

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO BIOPOLÍMERO QUITOSANA COMO REMOVEDOR DE CORANTE TÊXTIL PRESENTE EM MEIO AQUOSO

CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF CHITOSAN BIOPOLYMER AS TEXTILE DYE REMOVER IN AQUEOUS ENVIRONMENT

José Alberto Pestana Chaves *
Cícero Wellington Brito Bezerra **
Hildo Antônio S. Silva **
Sirlane Aparecida A. Santana **

Resumo: Experimentos de cinética, isoterma e equilíbrio termodinâmico, referentes à adsorção do corante têxtil violeta 5R Remazol sobre quitosana em meio aquoso, foram estudados neste trabalho, além da caracterização do material adsorvente. Os métodos de caracterização utilizados foram: IV, TG, DR-X e MEV. As adsorções foram realizadas variando-se a concentração do corante (construção das isotermas), o tempo (testes de cinética), a temperatura (nos experimentos termodinâmicos) e o pH do meio. Os resultados de pH indicaram a melhor faixa de adsorção entre 4,0 e 6,0. A cinética reacional se baseia numa lei de pseudo-segunda ordem e a isoterma está de acordo com o modelo de Langmuir, sugerindo a quimiossorção como modelo de adsorção. Os resultados de ΔG° sempre apresentaram valores negativos nas temperaturas estudadas, indicando espontaneidade nesses processos. Já os valores positivos de ΔH° e ΔS° sugerem que a adsorção é um processo endotérmico com aumento na desordem do sistema.

Palavras-chave: Quitosana. Biopolímeros. Adsorção. Corantes têxteis.

Abstract: Kinetic, isotherm and thermodynamic equilibrium experiments related to adsorption of textile dye Remazol Violet 5R on chitosan in aqueous solution were studied in this work, besides the characterization of the adsorbent material. The following methods were utilized: IR, TG, X-DR and SEM. The adsorptions were carried out varying the concentration of the dye (construction of isotherms), the time (kinetics tests), the temperature (in the thermodynamic experiments) and the pH. The results indicated the best pH range for adsorption between 4.0 and 6.0. The kinetic reaction is according to pseudo-second order law and the isotherm result agrees to Langmuir model, suggesting chemisorption as a model of adsorption. The results of ΔG° always showed negative values at the temperatures studied, suggesting spontaneity in these processes. The positive values of ΔH° e ΔS° suggest that the adsorption is an endothermic process with an increase in system disorder.

Keywords: Chitosan. Biopolymers. Adsorption. Textile Dyes.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes e das águas de rejeito tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento da rigidez das leis ambientais (ZANONI; CARNEIRO, 2001). A descarga de um determinado efluente em um receptor hídrico deve estar dentro de certos parâmetros adotados por legislações vigentes, tendo como objetivo principal diminuir o impacto das atividades humanas sobre o ambiente aquático.

O tratamento através da adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que existem para remoção de metais pesados e

outros poluentes em solução, especialmente quando se usa adsorventes naturais de baixo custo, como, por exemplo, a quitosana, um copolímero preparado a partir da reação de desacetilação da quitina (biopolímero presente nas cascas de crustáceos e fungos) (TONHI; PLEPIS, 2002). A quitosana, por apresentar na sua estrutura polimérica grupos $-NH_2$ em cada unidade glicosídica, demonstra grande eficiência nos processos de adsorção, especialmente para espécies catiônicas (reagentes eletrofílicos) e para corantes aniônicos, caso o grupo amino se encontra protonado (CHATTERJEE et al, 2007).

Por essa razão, esse trabalho apresenta um estudo completo referente à caracterização da

* Doutor em Química. Professor do Colégio Universitário/UFMA E-mail: japchaves@ufma.br.

** Professores Doutores do Departamento de Química/CCET/UFMA.

quitosana através de técnicas espectroscópicas de infravermelho e difração de raio-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura e, posteriormente, a aplicação deste biopolímero como material adsorvente para remoção do corante têxtil violeta 5R Remazol, presente em soluções aquosas.

