

Artigo

Avaliação da Adsorção de Íons Níquel (II) e Cádmiom(II) em Quitosana, Quitosana Reticulada e Carboximetilquitosana Reticulada

Moreira, J. V. I.; Sousa, R. B.; Morais, L. N.; Borba, R. D., Xavier, G. R.; Signini, R.*

Rev. Virtual Quim., 2019, 11 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 11 de fevereiro de 2019

<http://rvq.sbg.org.br>

Evaluation of the Adsorption of Nickel (II) and Cadmium (II) Ions in Chitosan, Crosslinked Chitosan and Crosslinked Carboxymethylchitosan

Abstract: In this work, the studies of adsorption of nickel (II) and cadmium (II) ions on chitosan(Q), on chitosan crosslinked (QR) and on carboxymethyl chitosan crosslinked (CMQ-R) were performed. The adsorbents (Q, QR and CMQ-R) were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), TGA analysis and Scanning Electron Microscope (SEM). The kinetics study demonstrated that the adsorption process proceeded according to the pseudo-second-order model. The equilibrium data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Tenkim isotherms models. The maximum adsorption capacities (q_{max}) for nickel (II) ion in Q were 16.6 mg g^{-1} and for nickel (II)/cadmium (II) ion in QR and CMQ-R were $16.8/6.0$ and $84.9/113.4 \text{ mg g}^{-1}$, respectively. Thermodynamic parameters of sorption process such as ΔG° , ΔH° , and ΔS° were also calculated.

Keywords: Adsorption; chitosan and derivatives; metal ions.

Resumo

Neste trabalho foram realizados estudos de adsorção de íons de níquel (II) e cádmio (II) em quitosana(Q), quitosana reticulada (QR) e em carboximetilquitosana reticulada (CMQ-R). Os adsorventes (Q, QR e CMQ-R) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), por análise termogravimétrica (TGA) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizados estudos cinéticos na qual foi observado que adsorção dos íons metálicos segue a cinética de pseudo segunda ordem. Os estudos de equilíbrio foram analisados pelas isoterms de Langmuir, Freundlich e Temkin. A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) para o íons de Niquel (II) em Q foi de $16,6 \text{ mg g}^{-1}$ e para os íons de Niquel(II)/cádmio(II) em QR e CMQ-R foram de $16.8/6.0$ e $84.9/113.4 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Foram também realizados estudos termodinâmicos para a determinação de ΔG° , ΔH° e ΔS° .

Palavras-chave: Adsorção; quitosana e derivados; íons metálicos.

* Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Br 153, 3105 Fazenda Barreiro do Meio, Campus Henrique Santillo, CEP: 75132-400, Anápolis-GO, Brasil.

✉ roberta.signini@ueg.br

DOI:

Avaliação da Adsorção de Íons Níquel (II) e Cádmiom(II) em Quitosana, Quitosana Reticulada e Carboximetilquitosana Reticulada

João Vitor I. Moreira, Rodrigo B. de Sousa, Leonardo N. de Moraes,
Renata D. Borba, Gabriel R. Xavier, Roberta Signini

^a Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Br 153, 3105
Fazenda Barreiro do Meio, Campus Henrique Santillo, CEP: 75132-400, Anápolis-GO, Brasil.

* roberta.signini@ueg.br

Recebido em 21 de julho de 2018. Aceito para publicação em 6 de fevereiro de 2019

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Obtenção da quitosana reticulada e da carboximetilquitosana reticulada

2.2. Espectroscopia de absorção na região infravermelho

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

2.4. Análise térmica

2.5. Estudos de adsorção

3. Resultados e Discussão

4. Conclusões

1. Introdução

A água é um recurso natural de extrema importância para existência e manutenção da vida, é essencial para higiene e o bem-estar humano, além de um elemento importante para o progresso econômico e social.¹ Porém, a presença de metais tóxicos em concentrações elevadas provenientes do descarte de forma incorreta de efluentes industriais contribuem para uma grande porcentagem da poluição das águas.²

Os íons metálicos, como, por exemplo, o cádmio e o níquel, merecem atenção pelo fato de não serem biodegradáveis, podendo

causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos.³ Frente a estes fatos a contaminação dos recursos hídricos acaba atingindo o homem produzindo efeitos subletais e letais, afetando negativamente vários sistemas do corpo humano, como o cardiovascular, o respiratório, o endócrino, imunológico e o reprodutivo.⁴ Portanto é de grande importância que estes sejam retirados dos corpos hídricos por meio de tratamentos adequados.

As técnicas que são utilizadas, em geral, para a remoção de metais em soluções

aquosas são precipitação química, coagulação e floculação, oxirredução química, troca iônica, tratamento eletroquímico, osmose reversa e adsorção. Porém, a maioria destes tratamentos apresentam desvantagens como poluição secundária e ineficiência na remoção de metais tóxicos em menores concentrações.⁵

A adsorção é uma das alternativas para o tratamento de efluentes contaminados com metais, pois este método gera uma baixa quantidade de resíduos, facilidade de operação e principalmente o fato de poder reutilizar o adsorvente, além de eliminar pequenas quantidades de metais.⁵

Os bioadsorventes são amplamente utilizados como adsorventes, pois estão presentes em abundância na natureza e devido possuem um variado número de grupos funcionais com a capacidade de interação com íons metálicos.⁶ Um exemplo de um bioadsorvente é a quitosana e derivados.⁷

A quitosana é um derivado da quitina, obtido a partir da sua desacetilação alcalina. Os grupos aminos e hidroxilas da quitosana são a causa primária de sua capacidade de adsorver metais, pois estes atuam como sítios de complexação e de interação eletrostática para cátions metálicos.⁷

A quitosana pode ser modificada quimicamente com a finalidade de introdução de novos grupos funcionais que podem melhorar a interação do adsorvato aos sítios de adsorção, melhorando assim a capacidade adsorvativa do polímero. Por exemplo, Justí e colaboradores⁸ funcionalizaram quitosana com [-bis-(piridilmetil) aminometil]4-metil-6-formilfenol e utilizaram este derivado para a adsorção de íons de cobre (II) o qual observaram uma melhora significativa no processo de adsorção quanto comparado a quitosana.

A reticulação da cadeia de quitosana é empregada também para reforçar a seletividade de adsorção e aumentar a insolubilidade do adsorvente em amplo intervalo de pH.⁹⁻¹¹ Há vários reagentes que

podem ser usados para essa finalidade como, por exemplo, glutaraldeído, epicloridrina, glioxal, formaldeído entre outros, sendo que o glutaraldeído é um dos mais utilizados.⁹ O glutaraldeído, apesar de ser tóxico, é um reagente barato e a reação de reticulação com quitosana é de fácil execução.

