

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

GIOVANNA KAE KAMIMURA MARINO

Estudo comparativo da adsorção dos íons dos metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em
materiais derivados de quitosana

São Carlos

2023

GIOVANNA KAE KAMIMURA MARINO

Estudo comparativo da adsorção dos íons dos metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em materiais derivados de quitosana

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Juliano José Corbi

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

K337e Kamimura Marino, Giovanna Kae
Estudo comparativo da adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} em materiais derivados de quitosana / Giovanna Kae Kamimura Marino; orientador Juliano José Corbi. São Carlos, 2023.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Adsorção. 2. Quitosana e derivados. 3. Íons metálicos . 4. Remoção de metais. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Giovanna Kae Kamimura Marino
Título do TCC / Title: Estudo comparativo da adsorção dos íons dos metálicos Cu ²⁺ , Pb ²⁺ e Cd ²⁺ em materiais derivados de quitosana
Data de defesa / Date: 07/07/2023

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Juliano Jose Corbi (orientador)	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SHS	
Professor Davi Gasparini Fernandes Cunha	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SHS	
Mestre Daniel Peroni Abrahao	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SHS	

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Prof. Rafael Salomão

Coordenador da Disciplina SMM0325 - Trabalho de Conclusão de Curso

AGRADECIMENTOS

A meu pai e minha mãe, meus maiores apoiadores, incentivadores e orientadores, que sempre acreditaram em meus sonhos e fizeram o impossível para ajudar a realizá-los.

A meu irmão, por sempre me auxiliar nos momentos mais difíceis. A meus tios e tias, pelo carinho e incentivo aos estudos. A meus primos e primas, pelo companheirismo e amizade.

A minhas amigas, que me apoiaram, ensinaram, e compartilharam comigo muitas experiências universitárias e tornaram esta jornada muito especial.

Ao meu professor orientador, por todo o auxílio. A todos os professores e funcionários, tanto do campus da USP de São Carlos, em que estive por 4, 5 anos, quanto da USP de Lorena, em que passei por 2 anos, pela receptividade e todos os aprendizados.

A Deus e Meishu-Sama pela vida, pela fé e por todo o amor. Aos membros de minha igreja das cidades de Presidente Prudente, Guaratinguetá e São Carlos, que me acolheram durante os anos de faculdade.

RESUMO

MARINO, G. K. K. **Estudo comparativo da adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em materiais derivados de quitosana.** 2023. 70 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Os metais podem apresentar alta toxicidade e sua contaminação pode trazer graves riscos à saúde. A adsorção é um processo de descontaminação, que por apresentar boa capacidade de ligação com metais vem sendo estudado para o tratamento da água, em conjunto com a quitosana, um material biodegradável, abundante e facilmente modificado quimicamente. Assim, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o potencial dos materiais derivados de quitosana na remoção de íons metálicos de Chumbo (Pb^{2+}), Cobre (Cu^{2+}) e Cádmio (Cd^{2+}) no tratamento de água. A partir da revisão de 13 artigos, publicados no ano de 2023, foram elaborados tabelas e gráficos, que compararam a capacidade de adsorção, eficiência da remoção destes íons bem como a natureza da adsorção e sua cinética, além dos fatores que influenciam no processo como temperatura e pH. Os resultados mostraram adsorventes com bons desempenhos, com adsorções máximas de 209 mg/g 149,25 mg/g e 313,162 mg/g para os íons de Cobre, Cádmio e Chumbo, respectivamente. A faixa de pH ideal foi entre 5 e 8, com menor capacidade em meios mais ácidos e básicos, que variaram de acordo com os grupos funcionais e estruturas quimicamente modificadas, por reticulação e enxerto, do adsorvente. Em relação à cinética da adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem foi predominante, assim como a isoterma de Langmuir foi o modelo mais bem ajustado para a maioria dos adsorventes. Também foi analisada a capacidade de reutilização dos materiais, em que grande parte dos estudos obtiveram resultados positivos, mantendo uma eficiência superior a 70% após 3 ciclos.

Palavras-chave: Adsorção, Quitosana e derivados, Íons metálicos, Remoção de metais.

ABSTRACT

MARINO, G. K. K. **Comparative study of the adsorption of metallic ions Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} in materials derived from chitosan.** 2023. 70 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Metals can be highly toxic and their contamination can pose serious health risks. Adsorption is a decontamination process, which, due to its good binding capacity with metals, has been studied for water treatment, together with chitosan, a biodegradable, abundant and easily chemically modified material. Thus, the present work aims to evaluate the potential of chitosan-derived materials in the removal of metallic ions of Lead (Pb^{2+}), Copper (Cu^{2+}) and Cadmium (Cd^{2+}) in water treatment. From the review of 13 articles, published in the year 2023, tables and graphs were prepared, which compared the adsorption capacity, efficiency of removal of these ions, as well as the nature of adsorption and its kinetics, in addition to the factors that influence the process such as temperature and pH. The results showed adsorbents with good performance, with maximum adsorptions of 209 mg/g, 149.25 mg/g and 313.162 mg/g for Copper, Cadmium and Lead ions, respectively. The ideal pH range was between 5 and 8, with lower capacity in more acidic and basic media, which varied according to the functional groups and chemically modified structures, by crosslinking and grafting, of the adsorbent. Regarding the kinetics of adsorption, the pseudo-second order model was predominant, as well as the Langmuir isotherm was the best fit model for most adsorbents. The reuse capacity of the materials was also analyzed, in which most of the studies obtained positive results, maintaining an efficiency greater than 70% after 3 cycles.

Keywords: Adsorption, Chitosan and derivatives, Metal ions, Removal of metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da quitosana e quitina.....	35
Figura 2 - Polimorfos da quitina	35
Figura 3 - Formas de isotermas de adsorção	38
Figura 4 – Efeito do pH nos íons de Cu^{2+} e Cd^{2+} na capacidade adsortiva	44
Figura 5 – Efeito do pH nos íons de Pb^{2+} na capacidade adsortiva	45
Figura 6 – Efeito do pH nos íons de Pb^{2+} e Cd^{2+} na eficiência.....	45
Figura 7 – Efeito das dosagens nos íons na capacidade adsortiva	47
Figura 8– Efeito das concentrações dos íons na capacidade adsortiva	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fator de separação da adsorção	40
Tabela 2 - Capacidade de adsorção dos derivados de quitosana	43
Tabela 3- Adsorventes com modelo cinético de maior ajuste	51
Tabela 4 - Adsorventes com modelo cinético de maior ajuste	52
Tabela 5 – Adsorventes e eficiência na reutilização	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A-type	Nanohíbridos de quitosana multifuncional superparamagnéticos com alanina
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
CS	Quitosana
Csaa 1 Cl	Hidrogel de Carboximetil Quitosana-Nanoargila 1
Csaa 2 Cl	Hidrogel de Carboximetil Quitosana-Nanoargila 2
Csaa 3 Cl	Hidrogel de Carboximetil Quitosana-Nanoargila 3
CS/PVA-Pr-Met	quitosana/poli(álcool vinílico) incorporadas à metformina
CS TU2.10	Aerogéis ultraleves de tioureia-quitosana
CS2.5	Aerogéis ultraleves de 2.5 quitosana
CS2.10	Aerogéis ultraleves 2.10 quitosana
Cs-g-GA	Grânulos de quitosana
CS/GA/ECH	quitosana reticulada com GA/epicloridrina
CS/GA/MBA	Quitosana reticulada com glutaraldeído/metileno bisacrilamida
CSPVA	Resinas variantes de quitosana enxertadas com álcool
polivinílico	
Cu	Cobre
FLA	Flambagem Localizada da Alma
Fo@CC	Composto magnético de quitosana
Fo@CC-PM	Composto magnético de quitosana funcionalizado com PSSMA
GA	glutaraldeído
K	Graus Kelvin
Mg/g	Miligrama por grama
MC	Compósito metálico
MNC	Nano compósito metálico de quitosana
MSC	composto magnético de quitosana enxertado com sílica
NP-Fo@CC-PM	Composto magnético de quitosana não poroso
N,O CMCS	N, O carboximetilquitosana
Pb	Chumbo
PMC	Compostos magnéticos de quitosana
PMSC	Compostos magnéticos de quitosana revestidos com sílica enxertados com polímero
PFO	Modelo de pseudo-primeira ordem
PSSMA	Polieletrólito aniônico poli(ácido 4-estirenosulfônico- co-ácido maleico) sal de sódio
PSO	Modelo de pseudo-segunda ordem
RL	Fator de separação
R-MCS	Nanohíbridos de quitosana multifuncional superparamagnéticos
TA-type	Nanohíbridos de quitosana multifuncional superparamagnéticos com amina
Zno-gqds	Nano compósito de Zinco
ZnO-gqds/Chit quitosana	Nano compósito ZnO-gqds embutido em biopolímero de quitosana

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Modelo de pseudo-primeira ordem.....	37
Equação 2 – Modelo de pseudo-segunda ordem.....	38
Equação 3 – Capacidade de adsorção.....	38
Equação 4 – Isoterma de Lagmuir	40
Equação 5 – Fator de separação	40
Equação 6 – Isoterma de Freundlich.....	41
Equação 7 – Isoterma de Sips.....	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2. OBJETIVO.....	33
2.1 Objetivo Geral.....	33
2.2 Objetivos Específicos.....	33
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	34
3.1 Adsorventes.....	34
3.1.1 Quitosana.....	34
3.2 Cinética da adsorção.....	37
3.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	37
3.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	38
3.3 Isotermas de adsorção	38
3.3.1 Isoterma de Langmuir	40
3.3.2 Isoterma de Freundlich.....	41
3.3.3 Outros modelos de isotermas de Sips.....	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Efeito do pH	44
5.2 Efeito de dosagem	47
5.3 Efeito da concentração dos íons iniciais.....	48
5.4 Efeito da temperatura	50
5.5 Cinética da adsorção.....	51
5.6 Isoterma da adsorção.....	52
5.7 Reutilização.....	54
REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com o aumento populacional e da industrialização, uma quantidade cada vez maior de resíduos industriais de diversos setores, contendo altas concentrações de diversos metais pesados, vem sendo despejada em rios, lagos e mares ao redor do mundo.

Os metais, como Chumbo (Pb), Cádmiio (Cd) e Cobre (Cu), são elementos naturais que apresentam alta toxicidade, por serem capazes de interferir nos processos celulares. Sua contaminação pode resultar em uma série de sintomas, como “distúrbios do sistema nervoso central, doenças renais, doenças hepáticas, insônia, instabilidade emocional, depressão e problemas visuais” (JAN et al., 2015, p.2). Esses efeitos podem ter um impacto no aumento da taxa de letalidade.