2 PARTE EXPERIMENTAL

A quitosana utilizada foi gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, da Universidade Federal do Ceará. O corante utilizado, violeta 5R Remazol, foi fornecido pela Fábrica de Toalhas de São Carlos/SP.

A caracterização da quitosana foi realizada através de técnicas de infravermelho (IV), termogravimetria (TG/DTG), difração de raio-X (DR-X) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os espectros de infravermelho foram obtidos, utilizando-se um espectrofotômetro da Bomem, modelo MB Series, usando pastilhas de KBr. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT 2960, utilizando atmosferas de N₂ e ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de gás de 30 mL.min⁻¹. Na difratometria de raio-X da quitosana, utilizou-se uma fonte de Cu-K α em 2 θ , na região compreendida entre 5 e 50° ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; corrente do tubo de 20 mA e voltagem de 30 kV), num difratômetro Shimadzu modelo XD3A. As morfologias dos pós de quitosanas foram obtidas com auxílio de um microscópio de varredura eletrônica JEOL, modelo JSM-6360 LS, por dispersão das amostras em uma fita condutora de dupla face, fixada sobre um suporte de grafite e recoberta com filme condutor de carbono. As medidas potenciométricas e leituras de pH das soluções foram realizadas por um pHmetro da Digimed, modelo DM 21, enquanto que as medidas condutimétricas foram realizadas por um condutivímetro da Digimed, modelo 21-D.

Os experimentos de adsorção foram realizados com temperatura e agitação constantes em um agitador tipo bandeja, da marca MLW. Já para as adsorções obtidas a diferentes temperaturas, foi utilizado um banho termostato da Quimis, modelo 344-B2 para determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Todos os experimentos de adsorção (variação do pH, cinética e isoterma) foram realizados em forma de batelada sob temperatura e agitação constantes. O procedimento experimental adotado no presente trabalho foi realizado obedecendo às seguintes etapas: aproximadamente 10,0 mg do material adsorvente, com partículas de tamanho entre 88 e 177 μm , foi pesado e a este foi adicionado 10 mL da solução do corante violeta em concentrações que variavam

entre 0,1 e 1,0 mg.mL⁻¹. Após um período pré-determinado, a mistura passou por filtração simples e o filtrado foi submetido imediatamente à análise espectrofotométrica na região do UV-VIS, sendo que as leituras de absorvância foram tomadas de acordo com o seu respectivo comprimento de onda máximo ($\lambda = 560 \text{ nm}$). Os experimentos de adsorção envolvendo a quitosana foram realizados em soluções cujo pH era de aproximadamente 6,0. Nos testes das isotermas, o tempo mínimo tomado para a adsorção do corante foi de 25 minutos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações físico-químicas da quitosana

