



Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida

doi: 10.4136/ambi-agua.973

Guilherme Leocárdio Lucena^{1*}; Afranio Gabriel da Silva¹; Luzia Maria Castro Honório²; Vandeci Dias dos Santos²

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB, Brasil

²Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande, PB, Brasil

* Autor Correspondente: e-mail: guilherme_leo1@yahoo.com.br,

agasil@yahoo.com, luzia_quimica@yahoo.com.br, vandeci@yahoo.com.br

RESUMO

Membranas de quitosana foram obtidas pela dissolução do biopolímero em uma solução de ácido acético 5% (v/v). A modificação química da quitosana foi realizada pela adição de tioacetamida, com o objetivo de obter um material com maior eficiência no processo de adsorção de corantes têxteis. O material foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros mostraram que a introdução da tioacetamida na estrutura da quitosana não promoveu modificações nas bandas consideradas significativas do biopolímero. Bandas associadas à ligação C=S foram observadas. Os dados da capacidade de adsorção foram determinados experimentalmente por meio das isotermas de Langmuir, que mostraram um aumento significativo quanto à modificação da quitosana com tioacetamida. O estudo da cinética de adsorção foi realizado. Verificou-se que com 60 minutos do início da reação os sistemas que utilizaram a quitosana modificada com tioacetamida tenderam ao equilíbrio. O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi ajustado aos dados experimentais. As constantes de equilíbrio foram determinadas.

Palavras-chave: Quitosana, corantes, cinética.

Removal of textile dyes from aqueous solutions by modified chitosan with thioacetamide

ABSTRACT

Chitosan membranes were obtained by dissolving the biopolymer in a solution of 5% acetic acid (v/v). Chemical modification of chitosan was done by the addition of thioacetamide in order to obtain a material that absorbed textile dyes more efficiently. The material was analyzed by infrared spectroscopy. The spectra showed that the introduction of thioacetamide to the structure of chitosan did not significantly modify the bands of the biopolymer. The spectra included bands attributed to the C=S bond. The Langmuir isotherm was used to experimentally determine absorption capacity data, and showed that modification of chitosan with thioacetamide caused a significant increase in this parameter. The kinetics of adsorption was studied. It was found that systems that have used chitosan modified with thioacetamide attained equilibrium within 60 minutes of the start of the reaction. The experimental data was modified by use of the kinetic model of pseudo-second-order, and the equilibrium constants were determined.

Keywords: Chitosan, dyes, kinetics.

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial têxtil constitui um fator de alta importância na economia brasileira atual. No entanto, pode-se estimar que o processo têxtil contribui ativamente para contaminação ambiental, no descarte de altas cargas de despejos poluidores, com elevado teor de toxicidade ao homem e a natureza (Camel e Bermond, 1998). Os rejeitos desse tipo de indústria, se não tratados, torna-se um fator preocupante no que diz respeito ao descarte em correntes de águas naturais, que por sua vez pode atingir reservatórios e estações de água.

Alguns destes poluentes são os corantes reativos, que por sua vez são compostos não biodegradáveis e detectáveis a olho nu mesmo em baixas concentrações. Industrialmente são usados aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos, representando um consumo anual de cerca de 8×10^5 toneladas no mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil (Silveira Neta et al., 2012). Dessa quantidade, estima-se que 15% seja perdido durante o setor produtivo e processamento. A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil, isto se justifica devido os corantes não pertencerem a uma única classe de compostos químicos, mas por apresentam grupos funcionais diferenciados (Fungaro e Bruno, 2009). Atualmente, os processos tradicionais de remoção de corantes podem ser realizados de diversas formas: por tratamento biológico, uso de membranas, processos oxidativos, técnicas de eletroquímica, processos de adsorção utilizando biosorventes, entre outros.

Dentre todos estes processos, a bioadsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens. O fenômeno da adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorvato (Kunz et al., 2002). Os adsorventes utilizados podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica.

