn(II)</b>					
0,25	$3,22 \times 10^{-4}$	0,51	39,84	39,57	0,993
0,50	$1,99 \times 10^{-4}$	0,78	62,89	58,82	0,993
1,00	$1,90 \times 10^{-3}$	26,31	117,64	116,19	0,999
1,50	$9,83 \times 10^{-5}$	4,28	208,33	210,83	0,992
2,50	$9,6 \times 10^{-5}$	7,03	270,27	274,04	0,989
5,00	$4,91 \times 10^{-5}$	4,25	294,11	279,15	0,994
10,00	$3,62 \times 10^{-5}$	9,06	500,00	461,77	0,997
15,00	$2,11 \times 10^{-5}$	2,61	1111,11	1007,97	0,908

Fonte: Autoria própria

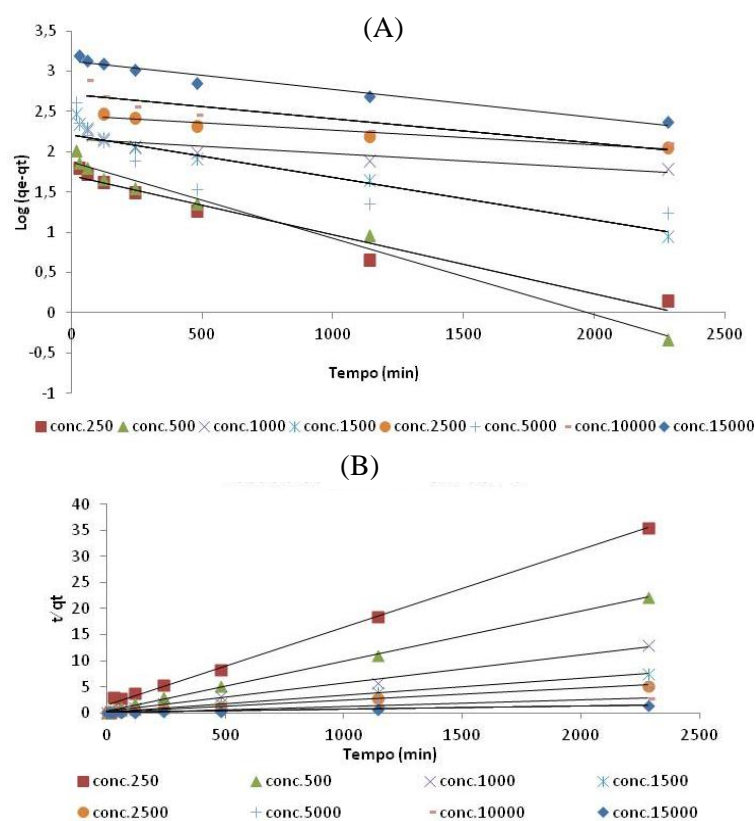
**Tabela 9** – Parâmetros cinéticos para a remoção Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em CS – GLA

Metal (mg L <sup>-1</sup> )	Pseudo-segunda ordem				
	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> calc (mg g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> exp (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Al(III)</b>					
0,25	3,41 x 10 <sup>-4</sup>	1,22	59,88	58,22	0,998
0,50	9,12 x 10 <sup>-5</sup>	0,98	104,16	102,40	0,992
1,00	8,85 x 10 <sup>-5</sup>	5,26	243,90	168,73	0,954
1,50	2,34 x 10 <sup>-5</sup>	11,09	217,39	164,28	0,977
2,50	3,69 x 10 <sup>-6</sup>	0,83	476,19	332,25	0,953
5,00	1,55 x 10 <sup>-5</sup>	10,79	833,00	812,27	0,969
10,00	5,17 x 10 <sup>-6</sup>	14,36	1666,00	1738,77	0,971
15,00	5,6 x 10 <sup>-6</sup>	8,82	1250,00	2939,60	0,974
<b>Cu(II)</b>					
0,25	7,92 x 10 <sup>-5</sup>	0,41	72,46	65,98	0,987
0,50	4,01 x 10 <sup>-5</sup>	0,84	144,92	132,34	0,990
1,00	1,83 x 10 <sup>-5</sup>	1,50	285,71	256,78	0,989
1,50	8,81 x 10 <sup>-6</sup>	1,66	434,78	386,16	0,980
2,50	5,81 x 10 <sup>-6</sup>	2,64	714,28	636,20	0,981
5,00	8,10 x 10 <sup>-6</sup>	12,50	1250,00	1176,94	0,987
10,00	1,98 x 10 <sup>-6</sup>	12,37	2500,00	2345,18	0,985
15,00	2,06 x 10 <sup>-6</sup>	22,98	3333,00	3467,83	0,983
<b>Pb(II)</b>					
0,25	9,88 x 10 <sup>-5</sup>	0,33	58,47	53,14	0,985
0,50	1,76 x 10 <sup>-5</sup>	0,28	126,58	106,06	0,987
1,00	1,64 x 10 <sup>-5</sup>	0,63	196,07	177,52	0,963
1,50	1,62 x 10 <sup>-5</sup>	0,76	217,39	203,37	0,947
2,50	1,28 x 10 <sup>-5</sup>	1,64	357,14	332,17	0,975
5,00	6,51 x 10 <sup>-6</sup>	5,38	909,09	891,81	0,984
10,00	3,09 x 10 <sup>-6</sup>	6,31	1428,00	1475,85	0,933
15,00	2,72 x 10 <sup>-6</sup>	7,55	2500,00	1707,38	0,935
<b>Cd(II)</b>					
0,25	1,25 x 10 <sup>-4</sup>	0,10	28,65	19,57	0,943
0,50	7,89 x 10 <sup>-5</sup>	0,33	65,35	42,30	0,975
1,00	4,95 x 10 <sup>-5</sup>	0,63	113,63	81,58	0,962
1,50	6,87 x 10 <sup>-5</sup>	0,83	109,89	96,88	0,980
2,50	1,95 x 10 <sup>-5</sup>	0,81	204,00	155,93	0,963
5,00	3,43 x 10 <sup>-5</sup>	8,57	500,00	430,90	0,996
10,00	7,78 x 10 <sup>-6</sup>	9,60	1111,00	814,97	0,968
15,00	5,24 x 10 <sup>-6</sup>	10,69	1428,57	1123,95	0,974
<b>Zn(II)</b>					
0,25	3,19 x 10 <sup>-4</sup>	0,11	39,84	39,57	0,993
0,50	5,43 x 10 <sup>-5</sup>	0,22	62,89	58,82	0,993
1,00	4,20 x 10 <sup>-5</sup>	0,31	117,64	116,19	0,999
1,50	6,24 x 10 <sup>-5</sup>	0,38	208,33	210,83	0,992
2,50	2,05 x 10 <sup>-5</sup>	0,36	270,27	274,04	0,989
5,00	1,96 x 10 <sup>-6</sup>	0,54	294,11	279,15	0,994