Neste contexto o objetivo deste trabalho foi sintetizar derivados de quitosana pela reticulação com glutaraldeído (quitosana reticulada e carboximetilquitosana reticulada) e utilizá-los na adsorção de metais tóxicos (cádmio (II) e níquel (II)). Foram realizados estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, a fim de comparar a viabilidade do uso destes adsorventes na remoção dos íons de cádmio (II) e níquel (II).

2. Metodologia

2.1. Obtenção da quitosana reticulada(QR) e da carboximetilquitosana reticulada(CMQ-R)

Obtenção da quitosana reticulada (QR): Para o processo de reticulação da quitosana com glutaraldeído, foram adicionados 6g de quitosana (Q) (90,7 % de grau de desacetilação e um massa molecular de $5,7 \times 10^3$ g mol⁻¹ da marca Galena, lote 1108001902) em 90 mL de solução glutaraldeído 2,5 %. Deixou-se o meio sob agitação por 24 horas. Após esse tempo, o sólido foi transferido para funil de filtração simples e lavado abundantemente com água destilada. O sólido foi então transferido para placa de petri e seco a temperatura ambiente.

Obtenção da carboximetilquitosana reticulada (CMQ-R): A preparação da carboximetilquitosana foi realizada de acordo com o procedimento empregado por Abreu e Campana Filho¹². Em um béquer de capacidade de 250 mL foram suspensos 6g de quitosana (90,7 % de grau de desacetilação e um massa molecular de $5,7 \times 10^3$ g mol⁻¹ da

marca Galena, lote 1108001902) em 130 mL de isopropanol. A suspensão foi mantida sob agitação por 20 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente adicionou-se 40,8 g da solução de NaOH a 40 %, agitando por 20 minutos, e por fim 28,8 g da solução de ácido monocloroacético em isopropanol (1:1 m/m) deixando a reação ocorrer pelo tempo desejado de 6 horas à temperatura ambiente. Após a reação, o resíduo sólido formado foi filtrado e suspenso em 300 mL de metanol 80 %, e em seguida neutralizado com ácido acético glacial. O resíduo foi filtrado novamente e lavado com porções de etanol 80 %, etanol absoluto e metanol absoluto e deixado à temperatura ambiente para secagem. Por fim, foram adicionados 6g de carboximetilquitosana em 90 mL de solução alcoólica de glutaraldeído 2,5 %. Após 24 horas de reação, o sólido foi transferido para funil de filtração simples e lavado abundantemente com água destilada. O sólido foi então transferido para placa de petri e seco à temperatura ambiente.

2.2. Espectroscopia de infravermelho

As amostras de quitosana, quitosana reticulada e carboximetilquitosana reticulada foram previamente secas a 60 °C por 24 horas e pulverizadas com KBr na proporção de 1:100 (m/m). As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilhas e seca em estufa à vácuo a 60 °C por 24 horas. A análise foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp, Norwalk, Connecticut, USA), na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica permite a observação da morfologia das amostras de quitosana, quitosana reticulada e de carboximetilquitosana reticulada, a partir da

emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia.

Pequenas quantidades das amostras foram depositadas em fitas dupla face de carbono. Após esta preparação as amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizando o equipamento da marca Hitachi modelo TM3030 PLUS equipado com EDS (Hitachi High-Technologies Corp., Japan) utilizando uma tensão de 50 kV.

2.4. Análise térmica

A estabilidade térmica das amostras de quitosana, reticulada e de carboximetilquitosana reticulada foi estudada através de análise termogravimétrica utilizando o aparelho P1TGA da marca Perkin-Elmer (Perkin-Elmer Corp, Norwalk, Connecticut, USA). Para a análise foi empregado atmosfera dinâmica de N_2 a uma vazão de 20 mL min^{-1} . O aquecimento ocorreu a uma taxa de 10 °C min^{-1} , partindo de uma temperatura de 25 ° até 800 °C.

2.5. Estudos de Adsorção

2.5.1. Cinética de Adsorção

O estudo do tempo de contato de adsorção dos íons metálicos de níquel (II) e cádmio (II) pelos adsorventes foi avaliado por medidas em espectrofotômetro de absorção atômica e permitiu avaliar o tipo de cinética envolvida na adsorção. Para isto, amostras de 50 mg do adsorvente foram adicionadas em 50 mL da solução de íon metálico com concentração de 100 mg L^{-1} do cátion e pH 5,5. A suspensão foi mantida sob agitação de 100 rpm a temperatura constante de 25 °C. Após tempos pré-determinados de 0 a 5760 minutos, as suspensões foram filtradas e diluídas dez vezes para serem analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica

AAAnalyst 400 da Perkin-Elmer(Perkin-Elmer Corp, Norwalk, Connecticut, USA).

2.5.2 Adsorção em equilíbrio: isothermas de adsorção

O estudo de equilíbrio foi conduzido a 25 °C utilizando 50 mg dos adsorventes em 50 mL de solução do íon metálico (níquel (II) ou cádmio (II)) sendo que a concentração do íon metálico na solução variou de 20 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ mantendo o pH em 5,5. As suspensões foram mantidas sob agitação contínua durante 24 h para ambos íons metálicos. Após o tempo de equilíbrio as suspensões foram filtradas e diluídas 10 vezes. Em seguida foram realizadas medidas no espectrofotômetro de absorção, com a finalidade de obter a relação entre a quantidade da fase adsorvida e a concentração do adsorvato para construção das isothermas de adsorção.

2.5.3 Efeito da temperatura: parâmetros termodinâmicos

O efeito da temperatura no processo de adsorção foi realizado colocando 50 mg dos adsorventes em 50 mL de solução de íons metálicos com concentração de 10 mg L⁻¹ e pH 5,5. Estas suspensões foram mantidas sob agitação constante (110 rpm) por 24 horas nas seguintes temperaturas 303, 313 e 323 K. Após, as suspensões foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica.

3. Resultados e Discussão

A amostra de carboximetilquitosana (CMQ) foi obtida através de uma reação de 6 h entre a quitosana e o ácido monocloroacético e esta reação é

denominada carboximetilação. O ácido monocloroacético atua como agente carboximetilante da quitosana, pois este é capaz de gerar a CMQ por reações entre os grupos aminos (-NH₂) e/ou os grupos de hidroxila (-OH) da cadeia de quitosana.¹³ A síntese dos derivados reticulados com glutaraldeído tem-se a ligação covalente entre os grupos amino da quitosana ou da carboximetilquitosana e o aldeído terminal de sua estrutura. Esta ligação é irreversível e derivada do ataque nucleofílico dos grupos amino do biopolímero aos grupos carbonilas do glutaraldeído.^{9,14}

Foram obtidos espectros de infravermelho da quitosana (Q), quitosana reticulada (QR) e carboximetilquitosana reticulada com glutaraldeído (CMQ-R) e na Figura 1 são observados os espectros de infravermelho destas amostras.

