

Artigo

Avaliação da Capacidade de Adsorção da Quitosana Quaternizada na Remoção de Íons Cu^{2+} e Cr^{3+}

Lucena, G. L.;* Silva, A. G.; Honório, L. M. C.; Santos, V. D.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2166-2179. Data de publicação na Web: 5 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>**Evaluation of the Adsorption Capacity of Chitosan Quaternized in the Removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} Ions**

Abstract: The treatment of effluents containing heavy metals by adsorption, using biopolymers as adsorbents have been widely investigated in order to obtain a material with high efficiency, readily available and economically feasible. As a natural adsorbent of metal ions, chitosan has shown good results, but the modification of its structure and crosslinking with chemical agents provides greater efficiency in adsorption processes. In this work, we have investigated the adsorption of Cu^{2+} and Cr^{3+} ions on chemically modified chitosan with a quaternary ammonium salt and crosslinked with glutaraldehyde. This modification leads to an increase in the adsorption capacity of the studied ions in comparison with the unmodified chitosan. Concluded that modifying the chemical structure of the adsorbent provided greater efficiency in the removal of studied ions with respect to unmodified chitosan.

Keywords: Chitosan; quaternary ammonium salt; adsorption.

Resumo

O tratamento de efluentes contendo metais pesados via adsorção, utilizando biopolímeros como adsorventes, têm sido amplamente investigados com intuito de se obter um material que apresente alta eficiência, fácil obtenção e que seja economicamente viável. Como adsorbente natural de íons metálicos, a quitosana vem apresentando bons resultados, porém a modificação e a reticulação de sua estrutura com agentes químicos proporciona uma maior eficiência nos processos de adsorção. Neste trabalho investigamos a adsorção de íons Cu^{2+} e Cr^{3+} pela quitosana modificada quimicamente com um sal de amônio quaternário e reticulado com glutaraldeído. Esta modificação levou a um aumento na capacidade de adsorção de íons estudados em comparação com a quitosana não modificada. Conclui-se que a modificação da estrutura química do adsorbente proporcionou uma maior eficiência na remoção dos íons em estudo com relação a quitosana não modificada.

Palavras-chave: Quitosana; sal de amônio quaternário; adsorção.

* Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Campus I, CEP 58041-900, João Pessoa-PB, Brasil.

✉ guilhermelucena@cchsa.ufpb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150128](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150128)

Avaliação da Capacidade de Adsorção da Quitosana Quaternizada na Remoção de Íons Cu^{2+} e Cr^{3+}

Guilherme Leocárdio Lucena,^a Afranio Gabriel da Silva,^a Luzia Maria C. Honório,^a Vandeci D. dos Santos^b

^a Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Campus I, CEP 58041-900, João Pessoa-PB, Brasil.

^b Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologias, Departamento de Química, Campus I, CEP 58429-500, Campina Grande-PB, Brasil.

* guilhermelucena@cchsa.ufpb.br

Recebido em 22 de janeiro de 2015. Aceito para publicação em 25 de junho de 2015

1. Introdução

2. Experimental

2.1. Preparação da quitosana modificada com o sal de amônio quaternário (SAQ-QTS)

2.1. Preparação e diluição das soluções de Cu^{2+} e Cr^{3+}

2.3. Testes de adsorção

3. Resultados e Discussões

3.1. Caracterização da QTS e SAQ-QTS por IV

3.2. Caracterização da QTS e SAQ-QTS por DRX

3.3. Avaliação da capacidade de adsorção da QTS e de SAQ-QTS

3.4. Determinação do modelo cinético de adsorção

4. Conclusão

1. Introdução

Várias são as maneiras que o homem polui o meio onde vive. Dentre as várias formas pode-se citar a geração de resíduos sólidos e o lançamento de efluentes em corpos d'água e/ou no próprio solo, o que vêm a proporcionar um desequilíbrio ambiental. Com relação ao despejo de efluentes, este é preocupante por possuir,

em muitos casos, substâncias inorgânicas altamente poluentes. Diante disto, a crescente necessidade por melhorias nos tratamentos de efluentes industriais tem proporcionado o desenvolvimento de novas tecnologias, como a bioadsorção, que é o processo de adsorção utilizando materiais naturais como adsorventes e que vem apresentando bons resultados econômicos e ecológicos.^{1,2}

Os metais pesados dentre os vários

poluentes existentes têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos, para uma grande variedade de organismos, mesmo em quantidades muito baixas, da ordem de mili ou até mesmo microgramas.^{3,4}

A acumulação de metais pesados, tais como o cobre e o cromo, tem efeitos nocivos sobre a saúde humana, causando danos ao cérebro, fígado, estômago, pele e ao coração. Desta forma, diferentemente do que acontece com a matéria orgânica, os metais pesados não se decompõem, mas, vão se acumulando nos níveis tróficos. Portanto, o tratamento de efluentes contendo estes metais tem sido estudado nos últimos anos.⁵⁻⁷

O tratamento através da adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que existem para remoção de metais em solução, especialmente quando se usa adsorventes

naturais de baixo custo, como biomassa, rejeitos da indústria e da agricultura, materiais argilosos, etc.⁸ Inúmeros estudos têm objetivado a busca de um material adsorvente natural que seja de baixo custo, e que tenha boa eficiência para remover metais em meio aquoso. Dentre esta classe de materiais, os polissacarídeos naturais têm sido amplamente investigados em relação às suas características físico-químicas e aplicações.

A Quitosana (QTS) é um biopolímero formado de unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e constitui o produto do processo de desacetilação parcial da Quitina, biopolímero constituído de unidades β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose extraída de exoesqueletos de crustáceos e da parede celular de fungos.^{9,10} A Figura 1 representa as estruturas químicas da quitina e quitosana.