Além disso, a presença de metais pesados não é apenas um risco à saúde humana, mas também a de outros seres vivos, conforme foi observado em um estudo nas ilhas Kerguelen, que identificou traços de metais pesados em diversos tipos de invertebrados, peixes e aves (CIPRO et al., 2017).

Assim, dada a relevância e gravidade do assunto, diversas pesquisas sobre remoção de íons metálicos vêm sendo desenvolvidas por diferentes métodos, como troca iônica, precipitação química, extração por solvente e os processos de adsorção, que é definido baseado em alguns critérios como a viabilidade, o impacto ambiental e o custo-benefício (CRINI, LICHTFOUSE, 2019).

Segundo Soliman e Moustafa (2020), o processo de adsorção é amplamente utilizado em aplicações industriais, como catalisadores heterogêneos, carvão ativado e purificação de água. Ele é um processo bastante vantajoso por apresentar condições operacionais fáceis, boa capacidade de ligação de metais e pode ser realizado com baixo custo e é considerado um método eficiente e não destrutivo ao meio ambiente para a remoção de metais pesados de resíduos. É um fenômeno de superfície no qual átomos, íons ou moléculas de um gás, líquido ou substância dissolvida se ligam aos sítios ativos de um produto, formando um filme em sua superfície.

Para remoção de metais pesados, diversos adsorventes têm sido fabricados a partir de polissacarídeos, como a quitosana, a celulose, o carvão ativado, a biomassa de resíduos agrícolas, entre outros. O carvão ativado tem sido reconhecido como um dos adsorventes mais eficazes devido à sua capacidade de adsorção e à alta área superficial específica, no entanto,

sua aplicação tem sido limitada pelo custo relativamente elevado (ZHANG, ZENG, CHENG, 2016).

Deste modo, há a necessidade da busca por novas tecnologias de tratamento eficientes, que tenham menores custos, e que tenham também menores impactos ambientais. Assim, estudos têm se concentrado no desenvolvimento de materiais a partir de microrganismos, como bactérias, leveduras, algas, entre outros e suas as capacidades de ligação com metais (GOYAL, JAIN, BANERJEE, 2003).

Um destes materiais, é a quitosana, um biopolímero derivado da quitina, que é extraída de crustáceos, e por apresentar características favoráveis como a ampla disponibilidade na natureza, não toxicidade, biocompatibilidade e o baixo custo, tem sido muito estudada (GAMEGE et al., 2023).

Apesar de apresentar algumas propriedades que podem desfavorecer sua adsorção, como baixa estabilidade térmica e área superficial, a quitosana apresenta uma estrutura de fácil modificação química (PILLAI, PAUL, SHARMA, 2009), por meio de métodos físicos e/ou químicos, como formações de nano compósitos (HE, ZHANG, WANG, 2023), reticulações (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023) e enxertos (HUANG et al., 2023), de modo a reduzir a solubilidade em ácidos e aumentar a capacidade de adsorção (GUIBAL, 2014).

No entanto, o processo de adsorção de metais é complexo e depende da química dos íons metálicos, das propriedades específicas dos organismos, principalmente na superfície e da influência físico-química do ambiente, como o pH, temperatura e a concentração do metal (GOYAL, JAIN, BANERJEE, 2003).

Assim, dada a relevância do tema para a preservação dos ambientes e dos seres vivos, este estudo tem por objetivo comparar o desempenho de diferentes materiais derivados da quitosana, assim como os fatores que influenciam o processo de adsorção.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O estudo tem como objetivo principal realizar um levantamento bibliográfico sobre os estudos publicados em 2023 sobre o potencial dos materiais derivados de quitosana na remoção de íons Chumbo (Pb^{2+}), Cobre (Cu^{2+}) e Cádmio (Cd^{2+}).

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a capacidade de adsorção e eficiência da remoção de íons Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cádmio (Cd) de efluentes, dos adsorventes derivados de quitosana.
- Verificar a influência da concentração do adsorvato, efeito de pH, efeito da temperatura e dosagem do adsorvente nos processos analisados.
- Verificar a cinética de adsorção e mecanismo de adsorção nos adsorventes analisados.
- Verificar a possibilidade de reutilização do adsorvente, assim como a eficiência do material no reuso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Adsorventes

A adsorção é um processo de transferência de massa, em que substâncias presentes numa fase líquida ou gasosa são retidas na interface com uma superfície sólida. Essa a superfície sólida que realiza a adsorção é chamada de adsorvente, enquanto as substâncias adsorvidas são chamadas de adsorvatos (RUTHVEN, 1984).

A adsorção de moléculas em um substrato pode ser classificada como fisissorção e quimissorção, de acordo com a força de interação entre o substrato e o adsorvato. A fisissorção engloba interações eletrostáticas fracas, que são facilmente rompidas, como interações de Van der Waals, dipolo-dipolo e forças de London.

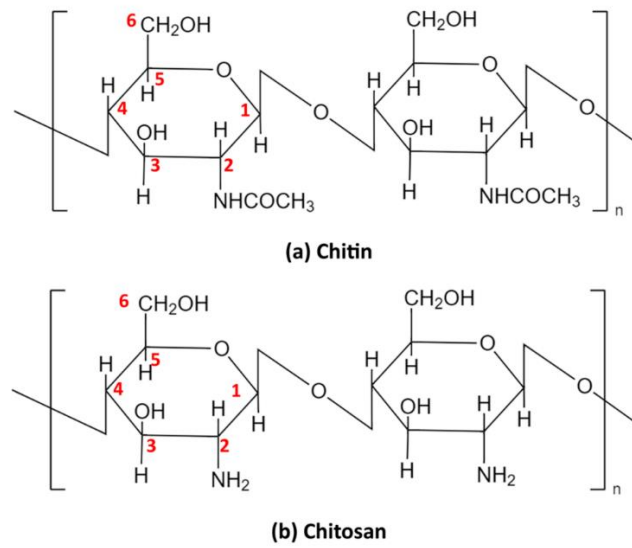
A quimissorção ocorre quando há ligação covalente entre o adsorvato e o substrato, com o compartilhamento ou transferência de elétrons, mas a formação dessas ligações pode ser originada de interações fisissorvidas e de espécies ligadas a hidrogênio, de forma que a taxa de condensação durante o processo de adsorção pode depender das taxas de fisissorção e quimissorção (SIMS, HARMERE, QUINTON, 2019).

Mesmo o processo de adsorção de metal ser complexo e depender da química dos íons metálicos e de propriedades específicas do adsorvente (GOYAL, JAIN, BANERJEE, 2003), o processo de adsorção tem se mostrado um método eficaz. Além disso, com o desenvolvimento de adsorventes de polímeros naturais, como a quitosana e celulose, pode ser sustentável, renovável e não ter alto custo (BALOO et al., 2021).

3.1.1 Quitosana

A quitosana, (poli[β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-d-glucopiranoses]), é obtida pela desacetilação da quitina, N-acetil-D-glucosamina(β -(1-4)-poli-N-acetil-D-glucosamina), um dos biopolímeros mais abundantes na natureza (Guarnieri et al., 2022). A quitina é produzida nas cascas de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos e algas verdes (KAUR, DHILLON, 2014).

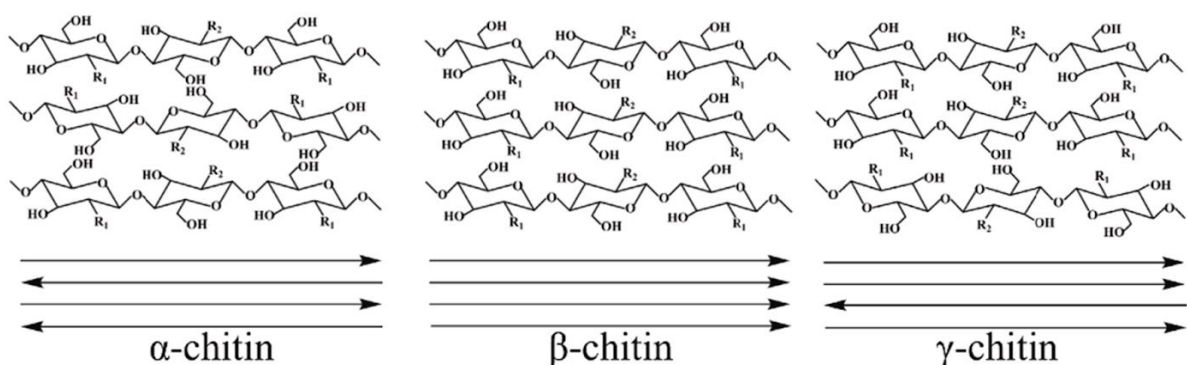
Figura 1 - Estrutura da quitosana e quitina



Fonte: GAMEGE et al., (2023).

A quitina pode apresentar três polimorfos, notados como β , γ e α . A forma β é arranjada em paralelo, e é obtida principalmente de moluscos, como lulas e a forma γ contém dois filamentos paralelos e um antiparalelo de quitina (KHOUSHAB, YAMABHAI, 2010). Já a forma α é obtida principalmente nas conchas de mariscos, sendo a mais abundante. Apresenta alinhamento antiparalelo, por dar origem a ligações de hidrogênio fortes, sendo mais estável e menos insolúvel, o que limita sua aplicação (GÓMEZ, CECILIA, 2020).

Figura 2 - Polimorfos da quitina



Fonte: Wang, Zhuang (2022)

O processo de obtenção da quitosana envolve várias etapas. Primeiramente, ocorre a desmineralização, na qual ácidos orgânicos são utilizados para remover os minerais presentes

(PELLIS, GUEBITZ, NYANHONGO, 2022). Em seguida, ocorre a desproteíntização, na qual compostos alcalinos são empregados para eliminar as proteínas. Após essa etapa, em alguns casos há a descoloração, com o objetivo de remover pigmentos indesejados. Por fim, ocorre a etapa de desacetilação (BAJAJ, WINTER, GALLERT, 2011).