As amostras possuem semelhanças quando se compara os espectros, especificadamente as bandas de estiramento axial de -OH em torno de 3500-3400 cm⁻¹, banda forte e larga, sobreposta a ela a banda de estiramento do -NH; a absorção na região de 2923 cm⁻¹ que corresponde a deformação axial de C-H alifáticos; e a absorção característica de deformações axiais e angulares de ligações C-O em 1061 cm⁻¹.

É possível observar na região em torno de 1665 cm⁻¹ o surgimento de uma banda característico da deformação axial de -C=O (simétrico), é registrado uma maior intensidade desta banda no espectro de CMQ-R. Foram observados picos com maiores intensidades entre 1440 e 1370 cm⁻¹ nas amostras reticuladas que são característicos da deformação axial de -COO- (assimétrico), além disto também é observado um aumento na intensidade do pico em 1323 cm⁻¹ na amostra de CMQ-R, correspondente ao estiramento C-O-C, a intensidade e o surgimento destas bandas serviram para comprovar a ocorrência das reações de carboximetilação e reticulação da quitosana.

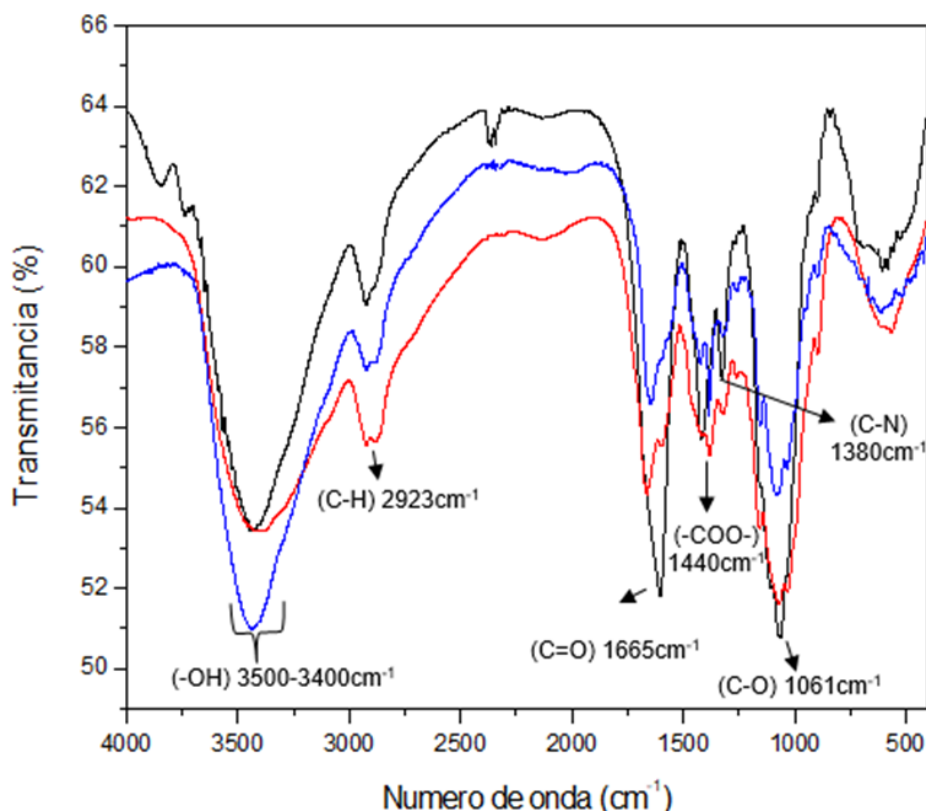


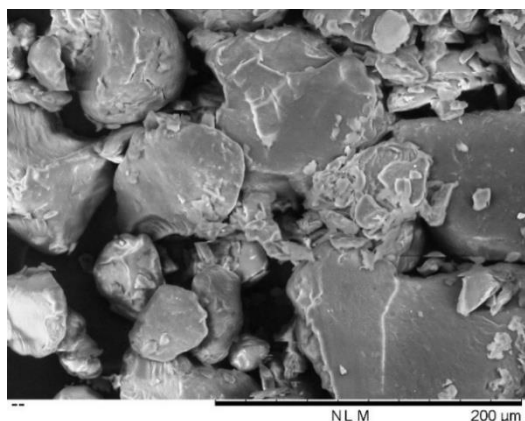
Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de quitosana (—), quitosana reticulada (—) e carboximetilquitosana reticulada (—)

Também é observado que os picos do grupo -CN de amidas são mais definidos no espectro da quitosana e quitosana reticulada em torno de 1380 cm⁻¹ em relação ao composto carboximetilado (menos intenso).

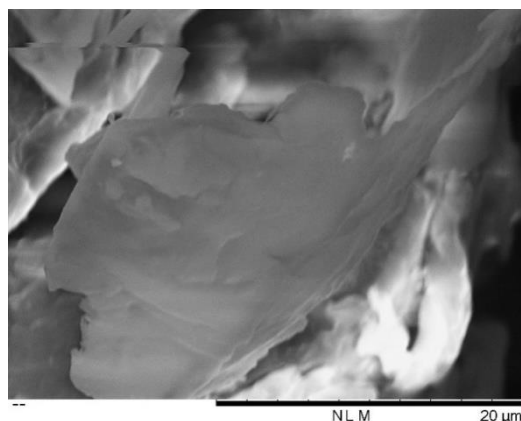
A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com a finalidade de se analisar a morfologia superficial dos adsorventes (Q, QR e CMQ-R). A superfície de um material adsorvente possui grande importância na capacidade de assimilação de um adsorvato, visto que, influencia no acesso das moléculas do soluto

aos sítios de adsorção, sendo assim facilitando ou dificultando o processo. As Figuras 2 a 4 mostram a Microscopia Eletrônica de Varredura de Q, QR e CMQ-R.

É observado que a amostra de Q (Figura 2), apresenta à superfície mais lisa quando comparada com a superfície da QR (Figura 3) e CMQ-R (Figura 4), as amostras de QR e CMQ-R possuem superfícies com aspecto irregular, o qual é mais evidente na amostra de CMQ-R, na qual pode-se observar maior rugosidade da superfície do material.