10,00	$7,98 \times 10^{-6}$	3,54	500,00	461,77	0,997
15,00	$6,46 \times 10^{-6}$	17,95	1666,00	826,81	0,993

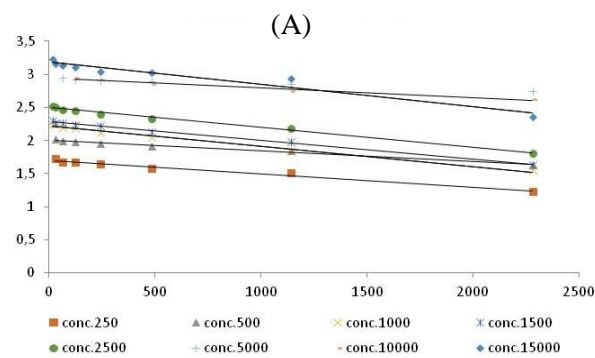
Fonte: Autoria própria

**Figura 21** – Cinéticas de pseudo-primeira (A) e segunda ordem (B) de  $Pb^{2+}$  em CS– ECH

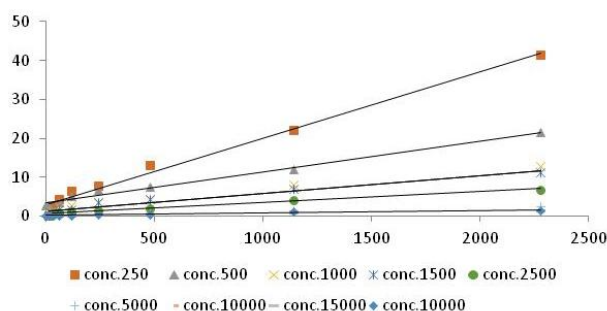


Fonte: Autoria própria

**Figura 22** – Cinéticas de pseudo-primeira (A) e segunda ordem (B) de  $Pb^{2+}$  em CS– GLA



(B)



Fonte: Autoria própria

De modo geral, a equação de pseudo-primeira ordem não apresentou coeficientes de correlação superiores aos obtidos com a equação de pseudo-segunda ordem. Para a amostra de CS – ECH, os ( $R^2$ ) de Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) foram, respectivamente, em média, de 0,80; 0,87; 0,88; 0,87 e 0,84. Para amostra de CS – GLA, na sequência desses mesmos metais, as médias de ( $R^2$ ) obtidas foram de 0,85; 0,99; 0,97; 0,85 e 0,97. É possível observar nas Tabelas 8 e 9, uma boa correlação ( $R^2$ ) dos dados experimentais com a equação de pseudo-segunda ordem, ou seja, a etapa limitante determinante do mecanismo cinético pode ser a adsorção química (quimiossorção) que envolve forças de valência através de compartilhamento de elétrons entre adsorvente e o adsorvato (Septhum, et al., 2007; Zhang et al., 2012), portanto, constitui um processo mais lento. Esse mecanismo leva em consideração a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente; além disso, a velocidade de adsorção é dependente das quantidades de íon na superfície do adsorvente e adsorvido no equilíbrio (Ho; McKay, 2000). O melhor ajuste a este tipo de mecanismo, pôde ser confirmado em grande parte das soluções analisadas, por meio da proximidade obtida entre os valores de  $q_e$  determinados experimentalmente ( $q_e$  exp) com os valores de  $q_e$  calculados ( $q_e$  calc). Outros trabalhos na literatura que relacionaram a adsorção dos mesmos analitos desse estudo em quitosana modificada, apresentaram igualmente o modelo cinético de pseudo segunda-ordem como melhor ajustado aos dados experimentais (Coelho et al, 2007; Sankararamakrishnan et al., 2007; Ngah e Fatimathan, 2008; Chen et al., 2009; Zhou et al., 2009; Wan et al., 2010; Zeng et al., 2015; Razzaz et al., 2016). Por meio da análise dos parâmetros cinéticos de CS – ECH e CS – GLA, foi possível observar que o valor da constante de velocidade de adsorção ( $k_2$ ) ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) diminui à medida que a concentração inicial das soluções ( $C_0$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) aumenta, sendo isso refletido, inclusive, no tempo de equilíbrio (1140 – 2280 min) das soluções. A influência desse parâmetro na adsorção se deve a existência de uma quantidade definida de sítios ativos nas superfícies

desses adsorventes. Em concentrações mais baixas, há sítios de coordenação disponíveis para que os íons metálicos sejam adsorvidos sem grandes dificuldades. Entretanto, à medida que  $C_0$  é elevado, as moléculas se depositam na superfície de CS – ECH e CS – GLA, e logo necessitam de um rearranjo para que outras moléculas possam aderir a essa superfície, gerando uma competição por sítios ativos e o processo torna-se mais lento. Consequentemente, a velocidade de adsorção é reduzida e o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico é maior. Quando comparado os valores de  $(k_2)$  obtidos das amostras CS – ECH e CS – GLA, é possível notar que o segundo tipo de adsorvente, apresentou valores mais baixos para este parâmetro, mesmo em baixas concentrações iniciais, portanto, isso sinaliza uma adsorção ainda mais lenta.