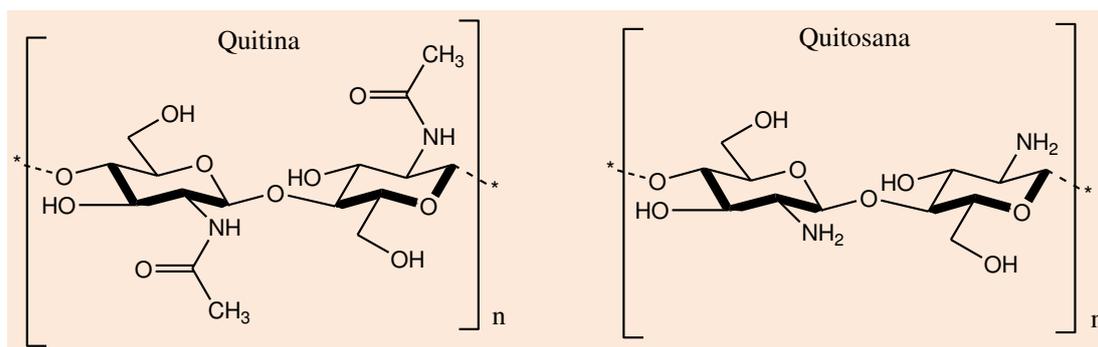


Figura 1. Estrutura química da quitina e quitosana

O biopolímero quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofiliçidade, biodegradabilidade, propriedades bactericidas, bioatividade; sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano, sendo por isso muito utilizada em sistemas de liberação de fármacos.^{11,12} Uma das propriedades mais importantes da quitosana é a habilidade de formar quelatos com íons de metais pesados.¹³

Como adsorvente, a quitosana apresenta duas grandes desvantagens: solubilidade em meio ácido (que dificulta sua recuperação), e

baixa área superficial, o que restringe o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) que não são expostos, assim diminuindo a velocidade e a capacidade de adsorção. Estes problemas podem ser contornados, respectivamente, promovendo-se a modificação química e a reticulação da cadeia polimérica da quitosana.¹⁴

A modificação da superfície de polímeros via ligação química com grupos orgânicos funcionais tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores, e em diferentes campos de trabalho, tais como na imobilização de enzimas,¹⁵ como suportes

catalíticos,¹⁶ como sensores de gás H₂,¹⁷ entre outros. Isso porque a modificação e a reticulação da quitosana pode torna-la mais inerte ou resistente ao meio reacional.

Spinelli e colaboradores,^{18,19} sintetizaram sal de amônio quaternário de quitosana, a partir do cloreto de glicidil trimetil amônio e reticularam com glutaraldeído. Os autores avaliaram estes materiais na adsorção de íons Mo⁶⁺, Cr⁶⁺ e Se⁶⁺ e obtiveram resultados satisfatórios, além disso, verificaram que a reticulação promoveu uma efetiva adsorção.

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi promover a modificação química da quitosana com um sal de amônio quaternário com a finalidade de obter um novo material com maior capacidade de adsorção de íons Cu²⁺ e Cr³⁺, além disso, foi avaliada a seletividade da adsorção destes íons pelo material adsorvente.

2. Experimental

2.1. Preparação da quitosana modificada com o sal de amônio quaternário (SAQ-QTS)

O procedimento de modificação da quitosana (QTS) utilizado neste trabalho tomou como referência o método descrito por Spinelli e colaboradores.¹⁹ Com intuito de promover a modificação na estrutura polimérica da QTS, 30 g desta substância obtida comercialmente (Plurifarma, 85% desacetilada) foi dispersa em 300 mL de água destilada e em seguida adicionados 60 g de agente reticulante (cetrimide - brometo de cetil trimetil amônio, VETEC). A mistura ficou sob agitação por 24h em 60°C. Após este período, promoveu-se a precipitação do material com acetona (VETEC). A amostra foi então filtrada e seca a 60°C por 24h e nomeada de SAQ-QTS.

Com o intuito de minimizar a solubilidade da QTS em meio aquoso, esta foi reticulada com o agente bifuncional glutaraldeído. Cerca de 10 g de SAQ-QTS foi adicionado a

200 mL álcool etílico (VETEC) e em seguida adicionou-se 10 mL de glutaraldeído (1,5-pentanodiol, VETEC) à 25%. O sistema ficou sob agitação a 25°C e após este período, o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 60°C por 24h.

O material foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e por difração de raios-X, de modo a verificar as possíveis alterações na estrutura polimérica da quitosana após a adição dos agentes modificador e reticulante.

Os espectros de IV para as amostras de quitosana (QTS) e quitosana modificada com o sal de amônio quaternário (SAQ-QTS) reticulada com glutaraldeído foram registrados na região de 400 – 4000 cm⁻¹. Para a realização dessa análise cerca de 2,0 mg de amostra foram misturadas a 98 mg de KBr previamente seco em estufa, a mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata. Em seguida foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de aproximadamente 0,20 mm de espessura e logo após analisada. Os resultados de infravermelho foram registrados por um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT-IR, modelo MB-102.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro modelo XRD-6000 da SHIMADZU, operando nas seguintes condições: 40 mA e 40 kV com radiação de K α Cu ($\lambda = 1,5406$), a temperatura ambiente. Os dados foram obtidos na faixa de $2\theta = 5 - 90^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 segundos.