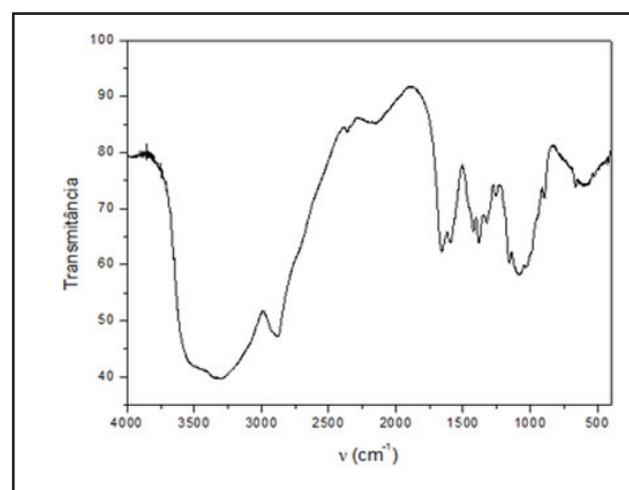


Figura 1 - Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana

A Figura 1 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho (IV) do composto quitosana. As principais bandas observadas nesse espectro foram: bandas de estiramento axial de -OH entre 3500 e 3250 cm⁻¹, sendo que uma dessas bandas (sobrepota ou não) está relacionada ao estiramento da ligação N-H que é bastante característica nessa mesma região. Uma banda próxima a 1660 cm⁻¹ é bastante significativa e pode ser atribuída à deformação axial de C=O de amida I, já que, como temos visto na literatura (MONTEIRO; AIROLDI, 1999), (LIMA; AIROLDI, 2004), (SANTOS et al, 2003), este polímero sempre apresentará quantidades de quitina ainda associadas na sua estrutura, daí a presença dos grupos carbonilas que aparecem no espectro. A pequena banda que aparece em 2880 cm⁻¹ é decorrente do estiramento dos grupos -CH₂ presentes no polímero, enquanto que os picos próximos a 1590 cm⁻¹ e 1090 cm⁻¹ referem-se às deformações relacionadas às ligações dos grupos NH₂ e C-N, respectivamente, características do grupo amino. Todas essas

bandas características são muito semelhantes àquelas descritas em trabalhos que apresentam a caracterização espectrométrica por IV da quitosana (MONTEIRO; AIROLDI, 1999), (LIMA; AIROLDI, 2004), (SANTOS et al, 2003), (LIMA et al, 2006).

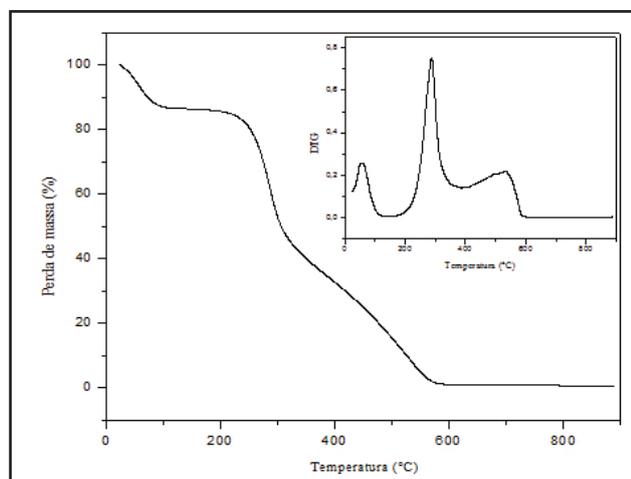


Figura 2 - Curva TG da quitosana para a razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar sintético, no intervalo de 25 a 900 °C

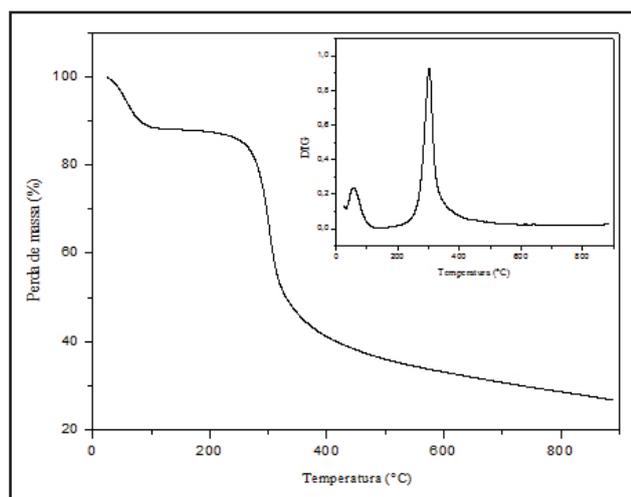


Figura 3 - Curva TG da quitosana para a razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂, no intervalo de 25 a 900 °C

As curvas de termogravimetria (TG) da quitosana nas duas atmosferas (ar sintético e N₂), em intervalos de 25 a 900 °C e na rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, são apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. O termograma da quitosana em atmosfera de ar sintético (Figura 2) apresentou três estágios de decomposição. A primeira etapa, compreendida entre 25 e 120 °C, corresponde à evaporação de água que se encontra ligada ao polímero. Na segunda etapa, entre as temperaturas de 200 e 400 °C, a decomposição acontece principalmente por desacetilação e despolimerização do composto, enquanto que a terceira etapa térmica (em temperaturas

maiores que 400 °C) é atribuída a degradações correspondentes aos resíduos finais do polímero (BRITO; CAMPANA Fo, 2007).