Na Tabela 8, observa-se que a taxa inicial de adsorção ( $h$ ) ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), em média, para íons Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Cd(II) em CS – ECH foi, respectivamente, de 20,83; 10,98; 10,31; 6,85 e 6,19. Para os mesmos íons em CS – GLA (Tabela 9), os valores obtidos foram, respectivamente, de 6,66; 6,86; 2,86; 3,94 e 2,92. Este parâmetro sinaliza que a adsorção inicial também apresentou diferenças entre os dois tipos de membrana, sendo que a amostra CS – GLA apresentou médias mais modestas para todos analitos em estudo. Conforme já discutido no tópico sobre efeito do tempo de contato nas capacidades de adsorção (Figuras 15– 19), o processo de reticulação com GLA provoca a reorganização da estrutura química das cadeias poliméricas (Monteiro e Airoidi, 1999; Webster, Halling e Grant, 2007) e isso pode constituir uma possível explicação para o retardamento do processo adsorptivo nesse tipo de membrana, o que justifica os valores reduzidos para os parâmetros cinéticos em CS – GLA. Por outro lado, o íon Al(III), independente do tipo de adsorvente, permaneceu tendo a maior taxa inicial de adsorção ( $h$ ). Já o íon Cu(II) obteve o segundo lugar na média de ( $h$ ) em ambas amostras. O elemento Cd(II) obteve o terceiro lugar na média de taxa inicial de adsorção em CS – GLA, sendo que na amostra de CS – ECH, obteve apenas o quinto lugar para este parâmetro. Os elementos Pb(II) e Zn(II) apresentaram em CS – ECH, respectivamente, o terceiro e quarto lugares; e em CS – GLA, a quarta e quinta posição para ( $h$ ) médio.

#### 4.3.4 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre adsorvato e adsorvente no equilíbrio (Wan et al., 2010) e este é o meio mais comum de estabelecer se o processo adsorptivo se trata de uma quimiossorção ou fisiossorção. Essas representações gráficas relacionam a concentração do soluto adsorvido por unidade de superfície do adsorvente com a concentração de soluto em solução quando a adsorção atinge o equilíbrio, a temperatura constante (Vide, 2011). Os modelos de Langmuir e Freundlich são as isotermas mais conhecidas e, portanto, foram empregadas nesse trabalho para determinar o mecanismo de adsorção de íons Al(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Zn(II) em amostras de CS – ECH e CS – GLA.

##### 4.3.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir admite que a velocidade de adsorção e dessorção são iguais no equilíbrio. Todos os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia de adsorção, e as moléculas adsorvidas em sua superfície não se movem ou interagem com outras moléculas da vizinhança. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica) (Vasques, 2008). A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada e não há interpretações entre as moléculas adsorvidas, de modo que a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (Atkins, De Paula, 2009). A equação matemática para esta isoterma é expressa pela Equação (6) a seguir, sendo comumente utilizada sua forma linearizada na Equação (7) (Subramayam e Das, 2009).

$$q_e = q_m K_L C_e / 1 + K_L C_e \quad (6)$$

$$C_e / q_e = (C_e / q_m) + (1 / q_m k_1) \quad (7)$$

Onde:

$C_e$ : concentração do metal no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_e$ : quantidade de metal adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_m$ : constante relacionada à capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$ : constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção sorvente-soluto ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

A reta obtida a partir do gráfico  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  permite obter  $q_m$  e  $K_L$  através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. A característica essencial da isoterma pode ser obtida através da constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio  $R_L$  definida por Caroni (2009), que pode ser conferida na Equação (8).

$$R_L = 1/(1 + K_L C_o) \quad (8)$$

Onde:

$C_o$ : concentração inicial de adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Se  $R_L > 1$ , a formação deste tipo de isoterma é desfavorável; se  $0 < R_L < 1$ , a formação da isoterma é favorável; se  $R_L = 1$ , a isoterma é do tipo linear. Quando  $R_L = 0$ , então a isoterma possui alto grau de irreversibilidade.

#### 4.3.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich caracteriza uma superfície do adsorvente como heterogênea, assumindo que, quando há aumento da concentração do adsorbato, há aumento da concentração na camada do adsorvente. Há formação de monocamadas ou multicamadas, e não se prevê a saturação da superfície. Os sítios de adsorção, que estão distribuídos logaritmicamente, possuem energias adsorptivas diferentes entre si (Mezzari, 2002). Esse modelo considera que a afinidade inicial do adsorbato pelos sítios de ligação do adsorvente é alta e, conforme aumenta o recobrimento da superfície, diminuem a afinidade e declividade, reduzindo a energia de interação proporcionalmente a esse recobrimento (Silva e Silva, 2007). Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (Alves, 2012). A equação matemática utilizada para esta isoterma é expressa pela Equação (9), sendo comumente utilizada sua forma linearizada, Equação (10) (Subramayan, 2009)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