2.2. Preparação e diluição das soluções de Cu²⁺ e Cr³⁺

De maneira a estudar a ação do material na remoção específica destes íons preferiu-se usar soluções sintéticas que simulassem os possíveis efluentes industriais. Foram preparadas soluções estoque de sulfato de cobre (CuSO₄, VETEC) e cloreto de cromo (CrCl₃.6H₂O, VETEC) com concentração de

1000 mg.L⁻¹ dos respectivos íons metálicos. A partir destas, preparou-se soluções, por diluições, cujas concentrações resultaram em 200, 300, 500, 600, 700, 800 e 900 mg.L⁻¹.

2.3. Testes de Adsorção

O sistema reacional foi realizado em batelada e composto por 0,5 g do adsorvente (SAQ-QTS) com 100 mL das soluções contendo os íons metálicos nas

concentrações descritas anteriormente. O sistema permaneceu em contato por 24h a 25°C e em seguida foi filtrado e conservado com HNO₃ (0,5 mL, 10%) na temperatura de 6°C. Os ensaios foram realizados em triplicatas. A quantificação de metal remanescente foi realizada pela técnica de espectrometria de absorção atômica (FAAS) utilizando um espectrômetro de absorção atômica Spectr AA 50 da VARIAN. A Figura 2 apresenta um esquema experimental utilizado nos testes de adsorção.

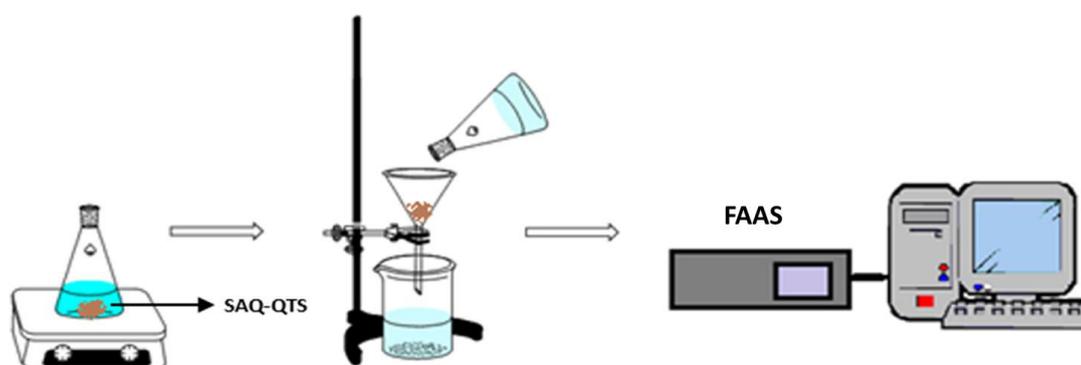


Figura 2. Esquema operacional utilizado nos testes de adsorção dos íons metálicos Cu²⁺ e Cr³⁺ pelo SAQ-QTS

Após a quantificação dos metais pela técnica de FAAS, os percentuais de adsorção dos íons metálicos foram calculados mediante a Equação 1:

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: C₀ e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente.

A capacidade adsorvativa (q) foi avaliada mediante a variação de concentração dos íons metálicos e a massa de adsorvente utilizado. Os valores foram obtidos utilizando a Equação 2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: q é a capacidade de adsorção (mg.g⁻¹); C₀ e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente; V é o volume de solução contendo os metais (mL) e m é a massa, em gramas, de material adsorvente.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização da QTS e SAQ-QTS por IV

Na Figura 3 são apresentados os espectros de IV das amostras de QTS e SAQ-QTS. Mediante esses espectros, observaram-se as possíveis modificações sofridas pela introdução dos agentes modificador (cetrimide) e reticulante (glutaraldeído).

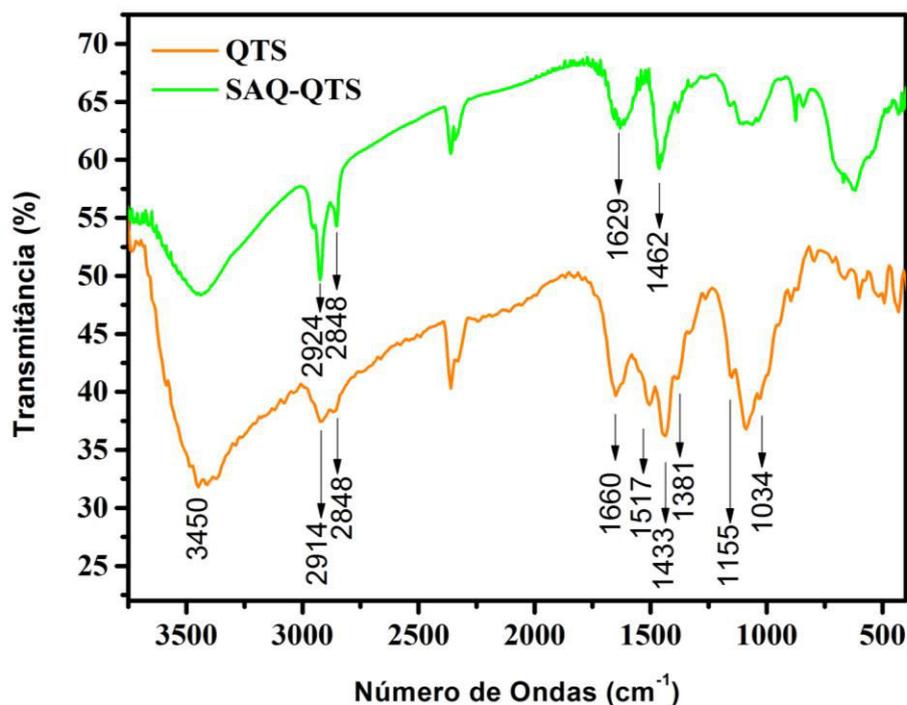


Figura 3. Espectros de IV das amostras de QTS e SAQ-QTS obtidos entre 400 e 4000 cm^{-1}