Já para o termograma referente à atmosfera de N₂, o perfil da amostra de quitosana apresentou somente duas etapas de decomposição. O primeiro estágio, próximo a 100 °C, também se refere ao desprendimento de água adsorvida ao biopolímero, e o segundo estágio, cujo patamar final encontra-se indefinido, se refere à degradação da cadeia polimérica, porém, como a atmosfera é a de um gás inerte, esta perda de massa está relacionada mais ao efeito térmico propriamente dito do que ao efeito reacional. É importante frisar também que os dois materiais analisados, tanto em atmosfera reativa (ar), como em atmosfera inerte (N₂), apresentaram boa estabilidade térmica até temperaturas próximas de 300 °C.

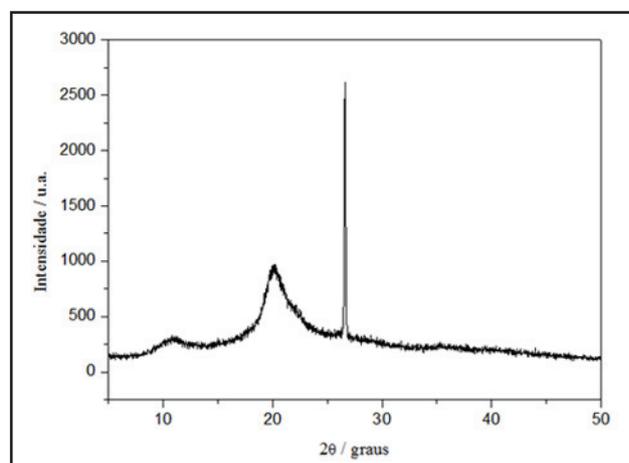


Figura 4 - Difração de raio-X da quitosana

A Figura 4 apresenta o difratograma referente à amostra de quitosana realizada na faixa 5<2θ<50°. No difratograma obtido, três picos são observados próximos a 11°, 20° e 26,5°, relacionados aos planos 020, 110 e 130, respectivamente (LIMA et al, 2006). Particularmente, o segundo (20° - plano 110) e terceiro picos (26,5° - plano 130) são correspondentes à reflexão cristalina apresentada pelo material, confirmando o seu caráter semicristalino quando este se encontra no estado sólido (AZEVEDO et al, 2007). Dessa forma, a partir dos picos de maior intensidade da difração de raio-X desse material, apresentados nessa figura, foi calculado o seu grau de cristalinidade (%CrI), cujo valor encontrado foi de aproximadamente 63 %, bem próximo do valor relatado por LIMA e co-autores (2006). As características morfológicas da quitosana foram estudadas por técnica de microscopia eletrônica de varredura, e os resultados são mostrados na Figura 5. A superfície da quitosana

demonstra um aspecto rugoso com poros que apresentam diâmetros da ordem de 10,12 nm, o que caracteriza esse material como sendo do tipo mesoporoso.