Um adsorvente natural bastante promissor é a quitosana, um biopolímero constituído de unidades $\beta(1 \rightarrow 4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e $\beta(1 \rightarrow 4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, obtida a partir da desacetilação parcial ou total da quitina. O polímero quitina é encontrado em maior abundância na natureza e tem como principais fontes naturais as carapaças de crustáceos (caranguejo, camarão, lagosta), sendo também encontradas em insetos, moluscos e na parede celular de fungos (Rinauldo, 2006).

Tanto a quitina quanto a quitosana são materiais biologicamente inertes. O biopolímero quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofiliçidade, biodegradabilidade, propriedades bactericidas e bioatividade; sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano, sendo por isso muito utilizada em sistemas de liberação de fármacos. Ela também mostra propriedades promissoras em membranas para ultrafiltração e osmose reversa (Liu et al., 2004).

As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação, massa molar dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, sendo que, uma extensão acima de 50% de desacetilação, define a entidade química quitosana (Guibal, 2004; Lima et al., 2006).

A quitosana na forma de solução ou gel possui arranjo conformacional variado, na forma esférica, fibrilar e espiralada. O arranjo estrutural é influenciado pela temperatura, pH, distribuição média das massas moleculares, e grau de desacetilação. As soluções de quitosana, obtidas através de procedimentos simples de solubilização, normalmente possuem características hidrofílicas (grupos amino). A partir das alterações de sua estrutura elas podem

intensificar a sua natureza hidrofílica ou começar a apresentar características hidrofóbicas (grupos imino). Essas interações hidrofóbicas diferem de outros tipos de interações como as eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals por não serem resultados de interações coesivas entre as moléculas, mas sim pela estabilização dos resíduos laterais presentes na cadeia polimérica que devem ser resguardados do contato com moléculas de água (Torres, 2006).

A utilização de quitosana na forma de pó ou de flocos em processos de adsorção é muito frequente. Porém, nestas formas a quitosana apresenta desvantagens como solubilidade em meio ácido que inviabiliza o processo de reciclagem, e baixa área superficial interna que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) não expostos diminuindo assim a capacidade máxima e a velocidade do processo de adsorção. Esses problemas são minimizados realizando modificações químicas na estrutura do biopolímero com substâncias que possam incrementar no desempenho da quitosana como material adsorvente (Fu et al., 2004; Rinaudo, 2006).

Este trabalho teve o objetivo de avaliar a capacidade adsorvativa da quitosana modificada com tioacetamida no processo de remoção de corantes industriais de soluções contaminantes geradas por indústrias têxteis, avaliando a cinética de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Modificação do adsorvente

A quitosana com 85 % de grau de desacetilação e massa molar média de $122,7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ foi adquirida da empresa Purifarma. Utilizou-se Ácido Acético Glacial P.A (CINÉTICA); Hidróxido de Sódio em lentilhas P.A. (VETEC); Tioacetamida P.A. (VETEC); Álcool Isopropílico P.A. (VETEC) e água deionizada.

Inicialmente realizou-se a dispersão da quitosana em cerca de 900 mL de ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 5 % (v/v). O sistema permaneceu sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Após esta etapa procedeu-se a filtração do sistema e o gel de quitosana que ficou retido no filtro foi lavado com água deionizada até pH neutro. Em seguida foi realizada a imersão do gel de quitosana (por gotejamento) em cerca de 250 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol/L por 24 h a 25 °C. Concluído este tempo, lavou-se com água deionizada até pH neutro, filtrou-se e secou-se a 60 °C. Cerca de 5 g de membranas de quitosana foram adicionados a 50 mL de tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) (para fins de comparação fez a imersão em soluções de tioacetamida com concentrações 0,1 mol/L e 1,0 mol/L) sob agitação por 5 h a 60 °C. Em seguida foram filtradas em funil de Buchner, lavadas com álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) e secadas a 80 °C por 10 h para evaporação do solvente. O material foi caracterizado pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), registrados em um espectrômetro IR-Prestige 21 da Shimadzu.