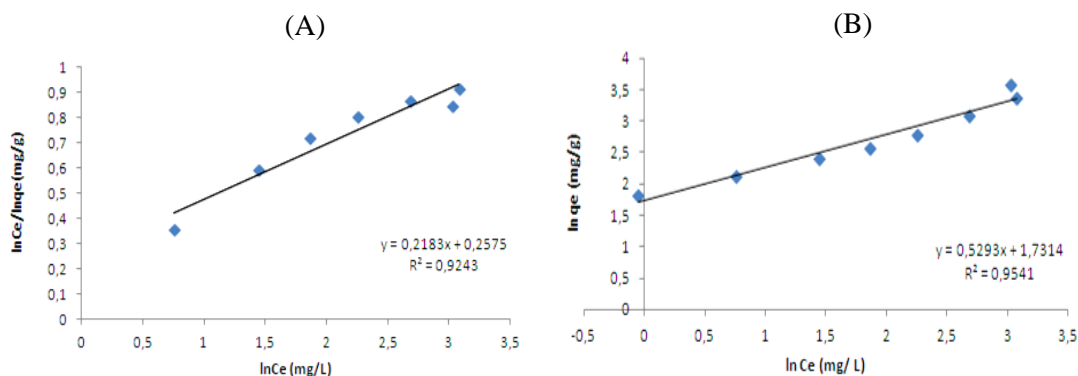
$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (10)$$

Onde:

$K_F$ : constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) que indica a capacidade de sorção do adsorvente (Zheng et al., 2008). O parâmetro “n” está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos do adsorvente. Se  $n = 1$ , os sítios energéticos são equivalentes e podem equiparar-se ao modelo de Langmuir; se  $n \neq 1$ , os sítios de adsorção são variáveis. Quanto menor o valor de  $1/n$ , maior é a heterogeneidade dos sítios de adsorção (Sposito, 1980). Este fator prediz se a isoterma é favorável; sendo os valores entre 0,1 e 1 indicadores de um ambiente que favorece a adsorção. Os valores das constantes de Freundlich e  $1/n$  da equação linearizada podem ser obtidos plotando o gráfico de  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$ .

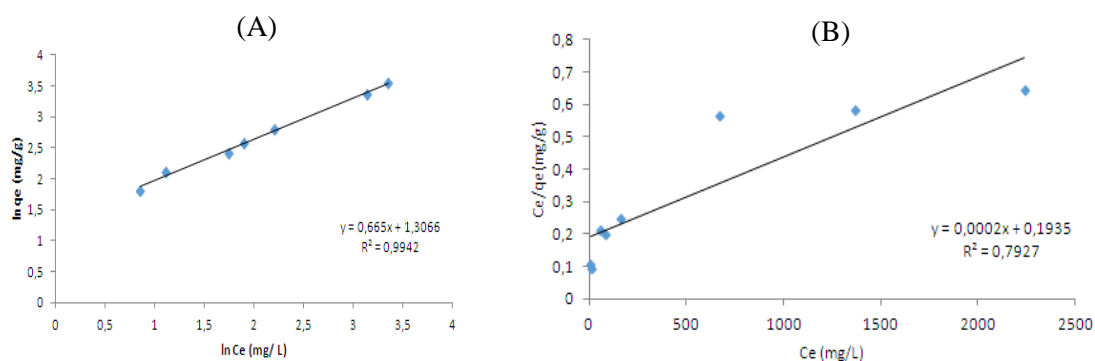
A seguir, nas Figuras 23 e 24, estão apresentados os gráficos obtidos pelas Isotermas de Langmuir e Freundlich para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  das amostras de CS– ECH e CS– GLA

**Figura23** – Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para íon  $\text{Cu}^{2+}$  em CS– ECH



Fonte: Autoria própria



**Figura 24** – Isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para íon  $\text{Cu}^{2+}$  em CS– GLA

Fonte: Autoria própria

**Tabela 10** – Parâmetros da isoterma de equilíbrio de Freundlich para CS – ECH e CS – GLA

Freundlich			
CS – ECH			
Metal	$R^2$	$K_F$ (mg. g <sup>-1</sup> )	$1/n$
Cu(II)	0,954	53,876	0,529
Cd(II)	0,949	1,662	0,747
Zn(II)	0,923	2,311	0,620
Pb(II)	0,922	13,667	0,473
Al(III)	0,859	4,418	0,650
CS – GLA			
Cu(II)	0,994	20,258	0,665
Cd(II)	0,986	8,770	0,990
Zn(II)	0,974	9,236	0,959
Pb(II)	0,941	3,429	0,689
Al(III)	0,836	2,543	0,753

Fonte: Autoria própria

**Tabela 11** – Parâmetros da isoterma de equilíbrio de Langmuir para CS – ECH e CS – GLA

Langmuir			
CS – ECH			
Metal	Metal	$R^2$	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )
Al(III)	0,904	1428,57	0,0008
Cu(II)	0,645	3333,33	0,0025
Pb(II)	0,621	125,00	0,0004
Zn(II)	0,608	1000,00	0,0002
Cd(II)	0,356	2500,00	0,0001
CS – GLA			
Cu(II)	0,792	5000,00	0,0010
Cd(II)	0,781	416,60	0,0003
Zn(II)	0,741	250,00	1
Al(III)	0,725	312,50	1
Pb(II)	0,549	2500,00	1