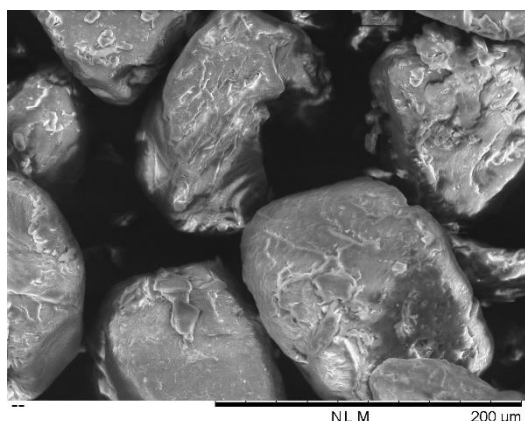


(a)

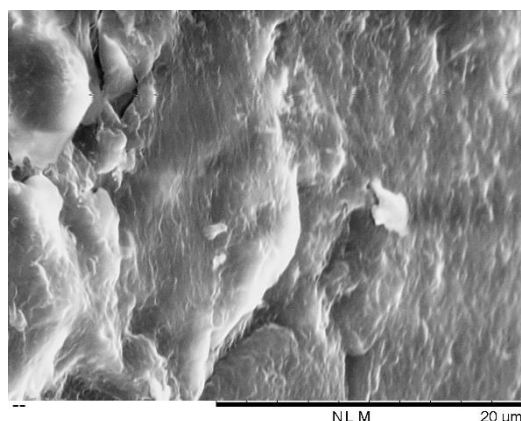


(b)

Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura da quitosana (Q) a 200 μm (a) e 20 μm (b)

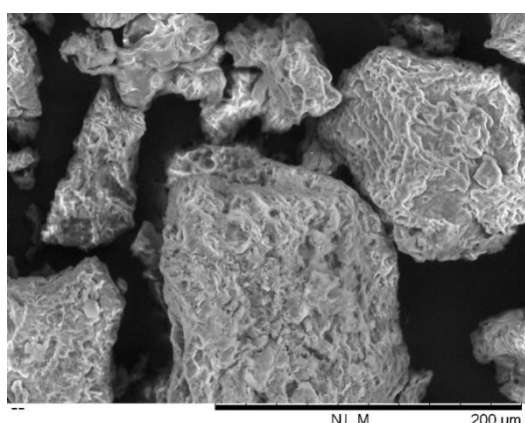


(a)

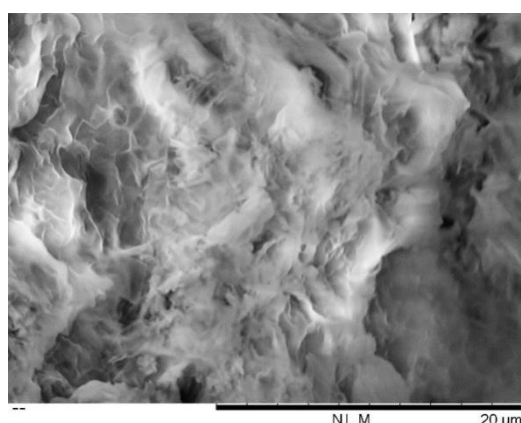


(b)

Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura da quitosana reticulada (QR) a 200 μm (a) e 20 μm (b)



(a)



(b)

Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura da carboximetiquitosana reticulada(CMQ-R) a 200 μm (a) e 20 μm (b)

A análise térmica compreende um conjunto de técnicas que medem a variação da propriedade física da amostra em estudo com uma programação controlada de temperatura, a técnica mais utilizada é a termogravimétrica (TG), que acompanha a variação da propriedade física da massa, durante o aquecimento da amostra. A perda

de massa pode ser associada com desidratação, sublimação e degradação térmica.¹⁵

Na Figura 5 são mostradas as curvas termogravimétricas e na Figura 6 é mostrado as curvas DTG (do inglês *derivative thermogravimetry*) das amostras de Q, QR e CMQ-R.

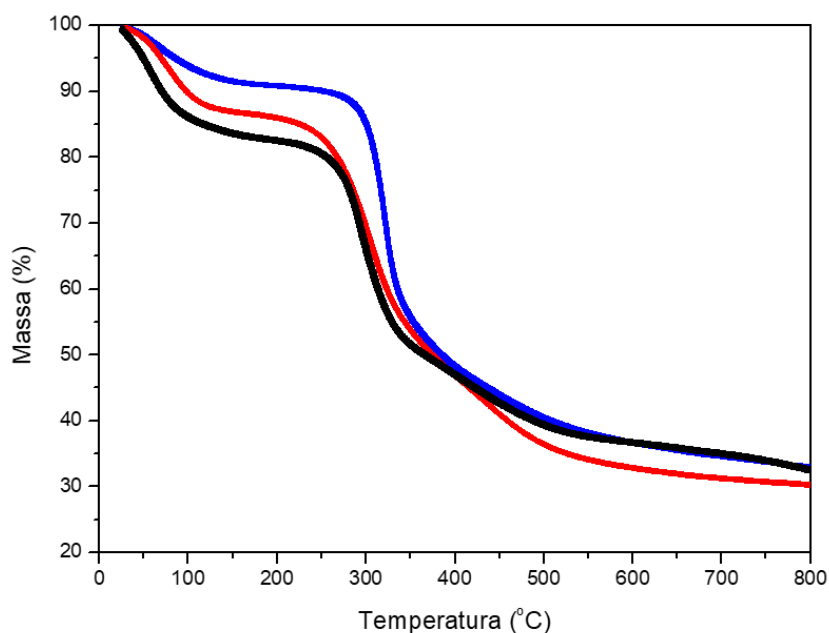


Figura 5. Curvas Termogravimétricas das amostras de quitosana (Q) (—), quitosana reticulada (QR) (—) e carboximetilquitosana reticulada (CMQ-R) (—)

Foi observado pela Figura 5 que a degradação das amostras ocorreram acentuadamente em duas etapas, a primeira em torno de 27 a 180 °C, referente a perda de água que estava contida na amostra, e a segunda na faixa de temperatura em torno de 250 ° a 500 °C, referente a degradação da cadeia polimérica (perda de massa da quitosana devido à decomposição das unidades acetiladas e desacetiladas do biopolímero).

É observado na Figura 5 que as amostras de Q, QR e CMQ-R apresentaram

comportamento térmico relativamente semelhante, no qual é possível observar uma variação da porcentagem de massa no mesmo intervalo de temperatura, o mesmo fato pode ser observado pela Figura 6 (derivado da massa perdida). Através das curvas das derivadas é possível observar que as amostras possuem as mesmas quantidades de vales que representam determinadas perdas de massa, porém, também a partir destas curvas é observado que amostras apresentaram faixas particulares de degradação.