2.2. Corantes têxteis

Para o estudo da capacidade de adsorção e cinética de adsorção da quitosana e quitosana modificada com tioacetamida, foram utilizadas soluções aquosas dos corantes têxteis reativos: Amarelo Reativo GR (Cestari et al., 2007), Azul R 160 % Remazol (Froeck, 1999) e Verde oliva B colloisol Indranthren (Zanoni et al., 2006).

2.3. Ensaios de adsorção

Com o objetivo de avaliar a atuação da quitosana modificada na remoção dos corantes, optou-se por utilizar soluções aquosas dos corantes com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} . O processo foi realizado em sistema de batelada. O leito reacional foi constituído por 10 mg de material adsorvente adicionando 10 mL de solução contendo o corante O sistema ficou em

contato temperatura ambiente sob agitação. Após períodos de 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos foram filtrados e quantificados espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis). As amostras foram quantificadas utilizando um espectrofotômetro UV-3600 da Shimadzu.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da quitosana modificada

Partindo dos espectros vibracionais na região do infravermelho da quitosana e quitosana modificada foi possível avaliar as alterações na estrutura da quitosana. A Figura 1 apresenta os espectros de IV.

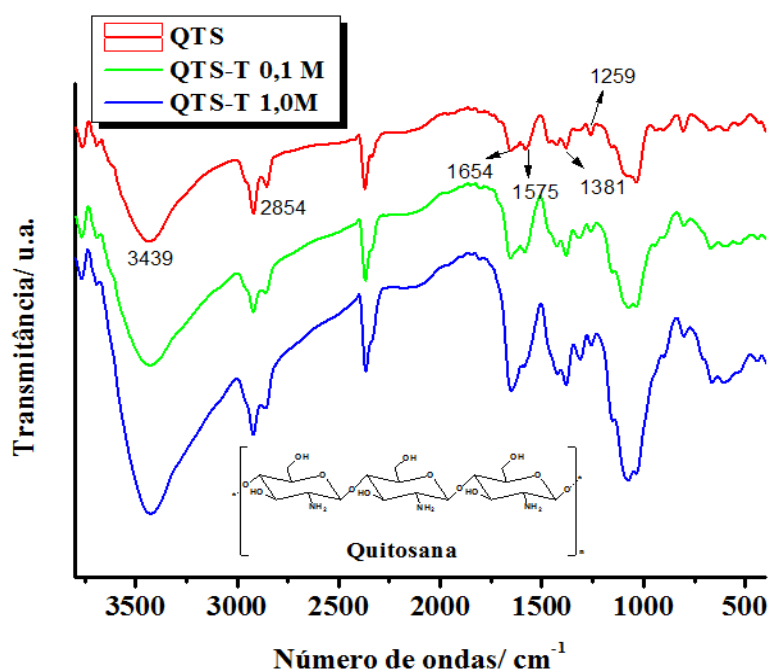


Figura 1. Espectros de IV das amostras de quitosana pura (QTS) e quitosana modificada com tioacetamida 0,1 M (QTS-T/0,1M) e 1,0 M (QTS-T/1,0M).

De acordo com Huang et al. (2009) e López et al. (2008), as bandas próximas de 3439 cm⁻¹ estão associadas aos grupos OH da quitosana. A banda em 2854 cm⁻¹ é atribuída aos grupos CH₂ das piranoses. Em 1654 cm⁻¹ são esperadas sobreposições de bandas dos grupos amidas e grupos OH das piranoses. O modo referente às amidas é observado em 1575 cm⁻¹ e entre 1259 – 800 cm⁻¹ as vibrações estão associadas às ligações químicas das piranoses.

As bandas consideravelmente fortes para a quitosana são observadas na região entre 1700 e 1300 cm⁻¹ que são especialmente características deste biopolímero. A banda em 1640 cm⁻¹, é atribuída à deformação axial C=O da carbonila denominada $\nu_{C=O}$, do grupo acetamida, a qual corresponde à parte acetilada da quitosana. A banda em 1560 cm⁻¹ corresponde a vibração N-H no plano denominada ν_{N-H} . A banda em 1380 cm⁻¹ corresponde à deformação angular simétrica do grupo CH₃.