Fonte: Autoria própria

Os parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Tabelas 10 e 11, foram obtidos e calculados, respectivamente, a partir da inclinação e interceptação dos gráficos  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  e  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$ , e pelas equações teóricas linearizadas. De acordo com os coeficientes de determinação calculados para ambos modelos isotérmicos, a isoterma de Langmuir representada pela Equação (7) não foi aplicada com sucesso, uma vez que os valores de ( $R^2$ ), em média, das retas obtidas para amostras de quitosana modificadas com ECH ou GLA foram, respectivamente, de  $R^2=0,62$  e  $R^2=0,71$ , portanto, o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste para o processo de adsorção do presente trabalho. Os valores do fator ( $n$ ) obtidos para os íons Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) e Cd(II) para os dois tipos de adsorvente CS – ECH e CS – GLA foram, respectivamente, de 1,88; 2,11; 1,53; 1,61; 1,33 e 1,50; 1,45; 1,32; 1,04; 1,00; sendo esses índices indicadores de adsorção favorável. Os valores de  $1/n$  para os íons Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) e Cd(II) em CS – ECH e CS – GLA foram, respectivamente, de: 0,52; 0,47; 0,65; 0,62; 0,74 e 0,66; 0,68; 0,75; 0,95; 0,99. Se o valor de  $1/n$  está entre 0,1 e 1, o processo de adsorção é descrito por quimissorção e quanto mais próximo de 0, assume-se que mais heterogênea é a superfície da fase sólida (Moreira, 2017). O parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) da isoterma de Langmuir calculado para todas as concentrações dos metais em estudo também apresentaram valores entre 0 e 1, portanto, isso ratifica que o processo de adsorção foi favorável. As quantidades máximas adsorvidas ( $q_m$ ) obtidas por CS – ECH para os íons Cu(II), Pb(II), Al(III), Zn(II) e Cd(II) foram, respectivamente, de 53,87 mg g<sup>-1</sup>, 13,66 mg g<sup>-1</sup>, 4,41 mg g<sup>-1</sup>, 2,31 mg g<sup>-1</sup> e 1,66 mg g<sup>-1</sup>. Já os valores de ( $q_m$ ) na amostra de CS – GLA para os mesmos metais foram, respectivamente, de 20,25 mg g<sup>-1</sup>, 3,42 mg g<sup>-1</sup>, 2,54 mg g<sup>-1</sup>, 9,23 mg g<sup>-1</sup> e 8,77 mg g<sup>-1</sup>. Com esses dados, é possível constatar que o íon Cu(II) foi o analito mais removido em ambos adsorventes. Isso pode ser atribuído, entre outros aspectos, a seu pequeno raio atômico (0,72 Å) que lhe confere certa dureza, e favorece sua complexação nos sítios de coordenação mais “duros” (grupos amino e carboxílico) de CS (Pearson, 1963).

Os íons Pb(II) e Al(III) que foram, respectivamente, o segundo e o terceiro elemento mais removidos em CS – ECH, assim como o íon Cu(II), apresentaram taxas de adsorção mais reduzidas em CS – GLA. A menor capacidade de adsorção nessa amostra, também foi relatada em outros trabalhos (Nghah e Mayanar, 2002; Nghah, Ghani e Kamari, 2005; Vieira e Beppu, 2006; Baroni et al., 2008; Wu, Tseng e Juang, 2010). Esse fenômeno ocorre possivelmente pelo bloqueio dos grupos aminosídicos livres de CS

durante a formação das bases *Schiff* no processo de reticulação com GLA. O nitrogênio presente nos grupos amina atuam como doadores de elétrons, desse modo, ligações dativas com íons de metais de transição podem ser estabelecidas (Nghah, Ghani e Kamari, 2005). Em CS – ECH, o processo de reticulação se deu principalmente com os grupos hidroxila de CS, portanto, um maior número de grupos amina ( $-NH_2$ ) ficou disponível para coordenar com os analitos, e isso se traduziu em valores mais elevados de  $q_m$ . Contudo, os íons  $Cd(II)$  e  $Zn(II)$  foram mais adsorvidos em CS – GLA, contrariando a tendência observada nos demais íons metálicos. Com a formação de grupos ligantes básicos mais macios (grupos iminas), resultante do processo de reticulação de CS com GLA, há uma tendência para que estes sítios se coordenem com metais de maior maciez, como é o caso dos elementos  $Cd(II)$  e  $Zn(II)$ . Além disso, outros sítios de ligação que surgiram após este tipo de entrecruzamento (grupos álcoois, terminais de aldeído ou hidroxilos não reagidos a partir de quitosana original) (Vieira e Beppu, 2005) também podem contribuir para o aumento da taxa adsorptiva desses metais. Rangel-Mendez et al. (2009), por exemplo, por meio de análise com infravermelho em CS, observaram a coordenação de  $Cd(II)$  com grupos álcool secundários. Porém, as características intrínsecas dos íons metálicos (propriedades paramagnéticas, spin, estado de oxidação, valência) (Webster, Halling e Grant, 2007), do sorvente (carga iônica, área superficial, tamanho do poro, densidade e grupos funcionais livres na superfície) e da solução (pH, temperatura) também modulam o processo de adsorção e precisam ser considerados. Para fins comparativos, na Tabela 12 estão reunidos os resultados de ( $q_m$ ) de alguns trabalhos realizados com quitosana reticulada com ECH ou GLA como sorvente para os íons  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  e  $Al(III)$ .