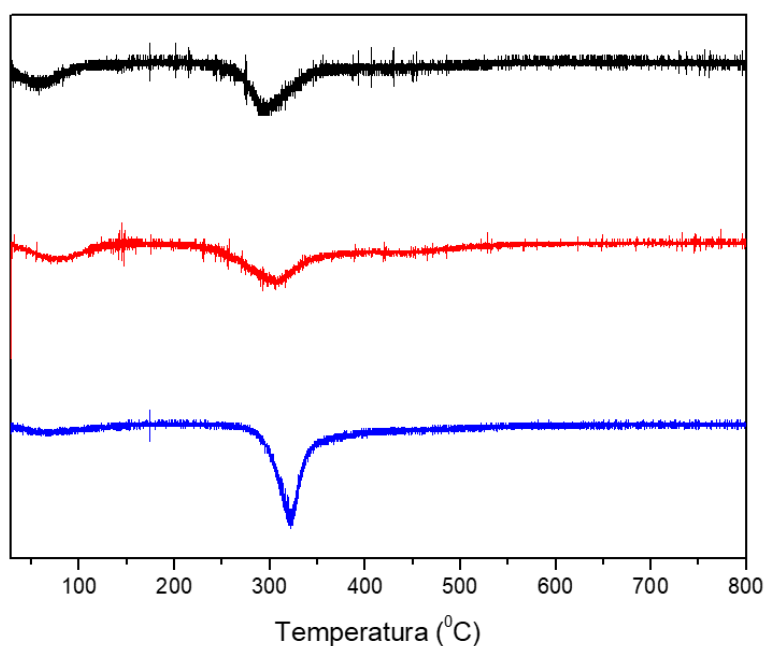


Figura 6. Curvas DTG para as amostras de quitosana (Q) (—), quitosana reticulada (QR) (—) e carboximetilquitosana reticulada (CMQ-R) (—)

Ao compararmos os termogramas e os DTG das amostras de Q, QR e CMQ-R é notado com maior clareza a presença dos estágios de degradação. Através da Figura 6 é constatado que as degradações das amostras ocorrem em três estágios. Também é possível notar através da Figura 6 que a degradação das amostras reticuladas (QR e CMQ-R) se inicia em temperaturas mais baixa que a amostra de quitosana (Q).

Processo de Adsorção

Para estudos de adsorção de íons metálicos é fundamental que os mesmos sejam realizados no pH adequado, a fim de se evitar erros que podem levar a “falsos” resultados. Neste trabalho, o pH escolhido para os estudos foi de 5,5, sendo que neste pH não foi observado a precipitação dos íons

metálicos na forma de hidróxidos. De fato, a precipitação de hidróxido de níquel ocorre em torno de 7,0 e o de cádmio em torno de 8,0.¹⁶

O estudo cinético de uma reação tem como objetivo informar sobre mecanismos e tempos de reação para atingir o equilíbrio, a sorção cinética mostra uma grande dependência das características físicas e químicas do material adsorvente. Diferentes modelos são usados para investigar os mecanismos de reação, sendo que neste trabalho os modelos cinéticos estudados foram de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula.

O modelo de pseudo primeira ordem é referente à velocidade de adsorção com base na capacidade de adsorção, descreve a cinética do processo de adsorção de fase sólido-líquido.¹⁷ Ela é apresentada na forma linearizada, segunda a equação 1:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (1)$$

Sendo: q_e e q_t (mg g^{-1}) as capacidades de adsorção em equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. K_1 (min^{-1}) é a constante para o modelo cinético de velocidade de pseudo-primeira ordem.

A cinética de pseudo segunda ordem mostra que a etapa limitante pode ser a

adsorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e os íons metálicos. A taxa de adsorção descrita pela equação 2 é dependente da quantidade de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, no tempo t de equilíbrio.¹⁸

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (2)$$

rearranjando:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

em que

$$V_0 = K_2 q_e^2 \quad (4)$$

Sendo V_0 significa que a taxa de adsorção inicial ($\text{mg} / (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$) e K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O modelo de difusão intrapartícula refere-se à teoria proposta por Weber e Morris.¹⁹ A abordagem fracionada a mudanças de equilíbrio varia em função da equação

$(D_t/r^2)^{1/2}$, sendo r o raio da partícula e D_t a difusividade do soluto no interior da partícula. Se o passo limitante do processo de adsorção é a difusão intrapartícula, a quantidade adsorvida em qualquer momento t deve ser diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo de contato t , de acordo com a equação 5²⁰

$$q_t = K_d t^{1/2} \quad (5)$$

Sendo que q_t é a quantidade de metal adsorvido (mg g^{-1}), t é o tempo de contato (minuto), K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg g^{-1}).

Na Tabela 1 são mostrados os parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula obtidos no estudo de

cinética dos íons metálicos nos adsorventes. A partir do coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 1) foi observado que o modelo cinético que descreve os processos de adsorção, independentemente do íon metálico ou do adsorvente considerado, é o de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,99$).

Tabela 1. Parâmetros Cinéticos para os Modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula

pseudo-Primeira Ordem				
Adsorvente	Adsorvato	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	R^2
Quitosana (Q)		$4,6 \times 10^{-4}$	53,88	0,6615
Quitosana Reticulada (QR)	Ni(II)	$1,6 \times 10^{-3}$	1,35	0,46641
CMQ Reticulada (CMQ-R)		$5,56 \times 10^{-4}$	1,21	0,28
Quitosana Reticulada (QR)	Cd(II)	$-3,804 \cdot 10^{-5}$	0,907	0,34473
CMQ Reticulada (CMQ-R)		$5,158 \cdot 10^{-3}$	7,06	0,75949
Pseudo-Segunda Ordem				
Adsorvente	Adsorvato	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
Quitosana (Q)		0,63	2,47	0,9999
Quitosana Reticulada (QR)	Ni(II)	$8,7 \times 10^{-3}$	1,30	0,9890
CMQ Reticulada (CMQ-R)		0,10	2,24	0,9999
Quitosana Reticulada (QR)	Cd(II)	-0,752	0,466	0,9999
CMQ Reticulada (CMQ-R)		$1,917 \cdot 10^{-3}$	12,175	0,9914
Difusão Intrapartícula				
Adsorvente	Adsorvato	K_d ($\text{mg (g min}^{0,5})^{-1}$)		R^2
Quitosana (Q)		1,76		0,8464
Quitosana Reticulada (QR)	Ni(II)	0,47		0,89816
CMQ Reticulada (CMQ-R)		2,97		0,86
Quitosana Reticulada (QR)	Cd(II)	-0,0084		0,23928
CMQ Reticulada (CMQ-R)		4,09331		0,66033

O mesmo comportamento cinético de pseudo-segunda ordem obtido neste trabalho também foi observado por outros pesquisadores que utilizaram derivados de quitosana como adsorvente de íons metálicos (Tabela 2).²¹⁻²⁴

Tabela 2. Derivados de quitosana que apresentaram cinética de segunda ordem em seus processos de adsorção com íons metálicos

Adsorvente	Íon metálico
Halomonas BVRI imobilizada em quitosana reticulada ²¹	Chumbo (II) e Cádmiu (II)
N-carboxietilquitosana ²²	Cobre (II)
Compósito de quitosana/ Paligorsquite ²³	Chumbo (II)
Compósito de hidroxilpropil quitosana/nanotubo de carbono ²⁴	Chumbo (II)