Nos espectros vibracionais da quitosana modificada com tioacetamida, percebeu-se que as bandas características do biopolímero se mantiveram, no entanto, um aumento significativo da intensidade das bandas em próximos de 1025 cm⁻¹, pode estar associado às vibrações C=S provenientes da tioacetamida.

3.2. Avaliação dos percentuais de adsorção

Mediante as análises de UV-vis foi possível conhecer os valores de concentrações finais das amostras que passaram pelo processo de adsorção através da QTS, QTS-T/ 0,1 M e QTS-T/1,0 M. A partir destes valores realizou-se o cálculo da percentagem de adsorção em função do tempo de contato. Na Figura 2 são apresentados os resultados da percentagem de remoção dos corantes.

Os dados mostraram que a QTS não modificada apresentou um percentual de remoção baixo em comparação com a QTS modificada com tioacetamida. De acordo com os resultados, foi possível verificar que a modificação da quitosana com tioacetamida (QTS-T 1,0 M) apresentou percentual superior a 90 %.

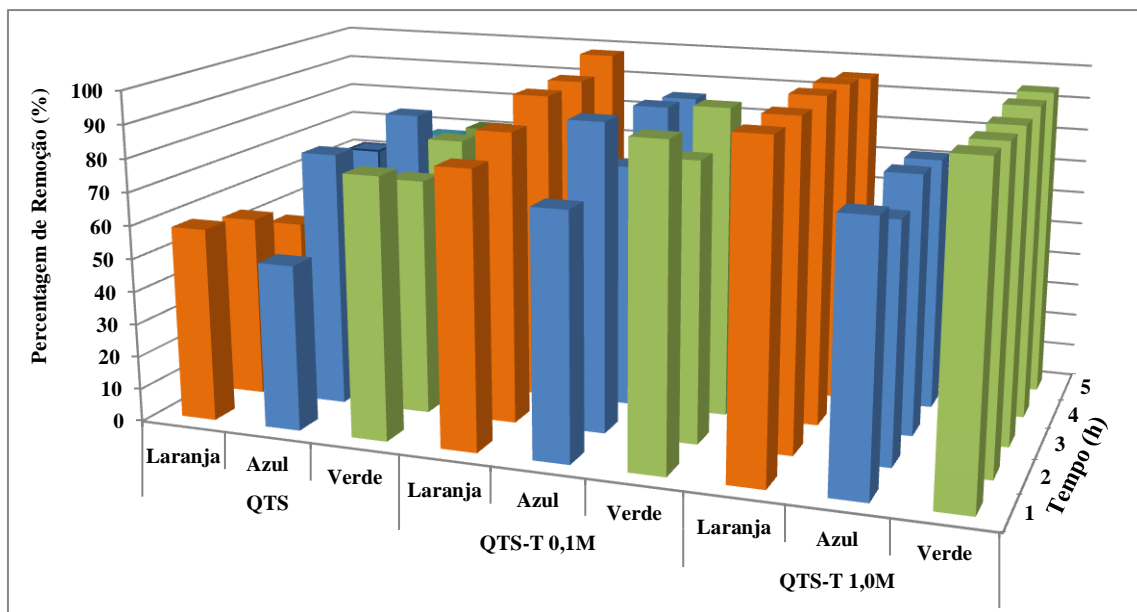


Figura 2. Percentagem de remoção dos corantes Laranja Reativo GR, Azul R 160 % Remazol e Verde oliva B colloisol Indranthren em função do tempo (h).

A adsorção é um fenômeno de superfície em que uma quantidade finita de moléculas de um fluido (adsorbato), adere à superfície de um sólido (adsorvente). As interações entre as duas fases são responsáveis pela separação do componente de interesse. Partido dos resultados percentuais de remoção, uma avaliação da quantidade de adsorção (gramas de corante por miligramas de adsorvente) em cada instante de tempo (q_t) foi calculada através da Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad [1]$$

em que:

C_0 (mg.L^{-1}) a concentração inicial do corante, C_e (mg.L^{-1}) a concentração final no equilíbrio, V (mL) o volume da solução adicionada e m (g) a massa de adsorvente.