A desacetilação é o processo pelo qual os grupos acetil são removidos e substituídos por grupos amino reativos. O grau de desacetilação determina a porcentagem de grupos amino livres na estrutura (Mohan, Ganesan, Muralisankar, Jayakumar, Sathishkumar, Uthayakumar, Chandirasekar, Revathi, 2020), de modo a influenciar suas propriedades físico-químicas e biológicas, como relação ácido-base, características eletrostáticas, biodegradabilidade, propriedades de sorção e capacidade de quelar íons metálicos, assim como sua aplicabilidade (HUSSAIN, IMAN, MAJI, 2013).

Assim, apesar da principal diferença entre quitosana e quitina estar relacionada ao grau de desacetilação (BAGHERI, ARAMESH, LEE, 2022), onde a quitina geralmente possui um grau de acetilação em torno de 0,90, o que significa que as unidades acetiladas são predominantes, enquanto, a quitosana apresenta um grau de desacetilação acima de 0,65, o que indica que é um derivado parcial ou totalmente N-desacetilado (KOMI, HAMBLIN, 2016), apresentam diferentes propriedades.

3.1.1.2 Características da quitosana

Os parâmetros mais significativos que influenciam as propriedades da quitosana são o grau de desacetilação e peso molecular (Pellis, Guebitz, Nyanhongo, 2022). O grau de desacetilação, define o teor de acetil no biopolímero, assim como o número de grupos amino livres na cadeia polimérica, devido às pontes de hidrogênio intra e intermoleculares presentes, afetando a solubilidade da quitosana e o caráter policatiônico (Alves, Healy, Pinto, Cadaval, Breslin, 2021).

De forma que o controle de propriedades físico-químicas, como cristalinidade (Pillai, Paul, Sharma, 2009), viscosidade (Zhou, Chen, Kong, Liu, Cha, Kennedy, 2008) e degradação térmica, assim como propriedades mecânicas, como resistência a tração, têm mostrado correlação com a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia principal (Tavares, Flores, Rodrigues, Hertz, Noreña, 2020).

A quitosana é um biopolímero capaz de conferir propriedades requisitadas, por possuir grupos funcionais amino, (Rafique, Zia, Zuber, Tabasum, Rehman, 2016) e apresentar duas funcionalidades hidroxila, que permitem modificações químicas. Por meio de reações químicas, como eterificação, esterificação, reticulação, copolimerização de enxerto (Pillai, Paul, Sharma,

2009) pode se ligar com hidrogeis (redes de polímeros), compostos que apresentam magnetismo e compósitos (materiais formados pela combinação de outros materiais). Devido à longa gama de atividades biológicas, a quitosana tem muitas aplicações (RAFIQUE et al., 2016).

3.2 Cinética da adsorção

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, sendo útil para definir o tempo de equilíbrio (NEŠIĆ; VELIČKOVIĆ; ANTONOVIĆ, 2013). Ela avalia o mecanismo de reação entre o composto orgânico ou íons metálicos (KAVISRI et al., 2023) e envolve a transferência de massa para o interior do adsorvente, da superfície até alcançarem as regiões mais internas pelo processo de difusão, através dos macroporos (NASCIMENTO et al., 2020).

Na análise da adsorção, são empregados métodos de ajuste linear ou não linear da cinética. O uso do índice de qualidade do ajuste é fundamental para determinar o modelo que melhor descreve o processo (MUSAH et al., 2022). A seleção dos modelos cinéticos depende principalmente da adequação dos dados experimentais com base no valor do coeficiente de determinação. Além disso, a adsorção calculada no valor de equilíbrio deve ser próxima à adsorção experimental no valor de equilíbrio.

Entre os modelos cinéticos mais populares para estudar a cinética de adsorção de metais pesados e quantificar a extensão da absorção na cinética de adsorção, destacam-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Febrianto et al., 2009).

3.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O processo de adsorção descrito pelo modelo cinético de pseudo-primeira tem como reação predominante, a fisissorção. O modelo afirma que se houver um reagente em excesso, sua concentração relativa permanecerá constante, de modo que o adsorvente pode capturar o adsorvato a uma taxa constante (HAJILI et al., 2023). Pode ser expressa pela equação 1:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_1) t] \quad (1)$$

Em que q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio e q_t no tempo e K_1 é a constante da pseudo-primeira ordem, que da velocidade da adsorção.

3.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Já o processo de adsorção do modelo cinético pseudo-primeira é a adsorção com predominância da quimissorção, com processo de difusão não homogêneo. Sua equação é geralmente expressa da seguinte forma, conforme a equação 2:

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

Em que q_t é a capacidade de adsorção no tempo, q_e no equilíbrio e K_2 é a constante de velocidade para a adsorção de pseudo-segunda ordem.

3.3 Isotermas de adsorção

Após as trocas moleculares ou iônicas e a concentração de soluto permanecer constante, o equilíbrio de adsorção é atingido. Neste estágio é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente, por meio dos dados experimentais em conjunto com os modelos de isotermas (NASCIMENTO et al., 2020).

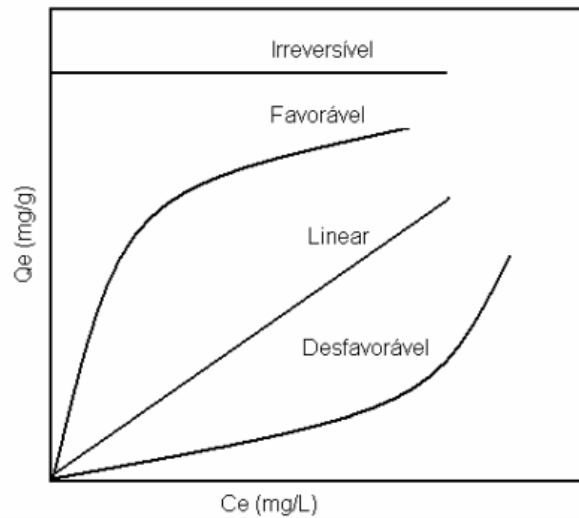
As isotermas de adsorção são modelos matemáticas que descrevem, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos (ALLEONIO, CAMARGO, CASAGRANDE, 1998) Otimizam os resultados dos mecanismos de adsorção, e permitem compreender as propriedades de superfície, a inter-relação entre adsorventes e adsorvatos e capacidades dos adsorventes (KYZAS, MATIS, 2015).

Por meio de dados experimentais é possível construir gráficos de isoterma de adsorção, conforme a Figura 3, plotando a concentração do soluto, determinada de modo experimental, com a capacidade de adsorção, que é calculada pela equação 3:

$$q_e = \frac{(C_0 + C_e)v}{m} \quad (3)$$

Sendo C_0 a concentração inicial do adsorbato, v o volume da solução e m a massa do adsorvente.

Figura 3 - Formas de isotermas de adsorção



(Fonte: MOREIRA,2008)

De acordo com Moreira (2008), os gráficos podem apresentar 3 comportamentos principais: ser linear, favorável ou desfavorável. No primeiro caso, mostra-se que a proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato indica que a quantidade de adsorvato retido e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já no segundo caso, a quantidade de adsorvato retido é superior à concentração de equilíbrio. Por fim, no último caso, ocorre o oposto.

Os modelos de isotermas podem ser classificados de acordo com o número de parâmetros envolvidos. No entanto, cada modelo apresenta suas limitações, de modo a não se ajustarem a todos os processos de adsorção analisado (CHEN et al., 2022).

A escolha do melhor modelo de adsorção requer alguns critérios básicos. Um dos critérios é que deve haver um bom ajuste entre a função isotérmica e os dados, assim como a função da isoterma deve ser termodinamicamente viável, ou seja, deve atender a três requisitos: “i) quando a concentração chega a zero, a isoterma deve ser linear; ii) na concentração máxima deve haver capacidade finita; e iii) para todas as concentrações, a inclinação deve ser positiva” (AL-GHOUTI, DA'ANA, 2020).

A isoterma de Henry, considera a mais simples, representa um modelo de um parâmetro, por exemplo. Relaciona a quantidade de adsorvato na superfície com a pressão parcial do gás adsorvente e fornece uma boa aproximação para a adsorção de adsorvatos em concentrações relativamente baixas, onde as moléculas de adsorvato são consideradas isoladas (AYAWEI, EBELEGI, WANKASI, 2017).

3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir, que apresenta dois parâmetros, é empregado adsorções de compostos em meio aquoso em uma fase sólida. Esse modelo pressupõe que a distribuição do composto entre as duas fases é governada por uma constante de equilíbrio e que na reação, há a formação de uma monocamada de material adsorvido em uma superfície adsorvente uniforme, em uma temperatura constante, de modo que no equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais (Elmorsi, 2011).

O modelo de Langmuir na forma linear pode ser representado pela equação 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

Em que q_e representa a quantidade adsorvida, q_m é a quantidade máxima adsorvida, K_e é a constante de afinidade e C_e a concentração de equilíbrio na solução.

Para sabermos se o sistema é adequado ao modelo de Langmuir, o gráfico deve ser linear (Neto, Cartaxo, Neves, Menezes, 2014).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas por uma constante adimensional chamada fator de separação, conforme a equação 5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Em que K_L é a constante de Langmuir, C_0 é a concentração inicial de adsorvato. De modo que, os valores de R_L também indicam se a adsorção é favorável, ou não, conforme a tabela

Tabela 1 – Fator de separação da adsorção

R_L	Adsorção
Maior que 1	Desfavorável
1	Linear
Entre 0 e 1	Favorável
0	Irreversível

Fonte:NETO et al. (2014)

A constante de pode apresentar relação com a variação da área adequada e porosidade do adsorvente, que está diretamente relacionada a maior capacidade de adsorção.

3.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, também muito utilizada em estudos de adsorção, descreve a adsorção que ocorre em multicamada. O modelo prevê que a concentração no adsorvente aumenta, com o aumento da concentração de adsorvato na solução. (Loris, Raoul, Cyrille, Idris-Hermann, Giscard, Clovis, Gabche, Jean, 2022) Assim, a equação 6 expressa seu modelo:

$$\text{Log}C_{ad} = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Sendo K_F , a constante da isoterma de Freundlich e $\frac{1}{n}$, o fator de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1.

Além de utilizado para superfície homogênea, o modelo também é adequado para uma superfície altamente heterogênea (Ayawei, Angaye, Wankasi, Dikio, 2015).

3.3.3 Outros modelos de isotermas

Por fim, a isoterma de Sips, também conhecida como Langmuir-Freundlich, é uma expressão isotérmica versátil que simula ambos os comportamentos (Jeppu, Clement, 2012), mostrada na equação 7:

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + a_s C_e^{\beta_s}} \quad (7)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorvato contido no adsorvente no equilíbrio, K_s é a constante de equilíbrio de Sips, C_e é a concentração do íon em equilíbrio, β_s é o expoente da isoterma de Sips e a_s é constante do modelo de isoterma de Sips.