No espectro da QTS, a existência de uma banda larga e intensa localizada na região de 3450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento axial da ligação entre oxigênio e hidrogênio do grupo hidroxila presente na estrutura da quitosana e/ou de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do material. As bandas em 2914 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} estão associadas as vibrações de estiramento C-H. As bandas em 1660 cm^{-1} e 1517 cm^{-1} referem-se a vibrações características de grupos amidas. O alargamento da banda em 1660 cm^{-1} pode ser atribuída a sobreposição da banda de OH de polissacarídeos. Em 1433 cm^{-1} aparece uma banda referente à deformação axial da amida atribuída como ν_{CN} . A banda em 1381 cm^{-1} refere-se à deformação angular simétrica do grupo CH_3 classificada como ν_{CH_3} . A banda em 1034 cm^{-1} refere-se ao estiramento C-O.²⁰ De forma geral, para os carboidratos, as absorções de 1500 a 960 cm^{-1} são muito complexas devido ao elevado número de bandas e a superposição das mesmas, o que torna a identificação nesta região do espectro difícil. Nesta região aparece a bandas de deformação angular, C-

H, atribuído ao cicloexano.

No espectro do SAQ-QTS, as bandas características da QTS foram preservadas, ocorrendo alguns deslocamentos de frequência. Foi possível observar que a banda correspondente as vibrações dos grupos amidas (1660 cm^{-1}) sofreu deslocamento (1629 cm^{-1}), além disso ocorreu uma possível sobreposição na região entre 1520 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} na qual resultou em uma banda alargada e intensa em 1462 cm^{-1} , o que refere-se a deformação axial ν_{CN} de amidas. As bandas mais definidas em 2924 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-H refere-se a adição de grupos CH_2 . O surgimento de banda larga próximo de 720 cm^{-1} , relacionado à deformação angular assimétrica no plano de grupos metilenos em cadeias carbônicas com elevada quantidade de carbono, são provenientes do sal de amônio quaternário.

Baseado no trabalho divulgado por Spinelli e colaboradores,¹⁹ foi proposta a estrutura hipotética do SAQ-QTS reticulada e está apresentada na Figura 4.

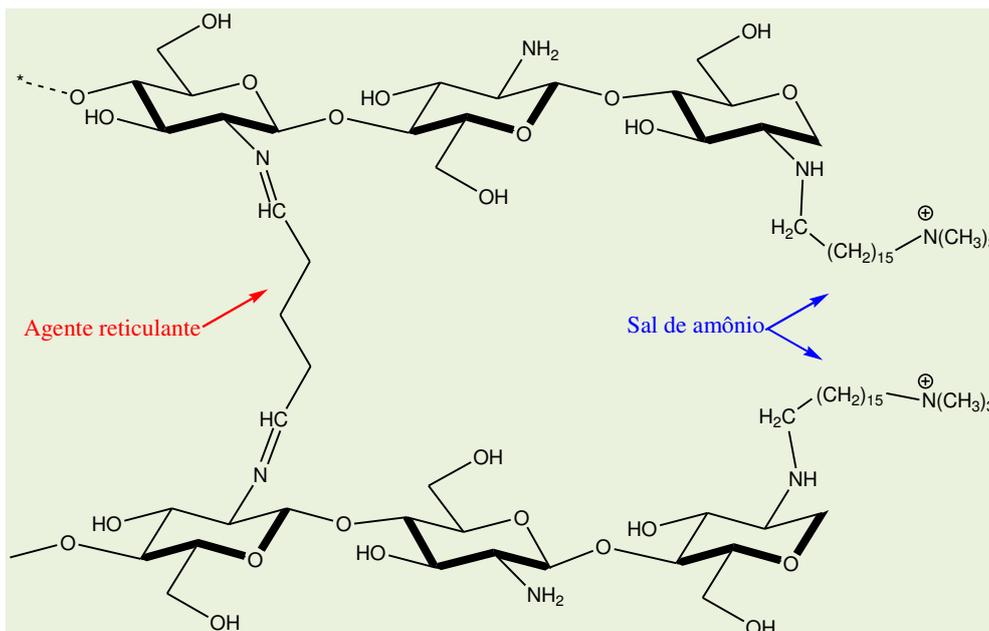


Figura 4. Estrutura hipotética do SAQ-QTS reticulada com glutaraldeído

3.2. Caracterização da QTS e SAQ-QTS por DRX

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras de QTS e SAQ-QTS.

No difratograma de raios-X da QTS, os três picos observados próximos a 10°, 20° e 27°

são devido aos planos [020], [110] e [130], respectivamente. De acordo com a literatura o caráter semicristalino da QTS é confirmado pela reflexão dos planos [110] e [130].²¹ No DRX da SAQ-QTS, o pico referente à reflexão do plano [130] não foi observado, indicando que a adição do sal de amônio promoveu uma desorganização a longo alcance na estrutura da QTS.