Para avaliação da capacidade de adsorção máxima (Q), foram realizados estudos a partir das Isotermas de Langmuir de acordo com a Equação 2:

$$\frac{C_e}{q_t} = \frac{1}{Q b} + \frac{C_e}{Q} \quad [2]$$

em que:

Q é a Constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção; b é a Constante de Langmuir que indica a energia de adsorção.

O modelo de Langmuir assume que a superfície é homogênea, na qual a energia de adsorção é constante sobre todos os sítios; a adsorção na superfície é localizada, na qual os solutos são adsorvidos em sítios definidos e localizados, não havendo mobilidade sobre a superfície; cada sítio de adsorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo. Portanto a isoterma de Langmuir está restrita a apenas uma monocamada de espessura. O cálculo do fator RL é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir. Seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para os valores de RL entre 0 e 1, o processo de adsorção é considerado favorável (Ortiz, 2000). Este parâmetro é calculado mediante a Equação 3:

$$RL = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad [3]$$

em que:

b é a Constante de Langmuir que indica a energia de adsorção; e C_0 a concentração inicial dos corantes em mg.L^{-1} .

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção de adsorção mediante o modelo de matemático proposto por Langmuir.

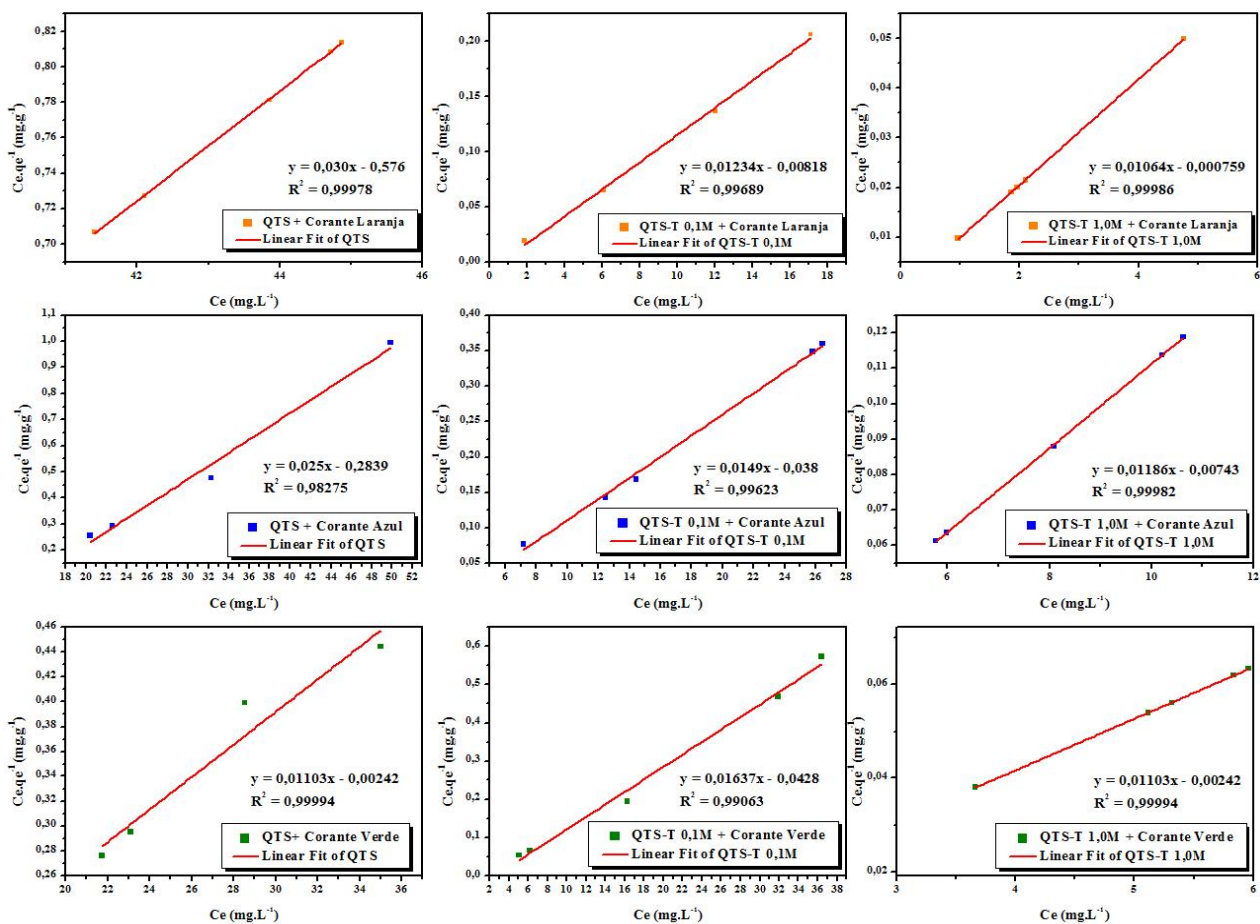


Figura 3. Isotermas de Langmuir da QTS, QTS-T 0,1 M e QTS-T 1,0 M com os corantes: Laranja Reativo GR, Azul R 160 % Remazol e Verde Oliva B colloisol Indranthren.

Partindo das equações das retas obtidas em cada isoterma, foram realizados o cálculo das constantes de Langmuir (Q e b) e o fator RL. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Constantes de Langmuir e Fator RL