Em baixas concentrações de adsorvato, o modelo se assemelha ao modelo de Freundlich, enquanto em altas concentrações, o modelo de Langmuir. Os parâmetros da isoterma de Sips são dependentes da temperatura e concentração, e as constantes isotérmicas podem ser determinadas através de linearização ou regressão não linear. (Ayawei, Ebelegi, Wankasi, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho trata-se de uma revisão bibliográfica a respeito de materiais derivados da quitosana, empregados no processo de adsorção de metais Chumbo (Pb), Cádmiio (Cd) e Cobre (Cu). Para isso, por meio de pesquisas online, em sites como Web of Science e Google Acadêmico, foram selecionados 13 artigos, publicados ou antecipadamente disponíveis nos meses de março e abril de 2023, ao apresentarem os fatores que influenciavam os processos de adsorção e que envolvessem os íons estudados.

Os métodos empregados no trabalho foram a construção de gráficos e tabelas em Excel, a partir da compilação e da comparação entre os dados, dos diferentes materiais de cada artigo. Foram feitas análises dos parâmetros que afetam a adsorção e sua cinética, como pH, temperatura, concentrações de íons, procurando-se correlações e diferenças entre os adsorventes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Baseado em 13 artigos, os processos de adsorção de diferentes materiais combinados com a quitosana foram analisados. Conforme a Tabela 2 que sintetiza os valores das capacidades adsorptivas de cada adsorvente, em suas condições de melhor desempenho, chamadas de ideiais.

Tabela 2 - Capacidade de adsorção dos derivados de quitosana

Adsorvente	Íons	Capacidade de adsorção (mg/g)	Concentração de íons (mg/L)
monólitos CS	<i>Cu</i> ²⁺	92,1	250
ZnO-GQDs/Chit	<i>Cd</i> ²⁺	149,25	80
PMSC	<i>Pb</i> ²⁺	111,12	100
CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10	<i>Pb</i> ²⁺	101,113	100
Cs/GA/MBA	<i>Cu</i> ²⁺	95,7	200
Cs/GA/MBA	<i>Pb</i> ²⁺	99,15	100
Cs/GA/ECH	<i>Cu</i> ²⁺	80,4	100
Cs/GA/ECH	<i>Pb</i> ²⁺	93,14	100
Cs-g-GA	<i>Cu</i> ²⁺	88,4	100
Cs-g-GA	<i>Pb</i> ²⁺	77	100
N, O CMCh	<i>Cu</i> ²⁺	30,2	100
N, O CMCh	<i>Pb</i> ²⁺	44,8	100
MNC	<i>Cu</i> ²⁺	5,16	100
MNC	<i>Pb</i> ²⁺	9,38	1000
CS	<i>Cd</i> ²⁺	67,5	1000
CS/n-Hap	<i>Cd</i> ²⁺	126,65	300
PVA-CS/CE	<i>Pb</i> ²⁺	50,54	300
PVA-CS/CE	<i>Cd</i> ²⁺	41,82	50
CSPVA	<i>Pb</i> ²⁺	3,02	50
CsAA 1 Cl, CsAA 2 Cl e CsAA 3 Cl	<i>Pb</i> ²⁺	125	5,3
PSSMA (FO@CC-PM)	<i>Cu</i> ²⁺	141,7	100
r-MCS	<i>Cu</i> ²⁺	62,72	80
A-type	<i>Cu</i> ²⁺	108	932
TA-type	<i>Cu</i> ²⁺	209	622
CS/PVA-Pr-Met	<i>Pb</i> ²⁺	313,162	829

Dados: materiais adsorventes: monólitos CS (HAJILI et al, 2023); N,O CMCS; CSGA; CSGAMBA; CSGAECH (ABDEL-RAOUF et al, 2023).; MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023); Fo@CC-PM; Fo@CC; NP-Fo@CC-PM (WANG, YOU, 2023); r-MCS (AL-GHAMDI et al, 2023); TA-type e A-type; ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al, 2023); PMSC e MSC(HUANG et al, 2023); CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023); PVA-CS/CE (ALJAR et al, 2023); CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023), CS/PVA-Pr-Met (Ramsheh et al., 2023), CS e Cs/n-Hap (EL KAIM BILLAH, R. et al., 2023) (fontes).

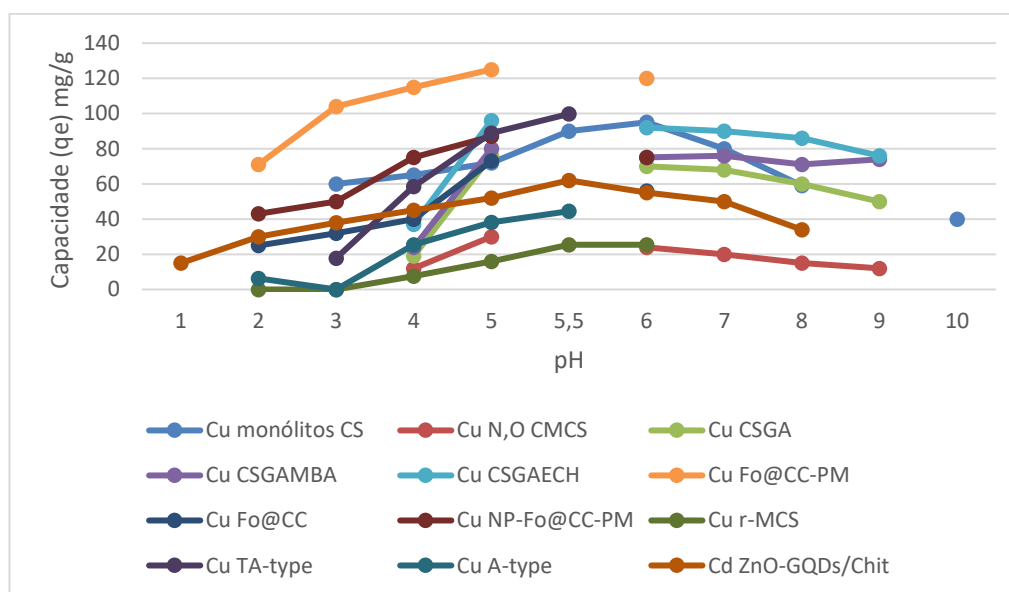
Fonte: Autoria própria (2023).

Como pode ser observado, há uma grande divergência de valores que variam de 3,02 mg/g a 313,162 mg/g, nos íons de Pb^{2+} , 5,15 mg/g a 209 mg/g para Cu^{2+} e 41,82 mg/g a 126,65 para Cd^{2+} em diferentes condições de pH, concentração de íons, na adsorção isolada, sem a presença de outros íons que podem competir no processo. Essa divergência evidencia o efeito de cada material combinados a quitosana, mas principalmente o respectivo potencial.

5.1 Efeito do pH

Um dos principais fatores que interferem no processo de adsorção de íons metálicos é o pH da solução. Isso ocorre devido o pH afetar a protonação do polímero (Guibal, 2004). Assim, nos diversos estudos, seu efeito foi analisado e efeito do de cada material e íon metálico foi sintetizado em gráficos nas Figuras 4, 5 e 6.

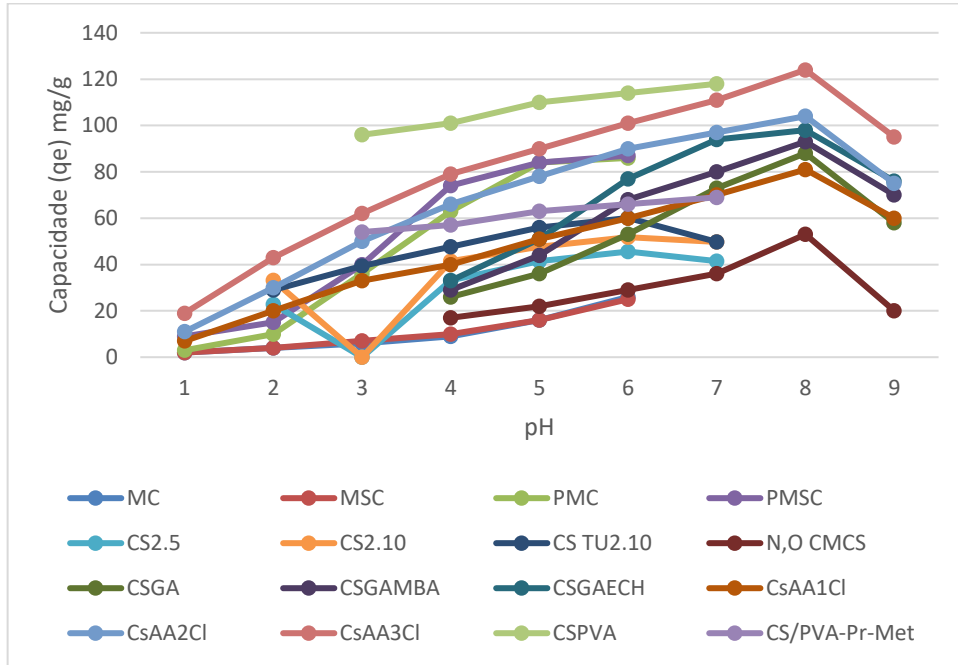
Figura 4 – Efeito do pH nos íons de Cu^{2+} e Cd^{2+} na capacidade adsorptiva



Dados: materiais adsorventes: monólitos CS (HAJILI et al, 2023); N,O CMCS; CSGA; CSGAMBA; CSGAECH (ABDEL-RAOUF et al, 2023).; Fo@CC-PM; Fo@CC; NP-Fo@CC-PM (WANG, YOU, 2023); r-MCS (AL-GHAMDI et al, 2023); TA-type e A-type;CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023)(fontes).

Fonte: Aatoria própria (2023).