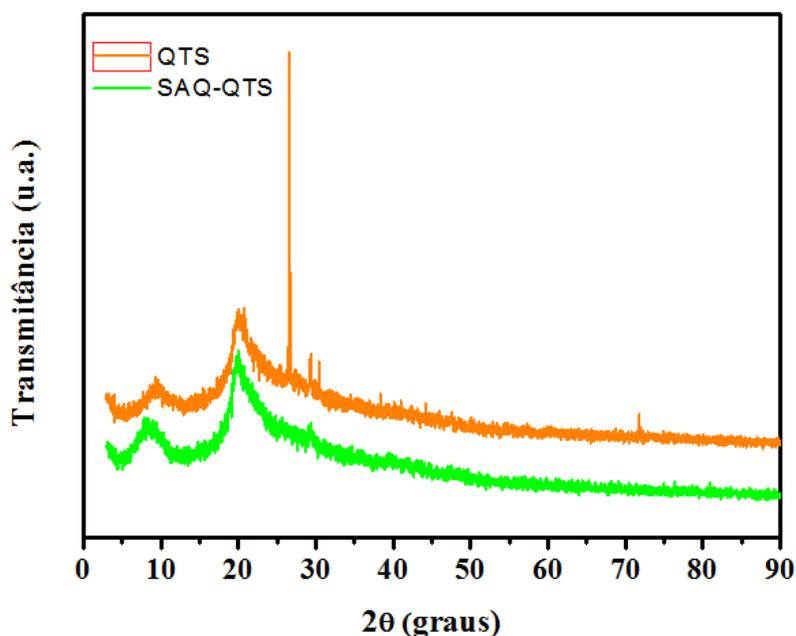


Figura 5. Difratogramas de raios-X das amostras de QTS e SAQ-QTS

3.3. Avaliação da capacidade de adsorção da QTS e de SAQ-QTS

As Figuras 6 e 7 apresentam um comparativo entre a porcentagem de adsorção dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+} , respectivamente.

De acordo com os gráficos, nota-se que ocorreu um aumento significativo nas porcentagens de adsorção dos íons metálicos

em estudo em função da modificação da quitosana. Em todas as concentrações estudadas foram obtidos percentuais de remoção de íons Cu^{2+} e Cr^{3+} superiores a 97% quando submetidos ao tratamento pela SAQ-QTS.

A Figura 8 apresenta um gráfico comparativo entre a capacidade de adsorção da QTS e SAQ-QTS em relação à remoção de cobre e cromo.

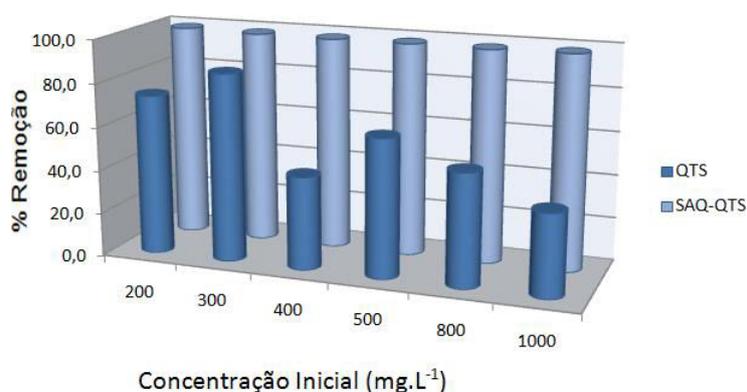


Figura 6. Porcentagem de remoção de cobre pela QTS e SAQ-QTS

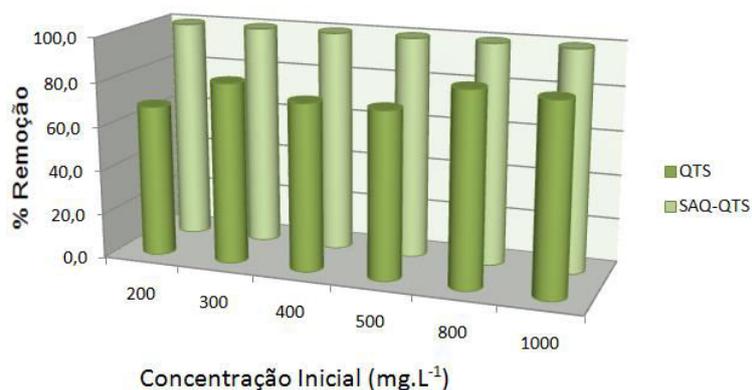


Figura 7. Porcentagem de remoção de cromo pela QTS e SAQ-QTS

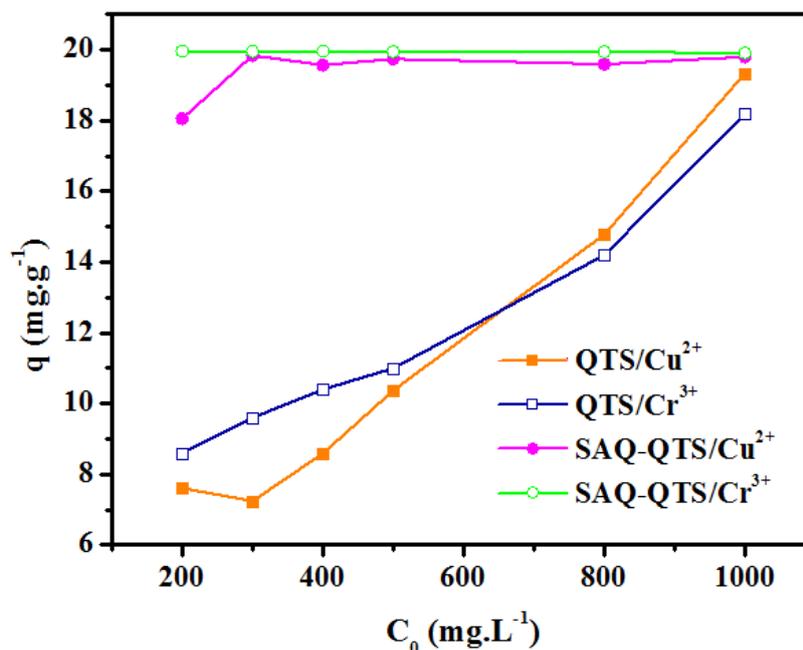


Figura 8. Capacidade de adsorção da QTS e SAQ-QTS em relação à remoção do cobre e cromo

Com relação à capacidade de adsorção, verificou-se que para a amostra de SAQ-QTS estes dados são praticamente constantes em todas as concentrações estudadas, diferentemente da QTS, que atingiu o valor

máximo em altas concentrações de íons metálicos.