A análise da adsorção em equilíbrio dos íons metálicos de níquel (II) e dos íons de cádmio (II) em quitosana (Q), quitosana reticulada (QR) e carboximetilquitosana reticulada (CMQ-R) foi baseado nas isotermas de adsorção, a qual foi feita variando a

concentração dos íons metálicos. A análise consiste basicamente na determinação da concentração inicial (antes do contato com o adsorvente) e da concentração final (no tempo de equilíbrio, após o contato) das soluções de trabalho (eq.6).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (6)$$

Sendo C_0 a concentração inicial (mg g^{-1}); C_{eq} a concentração após o contato (mg g^{-1}), V o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

Nesse trabalho foram empregadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para se tratar os dados experimentais. A isoterma de Langmuir prevê que a adsorção (recobrimento) ocorra em apenas uma camada molecular (monocamada), sendo que

os sítios de adsorção são considerados uniformes e as moléculas adsorvidas não interagem com os sítios ou moléculas vizinhas.²⁵ Assim sendo a construção da Isoterma de Langmuir (eq.7) se faz a partir de um gráfico C_{eq}/q versus C_{eq} . A linearização dos dados, regressão linear, origina uma equação da reta no qual é possível determinar as constantes de Langmuir (K_L e $q_{\text{máx}}$),

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L \times q_{\text{máx}}} + \frac{C_{eq}}{q_{\text{máx}}} \quad (7)$$

Sendo: C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); q é a quantidade do metal adsorvido (mg g^{-1}); $q_{\text{máx}}$ é a quantidade máxima de metal adsorvido (mg g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Pode-se analisar o modelo de Langmuir a partir das constantes K_L e $q_{\text{máx}}$, estando essas constantes relacionadas com a energia da

adsorção e a capacidade de adsorção máxima. Porém existe ainda outro parâmetro, R_L , chamado parâmetro de equilíbrio que é uma constante adimensional que indica se a adsorção é ou não favorável. Para valores entre 0 e 1 a adsorção é considerada favorável.²⁶ A constante R_L é definida pela equação 8,

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)} \quad (8)$$

Sendo R_L o parâmetro de equilíbrio; K_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}); C_0 a concentração inicial mais alta do metal (mg L^{-1}). O valor de R_L indica o tipo da isoterma, ou seja, se a isoterma é irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$).^{26,27}

A isoterma de Freundlich ocorre geralmente em multicamadas

diferentemente da monocamada exigida pela isoterma de Langmuir, sendo a primeira uma derivação da segunda na qual é modificada a hipótese de que todos os sítios são equivalentes.²⁸ A construção da Isoterma de Freundlich (eq.9) se faz a partir da linearização de um gráfico $\log q$ versus $\log C_{eq}$,

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_{eq} \quad (9)$$

Sendo: C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); q é a quantidade do metal adsorvido (mg g^{-1}); $1/n$ é uma constante adimensional relacionada com a intensidade da adsorção, também conhecido como fator de linearidade; K_F é a constante de Freundlich.

Temkin propôs um modelo (Eq.10 e 11) em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorvato.

$$q = B_T \cdot \ln K_T + B_T \ln C_{eq} \quad (10)$$

Sendo

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (11)$$

Em que, B_T é a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de adsorção com o número total de sítios, b é o calor de adsorção (J mol^{-1}) e K_T é a constante de Temkin (L g^{-1}) e R é constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).²⁹⁻³¹

Na Tabela 3 são mostrados os resultados das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para o processo de adsorção dos íons metálicos nos adsorventes.

A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) observada para os íons de níquel (II) em quitosana (Q), quitosana (QR) reticulada e CMQ-reticulada (CMQ-R) foram de 16,6, 16,8 e 84,9 mg g^{-1} , respectivamente. Isto mostra que CMQ-R apresenta boa afinidade com os íons de níquel (II) em comparação aos outros adsorventes. Por outro lado, a reticulação da quitosana não teve efeito significativo no processo de adsorção dos íons níquel (II).

A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) notada para os íons de cádmio (II) em quitosana reticulada (QR) e em CMQ reticulada (CMQ-R) foram iguais a 6,0 e 113,4 mg g^{-1} , respectivamente. Os valores de q_{\max} encontrados para a adsorção de íons de cádmio (II) mostra que CMQ-R também apresenta boa afinidade com estes íons, sendo o valor de q_{\max} maior que a quitosana reticulada. O processo de reticulação permite a formação de ligações entre as cadeias as quais modificam solubilidade, a rigidez

estrutural e a eficiência no processo de adsorção^{9,32}. Apesar da reticulação da CMQ levar a bons valores de q_{\max} e mostrar uma boa eficiência no processo de adsorção dos íons metálicos, o mesmo não foi observado para quitosana reticulada. Isto pode estar relacionado à introdução de grupos carboxílicos a quitosana.

Sun e Wang³² também observaram que CMQ apresentava uma boa capacidade de adsorção em relação aos íons de níquel (II) e cádmio (II). Eles sugeriram que o grupo carboxil é mais reativo que o grupo amino e que esses grupos tem uma interação ou uma ação sinérgica no processo de adsorção³².

Os valores de q_{\max} em mg g^{-1} foram convertidos em mmol g^{-1} (Tabela 3). Quando é comparado os valores de q_{\max} em mmol g^{-1} entre os adsorventes semelhantes é constatado que os maiores valores de q_{\max} ocorrem para os íons níquel (II). Comportamento semelhante também foi observado por Igberase, Osifo e Ofomaja.³³ Esse comportamento por estar relacionado a eletronegatividade dos íons metálicos e sugere que quanto mais eletronegativo for o íon metálico maior será a sua tendência a adsorção.³³

Na Tabela 4 é apresentado valores de q_{\max} obtidos da literatura para os íons de níquel (II) e cádmio (II) utilizando diferentes adsorventes de quitosana. Os valores de q_{\max}

observados na Tabela 4 mostra que o adsorvente CMQ-R é um adsorvente eficiente para a adsorção de íons de níquel (II) e cádmio (II).