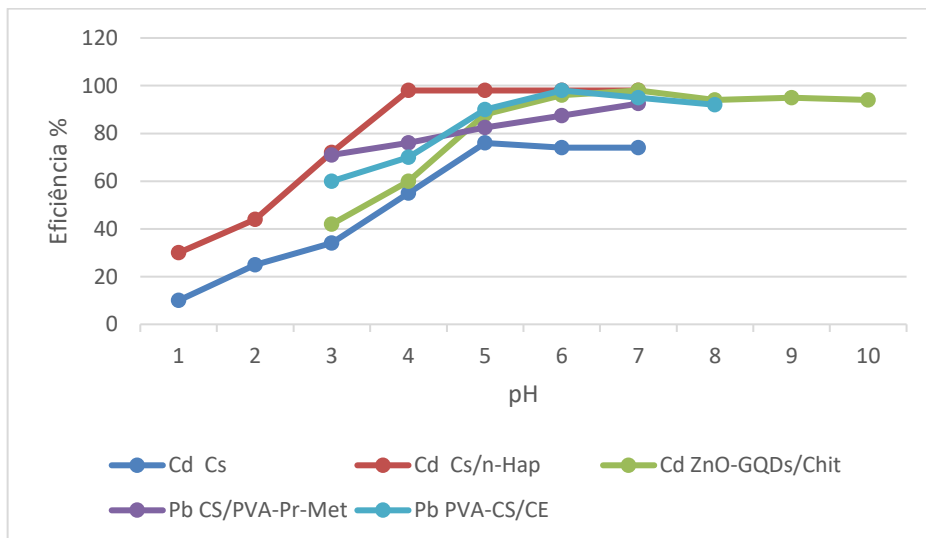
Figura 5 – Efeito do pH nos íons de Pb^{2+} na capacidade adsortiva



Dados: materiais adsorventes: N,O CMCS; CSGA; CSGAMBA; CSGAECH (ABDEL-RAOUF et al, 2023); PMSC e MSC(HUANG et al, 2023); CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023); PVA-CS/CE (ALJAR et al, 2023); CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023), CS/PVA-Pr-Met (Ramsheh et al., 2023) (fontes).

Fonte: Aatoria própria (2023).

Figura 6 – Efeito do pH nos íons de Pb^{2+} e Cd^{2+} na eficiência



Dados materiais adsorventes: Cs e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023.); CS/PVA-Pr-Met (RAMSHEH et al., 2023); PVA-CS/CE (ALJAR et al., 2023); ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al., 2023)

Fonte: A autoria própria (2023).

Conforme foi observado, a faixa de pH ideal para os íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} variou entre 5-8, de forma que foi observada uma tendência do aumento da capacidade de adsorção, assim como da taxa de remoção dos íons, com o aumento do pH.

Isto pode ser observado, no estudo da adsorção por CS e Cs/n-Hap, em que para os íons de Cd^{2+} , a taxa de remoção, em pH 2 foi de 20% e 40%, enquanto em pH 7, foi de 70% e 95%, conforme mostrado na figura 6, evidenciando a melhoria do desempenho da CS, não apenas com a inclusão do n-Hap, mas também dos materiais nos outros adsorventes, como ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al., 2023, que atingiu a adsorção de 60 mg/g dos íons de Cd^{2+} , em seu pH máximo, 6 (HUANG, 2023).

Essa variação se deve a alta concentração de íons livres de hidrogênio (H^+) em pH baixo, que torna os grupos amino do nano composto propensos a reação de protonação reduzindo a efetividade da complexação dos íons metálicos, ao formar $-NH_3^+$. Com o aumento do pH, a quantidade de íons H^+ livre é reduzida e os sítios ativos são liberados para os cátions metálicos do Cd^{2+} , reduzindo a protonação e a repulsão eletrostática (HE, ZHANG, WANG, 2023).

Já para valores de pH bem básicos, superiores a 8, foi observada uma redução na adsorção, como foi evidenciado no estudo dos aerogéis CS2.5, CS2.10 e CSTU2., que a capacidade de adsorção de Pb^{2+} foi de 43,5 mg/g para 39,4 mg/g, 51,8 mg/g para 47,7 mg/g e 60,0 mg/g, para 51,8 mg/g, respectivamente, ao elevar o pH

de 6 para 7. Segundo os autores, isso se deve provavelmente à formação de hidróxidos de Pb (GHIORGHITA et al., 2023), assim como a diminuição da solubilidade e consequente precipitação dos íons metálicos (SARAVANAN, PARTHASARATHY, KUMAR, 2023).

Conforme observado, apesar dos adsorventes apresentarem desempenhos inferiores em pH muito ácidos (inferiores a 3) e pH muito básicos (superiores a 9), o valor do pH ideal provavelmente deve variar de acordo com os grupos funcionais, como o fosfato (PO_4^{3-}), presente no Cs/n-Hap, grupos $-OH^-$, $-NH_2$ da tiouréia e amina $-NH_2$ da quitosana de acordo com a concentração de cada adsorvente, que reagem de diferentes formas em meios ácidos e básicos. A estrutura química também afeta, de forma que polímero reticulados quimicamente, apresentam maior estabilidade da quitosana em meio ácido, como o caso do

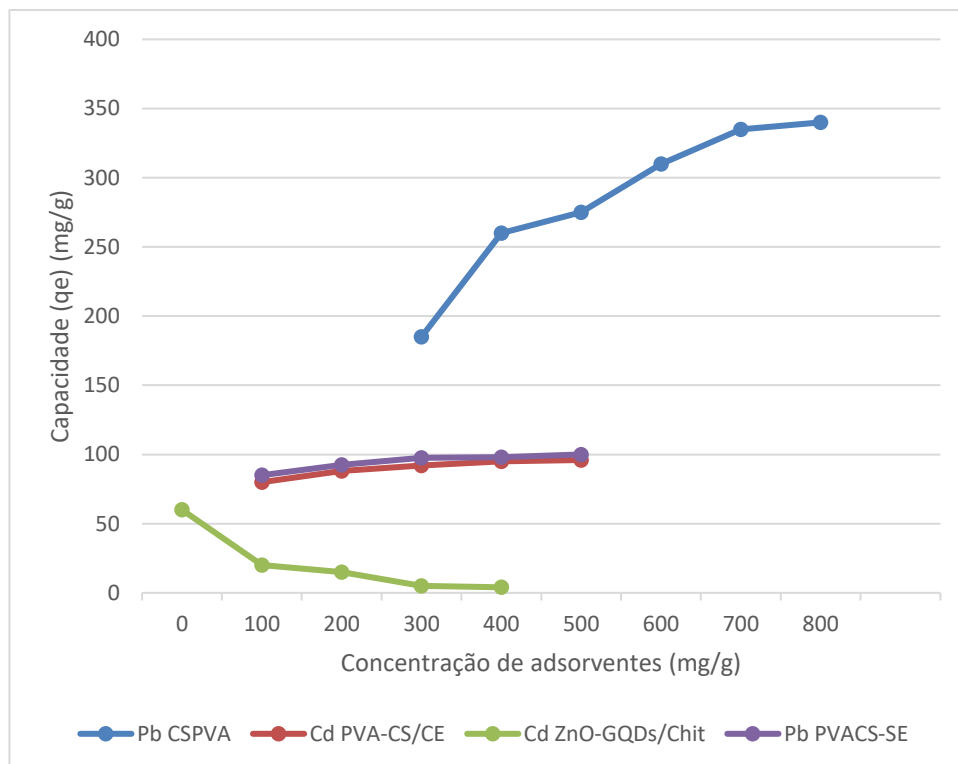
PMSC e MSC, materiais reticulados. Também foi levantado por HUANG et al. (2023) uma maior à proteção do núcleo magnético (2023), que aumenta a resistência a ácidos, de modo que para os íons de Pb^{2+} , para meios mais ácidos, ou básicos PMC e MSC.

Para a remoção dos íons de Cu^{2+} e Cd^{2+} , de acordo com a figura U, em pH mais altos, entre 8 e 10, o adsorvente que teve melhor desempenho, foi CsGAECH e CsGAMBA, enquanto em pH mais baixos entre 2 e 4, Fo@CC-PM, monólitos CS e NP-Fo@CC-PM. Já em pH menos ácidos e mais neutros, entre 5 e 7, dentro da faixa de pH ideal os adsorventes que tiveram melhores desempenhos são: Fo@CC-PM, TA-type e CSGAECH.

5.2 Efeito de dosagem

Outro fator influente na adsorção é a quantidade de dose de adsorvente na reação, que fornece informações sobre a quantidade de íons que é adsorvida em relação ao número de sítios de adsorção disponíveis (NASEERUTEEN et al., 2018). Assim, alguns destes estudos foram sintetizados na figura 7.

Figura 7 – Efeito das dosagens nos íons na capacidade adsorviva



Dados: materiais adsorventes: CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023); CS/PVA-Pr-Met ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al, 2023) (fonte)

Fonte: Autoria própria (2023).

Na adsorção por MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023), que contaram com uma variação de massas até 2250 mg para adsorção dos íons de Cu^{2+} e Pb^{2+} que com o aumento da adsorção

foi observado um aumento da eficiência do adsorvente, primeiramente de forma linear e rápida, em seguida de forma lenta até atingir o equilíbrio. Ao contrário, a capacidade de adsorção diminuiu, e passou a ser lenta (HE, ZHANG, WANG, 2023)

A mesma tendência foi observada, r-MCS (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023) para íons de Pb^{2+} , assim como os ZnO-GQDs/Chitn para os íons de Cd^{2+} (SEDAGHATIAN, 2023), conforme a figura 7. Isso ocorre, provavelmente, pois o aumento da quantidade de adsorvente, aumenta o número de sítios ativos por unidade de volume de solução dos adsorventes, de forma que mais íons sejam removidos (MAJUMDER, MOHANTY, 2008).

Porém, conforme a dosagem torna-se muito alta, o número de locais de adsorção é muito maior que a quantidade de íons a serem removidos, reduzindo a capacidade de adsorção e a taxa de utilização do adsorvente (HE, ZHANG, WANG, 2023). Além disso, a área superficial tende a aumentar à medida que a dosagem de adsorvente é incrementada (NASEERUTEEN et al., 2018).