**Tabela 12** – Comparação da capacidade máxima de adsorção em quitosana reticulada com ECH ou GLA para íons  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  e  $Al(III)$ , obtida de outros trabalhos na literatura e neste estudo

$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )							Ref.
Adsorv.	pH	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)	Al(III)	
CS – ECH <sup>1</sup>	5,0	53,87	13,66	2,31	1,66	4,41	<b>Este estudo</b> Nghah, Endud e Mayanar (2002)
CS – ECH <sup>1</sup>	6,0	62,47					
CS – ECH <sup>1</sup>	6,0	39,31					Coelho et al. (2007)
CS – ECH <sup>2</sup>	6,0	35,46	34,13	10,21			Chen et al. (2008) <sup>a</sup>
CS – ECH <sup>1</sup>	5,0	80,00					Schmuhl, Krieg e Keizer (2001)
CS – ECH–TPP <sup>2</sup>	5,0		166,94				Laus et al. (2010)

CS – ECH– TPP <sup>2</sup>	6- 7,0	130,72			83,75		Laus e Fávere (2011)
CS – GLA <sup>1</sup>	5,0	20,25	3,42	9,23	8,77	2,54	<b>Este estudo</b>
CS – GLA <sup>1</sup>	5,0	46,98					Ghaee et al. (2010)
CS – GLA <sup>1</sup>	6,0	59,67					Ngah,Endud e Mayanar (2002)
CS – GLA <sup>1</sup>	4,5	31,2					Ngah e Fatinathan (2008)
CS – GLA <sup>1</sup>			14,24				Ngah e Fatinathan (2010)
CS– GLA – ion molde <sup>1</sup>	5.0	33,00	105,26	15,08			Chen et al. (2008) <sup>b</sup>
CS– GLA – ion molde <sup>1</sup>	5.0	41,50	49,90		47,10		He; Lu; Luo (2014)

---

Fonte: Autoria própria

Legenda: 1: reticulação heterogênea; 2: reticulação homogênea; TPP: Trifosfato

#### 4.4 CONCLUSÕES

Verificou-se pela análise de infravermelho nas amostras de CS modificadas quimicamente por via heterogênea com ECH e GLA, a presença dos grupos funcionais característicos de cada tipo de reticulação, portanto, o processo de entrecruzamento foi realizado com sucesso. Ensaios de adsorção em soluções multielementar em diferentes concentrações foram feitas para determinar o tempo de equilíbrio, investigar a ocorrência do efeito de massa, obter a isoterma de equilíbrio e o modelo teórico de adsorção mais adequados. A isoterma de Freundlich e a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem (quimissorção) apresentaram os maiores coeficientes de correlação para os dois tipos de amostras. Com a análise dos percentuais de adsorção em função do tempo de contato, foi possível notar a redução da taxa de remoção dos analitos e o aumento do tempo de equilíbrio à medida que a concentração das soluções aumentava, evidenciando, desse modo, efeito de massa. O metal que apresentou melhor seletividade para os dois tipos de adsorvente foi o Cu(II) (média de 96% em CS – ECH e 92% em CS – GLA), provavelmente isso pode ser atribuído as suas propriedades intrínsecas (eletronegatividade, polarizabilidade, geometria, número de coordenação, constante de hidrólise). Além disso, em baixas concentrações (0,25 – 1,5 mg L<sup>-1</sup>), este elemento alcançou equilíbrio químico em períodos mais curtos de tempo, comparado aos demais íons metálicos. O filme de CS – ECH apresentou capacidade de sorção superior para os íons Cu(II) (53,87 mg g<sup>-1</sup>), Pb(II) (13,66 mg g<sup>-1</sup>) e Al(III) (4,41 mg g<sup>-1</sup>) se comparado ao q<sub>m</sub> obtido por CS – GLA para Cu(II) (20,25 mg g<sup>-1</sup>), Pb (3,42 mg g<sup>-1</sup>) e Al(III) (2,54 mg g<sup>-1</sup>). Entretanto, os íons Zn(II) e Cd(II) foram os mais removidos pela membrana reticulada por GLA, sendo os valores de q<sub>m</sub> obtidos por esta amostra, respectivamente, de 9,23 mg g<sup>-1</sup> e 8,77 mg g<sup>-1</sup>. A sequência de afinidade obtida em CS– ECH foi Cu(II)>>> Pb(II)>> Al(III)> Zn(II) >Cd(II). Já o adsorvente CS– GLA, apresentou a seguinte sequência de afinidade: Cu(II)>> Zn(II)> Cd(II)> Pb(II)> Al(III). A quitosana reticulada com ECH ou GLA constitui-se em um biossorvente de baixo custo, biodegradável, atóxica e demonstrou, nesse trabalho, ser eficiente na remoção de metais em soluções multielemento em diferentes concentrações. Contudo, cada tipo de membrana indicou uma ordem de seletividade diferente, portanto, a aplicação desse biomaterial como adsorvente em sistemas de tratamento e/ou monitoramento de água (ex.: coluna de leito

fixo, técnica DGT, ) requer a pré-identificação dos íons metálicos-alvo, de modo a orientar qual tipo de reticulação poderá proporcionar a melhor taxa de remoção.

## REFERÊNCIAS

- ADAMCZUK, A.; KOŁODYŃSKA D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. **Chemical Engineering Journal**. v. 15, n. 274, p. 200-12, Ago. 2015.
- AHMAD, M.; AHMED, S.; SWAMI, B.L.; IKRAM, S. Adsorption of heavy metal ions: role of chitosan and cellulose for water treatment. **Langmuir**. v.79, p.109-55, 2015.
- ALVES N.M.; MANO, J.F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. **International journal of biological macromolecules**. v.43, n. 5, p. 401-14, Dez. 2008.
- ALVES, C. C. O. **Remoção de Aminoácidos Aromáticos de Soluções Aquosas por Adsorvente Preparado de Resíduo Agrícola**. 2012. 225 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Departamento de Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- ATKINS, P.W.; DE PAULA, J., **Physical Chemistry**- Ed. 9th, Oxford University Press 2009.
- BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water research**. v. 33, n. 11, p. 2469-79, Ago. 1999.
- BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**.v.4, n. 4, p. 361-77, Out. 2011.
- BENASSI, J.C.; LAUS, R.; GEREMIAS, R.; LIMA, P.L.; MENEZES, C.T.; LARANJEIRA, M.C.; 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, n. 4, p. 633-40, Nov. 2006.
- BEPPU, M. M. **Estudo de calcificação in vitro de quitosana**. 1999. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- BEPPU, M.M.; ARRUDA, E.J.; SANTANA, C.C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e tecnologia**. v. 9, n. 4, p. 163-9, Out. 1999.
- BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J.M.; FELT, O.; PEPPAS, N.A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 57, n. 1, p. 19-34, Jan. 2004.
- BOSCH, A.C.; O'NEILL, B.; SIGGE, G.O.; KERWATH, S.E.; HOFFMAN, L.C. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 96, n. 1, p. 32-48, Jan. 2016.