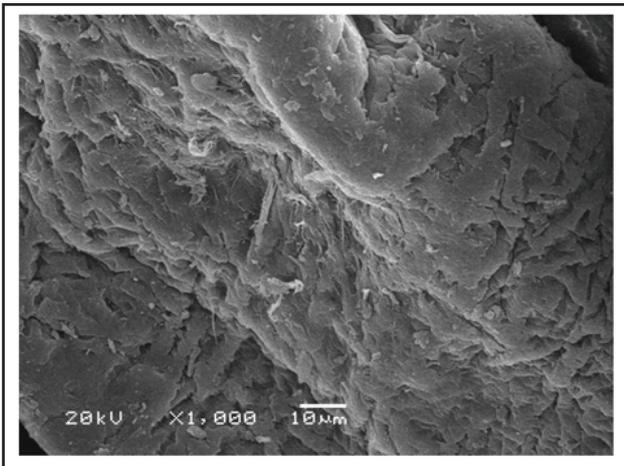


Figura 5 - Microfotografia da amostra de quitosana aproximada 1000 vezes

3.2 Estudos de adsorção

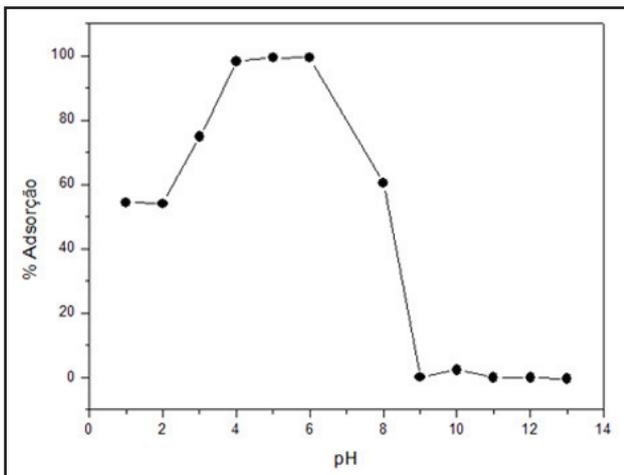
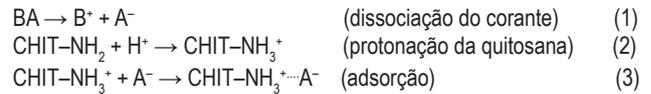


Figura 6 - Gráfico do efeito do pH na adsorção do corante violeta 5R sobre quitosana. Temperatura 28 ± 1 °C

Os estudos de adsorção foram realizados no sentido de encontrar o melhor pH de adsorção do corante sobre a quitosana e os resultados desses experimentos são apresentados na Figura 6. Com relação a essa figura, é interessante observar que o corante violeta apresentou as melhores condições de adsorção sobre a quitosana na faixa de pH entre 4,0 e 6,0, o que não ocorreu em valores de pH's mais alcalinos, especialmente a partir do pH 8,0. Isto pode ser justificado pelo fato de que, como a quitosana começa a protonar seus grupos $-NH_2$ a partir de pH 6,0 (UZUN; GÜZEL, 2004) para valores mais ácidos, é muito provável que devam existir interações eletrostáticas entre os grupos $-NH_3^+$ da quitosana e a espécie negativa oriunda do

corante (corante aniônico), já que esse corante encontra-se dissociado em meio aquoso nesses valores de pH (comprovado por experimentos de condutividade). Esse fato não é coerente para pH's alcalinos. Um modelo simples do mecanismo de interação entre o corante e a quitosana pode ser representado a seguir:



Em pH's ácidos, a diminuição na adsorção do corante sobre quitosana deve ser em função da solubilidade deste biopolímero, já que, para valores abaixo de pH 5,0, a quitosana começa a geleificar e a solubilizar-se no meio (KUMAR, 2000). Dessa forma, todos os demais experimentos de adsorção foram realizados em pH 6,0.

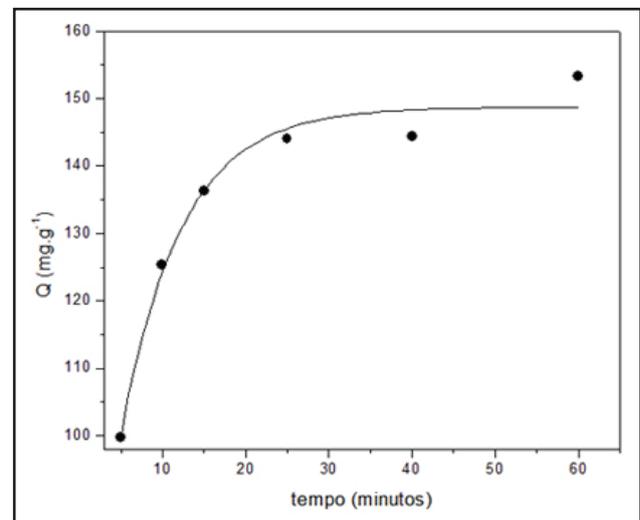


Figura 7 - Gráfico da cinética de adsorção do corante violeta 5R Remazol sobre a quitosana. Temperatura 28 ± 1 °C, pH 6,0