Tabela 3. Parâmetros Obtidos das Isotermas de Langmuir, Freundlich e Tenkim para o Processo de Adsorção dos Íons Metálicos em Quitosana (Q), Quitosana Reticulada (QR) e CMQ-Reticulado (CMQ-R)

Isoterma	Parâmetros	Adsorvente / Adsorvato				
		Q / Ni(II)	QR / Ni(II)	CMQ-R / Ni(II)	QR / Cd(II)	CMQ-R / Cd(II)
Langmuir	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	16,6	16,8	84,9	6,0	113,4
	$q_{max}(mmol\ g^{-1})$	0,28	0,29	1,45	0,05	0,101
	$K_L (L\ g^{-1})$	0,025	0,015	0,210	0,060	0,200
	R_L	0,30	0,42	0,04	0,40	0,03
	R^2	0,9286	0,8333	0,9900	0,9948	0,9706
Freundlich	$K_F (L\ g^{-1})$	1,2	0,7	4,2	0,7	34,8
	$1/n$	0,52	0,58	0,30	0,46	0,30
	N	1,9	1,7	3,4	2,2	3,3
	R^2	0,9227	0,9285	0,9700	0,9740	0,9438
Temkin	$K_T (L\ g^{-1})$	0,21	0,13	4,34	1,27	5,7
	B_T	3,97	3,84	15,09	0,279	18,8
	$b (J\ mol^{-1})$	624,0	645,2	164,1	$8,8 \times 10^3$	131,9
	R^2	0,9335	0,9591	0,9500	0,9951	0,9388

A constante de Langmuir (K_L) está relacionada com a energia da adsorção e a capacidade de adsorção máxima³⁹, sendo que quanto maior o valor desta constante maior é a interação dos íons metálicos com o adsorvente. Observando os valores da constante de Langmuir (K_L) para o processo de adsorção dos íons de níquel (II) constata-

se que a maior interação com este íon metálico ocorreu com a CMQ-R (Tabela 3). Comportamento semelhante também foi observado em relação a adsorção dos íons de cádmio(II), mostrando que o CMQ-R possui maior afinidade por estes íons que a quitosana reticulada.

Tabela 4. Comparação da adsorção de íons níquel (II) e cádmio (II) em vários adsorventes de quitosana

Adsorvente	Ni(II) q_{max} (mg g ⁻¹)	Cd(II) q_{max} (mg g ⁻¹)
Quitosana imobilizada em bentonita ³⁴	15,8228	-----
Membrana de quitosana macroporosa ³⁵	10,3	-----
Filmes de quitosana-nano magnetita ³⁶	109,8	112,3
Gotas de quitosana modificada com surfactante ³⁷	-----	125,0
Composito de quitosana-montmorilonita ³⁸	-----	23,0322
Quitosana reticulada com glutaraldeído e enxertada(<i>grafting</i>) com polianilina ⁶	-----	98,4

A partir da isoterma de Freundlich para o processo de adsorção de íons metálicos em Q, QR e CMQ-R é observado que os valores de n variaram 1,7 a 3,4, mostrando que o processo de adsorção é favorável.⁴⁰ Fato que também é confirmado pelo parâmetro de equilíbrio, R_L . Os valores de R_L observados na Tabela 2 estão $0 < R_L < 1$, confirmando que os processos de adsorção, independentemente

do íon metálico ou adsorvente, são favoráveis.

O estudo do efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons metálicos permite calcular os parâmetros termodinâmicos: entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia de Gibbs (ΔG°). Tais parâmetros podem ser determinados por:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Sendo R a constante dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T a temperatura absoluta (K), k_c a constante de equilíbrio termodinâmica padrão definido por q_{eq}/C_{eq} (mL g⁻¹).

Através do gráfico de $\ln k_c$ em função de $1/T$ pode se estimar os valores de entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°). A equação da reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente à $\Delta H^\circ/R$ e coeficiente linear correspondente à $\Delta S^\circ/R$. Conhecendo os valores entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) e utilizando a equação 13 é possível determinar a energia de Gibbs (ΔG°).⁴¹

Os valores calculados para os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia de Gibbs (ΔG°), estão listados na Tabela 5.

O valor de entalpia (ΔH°) é positivo na adsorção de íons de níquel (II) em Q e em CMQ-R e na adsorção de íons cádmio (II) em

QR, sugerindo que o processo de adsorção é endotérmico, ou seja, com o aumento da temperatura a adsorção aumenta. No caso da adsorção dos íons níquel (II) em QR e cádmio (II) em CMQ-R o processo é exotérmico e com o aumento da temperatura a adsorção diminui.

O valor da entropia (ΔS°) mostrou-se positivo para a adsorção dos íons, exceto para a adsorção dos íons níquel (II) em QR, isto sugere que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido / soluto durante o processo de adsorção. No caso da adsorção dos íons níquel (II) em QR ocorre uma diminuição na aleatoriedade.

O valor da energia de Gibbs (ΔG°) para o processo de adsorção dos íons níquel (II) em Q e em CMQ-R e íons de cádmio (II) em CMQ-R apresentou um valor negativo, demonstrando que o processo de adsorção é espontâneo. Já os outros processos de adsorção não se apresentaram espontâneo.⁴¹

O valor do módulo da energia de Gibbs (ΔG°) permite indicar se o processo é químico ou físico. O processo será fissorção se $\Delta G^\circ < 20$ kJ mol⁻¹, fissorção juntamente com quimissorção se $\Delta G^\circ = 20$ a 80 kJ mol⁻¹;

quimissorção se os valores de ΔG° são superiores a 80 de kJ mol⁻¹.⁴² Os valores de energia de Gibbs no processo de adsorção deste trabalho foram inferiores a 20 kJ mol⁻¹, sugerindo que ocorre fissorção.

Tabela 5. Parâmetros Termodinâmicos de Adsorção dos Íons Metálicos em Quitosana(Q), Quitosana Reticulada (QR) e Carboximetilquitosana Reticulada (CMQ-R)

Parâmetro Termodinâmico	Adsorvente / Adsorvato				
	Q / Ni(II)	QR / Ni(II)	CMQ - R / Ni(II)	QR / Cd(II)	CMQ-R / Cd(II)
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	15,0	-20,2	27,8	13,0	-4,7
ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	67,5	-9,7	102,7	34,1	10,4
ΔG° (kJ mol ⁻¹) (303K)	-5,5	5,9x10 ⁻¹	-3,4	2,7	-7,9
ΔG° (kJ mol ⁻¹) (313K)	-6,1	5,7 x10 ⁻¹	-4,4	2,4	-8,0
ΔG° (kJ mol ⁻¹) (323K)	-6,8	5,5 x10 ⁻¹	-5,4	2,0	-8,1

4. Conclusões

Os estudos de adsorção mostraram que o processo de adsorção seguiu a cinética de segunda ordem, independente do adsorvente e do íon metálico considerado. O processo de adsorção em equilíbrio mostrou que o adsorvente CMQ-R é adequado para a remoção de íons de níquel (II) e cádmio (II). Pelos valores obtidos de energia de Gibbs ocorre uma fissorção.

Agradecimentos

UEG (bolsa IC e PROBIP), FAPEG e CNPq.