CARONI, A. L. P. F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. 2009. 145 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) -Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MATTOS, C. R. S. Thermodynamics of the Cu(II) adsorption on thin vanillin-modified chitosan membranes. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, p. 1092-1099, 2006

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.

CLEMENS, S.; Ma J.F. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods. **Annual review of plant biology**. v. 67, p. 489-512, Abr. 2016.

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.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**. v.97, n. 9, p. 1061-85, Jun. 2006

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in polymer science**. v.30, n. 1, p. 38-70, Jan.2005

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. **Progress in polymer science**. v. 33, n. 4, p. 399-447, Abr. 2008.

DE SILVA, S.; BALL, A.S.; HUYNH, T.; REICHMAN, S.M. Metal accumulation in roadside soil in Melbourne, Australia: effect of road age, traffic density and vehicular speed. **Environmental Pollution**. v. 208, p. 102-9, Jan. 2016.

FU, J.; ZHOU, Q.; LIU, J.; LIU, W.; WANG, T.; ZHANG, Q.; JIANG, G. High levels of heavy metals in rice (*oryza sativa* L.) from a typical e-waste recycling area in southeast china and its potential risk to human health. **Chemosphere**. v.71, p. 1269–1275, 2008.

GONSALVES, A.D.; ARAÚJO, C.R.; SOARES, N.A.; GOULART, M.O.; ABREU, F.C. Different strategies for crosslinking of chitosan. **Química Nova**. v.34, n. 7, p. 1215-23.

GUPTA, K.C.; JABRAIL, F.H. Glutaraldehyde and glyoxal cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman. **Carbohydrate research**. v. 341, n.6, p. 744-56, Maio 2006.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**. v. 34, n. 5, p. 451-65, Jul. 1999.

KACAR, Y.; ARPA, C. TAN, S.; TAN, A.; DENIZLI, O.; GENC, M.; ARICA, Y. Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from aqueous solutions: comparison of biosorptive



capacity of alginate and immobilized live and heat inactivated *Phanerochaete chrysosporium*, **Process Biochem.** v. 37, 601–610, 2002.

KAMARI, A.; PULFORD, I.D.; HARGREAVES, J.S. Binding of heavy metal contaminants onto chitosans—an evaluation for remediation of metal contaminated soil and water. **Journal of environmental management.** v. 92, n. 10, p. 2675-82, Out. 2011.

KAMARI, A.; PULFORD, I.D.; HARGREAVES, J.S. Binding of heavy metal contaminants onto chitosans—an evaluation for remediation of metal contaminated soil and water. **Journal of environmental management.** v. 92, n. 10, p. 2675-82, Out. 2011.

KAYA, M.; ASAN-OZUSAGLAM, M.; ERDOGAN, S. Comparison of antimicrobial activities of newly obtained low molecular weight scorpion chitosan and medium molecular weight commercial chitosan. **Journal of bioscience and bioengineering.** v. 121, n. 6, p. 678-84, Jun. 2016.

KHAN, A. BADSHAH, S.; AIROLDI, C. Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine, **Chem. Eng. J.** v.171, p.159–166, 2011.

KRISHNAPRIYA, K.R.; KANDASWAMY, M. A new chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization, and metal (II) ion adsorption studies. **Carbohydrate research.**v. 345, n. 14, p. 2013-22, Set. 2010.

LAUS, R.; COSTA, T.G.; SZPOGANICZ, B.; FÁVERE, V.T. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of hazardous materials.** v. 183, n.1, p. 233-41, Nov. 2010.

LIU, D.; LI, Z.; ZHU, Y.; LI, Z.; KUMAR, R. Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu (II), Pb (II) and Cd (II) ionic chelating agent: adsorption and desorption performance. **Carbohydrate polymers.** v. 111, p. 469-76. Out. 2014.

MENDES A.A.; OLIVEIRA P.D.; CASTRO H.D.; GIODARNO, R.D. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova.** v. 34, n. 5, p. 831-40, 2011.

MENDOZA-CARRANZA, M.; SEPÚLVEDA-LOZADA, A.; DIAS-FERREIRA C, GEISSEN, V. Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: A case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico. **Environmental Pollution.** v. 210, p. 155-65, Mar. 2016.

MLADENOVA, E.K.; DAKOVA, I.G.; KARADJOVA, I.B. Chitosan membranes as sorbents for trace elements determination in surface waters. **Environmental Science and Pollution Research.** v. 18, n. 9, p. 1633-43, Nov. 2011.

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Florianópolis, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2002. Dissertação de mestrado, 2002

MONTEIRO, O.A.; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 26, n. 2, p. 119-28, Nov. 1999.

MUZZARELLI, R.A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. **Carbohydrate Polymers**. v.84, n. 1, p. 54-63, Fev. 2011.