A Figura 7 apresenta os resultados da cinética de adsorção do corante sobre a quitosana em pH 6,0. Este gráfico é típico da cinética de adsorção de corantes sobre esses materiais poliméricos (WU et al, 2001), (CHATTERJEE et al, 2005), (SAHA et al, 2005), (UZUN, 2006), (BEKÇI et al, 2008), e, a partir destes resultados, o mecanismo de adsorção foi investigado, utilizando-se as equações 4 e 5 (ALLEN et al, 2005), sendo que os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (5)$$

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos referentes à adsorção do corante violeta 5R sobre quitosana

Corante	Quitosana					
	Segunda ordem			Primeira ordem		
	k (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	Q _e (mg.g ⁻¹)	R ²
Violeta	0,0022	148,98	0,9995	0,263	64,65	0,8552

Essas equações (4 e 5) são leis de velocidade integradas nas formas linearizadas para primeira e segunda ordens, respectivamente; Q_e e Q_t são as quantidades do corante adsorvidos sobre a quitosana no equilíbrio e no tempo t, respectivamente; k₁ (min⁻¹) e k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) são as constantes de velocidade de pseudoprimeira e segunda ordens, respectivamente.

Considerando os coeficientes de correlação obtidos em cada equação, bem como os valores de Q_e estimados a partir dessas equações, o mecanismo mais adequado aos valores experimentais obtidos se refere ao de pseudo-segunda ordem.

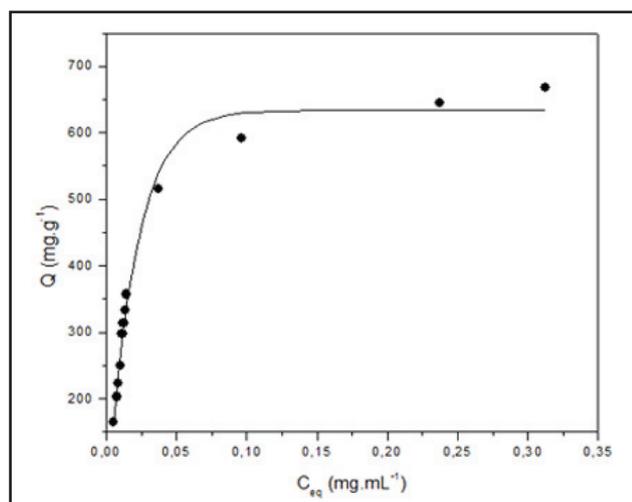


Figura 8 - Isoterma de adsorção do corante violeta sobre a quitosana. Temperatura 28±1 °C, pH 6,0

O resultado da isoterma de adsorção do corante violeta sobre a quitosana em pH 6,0 é mostrado na Figura 8. Geralmente esses modelos de adsorção estão de acordo com as equações teóricas de Langmuir ou Freundlich. Neste caso particular, os resultados experimentais foram mais coerentes com a equação de Langmuir, mostrada abaixo:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K_{ad} \cdot C_e} \quad (6a)$$

onde Q_{max} (mg.g⁻¹) é a quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa da quitosana, K_{ad} é a constante de Langmuir (dm³.g⁻¹) e os outros termos têm seus significados já relatados.

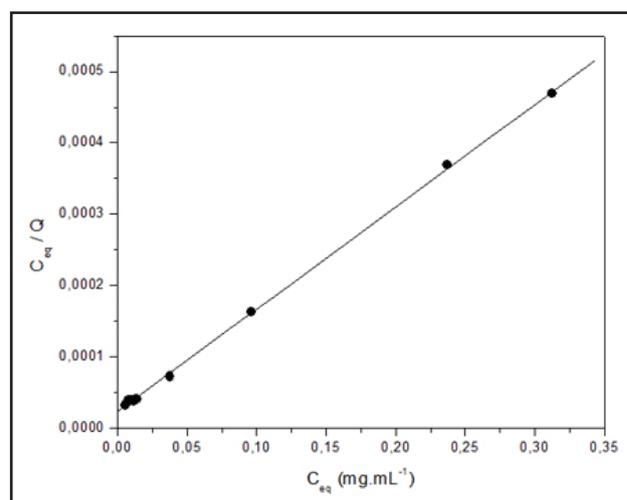


Figura 9 - Isoterma de Langmuir referente à adsorção do corante violeta sobre a quitosana. Dados extraídos da Figura 8