Referências Bibliográficas

¹ Pereira, R. S. Poluição hídrica: causas e consequências, *Revista eletrônica de Recursos hídricos* **2004**, 1, 20. [Link]

² Carapeto, C. Poluição das águas: causas e efeitos. *Universidade Aberta* **1999**, 170. [Link]

³ Khairy, M.; Sherif, A. E.; Shenashen, M. A. Environmental remediation and monitoring of cadmium. *Trends in Analytical Chemistry* **2014**, 62, 56. [CrossRef]

⁴ Taher, A. S.; Mohamed A. M.; Mohamed A. H.; Bahgat E. Development of nano-hydroxyapatite/chitosan composite for cadmium ions removal in wastewater treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2014**, 45, 1571. [CrossRef]

⁵ Zhao, F.; Repo, E.; Yin, D.; Sillanpää, M. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 409, 174. [CrossRef] [PubMed]

⁶ Igberase, E.; Osifo, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, 26, 340. [CrossRef]

⁷ Sargin, I.; Arslan, G. Chitosan/sporopollenin microcapsules: Preparation, characterization and application in heavy metal removal. *International Journal of Biological*

- Macromolecules* **2015**, *75*, 230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸ Justi, K. C.; Laranjeira, M. C. M.; Neves, A.; Mangrich, A. S.; Favere, V. T. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption. *Polymer* **2004**, *45*, 6285. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Gonsalves, A. A.; Araújo, M. C. R. M.; Soares, N. A.; Goulart, M. O. F.; Abreu, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova* **2011**, *34*, 1215. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Farag, R. K.; Mohamed, R. R. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan nanogels for swelling studies and antimicrobial activity. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2012**, *18*, 190. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ An, N. T.; Thien, D. T.; Dong, N. T.; Dung, P. LE. Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application. *Carbohydrate Polymers* **2009**, *75*, 489. [[CrossRef](#)]
- ¹² Abreu, F. R. De; Campana Filho, S. P. Preparation and Characterization of Carboxymethylchitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 79. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Boamah, O.; Huang, Y.; Hua, M.; Zhang, Q.; Wu, J.; Onumah, J.; Sam-amoah, L. Sorption of heavy metal ions on to carboxylate chitosan derivatives — A mini-review. *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety* **2015**, *116*, 113. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁴ Mendes, A.; Oliveira, P.; Castro, H.; Giordano, R. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. *Química Nova* **2011**, *34*, 831. [[Link](#)]
- ¹⁵ Neves, L. A. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2013. [[Link](#)]
- ¹⁶ Martí, F. B.; Conde, F. L.; Jimeno, S. A.; Méndez, J. H.; *Química Análítica Cualitativa*; 18 ed., Thomson: Madrid, 2008.
- ¹⁷ Ho, S. Y.; McKay, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* **1998**, *76*, 332. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Qiu, H.; Lu, L. V.; Pan, B. C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W. -M.; ZHANG, Q. -X. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A* **2009**, *10*, 716. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ 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* **2001**, *35*, 613. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Saha, B.; Orvig, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2959. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Manasi; Rajesh, V.; Rajesh, N. An indigenous Halomonas VR1 strain immobilized in crosslinked chitosan for adsorption of lead and cadmium. *International Journal of Biological Macromolecules* **2015**, *79*, 300. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Huang, J.; Xie, H.; Ye, H.; Xie, T.; Jin, Y.; Gong, J.; Jiang, C.; Wu, Y.; Jiu, S.; Cui, Y.; Mao, J.; Mei, L. Effect of carboxyethylation degree on the adsorption capacity of Cu (II) by N-(2-carboxyethyl)chitosan from squid pens. *Carbohydrate polymers* **2016**, *138*, 301. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Rusmin, R.; Sarkar, B.; Liu, Y.; McClure, S.; Naidu, R. Structural evolution of chitosan-palygorskite composites and removal of aqueous lead by composite beads. *Applied Surface Science* **2015**, *353*, 363. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Wang, Y.; Shi, L.; Gao, L.; Wei, Q.; Cui, L.; Hu, L.; Yan, L.; Du, B. The removal of lead ions from aqueous solution by using magnetic hydroxypropyl chitosan/oxidized multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *451*, 7. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁵ Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of American Chemistry Society* **1916**, *30*, 2263. [[CrossRef](#)]

- ²⁶ Fungaro, D.A.; Da Silva, M. G. Utilização de Zeólita Preparada a Partir de Cinza Residúaria de Carvão como Adsorvedor de Metais em Água. *Química Nova* **2002**, *25*, 1081. [CrossRef]
- ²⁷ Sadeghi-kiakhani, M.; Arami, M.; Gharanjig, K. Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, *1*, 406. [CrossRef]
- ²⁸ Atkins, P.; De Paula, J.; *Físico-química*, 8a ed. v. 2, Editora LTC: Rio de Janeiro, 2008.
- ²⁹ Monier, M.; Ayad, D. M.; Wey, Y.; Sarhan, A. A. Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177*, 962. [CrossRef] [Pubmed]
- ³⁰ Aroguz, A. Z. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 °C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.). *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *135*, 100. [CrossRef] [Pubmed]
- ³¹ Zuo, X.; Balasubramanian, R. Evaluation of a novel chitosan polymer-based adsorbent for the removal of chromium(III) in aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers* **2013**, *92*, 2181. [CrossRef] [Pubmed]
- ³² Sun, S.; Wang, A. Adsorption properties and mechanism of cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Zn(II) as template ion. *Reactive & Functional Polymers* **2006**, *66*, 819. [CrossRef]
- ³³ Igberase, E.; Osifo, P.; Ofomaja, A. The Adsorption of Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd by Modified Ligand in a Single Component Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, and Desorption Studies. *International Journal of Analytical Chemistry* **2017**, *1*. [CrossRef] [Pubmed]
- ³⁴ Furtulan, C. M.; Kan, C. C., Dalida, M. L.; Hsien, K. J., Pascua, C.; Wan, M. W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83*, 528. [CrossRef]
- ³⁵ Ghaee, A.; Shariaty-Niassar, M.; Barzin, J.; Zarghan, A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 7732. [CrossRef]
- ³⁶ Lasheen, M. R.; El-Sherif, I.Y.; Tawfik, M.E.; El-Wakeel, S.T. Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan films for heavy metal ions from aqueous solution. *Materials Research Bulletin* **2016**, *80*, 344. [CrossRef]
- ³⁷ Pal, P.; Pal, A. Surfactant-modified chitosan beads for cadmium ion adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules* **2017**, *104*, 1548. [CrossRef] [Pubmed]
- ³⁸ Hu, C.; Zhu, P.; Cai, M.; Hu, H.; Fu, Q. Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Applied Clay Science* **2017**, *143*, 320. [CrossRef]
- ³⁹ Saha, B; Orvig, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2959. [CrossRef]
- ⁴⁰ Yan, H.; Dai, J.; Yang, Z.; Yang, H.; Cheng, R. Enhanced and selective adsorption of copper (II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *174*, 586. [CrossRef]
- ⁴¹ Rodrigues, L.A.; Silva, M.L.C.P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. *Química Nova* **2009**, *32*, 1206. [CrossRef]
- ⁴² Sölener, M.; Tunali, S.; Özcan, A. S.; Özcan, A.; Gedikbey, T. Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly (methoxyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination* **2008**, *223*, 308. [CrossRef]