Corante	Adsorvente	Q	b	RL
Laranja Reativo GR	QTS	33,34	0,05	0,1667
	QTS-T 0,1 M	81,04	1,51	0,0066
	QTS-T 1,0 M	93,98	14,02	0,0007
Azul R 160% Remazol	QTS	40,00	0,09	0,1000
	QTS-T 0,1 M	67,11	0,39	0,0250
	QTS-T 1,0 M	84,32	1,59	0,0063
Verde oliva B colloisol Indranthren	QTS	61,09	0,38	0,0013
	QTS-T 0,1 M	76,22	7,49	0,0255
	QTS-T 1,0 M	90,66	4,56	0,0022

Para todos os sistemas estudados, percebeu-se que a capacidade de adsorção (Q) calculada mediante as Isotermas de Langmuir apresentou maiores resultados para a quitosana modificada com tioacetamida (QTS-T). Avaliando os valores de Q da QTS e QTS-T 1,0 M, obteve-se um crescimento na capacidade de adsorção cerca de duas vezes mais (em média), que a QTS pura, considerando os três corantes utilizados.

Os valores obtidos para o fator RL mostraram que todos os sistemas estudados foram favoráveis para a avaliação pelo modelo proposto por Langmuir, pois os resultados encontrados estão compreendidos no intervalo $0 < RL < 1$.

3.3. Cinética de adsorção

Uma avaliação da cinética de adsorção foi realizada com a finalidade de verificar a ordem da reação e a constante de equilíbrio. Com intuito de investigar o mecanismo de adsorção foram empregados modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Equação 4) (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda-ordem (Equação 5) (Ho e Mckay, 1999) mediante a utilização das equações de velocidade integradas.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad [4]$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [5]$$

em que:

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

A Figura 4 apresenta os gráficos cinéticos de primeira e segunda ordem para os sistemas estudados.