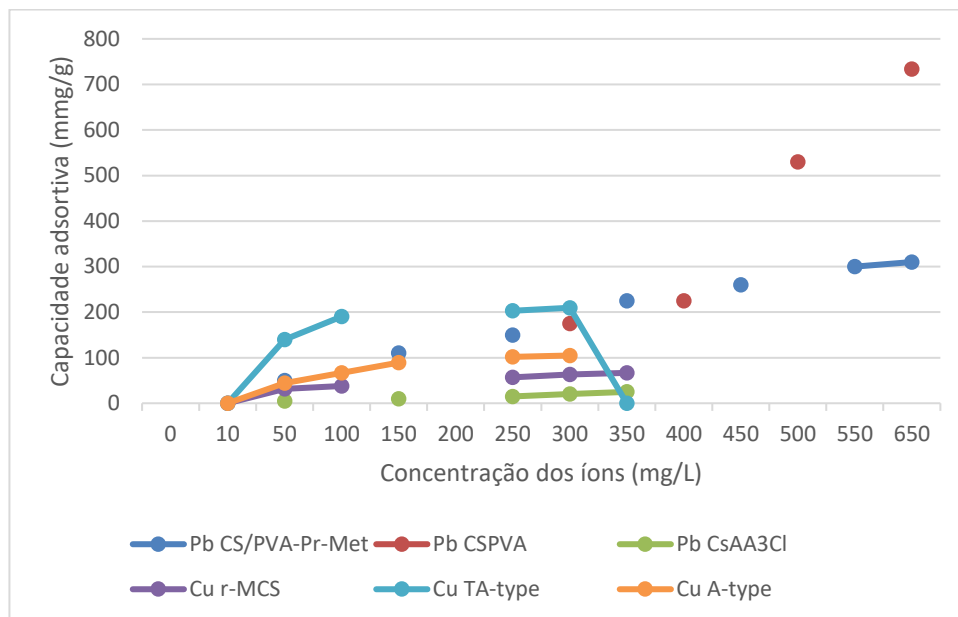
O estudo da Cs e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023), apresentam a mesma predisposição, porém não houve um aumento significativo na remoção de íons de Cd^{2+} , o que pode indicar que não houve aumento na área superficial total disponível, provavelmente porque os locais de adsorção foram agregados e/ou a superfície do adsorvato não estava totalmente acessível para adsorção.

Já no CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023) e PVA-CS/CE (ALJAR et al, 2023), obteve tendência oposta, com o aumento da capacidade de adsorção e redução da remoção dos íons. Isso foi observado também no CsAA3Cl (ABDEL-RAOUF et al, 2023) em dosagens inferiores, que variaram até 100 mg/g. Com o aumento da quantidade de adsorvente, houve um aumento da capacidade de absorção de metal dos íons metálicos Pb^{2+} . Imagina-se que este resultado se deve a incorporação de nanopartículas de argila na matriz polimérica que aumentam a relação superfície/volume, por ser um material argiloso, que melhora o desempenho de absorção do hidrogel (RAOUF, et al., 2023).

5.3 Efeito da concentração dos íons iniciais

Da mesma forma que a dosagem de adsorvente, a variação da concentração do adsorvato, também interferirá no processo, visto que a concentração inicial de íons metálicos pode eliminar a resistência de transferência de massa entre a solução líquida e a fase de superfície adsorvente (AL-GHAMDI et al, 2023). Assim na Figura 8 é apresentada a tendência de alguns adsorventes.

Figura 8– Efeito das concentrações dos íons na capacidade adsorptiva



Dados: materiais adsorventes: r-MCS, TA-type, A-type (AL-GHAMDI et al, 2023); CS/PVA-Pr-Met.; CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023); CsAA3Cl (ABDEL-RAOUF et al, 2023) (fonte)

Fonte: Autoria própria (2023).

Conforme a figura 8, nos adsorventes nano híbridos r-MCS, TA-type, A-type (), a capacidade de adsorção aumenta à medida que aumentam as concentrações iniciais e de equilíbrio de Cu^{2+} , assim como nos adsorventes de CS e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023) para adsorção de íons Cd^{2+} , que com o aumento da concentração inicial, a capacidade de adsorção (q_e) atingiu valores de 67,5 e 126,65 mg/g, respectivamente, e praticamente nenhuma saturação foi notada em concentrações mais altas.

O mesmo pode ser notado, na adsorção por ZnO-GQDs/Chit, com íons Cd^{2+} (SEDAGHATIAN et al, 2023), como também foi apontado no estudo de PVA-CS/CE (ALJAR et al., 2023) Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} como também os CsAA1Cl, com os íons de Pb^{2+} (ABDEL-RAOUF et al, 2023).

Isso pode estar relacionado à alta disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente em baixas concentrações de e Pb^{2+} , que conforme o aumento das concentrações, aumenta-se a capacidade de adsorção. Posteriormente, pode ocorrer e estabilização (HUANG et al., 2023).

Para os adsorventes, MNC, nos íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} em relação a q_e , o mesmo ocorreu, enquanto a η diminui continuamente com o aumento da concentração inicial de íons metálicos

(HE, ZHANG, WANG, 2023). Isso pode estar relacionado à saturação rápida do sítio de adsorção e à falta de espaço suficiente para adsorção adicional (LEMMA, KIFLIE, KASSAHUN, 2023).

Entretanto, a tendência oposta é observada para produtos reticulados, como o adsorvente Cs/GA/MBA e Cs/GA/ECH que obteve a mais alta η 91,8 e 93,4% para cátions de Cu^{2+} , Pb^{2+} a 100 ppm (variando-se de 25 a 100 mg/L), respectivamente, o que indica a presença de numerosos sítios ativos em Cs/GA Quitosana reticulada /MBA disponível para absorção de metais pesados em altas concentrações (ABDEL-RAOUF et al, 2023). Assim, como ocorre no CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023), enxertadas com álcool poli vinílico.

5.4 Efeito da temperatura

Outro fator que pode influenciar a capacidade de adsorção e eficiência da remoção dos íons é a temperatura. Em alguns estudos, como do PMSC e MSC (HUANG et al, 2023) foi observado um aumento da adsorção e remoção, com o aumento da temperatura variando-se de 298,15 K para 318,15 K, obtendo-se de 98,44 e 46,68 mg/g para 118,51 e 59,69 mg/g.

Essa relação também foi observada em outros adsorventes e íons, como na adsorção por CS e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023) que apresentaram uma tendência linear com a temperatura na adsorção de íons de Cd^{2+} . Isso também foi observado no MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023), principalmente para os íons de Cu^{2+} , em que houve um aumento mais significativo do que nos íons de Pb^{2+} . Essa relação pode apresentar-se pelo aumento da temperatura contribuir com a mobilidade dos íons metálicos, visto que a energia térmica adicionada, aumenta a energia cinética compostos iônicos, que passam a interagir mais com os sítios ativos na superfície.

Além disso, o aumento da temperatura também aumenta a energia média das moléculas presentes na solução, permitindo que um maior número delas adquira energia suficiente para se ligar aos sítios ativos na superfície adsorvente e pode produzir um inchamento na estrutura interna dos adsorventes, levando a uma maior penetração de íons. (ALKAN et al., 2004). Assim, esses adsorventes mencionados se mostraram endotérmicas, que absorvem calor, ao serem favorecidas pelo aumento da energia térmica.

Entretanto, nos adsorventes GA-EHC GA-MBA N, O CMCh e Cs-g-GA (ABDEL-RAOUF et al, 2023) com o aumento da temperatura, houve o inverso, a redução da capacidade de adsorção. Segundo Abdel-Raouf et al (2023), isto se deve, ao fato de em temperaturas mais

altas, ocorrer o encolhimento e desordem na estrutura da rede, que leva à dessorção de metais, evidenciando a influência da natureza do material e dos grupos funcionais.

5.5 Cinética da adsorção

Para compreender a dinâmica de adsorção e determinar a constante de taxa cinética, nas pesquisas analisadas foram realizadas modelagem dos dados cinéticos por diversos modelos (EL KAIM BILLAH et al., 2023) entretanto, os modelos que mais se ajustaram as reações foram de pseudo-primeira ordem (PFO) e a pseudo-segunda ordem (PSO).

Tabela 3- Adsorventes com modelo cinético de maior ajuste

Adsorvente	Íons	Modelo cinético
r-MCS, TA-type, A-type	Cu^{2+}	PSO
Cs/GA/MBA, Cs/GA/ECH, Cs-g-GA, N, O CMCh	$Pb^{2+} e Cu^{2+}$	PSO
CS/PVA-Pr-Met	Pb^{2+}	PSO
CS2.5, CS2.10, CSTU2.10	Pb^{2+}	PFO
CsAA 1 Cl, CsAA 2 Cl e CsAA 3Cl	Pb^{2+}	PFO
CSPVA	Pb^{2+}	PSO
MNC	$Pb^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}$	PSO
monólitos CS	Cu^{2+}	PSO
PMSC e MSC	Pb^{2+}	PSO
PSSMA (FO@CC-PM)	Cu^{2+}	PSO
PVA-CS/CE	$Pb^{2+} e Cd^{2+}$	PSO
CS e CS/n-Hap	Cd^{2+}	PSO
ZnO-GQDs/Chit	Cd^{2+}	PSO

Dados: materiais adsorventes: monólitos CS (HAJILI et al, 2023); N,O CMCS; CSGA; CSGAMBA; CSGAECH (ABDEL-RAOUF et al, 2023).; MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023); Fo@CC-PM; Fo@CC; NP-Fo@CC-PM (WANG, YOU, 2023); r-MCS (AL-GHAMDI et al, 2023); TA-type e A-type; ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al, 2023); PMSC e MSC(HUANG et al, 2023); CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023); PVA-CS/CE (ALJAR et al, 2023); CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023), CS/PVA-Pr-Met (Ramsheh et al., 2023), CS e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023) (fontes).

Fonte: Autoria própria (2023).

No caso dos ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al, 2023), os resultados indicaram que o modelo de PSO ordem foi uma explicação eficaz para a adsorção, mostrando que a quimissorção é a principal etapa, que determina as taxas de reação e afeta a disponibilidade de

sítios ativos. O mesmo ocorre na remoção dos íons Pb^{2+} em PMSC e MSC (HUANG et al, 2023), CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023) entre outros conforme a tabela X.

No adsorvente MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023), o modelo mais adequado também foi PSO ordem nos íons de Cu^{2+} e Pb^{2+} , apesar do modelo cinético de Elovich também fornecer bons ajustes para as curvas cinéticas. Neste caso, o bom ajuste pode indicar que o processo de adsorção é um processo de difusão não homogêneo regulado por uma combinação da taxa de reação e fatores de difusão (HE, ZHANG, WANG, 2023) assim como CS/PVA-Pr-Met (RAMSHEH et al, 2023).

Entretanto, nos adsorventes CsAA 1 Cl, CsAA 2 Cl e CsAA 3 Cl (ABDEL-RAOUF et al, 2023) a adsorção de íons Pb^{2+} foi mais consistente com o modelo cinético de PFO, sugerindo a predominância da fisissorção (LUAN et al, 2023). Da mesma forma nos aerogéis CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10, o que segundo GHIORGHITA et al. (2023), pode estar relacionado à disponibilidade de um alto número de grupos funcionais ricos em elétrons expostos na superfície das paredes dos poros.