Como pode ser observada na Figura 8, a capacidade adsorptiva aumenta de acordo com a concentração de equilíbrio do corante no meio até atingir uma completa saturação da superfície do adsorvente em concentrações mais elevadas. Os parâmetros relacionados a esse processo, a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) e a constante de Langmuir (K_{ad}) foram obtidas usando a equação de Langmuir na forma linearizada (Equação 6b), de acordo com o método gráfico (Figura 9). Esses resultados estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções do corante violeta 5R sobre a quitosana

Corante	Quitosana		
	K _{ad} (dm ³ .g ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	R ²
Violeta	60,54	699,30	0,9998

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_{ad}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (6b)$$

Essa isoterma revelou que a quitosana possui uma boa capacidade de adsorver o corante violeta, retendo sobre a sua superfície uma grande quantidade dessa substância com pouco material utilizado. Do ponto de vista econômico, estes resultados são altamente satisfatórios, associados ao fato de que pouco tempo também é utilizado para que o processo seja totalmente efetivado (os resultados de cinética comprovam isto).

Os processos de adsorção dos corantes sobre a quitosana também foram estudados para se determinar os parâmetros termodinâmicos energia livre (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°). Para tais determinações, utilizou-se as seguintes equações (CHIOU; LI, 2003):

$$K_e = \frac{C_{ad}}{C_{sol}} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT2,303 \log K_e \quad (8)$$

$$\log K_e = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (9)$$

onde K_e representa a constante de equilíbrio, C_{ad} é a quantidade de corante adsorvido ao adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), C_{sol} é a concentração de corante presente na solução em equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), T é a temperatura da solução (K) e R é a constante dos gases. As variações de entalpia e de entropia desses processos foram calculadas a partir dos coeficientes angular e linear dos gráficos, respectivamente, utilizando-se para

isso a Equação 9. Os valores de ΔG° foram obtidos diretamente com o emprego da Equação 8 e todos os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Observando os resultados apresentados na Tabela 3, fica claro que a eficiência na adsorção do corante sobre a quitosana (K_e) vai aumentando à medida que a temperatura também aumenta e o valor numérico de ΔG° diminui com o aumento da temperatura, indicando que a reação é espontânea e bastante favorável em temperaturas mais elevadas ($T \geq 28^\circ\text{C}$). O valor positivo de ΔH° indica que o processo é endotérmico, enquanto que o valor positivo de ΔS° está associado com um aumento na ordem na superfície do material adsorvente. Casos de adsorção em que o aumento da temperatura propicie um aumento na adsorção da espécie em solução aquosa é comum para íons metálicos (M^{n+}_{aq}) onde o inchaço dos poros do material propicie um acréscimo do número de sítios disponíveis, aumentando assim a quantidade de espécies adsorvidas (KARTHIKEYAN *et al.*; 2004), (ANOOP; ANIRUDHAN, 2002). Porém, para moléculas maiores como a do corante estudado, a troca de moléculas de água previamente adsorvidas no material (já observado nas análises de TG) com as moléculas do corante, bem como a ruptura na esfera de hidratação de cada molécula do corante parecem desempenhar maior importância nesses processos. No caso do corante violeta, foi verificada que a sua condutividade antes e após dissolução em água variou de 0,70 a 396 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, ou seja, significa que a molécula do corante encontrava-se hidratada em solução e, como resultado, alguma energia tem que ser absorvida para liberar o corante da zona de hidratação (processo endotérmico).