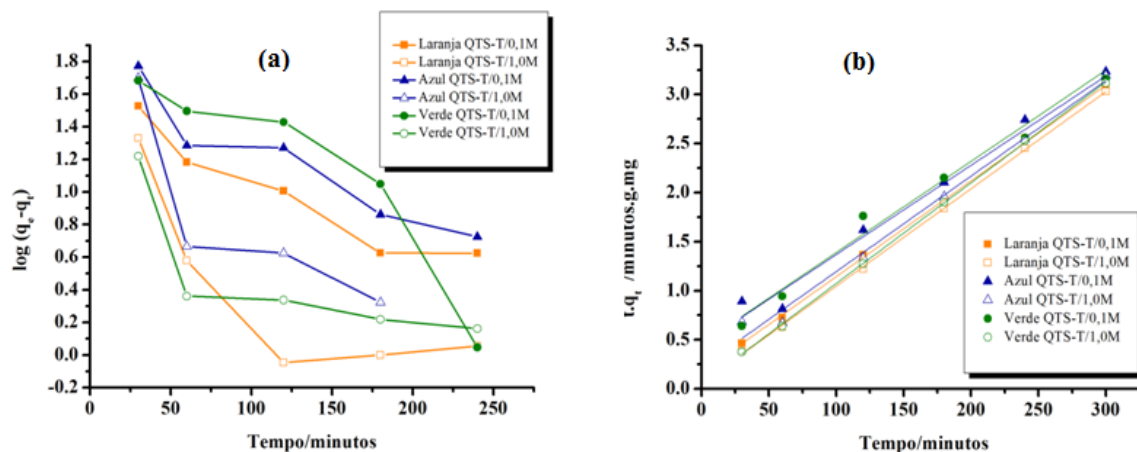


Figura 4. Gráfico de pseudo-primeira-ordem (a) e pseudo-segunda-ordem (b) para os corantes Laranja Reativo GR, Azul R 160% Remazol e Verde oliva B colloisol Indranthren.

Partindo dos gráficos mostrados na Figura 4, foram determinadas as equações das retas e determinados os parâmetros cinéticos e o coeficiente de correlação dos corantes pela QTS-T 0,1M e QTS-T 1,0M. Os valores estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para os sistemas de adsorção dos corantes reativos.

Modelo Cinético	Corante	Sistema	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Primeira Ordem	Laranja	QTS-T 0,1M	33,9	$-9,8 \times 10^{-3}$	-	0,87165
		QTS-T 1,0M	11,6	$-1,2 \times 10^{-2}$	-	0,50157
	Azul	QTS-T 0,1M	105,7	$-1,6 \times 10^{-2}$	-	0,79856
		QTS-T 1,0M	8,7	$-8,8 \times 10^{-3}$	-	0,43198
	Verde	QTS-T 0,1M	56,5	$-1,1 \times 10^{-2}$	-	0,85135
		QTS-T 1,0M	35,8	$-1,7 \times 10^{-2}$	-	0,52348
Segunda Ordem	Laranja	QTS-T 0,1M	102,6	-	$1,6 \times 10^{-5}$	0,99877
		QTS-T 1,0M	100,9	-	$5,6 \times 10^{-6}$	0,99946
	Azul	QTS-T 0,1M	107,6	-	$3,9 \times 10^{-5}$	0,98185
		QTS-T 1,0M	102,8	-	$2,1 \times 10^{-5}$	0,98773
	Verde	QTS-T 0,1M	101,0	-	$3,8 \times 10^{-5}$	0,98174
		QTS-T 1,0M	97,5	-	$5,1 \times 10^{-6}$	0,99965

Uma avaliação quantitativa dos modelos cinéticos foi realizada mediante os valores dos coeficientes de correlação (R²). Mediante estes dados, o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os corantes em estudo. Confirmando esta observação, uma comparação entre os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e) experimentais e calculados a partir da equação de pseudo-segunda-ordem foram realizadas. Percebeu-se uma pequena variação entre os valores. Os resultados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) da quitosana modificada com tioacetamida calculados e determinados experimentalmente.

Corante	Sistema	Q_e calculado ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Q_e experimental ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Laranja	QTS-T/0,1M	102,6	98,7
	QTS-T/1,0M	100,9	99,2
Azul	QTS-T/0,1M	107,6	93,8
	QTS-T/1,0M	102,8	94,2
Verde	QTS-T/0,1M	101,0	94,7
	QTS-T/1,0M	97,5	96,9

Os valores das constantes de cinéticas foram determinados. Para o ajuste pelo modelo de pseudo-segunda-ordem, os sistemas que utilizaram o QTS-T 0,1 M foram os que apresentaram maiores valores. Outra observação importante é que as linhas do gráfico q_e vs $t^{1/2}$ não passam pela origem, indicando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente (Carvalho et al., 2010).