A Figura 9 apresenta valores comparativos em termos da porcentagem de remoção dos metais em estudo pelo SAQ-QTS.

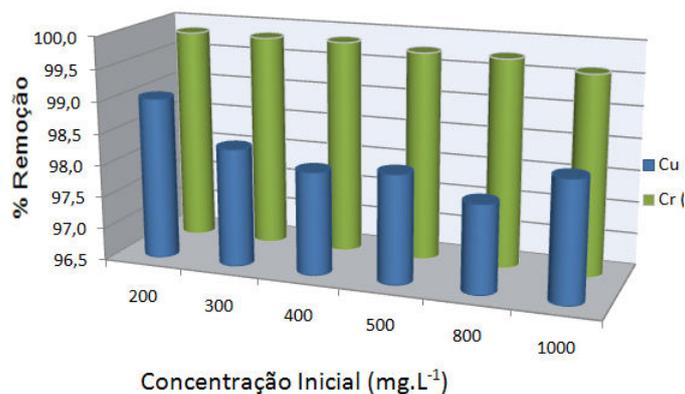


Figura 9. Porcentagem de remoção de íons cobre e cromo pelo SAQ-QTS

No que se refere à preferência do SAQ-QTS em adsorver os íons Cu²⁺ e Cr³⁺, percebeu-se que não houve variações consideráveis nas porcentagens de adsorção. Os valores percentuais médios de remoção foram estimados em 98,3% de cobre e 99,8% de cromo.

3.4. Determinação do modelo cinético de adsorção

Partindo de uma concentração e massa de SAQ-QTS, foi realizado um estudo cinético do processo de adsorção (Metal + SAQ-QTS). Para esse estudo foram preparadas soluções

aquosas de cobre e cromo com concentração de 600 mg.L^{-1} . O experimento foi composto por sete amostras contendo 100 mL de solução do respectivo metal em estudo com 0,5 g de SAQ-QTS em cada uma. As amostras foram submetidas a agitação em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) por 7h, sendo

que em intervalos de 1h a agitação foi interrompida e a amostra remanescente foi filtrada e quantificada por FAAS. O experimento foi realizado em triplicatas. Os valores das concentrações finais e os percentuais de metais adsorvidos estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Avaliação do efeito do tempo de agitação do sistema sobre os percentuais de metais Cu^{2+} e Cr^{3+} adsorvidos

Tempo (h)	$C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$		% de Metal Adsorvido	
	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}
1	41,54	16,49	93,08	97,25
2	29,03	4,90	95,16	99,18
3	21,90	3,09	96,35	99,49
4	21,89	2,32	96,35	99,61
5	20,30	2,48	96,62	99,59
6	16,70	2,76	97,22	99,54
7	17,10	2,70	97,15	99,55

De acordo com os valores apresentados na Tabela 1, verificou-se que tanto para o metal Cu^{2+} quanto para o Cr^{3+} com apenas uma hora de agitação obteve-se percentuais de remoção superiores a 93%, sendo que para o metal Cu^{2+} o percentual máximo (97%)

foi atingido com 6h de agitação. Para o metal Cr^{3+} verificou-se que com 2h de agitação obteve-se 99% de remoção.

Na Figura 10 são apresentados os resultados da capacidade de adsorção (q) dos metais pela SAQ-QTS em função do tempo.

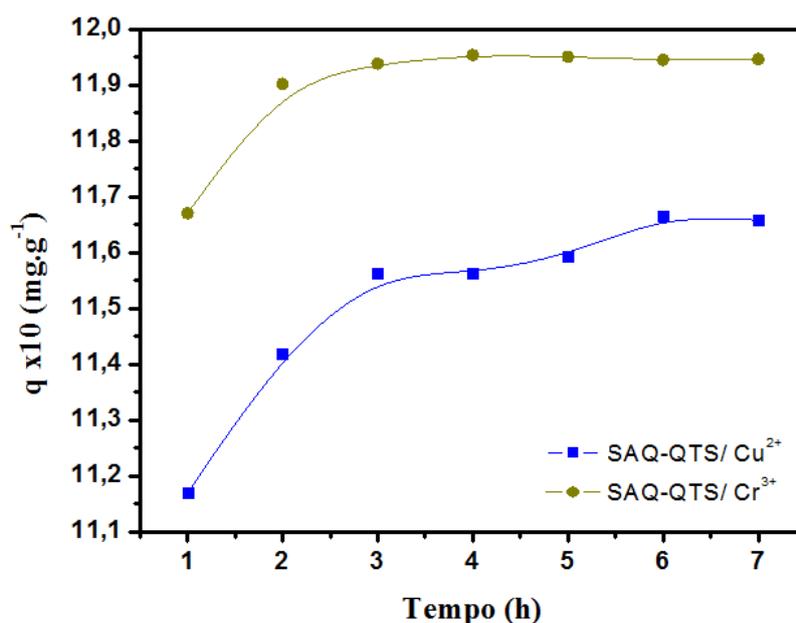


Figura 10. Avaliação do efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ-QTS

As curvas indicam que adsorção ocorre rapidamente e que o equilíbrio é atingido logo após 2h de contato, sendo que para o metal Cr^{3+} esse comportamento é mais eficaz.