5.6 Isoterma da adsorção

Para compreender o equilíbrio do processo de adsorção, a interação entre a quantidade de adsorvato adsorvida e não adsorvida pode ser descrita pelos modelos de isotermas (Lemma, Kiflie, Kassahun, 2023). De acordo com os estudos, conforme na tabela a isoterma que mais se adaptou aos experimentos, foi a isoterma de Langmuir (L).

Tabela 4 - Adsorventes com modelo cinético de maior ajuste

Adsorvente	Íons	Modelo de Isoterma
r-MCS, TA-type, A-type	Cu^{2+}	Langmuir
Cs/GA/MBA, Cs-g-GA, N, O		
CMCh, N,O CMCS	Pb^{2+} e Cu^{2+}	Langmuir
Cs/GA/ECH,	Pb^{2+} e Cu^{2+}	Freundlich
CS/PVA-Pr-Met	Pb^{2+}	Langmuir
CS2.5, CS2.10, CSTU2.10	Pb^{2+}	Sips
CsAA 1 Cl, CsAA 2 Cl e CsAA 3 Cl	Pb^{2+}	Langmuir
CSPVA	Pb^{2+}	Langmuir
MNC	Pb^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}	Langmuir
monólitos CS	Cu^{2+}	Langmuir
PMSC e MSC	Pb^{2+}	Langmuir

PSSMA (FO@CC-PM)	Cu^{2+}	Lagmuir
PVA-CS/CE	Pb^{2+} e Cd^{2+}	Lagmuir
CS e CS/n-Hap	Cd^{2+}	Lagmuir
ZnO-GQDs/Chit	Cd^{2+}	Lagmuir

Dados: materiais adsorventes: monólitos CS (HAJILI et al, 2023); N,O CMCS; CSGA; CSGAMBA; CSGAECH (ABDEL-RAOUF et al, 2023).; MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023); Fo@CC-PM; Fo@CC; NP-Fo@CC-PM (WANG, YOU, 2023); r-MCS (AL-GHAMDI et al, 2023); TA-type e A-type; ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al, 2023); PMSC e MSC(HUANG et al, 2023); CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023); PVA-CS/CE (ALJAR et al, 2023); CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023), CS/PVA-Pr-Met (Ramsheh et al., 2023), CS e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023) (fontes).

Fonte: Autorial própria (2023).

A isoterma de Lagmuir representa a adsorção monocamada em uma superfície energeticamente uniforme (Hajili, Sugawara, Asoh, Uyama, 2023) que foi observada no adsorvente MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023), na remoção de íons de Cu^{2+} e Pb^{2+} , em que os valores de RL(fator de separação) ficaram na faixa de 0 a 1 em diferentes temperaturas e concentrações, indicando que a isoterma é favorável. Também apresentaram esse ajuste nos monólitos de CS (HAJILI et al, 2023) com íons de Cu^{2+} no hidrogel PVA-CS/CE (ALJAR et al, 2023) nos Cd^{2+} e Pb^{2+} .

Da mesma forma N, O CMC, Cs-g-GA e Cs/GA/MBA (ABDEL-RAOUF et al, 2023) obedecem à isoterma de Langmuir. Entretanto o adsorvente Cs/GA/ECH se ajusta melhor a isoterma de Freundlich, o que indica que a adsorção ocorre em multicamadas.

O modelo de Freundlich está associado a adsorventes com superfície heterogênea em que os sítios ativos e suas energias correspondentes são distribuídos exponencialmente. Segundo Abdel-Raouf et al.(2023), este ajuste pode estar relacionado à mudança no comprimento das cadeias laterais da rede e à natureza da combinação com o Cobre.

Já nos aerogéis CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023), com íons de Pb^{2+} GHIORGHITA et al. (2023), o modelo mais adequado foi de Sips, que apresenta características das isotermas de Lagmuir e Freundlich. Assim segundo GHIORGHITA et al. (2023), o mecanismo de sorção predominante destes adsorventes, varia entre a sorção física e a troca iônica.

5.7 Reutilização

Dada a necessidade da redução de poluentes, o estudo da reutilização desses adsorventes é fundamental, de modo que muitas pesquisas realizaram ciclos de dessorção-adsorção para investigar este potencial. A eficiência dos adsorventes, foi sintetizada na tabela 3.

Para isso, alguns adsorventes foram lavados, como o caso do grânulo de CS/PVA-Pr-Met por uma mistura de água/etanol várias vezes e seco a vácuo à temperatura adequada durante uma noite, obtendo-se uma eficiência de 97,07%, após 1 ciclo e 81,25% após 5 ciclos (RAMSHEH et al., 2023). Este declínio pode estar relacionado a saturação dos sítios ativos, que pode na parte inferior das cadeias poliméricas, tornando-se irreversível, como ocorre no adsorvente PSSMA (FO@CC-PM) (WANG, YOU, 2023) e tantos outros.

Tabela 5 – Adsorventes e eficiência na reutilização

Adsorvente	Íons	Ciclos superiores a	Eficiência
		70%	%
r-MCS, TA-type, A-type	Cu^{2+}	6	93
Cs/GA/MBA	Pb^{2+} e Cu^{2+}	3	93
Cs/GA/ECH	Pb^{2+} e Cu^{2+}	3	75 e 80
Cs-g-GA	Cu^{2+}	3	70
CS/PVA-Pr-Met	Pb^{2+}	5	81,25
CS2.10, CSTU2.10	Pb^{2+}	2 e 3	72 e 72
CsAA 3Cl	Pb^{2+}	2	80
CSPVA	Pb^{2+}	3	70
monólitos CS	Cu^{2+}	5	90,7
PMSC e MSC	Pb^{2+}	4	74
PSSMA (FO@CC-PM)	Cu^{2+}	2	89
PVA-CS/CE	Pb^{2+} e Cd^{2+}	5	94,41
CS e CS/n-Hap	Cd^{2+}	6	93

Dados: materiais adsorventes: monólitos CS (HAJILI et al, 2023); N,O CMCS; CSGA; CSGAMBA; CSGAECH (ABDEL-RAOUF et al, 2023); Fo@CC-PM; Fo@CC; NP-Fo@CC-PM (WANG, YOU, 2023); r-MCS (AL-GHAMDI et al, 2023); TA-type e A-type; ZnO-GQDs/Chit (SEDAGHATIAN et al, 2023); PMSC e MSC (HUANG et al, 2023); CS2.5, CS2.10 e CSTU2.10 (GHIORGHITA et al, 2023); PVA-CS/CE, (ALJAR et al, 2023); CSPVA (PATEL, PANDEY, UPPALURI, 2023), CS/PVA-Pr-Met (Ramsheh et al., 2023) , CS e CS/n-Hap (EL KAIM BILLAH et al., 2023) (fontes).

Fonte: Autoria própria (2023).

O adsorvente CS/n-Hap na remoção de íons de Cd, foi testado até 5 ciclos com eficiência e 10 ciclos, obtendo neste caso uma eficiência 56,5% (EL KAIM BILLAH, R. et al., 2023). O adsorvente de ZnO-GQDs/chit segundo SEDAGHATIAN et al.(2023) também com os íons de Cd, apresentou bom desempenho de 20 ciclos, sem uma diminuição significativa na eficiência de remoção.

O adsorvente MNC (HE, ZHANG, WANG, 2023) foi o único que não apresentou estudos sobre a sua reutilização, o que evidencia a importância do assunto. Já o adsorvente N, O CMCh, (ABDEL-RAOUF et al, 2023) apresentou, entretanto, teve baixa eficiência, inferior a 35% após o primeiro ciclo.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados os estudos recentes de derivados de quitosana, de diversas classes de materiais, com o intuito de realizar a remoção de íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} por meio do processo de adsorção.

De acordo com os artigos analisados, há grande variedade entre os estudos. Apesar do efeito do pH na adsorção, de forma geral em meios muito ácidos (entre 1-3) e muito básicos (9-12) apresentaram menor capacidade de adsorção e menor taxa de remoção, o pH ideal, de melhor desempenho variou entre 5-8.

Assim, essas divergências observadas, devem estar atribuídas aos diferentes grupos funcionais dos adsorventes estudados, que podem ter maior afinidade com o meio, assim como as modificações nas estruturas do material, como ocorre nos materiais reticulados, ou enxertados e nos compostos magnéticos que podem apresentar maior estabilidade.

Nas variações de concentrações de dosagens dos adsorventes e dos adsorvatos, isso ficou evidente. Apesar de ter sido observado comportamentos similaridades em alguns adsorventes, como o aumento da capacidade de adsorção, com o aumento da concentração dos íons, da dosagem e da temperatura, também houve materiais com desempenho oposto.

Em relação a cinética da adsorção, a maioria dos adsorventes se ajustou adequadamente aos modelos de pseudo-segunda ordem, o que evidencia que a principal etapa das adsorções destes adsorventes é a quimissorção. Enquanto a isoterma de adsorção que mais se ajustou, foi a de Langmuir, mostrando que a maioria das adsorções ocorrem em monocamada.

A respeito da reutilização do adsorvente, fator importante para o meio ambiente, grande parte dos artigos obtiveram resultados positivos, ao realizarem ciclos de adsorção-dessorção, em que a maioria, ainda manteve a eficiência de 70% após 3 ciclos.

Por fim, os estudos apresentados demonstraram bons desempenhos para a remoção dos íons metálicos, apresentando adsorções de até 313,162 mg/g, nos íons de Pb^{2+} , 209 mg/g para Cu^{2+} e 126,65 para Cd^{2+} mostrando o quanto a área de pesquisa em adsorção de quitosana e derivados vem crescendo e tem potencial.