NAJAM, S.; NAWAZ, R.; AHMAD, S.; EHSAN, N.; KHAN, M.M.; NAWAZ, M.H. Heavy metals contamination of soils and vegetables irrigated with municipal wastewater: A case study of Faisalabad, Pakistan. **Journal of Environmental and Agricultural Sciences**. v. 4, p. 06-10, Fev. 2017.

NGAH, W.S.W.; AB GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behavior of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresour. Technol.** v. 96., n. 4., p. 443-50, Mar. 2005.

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.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**. v. 50, n. 2, p. 181-90, Jan. 2002.

NGAH, W.W.; FATINATHAN, S. Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. **Journal of Environmental Sciences**. v. 22, n. 3, p. 338-46, Jan. 2010.

NGAH, W.W.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, n. 4, p. 1446-56, Fev. 2011.

PAIVA, R. G. **Obtenção e caracterização de membranas multicamadas de quitosana e alginato contendo cobre**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

QIU, Y.W. Bioaccumulation of heavy metals both in wild and mariculture food chains in Daya Bay, South China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 163, p. 7-14, Set. 2015.

RANGEL-MENDEZ, J. R.; MONROY-ZEPEDA, R.; LEYVA-RAMOS, E.; DIAZ-FLORES, P. E.; SHIRAI, K. (2009). Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, n. 1, p. 503-511, 2009.

RAZZAZ, A.; GHORBAN, S.; HOSAYNI, L.; IRANI, M.; ALIABADI, M. Chitosan nanofibers functionalized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the removal of heavy metal ions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 58, p. 333-43, Jan. 2016.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 76, n.7, p. 271-294, 1998.

RUIZ, M.; SASTRE, A.M.; GUIBAL, E. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. **Reactive and functional polymers**. v. 45, n. 3, p. 155-73, Out. 2000.

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.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H.M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. **Water Sa**. v. 27, n. 1, p. 1-8, 2001.

SEPTUM, C. S. RATTANAPHANI, J. B. BREMNER, RATTANAPHAN, V. An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. **Journal of Hazardous Material**, v. 148, n. 1-2, p. 185-191, 2007.

SHAFAEI, A.; ASHTIANI, F.Z.; KAGHAZCHI, T. Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*. 2007 Sep 15;133(1):311-6.  
SILVA, A. A.; SILVA, J.F. **Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas**. Editora UFV, Viçosa, MG. Primeira Edição, 367, 2007

SPOSITO, Garrison. Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 44, n. 3, p.652-654, 1980

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. **International Journal of Environmental Science & Technology**. v. 6, n. 4, p. 633-40, Set. 2009.

SUBRAMANIAN, A.; VU, D.; LARSEN, G.F.; LIN, H-Y. Preparation and evaluation of the electrospun chitosan/PEO fibers for potential application in cartilage tissue engineering. **Journal of Biomaterials Science: Polymer Edition**. v. 16, n. 7., p. 861-873, 2005.

VASQUES, A.R.. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIDE, J. J. N. *Manuales Basicos - Química Física Aplicada*. Editora Gráficas Rey, S. 3 ed., p. 73-80. Barcelona, 2011.

VIEIRA, R.. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. 162f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. Remoção de mercúrio utilizando membranas de quitosana natural e reticulada. 11/2003, **7º Congresso Brasileiro de Polímeros**, v. 1, p.1-1, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2003.

WAN, M.W.; KAN, C.C.; ROGEL, B.D.; DALIDA, M.L. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**. v. 80, n. 3, p. 891-9, Maio 2010.

WAN, M.W.; KAN, C.C.; ROGEL, B.D.; DALIDA, M.L. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**. v. 80, n. 3, p. 891-9, Maio 2010.

WANG et al, Selected properties of pH-sensitive, biodegradable quitosan poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Polymer International**. v. 53., p. 991- 918, 2004

WANG, J.; CHEN, C. Chitosan-based biosorbents: modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. **Bioresource technology**. v. 160, p. 129-41, Maio 2014.

WANG, X.; CHUNG, Y. S.; LYOO, W. S.; MIN, B. G. (2006). Preparation and properties of chitosan/poly (vinyl alcohol) blend foams for copper adsorption. **Polymer international**, v. 55, n. 11, pp. 1230-1235, 2006.

WANG, X.; SU, Y.; YANG, H.; DONG, Z.; MA, J. Highly sensitive fluorescence probe based on chitosan nanoparticle for selective detection of Hg 2+ in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 402, p. 88-93, Maio 2012.  
WEBSTER, A.; HALLING, M. D.; GRANT, D. M. (2007). Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 9, 1189-1201, 2007.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, RS. Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. **Journal of hazardous materials**. v. 81, n. 1, p.167-77, Jan. 2001.

ZENG, L.; CHEN, Y.; ZHANG, Q.; GUO, X.; PENG, Y.; XIAO, H.; CHEN, X.; LUO, J. Adsorption of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) ions by cross-linking chitosan/rectorite nano-hybrid composite microspheres. **Carbohydrate polymers**. v. 130, p. 333-43, Out. 2015.

ZHANG, Q.; ZHAO L.; DONG, Y.H.; HUANG, G.Y.. Sorption of norfloxacin onto humic acid extracted from weathered coal. **J Environ Manage**. v. 102, p. 165-172, 2012.

ZHENG, H.; LIU, D.; ZHENG, Y.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr–bentonite. **J. Hazard. Mater**. v. 158, p. 65– 72, 2008.

ZHOU, Y.; YANG, Z.H.; HUANG, J.; XU, R.; SONG, P.P.; ZHANG, Y.J.; LI, J.; ALOUN, M. Ni (II) removal from aqueous solution by biosorption and flocculation using microbial flocculant GA1. **Research on Chemical Intermediates**. v. 1-21., 2017.