Partindo destes resultados, a cinética de adsorção foi avaliada através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Eq. 3) e pseudo-segunda ordem (Eq. 4).^{22,23}

$$\log(q - qt) = \log qe - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. 3}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2(qe)^2} + \frac{1}{q} t \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo: q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); qt a quantidade de metal adsorvida no tempo t (min); k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) as constantes de velocidade referente a primeira e segunda ordem respectivamente.

A partir desses dados foram construídos os gráficos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os metais Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ-QTS e estão apresentados nas Figuras 11 e 12.

De acordo com a literatura, a avaliação quantitativa do coeficiente de correlação (R^2) dos gráficos é fundamental para a determinação do modelo cinético.²³ Em conformidade com estes valores, verificou-se que o processo de adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ-QTS adota um comportamento de pseudo-segunda ordem, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (reação química). Desta forma, foi possível calcular os valores da constante de velocidade (K_2) e da capacidade máxima de adsorção (q_e) nestes sistemas que estão apresentados na Tabela 2.

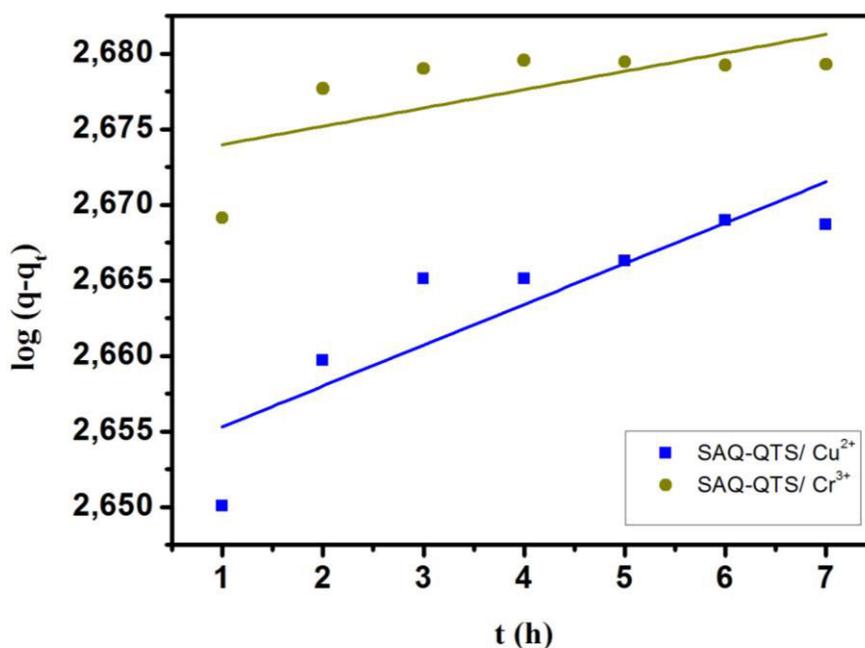


Figura 11. Avaliação da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ-QTS

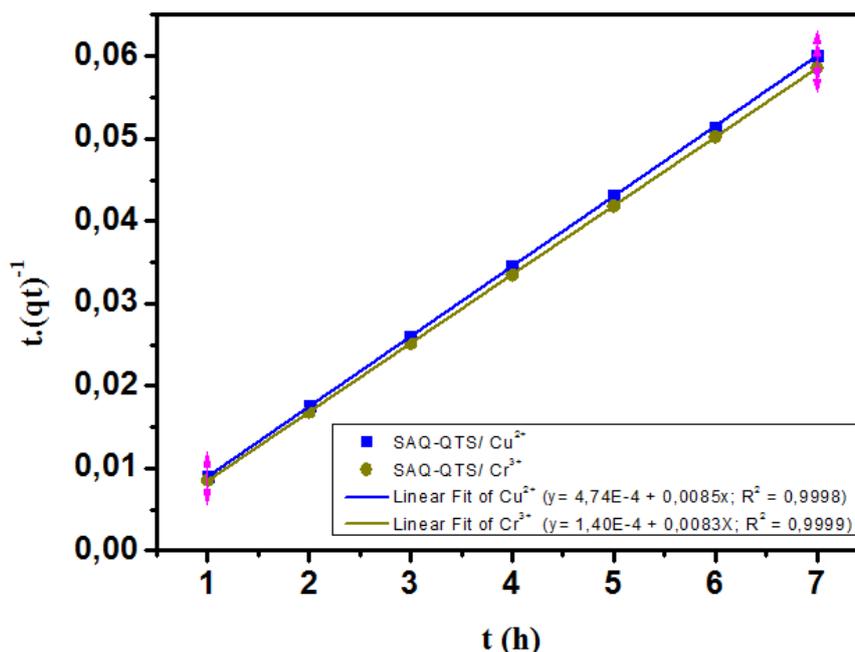


Figura 12. Avaliação da velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem dos metais Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ-QTS

Tabela 2. Valores das constantes de pseudo-segunda ordem

Metal	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
Cobre	0,152	117,64	0,9998
Cromo	0,492	120,48	0,9999

De acordo com os valores das constantes de pseudo-segunda ordem mostrados na Tabela 2, o SAQ-QTS apresentou uma maior capacidade de adsorção (q_e) para o metal Cr^{3+} , corroborando com os resultados descritos anteriormente.