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante violeta 5R sobre a quitosana

Temperatura (K)	Parâmetros termodinâmicos				
	Adsorção do corante violeta em quitosana				
	K_e	ΔG° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔH° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	R^2
301	2,735	-2,535			
308	3,779	-3,404			
313	5,631	-4,497	+56,461	+194,582	0,9990
318	7,536	-5,340			
323	10,976	-6,433			

Já o fato de a variação de entropia representar um aumento na desordem do processo deve estar associada com a hidratação da superfície do material. Cada molécula do corante pode substituir mais de uma molécula de água previamente adsorvida, o que, por si só, já representa a diminuição da ordem e também a esfera de hidratação é quebrada durante o processo, o que leva a um aumento na entropia e, portanto, ser esse o termo que influencia espontaneidade da adsorção.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como conclusão deste trabalho, podemos afirmar que a quitosana pode ser usada como material adsorvente para remoção de corantes similares ao estudado, presentes em meios aquosos ou águas residuais. Os resultados demonstraram que o processo de adsorção depende do pH do meio e o melhor valor de pH para a adsorção estava na faixa de 4,0 a 6,0.

A cinética de adsorção segue a um mecanismo de pseudo-segunda ordem e o modelo teórico de Langmuir foi o mais adequado aos resultados das isotermas descritas, indicando possivelmente adsorções do tipo quimissorção.

Os parâmetros termodinâmicos apresentados indicaram que a adsorção do corante sobre a quitosana é um processo espontâneo, endotérmico e tem tendência à desordem.

Finalmente, este polímero demonstrou uma grande capacidade em adsorver o corante violeta e pode ser usado como material de baixo custo para remoção de poluentes ambientais, especialmente os corantes presentes em águas residuais.

REFERÊNCIAS

ALLEN, S.J. et al. Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.286, n.1, p.101-109, 2005.

ANOOP, K.K.; ANIRUDHAN, T.S. A preliminary examination of the adsorption characteristics of Pb(II) ions using sulphurised activated carbon prepared from bagasse pith. *Indian Journal of Chemical Technology*, v.9, n.1, p.32-40, 2002.

AZEVEDO, V.V.C. et al. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, n.3, p.27-34, 2007.

BEKÇI, Z. et al. Sorption of Malachite green on chitosan bead. *Journal of Hazardous Materials*, v.154, n.1, p.254-261, 2008.

BRITO, D.; CAMPANA Fo., S.P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. *Thermochimica Acta*, v.465, n.1-2, p.73-82, 2007.

CHATTERJEE, S. et al. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.288, n.1, p.30-35, 2005.

CHATTERJEE, S. et al. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloid and Surface A*, v.299, n.1-3, p. 146-152, 2007.

CHIOU, M.S.; LI, H.Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, v.50, n.8, p.1095-1105, 2003.

JUSTI, K.C. et al. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridilmethyl)aminomethyl]4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of cooper(II) adsorption. *Polymer*, v.45, n.18, p.6285-6290, 2004.

KARTHIKEYAN, G.; ANBALAGAN, K.; ANDAL, N.M. Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn(II) onto chitosan. *Journal of Chemical Sciences*, v.116, n.2, p.119-127, 2004.

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

LIMA, I.S.; AIROLDI, C. A thermodynamic investigation on chitosan-divalent cation interactions. *Thermochimica Acta*, v.421, n.2, p.133-139, 2004.

LIMA, I.S.; LAZARIN, A.M.; AIROLDI, C. Cyclic voltammetric investigations on copper Δ -N,O-succinated chitosan interactions. *Carbohydrate Polymers*, v.64, n.3, p.385-390, 2006.

MONTEIRO Jr., O.A.C.; AIROLDI, C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.212, n.2, p.212-219, 1999.

SAHA, T.K. et al. Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxyl-1,1'-azonaphtalene-3,4',6-trisulfonate adsorption onto chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.286, n.2, p.433-439, 2005.

SANTOS, E.S. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13, n.4, p.242-249, 2003.

TONHI, E.; PLEPIS, A.M.G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-

quitosana. *Química Nova*, v.25, n.6, p. 943-948, 2002.

UZUN, I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments*, v.70, n.2, p.76-83, 2006.

UZUN, I.; GÜZEL, F. Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and *p*-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution. *Journal*

of Colloid and Interface Science, v.274, n.2, p.398-412, 2004.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dye and metal ions on chitosan. *Water Research*, v.35, n.3, p.613-618, 2001.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v.29, n.174, p.61-64, 2001.