Entretanto, ainda há a necessidade de maior escalabilidade destes adsorventes e a implementação dentro das indústrias. É necessário aumentar o número de pesquisas focados em aplicações indústrias e mais informações sobre o custo-benefício. Também, dada a versatilidade da quitosana, ainda é possível explorar sua aplicabilidade, na adsorção de diferentes produtos, como fármacos e materiais radioativos, como o Urânio.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, M. E.-S. et al. Chitosan-based architectures as an effective approach for the removal of some toxic species from aqueous media. *ACS omega*, v. 8, n. 11, p. 10086–10099, 2023.
- AL-GHAMDI, A. A. et al. Superparamagnetic multifunctionalized chitosan nanohybrids for efficient copper adsorption: Comparative performance, stability, and mechanism insights. *Polymers*, v. 15, n. 5, p. 1157, 2023.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, v. 393, n. 122383, p. 122383, 2020.
- ALJAR, M. A. A. et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(vinyl alcohol)-chitosan/cellulose hydrogel beads for efficient removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II), and Co(II) from water. *Gels (Basel, Switzerland)*, v. 9, n. 4, p. 328, 2023.
- ALKAN, M. et al. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and pigments: an international journal*, v. 65, n. 3, p. 251–259, 2005.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Scientia agricola*, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998.
- ALVINE LORIS, D. et al. Kinetic and isotherm studies of the adsorption phenacetin onto two copper porous coordination compounds: Nonlinear regression analysis. *Journal of chemistry*, v. 2022, p. 1–12, 2022.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, v. 2017, p. 1–11, 2017.
- BAGHERI, A. R.; ARAMESH, N.; LEE, H. K. Chitosan- and/or cellulose-based materials in analytical extraction processes: A review. *Trends in analytical chemistry: TRAC*, v. 157, n. 116770, p. 116770, 2022.

BAJAJ, M.; WINTER, J.; GALLERT, C. Effect of deproteination and deacetylation conditions on viscosity of chitin and chitosan extracted from Crangon crangon shrimp waste. *Biochemical engineering journal*, v. 56, n. 1–2, p. 51–62, 2011.

BATOOL, F. et al. Study of isothermal, kinetic, and thermodynamic parameters for adsorption of cadmium: An overview of linear and nonlinear approach and error analysis. *Bioinorganic chemistry and applications*, v. 2018, p. 1–11, 2018.

CHEN, X. et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, v. 307, n. Pt 1, p. 135545, 2022.

CIPRO, C. V. Z. et al. Trace elements in invertebrates and fish from Kerguelen waters, southern Indian Ocean. *Polar biology*, v. 41, n. 1, p. 175–191, 2018.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental chemistry letters*, v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019.

DA SILVA ALVES, D. C. et al. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments. *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 26, n. 3, p. 594, 2021.

DUARTE-NETO, J. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. Em: *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. [s.l: s.n.].

EL KAIM BILLAH, R. et al. A novel chitosan/nano-hydroxyapatite composite for the adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution. *Polymers*, v. 15, n. 6, p. 1524, 2023.

EL-SAYED ABDEL-RAOUF, M. et al. “gamma irradiation synthesis of carboxymethyl chitosan-nanoclay hydrogel for the removal of Cr(VI) and Pb(II) from aqueous media”. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*, v. 33, n. 4, p. 895–913, 2023.

ELIEH-ALI-KOMI, D.; HAMBLIN, M. R. Chitin and chitosan: Production and application of versatile biomedical nanomaterials. *International journal of advanced research*, v. 4, n. 3, p. 411–427, 2016.

ELMORSI, T. M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of environmental protection*, v. 02, n. 06, p. 817–827, 2011.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

GAMAGE, A. et al. Recent application prospects of chitosan based composites for the metal contaminated wastewater treatment. *Polymers*, v. 15, n. 6, p. 1453, 2023.

GHIORGHITA, C.-A. et al. Feather-weight cryostructured thiourea-chitosan aerogels for highly efficient removal of heavy metal ions and bacterial pathogens. *International journal of biological macromolecules*, v. 235, n. 123910, p. 123910, 2023.

GUARNIERI, A. et al. Antimicrobial properties of chitosan from different developmental stages of the bioconverter insect *Hermetia illucens*. *Scientific reports*, v. 12, n. 1, p. 8084, 2022.

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

HAJILI, E. et al. Fabrication of 3D hierarchically porous chitosan monoliths by thermally induced phase separation of chemically modified chitin. *ACS sustainable chemistry & engineering*, v. 11, n. 14, p. 5473–5484, 2023.

HE, Y.; ZHANG, P.; WANG, L. Adsorption and removal of Cr⁶⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ from aqueous solution by magnetic nano-chitosan. *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 28, n. 6, p. 2607, 2023.

HUANG, Y. et al. Highly effective and selective removal of lead ions by polymer-grafted silica-coated acid-resistant magnetic chitosan composites. *Separation and purification technology*, v. 314, n. 123561, p. 123561, 2023.

HUSSAIN, M. R.; IMAN, M.; MAJI, T. K. Determination of degree of deacetylation of chitosan and their effect on the release behavior of essential oil from chitosan and chitosan-gelatin complex microcapsules. Disponível em: <https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/71788352/Determination_of_Degree_of_Deacetylation20211007-17460-1jdv3fx.pdf?1633631263=&response-content-disposition=inline%3B+filename%3DDetermination_of_Degree_of_Deacetylation.pdf&Expires=1685855691&Signature=R9ZAFpIpfFvssuOuwqAC0CvUU977IMyQrXxqZONTM~9cjREdKyaCWxWImuXkt51WBP7DR7RzNLGIYdqnpjckhGcYiBW7ctYYtayfTW3Rh7Qd~6Geol3aBPkKUVE33npcD8GpfWUay2lQZMBEmNeTje1bx4IY1OnCi7hIPg1HBglmcjvMSLs6ebw6DciaztB~AasAC1maUFhpu5cT3~6qt2h74qllTPvN2Ax19aAVy3K0Nr0XAO7fSA7LTs2f2rMI7VfoYYi53FpOodrvctgntziExBrRNPwjL9evEyAx2MBiO6zsUB9Y61GSSKdWrV9~-ejpgDiWR1auP5T2pGiBDQ__&Key-Pair-Id=APKAJLOHF5GGSLRBV4ZA>. Acesso em: 4 jun. 2023.

JAN, A. T. et al. Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. *International journal of molecular sciences*, v. 16, n. 12, p. 29592–29630, 2015.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of contaminant hydrology*, v. 129–130, p. 46–53, 2012.

JIMÉNEZ-GÓMEZ, C. P.; CECILIA, J. A. Chitosan: A natural biopolymer with a wide and varied range of applications. *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 25, n. 17, p. 3981, 2020.

KAUR, S.; DHILLON, G. S. The versatile biopolymer chitosan: potential sources, evaluation of extraction methods and applications. *Critical reviews in microbiology*, v. 40, n. 2, p. 155–175, 2014.

KAVISRI, M. et al. Adsorption isotherm, kinetics and response surface methodology optimization of cadmium (Cd) removal from aqueous solution by chitosan biopolymers from cephalopod waste. *Journal of environmental management*, v. 335, n. 117484, p. 117484, 2023.

KHOUSHAB, F.; YAMABHAI, M. Chitin research revisited. *Marine drugs*, v. 8, n. 7, p. 1988–2012, 2010.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. *Journal of molecular liquids*, v. 203, p. 159–168, 2015.

LEMMA, L.; KIFLIE, Z.; KASSAHUN, S. K. Adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} on the l-cysteine-functionalized graphene oxide/chitosan/polyvinyl alcohol hydrogel: Kinetic, isotherm, and thermodynamic study. *Remediation (New York, N.Y.)*, 2023.

MOHAN, K. et al. Recent insights into the extraction, characterization, and bioactivities of chitin and chitosan from insects. *Trends in food science & technology*, v. 105, p. 17–42, 2020.

MONDAL, P.; MAJUMDER, C. B.; MOHANTY, B. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe^{3+} impregnated activated carbon. *Journal of hazardous materials*, v. 150, n. 3, p. 695–702, 2008.

MUSAH, M. et al. Adsorption kinetics and isotherm models: A review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 20–26, 2022.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s.l.: s.n.].

NASEERUTEEN, F. et al. Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *International journal of biological macromolecules*, v. 107, p. 1270–1277, 2018.

NEŠIĆ, A. R.; VELIČKOVIĆ, S. J.; ANTONOVIĆ, D. G. Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution. *Composites. Part B, Engineering*, v. 53, p. 145–151, 2013.

PATEL, P. K.; PANDEY, L. M.; UPPALURI, R. V. S. Adsorptive removal of Zn, Fe, and Pb from Zn dominant simulated industrial wastewater solution using polyvinyl alcohol grafted chitosan variant resins. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland)*, 1996, v. 459, n. 141563, p. 141563, 2023. PELLIS, A.; GUEBITZ, G. M.; NYANHONGO, G. S. Chitosan: Sources, processing and modification techniques. *Gels (Basel, Switzerland)*, v. 8, n. 7, p. 393, 2022.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009.

RAFIQUE, A. et al. Chitosan functionalized poly(vinyl alcohol) for prospects biomedical and industrial applications: A review. *International journal of biological macromolecules*, v. 87, p. 141–154, 2016.

RAMSHEH, N. A. et al. Metformin-embedded biocompatible chitosan/poly(vinyl alcohol) beads with superior adsorption properties toward lead(II) and levofloxacin. *ACS applied polymer materials*, v. 5, n. 4, p. 3148–3160, 2023.

SARAVANAN, A.; PARTHASARATHY, V.; KUMAR, P. S. Antimicrobial, antifungal, and antioxidant activities of the extracted chitosan from shrimp shell waste and its bioadsorption study of heavy metals from the aqueous solution. *Biomass conversion and biorefinery*, 2023.

SEDAGHATIAN, A.-R. et al. Preparation of ZnO-graphene quantum dots nanocomposite embedded in chitosan biopolymer as an efficient adsorbent for Cd²⁺ ions removal from aqueous solutions. *International journal of environmental analytical chemistry*, p. 1–15, 2023.

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. *Polymers*, v. 11, n. 3, p. 410, 2019.

SOLIMAN, N. K.; MOUSTAFA, A. F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of materials research and technology*, v. 9, n. 5, p. 10235–10253, 2020

TAVARES, L. et al. Effect of deacetylation degree of chitosan on rheological properties and physical chemical characteristics of genipin-crosslinked chitosan beads. *Food hydrocolloids*, v. 106, n. 105876, p. 105876, 2020.

WANG, M.; YOU, X.-Y. Efficient adsorption of antibiotics and heavy metals from aqueous solution by structural designed PSSMA-functionalized-chitosan magnetic composite. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, v. 454, n. 140417, p. 140417, 2023.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of molecular liquids*, v. 214, p. 175–191, 2016.

ZHOU, H. Y. et al. Effect of molecular weight and degree of chitosan deacetylation on the preparation and characteristics of chitosan thermosensitive hydrogel as a delivery system. *Carbohydrate polymers*, v. 73, n. 2, p. 265–273, 2008.

.