4. Conclusão

Através dos espectros vibracionais na região do infravermelho da quitosana modificada com o sal de amônio quaternário (SAQ-QTS) foi possível perceber a permanência das principais bandas características da quitosana ocorrendo apenas modificações no posicionamento

destas bandas de absorção. Também foi identificado o surgimento de bandas fortes em 2924 cm^{-1} e 2750 cm^{-1} do espectro do SAQ-QTS o que se atribui as vibrações dos grupos alquilas presentes no agente modificador, confirmando a adição do sal na estrutura polimérica da QTS.

Nos difratogramas de raios-X, a modificação química promoveu uma desorganização do material a longo alcance observado pelo desaparecimento de uma banda intensa referente ao plano [130] da QTS.

Os dados de adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ apresentaram um percentual de remoção superior a 97% em todas as concentrações estudadas. Estes resultados foram satisfatórios quando comparado com a QTS não modificada que apresentou os

percentuais máximos de adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em torno de 77% nas concentrações de 300 e 800 ppm. Com relação à capacidade de adsorção, o SAQ mostrou-se constante em todas as concentrações estudadas com um valor médio de 19 mg.g^{-1} .

Os dados cinéticos mostraram que a adsorção dos íons Cu^{2+} e Cr^{3+} pelo SAQ-QTS se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentando os valores das constantes cinéticas (K_2) de $0,152 \text{ g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o cobre e $0,492 \text{ g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o cromo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro e ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG pelas análises concedidas.

Referências Bibliográficas

¹ Flenk, L.; Tavares, M. H. F.; Eyng, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. *EIXO* **2013**, 2, 39. [\[Link\]](#)

² 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* **2010**, 101, 5043. [\[CrossRef\]](#)

³ Jimenez, S. R.; Dal Bosco, M. S.; Carvalho, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova* **2004**, 27, 734. [\[CrossRef\]](#)

⁴ Su, C.; Jiang, L.; Zhang, W. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. *Environmental Skeptics and Critics* **2014**, 3, 24. [\[Link\]](#)

⁵ Zhong, Q.; Yue, Q.; Li, Q.; Gao, B.; Xu, X. Removal of Cu(II) and Cr(VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose-

rich biomass. *Carbohydrate Polymers* **2014**, 111, 788. [\[CrossRef\]](#)

⁶ Ouadjenia-Marouf, F.; Marouf, R.; Schott, J.; Yahiaoui, A. Removal of Cu(II) , Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt. *Arabian Journal of Chemistry* **2013**, 6, 401. [\[CrossRef\]](#)

⁷ Sikder, M. T.; Mihara, Y.; Islam, M. S.; Saito, T.; Tanaka, S.; Kurasaki, M. Preparation and characterization of chitosan–coboxymethyl-bcyclodextrin entrapped nanozero-valent iron composite for Cu(II) and Cr(IV) removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 236, 378. [\[CrossRef\]](#)

⁸ Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z. Biosorption of Heavy Metals Using Rice Milling By-Products. *Chemosphere* **2004**, 54, 987. [\[CrossRef\]](#)

⁹ Rinaudo, M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, 603. [\[CrossRef\]](#)

¹⁰ Kumar, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* **2000**, 46, 1. [\[CrossRef\]](#)

¹¹ Turkoglu, T.; Tascioglu, S. Novel strategy for the ionotropic crosslinking of chitosan–alginate polyelectrolyte complexes. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 40019. [\[CrossRef\]](#)

¹² Fattahpour, S.; Shamanian, M.; Tavakoli, N.; Fathi, M. Sheykhi, S. R.; Fattahpour, S. Design and optimization of alginate-chitosan-pluronic nanoparticles as a novel meloxicam drug delivery system. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 42241. [\[CrossRef\]](#)

¹³ Kaminski, W.; Modrzejewska, Z. Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions. *Separation Science Technology* **1997**, 32, 2659. [\[CrossRef\]](#)

¹⁴ Assis, O. B. G. Alteração do Caráter Hidrofílico de Filmes de Quitosana por Tratamento de Plasma de HMDS. *Química Nova* **2010**, 33, 603. [\[CrossRef\]](#)

¹⁵ Fernandes, I. A.; Nyari, N. L. D.; Oliveira, J. V.; Rigo, E.; Souza, M. C. M.; Gonçalves, L. R. B.; Pergher, S. B. C.; Oliveira, D. Nanopartículas de poli-hidroxibutirato-covalerato como suporte para a imobilização da lipase de *candida antarctica* Fração b. *Química Nova* **2014**, 37, 331. [\[CrossRef\]](#)

- ¹⁶ Baczek, N.; Strzelec, K. Palladium complex catalyst immobilized on epoxy support under supercritical conditions. *Comptes Rendus Chimie* **2014**, *17*, 1080. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Zheng, Y.; Lee, D.; Koo, H. Y.; Maeng, S. Chemically modified graphene/PEDOT:PSS nanocomposite films for hydrogen gas sensing. *Carbon* **2015**, *81*, 54. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI) ion. *Reactive & Functional Polymers* **2004**, *61*, 347. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Kimura, I. Y. Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. *Polímeros* **2005**, *15*, 218. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Dimzon, I. K. D.; Knepper, T. P. Degree of deacetylation of chitosan by infrared spectroscopy and partial least squares. *International Journal of Biological Macromolecules* **2015**, *72*, 939. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Azevedo, V. V. C.; Chaves, S. A.; Bezerra, D. C.; Fook, M. V. L.; Costa, A. C. F. M. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2007**, *2*, 27. [[Link](#)]
- ²² 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](#)]
- ²³ Sag, Y.; Aktay, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochemical Engineering Journal* **2002**, *12*, 143. [[CrossRef](#)]