4. CONCLUSÃO

As modificações empregadas à quitosana com o agente modificador (tioacetamida) tiveram rendimentos satisfatórios. A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) permitiu observar e classificar as principais bandas relativas a vibrações características dos grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana pura e quitosana modificada. Os espectros mostraram que a modificação química da QTS apresentou um aumento das bandas que caracterizam a presença de grupos C=S proveniente da tioacetamida.

Mediante os ensaios de adsorção dos corantes têxteis estudados, ficou evidenciado que a modificação da QTS com tioacetamida favoreceu o processo adsorvativo, obtendo um aumento na porcentagem de remoção dos corantes, com valores superiores a 90% em todos os corantes estudados, além da redução de tempo de contato de forma que o sistema tendeu a atingir o equilíbrio com 60 minutos do início do processo adsorvativo. De acordo com o estudo das isotermas de adsorção pelo método de Langmuir, verificou-se que a modificação da QTS com tioacetemida promoveu um aumento na capacidade de adsorção cerca de duas vezes mais que a QTS pura. Partindo dos resultados cinéticos, verificou-se que os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/ UEPB pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, London, v. 32, n. 11, p. 3208-3222, Dec. 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00130-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00130-4)

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C., SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 144-154, 2013. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.973>)

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 358-363, mar./abr. 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000200023>

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; ALMEIDA, L. E. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, Nancy, v. 309, n. 2, p. 402-411, May 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.049>

FROECK, M. **Methodische arbeiten zur entwicklung verbesserter enzymaktivitätsbestimmungen von xylanasen und glucanasen in komplexen proben (Futtermitteln und digesta)**. 1999. 141f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Berlin, Berlin, 1999.

FU, G. Q.; SHI, K. Y.; YUAN, Z.; NIU, W. Q.; HE, B. L.; LIU, B. et al. A modified chitosan adsorbent for selective removal of low density lipoprotein. **Chinese Chemical Letters**, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 347-349, Apr. 2004.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p.955-959, jul./ago. 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000400024>

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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>

HUANG, G.; YANG, C.; ZHANG, K.; SHI, J. Adsorptive removal of copper ions from aqueous solution using cross-linked magnetic chitosan beads. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, Beijing, v. 17, n. 6, p. 960-966, Dec. 2009. [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60303-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60303-1)

HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water Research**, London, v. 33, n. 2, p. 578-584, Feb. 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3)

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan/fev. 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>

LAGERGREN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, Band, v. 24, n.4, p.1-39, 1898.

LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 501-506, maio/jun. 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000300018>

LIU, Y. L.; SU, Y. H.; LAI, J. Y. In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using γ -glycidoxypolypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. **Polymer**, v. 45, n. 20, p. 6831-6837, Sep. 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.006>

LÓPEZ, F. A.; MERCÊ, A. L. R.; ALGUACIL, F. J.; LÓPEZ-DELGADO, A. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 633-639, feb. 2008.

LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C., SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 144-154, 2013. (<http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.973>)

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetite como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**, 2000, 176f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

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

SILVEIRA NETA, J. J.; SILVA, C. J.; MOREIRA, G. C.; REIS, C.; REIS, E. L. Remoção de corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80 utilizando resíduos de sementes de Mabea fistulifera Mart. como biossorvente. **Ambiente e Água**, Taubaté, v. 7, n. 1, p. 104-119, abr. 2012. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.854>TORRES, M. A. **Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção de proteínas BSA e Lisozima**, 2006, 146F. Tese de Doutorado - Unicamp, Campinas, 2006.

ZANONI, M. V. B.; SOUSA, W. R.; LIMA, J. P.; CARNEIRO, P. A.; FOGG, A. G.; Application of voltammetric technique to the analysis of indanthrene dye in alkaline solution. **Dyes and Pigments**. v. 68, n. 1, p. 19-25, jan. 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.12.008>