

Derivados funcionais sulfatados de quitosana como agente de adsorção de Cd⁺²**Functional derivatives of chitosan sulphate as Cd⁺² adsorption agent**

DOI:10.34117/bjdv6n8-109

Recebimento dos originais:08/07/2020

Aceitação para publicação:11/08/2020

Micaele Ferreira Lima

Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Campus Itaperi, Fortaleza – CE, Brasil

E-mail: micaele.lima@aluno.uece.br

João Lucas Isidio de Oliveira Almeida

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Campus Itaperi, Fortaleza – CE, Brasil

E-mail: joao.isidio@aluno.uece.br

Nádia Aguiar Portela Pinheiro

Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Campus Itaperi, Fortaleza – CE, Brasil

E-mail: nadia.portela@aluno.uece.br

Shirley Abel Coelho Barboza Lima

Graduanda em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Campus Itaperi, Fortaleza – CE, Brasil

E-mail: shirley.coelho@aluno.uece.br

Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

Doutor em ciências (área de concentração - Química Analítica) pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Universidade Estadual do Ceará.

Endereço: Av. Dr. Silas Munguba, 1700, Campus Itaperi, Fortaleza – CE, Brasil.

E-mail: prof.emanuel@uece.br

Flávia Oliveira Monteiro da Silva AbreuDoutora em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Do Rio Grande do Sul
Instituição: Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Ceará.

Endereço: Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Campus Itaperi, Fortaleza – CE, Brasil

E-mail: flavia.monteiro@uece.br

RESUMO

A quitosana, um polissacarídeo biocompatível, atóxico e abundante na região do Nordeste Brasileiro, tem se mostrado um material de grande interesse pela comunidade científica para fins ambientais. Devido a presença de grupos amino e hidroxila, este polissacarídeo pode ser submetido a reações de modificação estrutural, a fim de potencializar seu escopo de aplicações. Neste estudo, realizou-se reações de sulfatação e carboximetilação em quitosana de modo a ampliar sua capacidade de adsorção. Os dois derivados sintetizados apresentaram alta taxa de adsorção de Cd^{+2} em diferentes pH's, com valores entre 50% a 70%. A quitosana sulfatada (QTS) possui uma capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) superior a 275 mg/g, sendo maior que a capacidade adsorptiva da quitosana reportada na literatura. Os estudos cinéticos demonstraram que os derivativos sulfatados de quitosana obedecem ao modelo de pseudo-segunda ordem, atingindo o tempo de equilíbrio rapidamente. Os estudos de isoterma de adsorção em função do pH demonstraram que a QTS obedece ao modelo de Langmuir em todos os pHs, com a adsorção ocorrendo em monocamada. Desta forma, observou-se que a QTS é um material muito promissor para a adsorção de cádmio.

Palavras-chave: Quitosana, Sulfatação, Cádmio

ABSTRACT

Chitosan, a biocompatible, non-toxic and abundant polysaccharide in the Northeast region of Brazil, has shown itself to be of great interest to the scientific community for environmental purposes. Due to the presence of amino and hydroxyl groups, this polysaccharide can be subjected to structural modification reactions in order to enhance its scope of application. In this study, sulphation and carboxymethylating reactions in chitosan were performed in order to increase its adsorption capacity. The two synthesized derivatives presented high adsorption rates of Cd^{+2} at different pH's, with values between 50% and 70%. Sulphated chitosan (QTS) has a maximum adsorption capacity (Q_{max}) greater than 275 mg/g, being greater than the chitosan adsorption capacity reported in the literature. Kinetic studies demonstrated that chitosan sulfate derivatives obey the pseudo-second order model, reaching the equilibrium time rapidly. The studies of adsorption isotherm as a function of pH demonstrated that QTS obeys the Langmuir model at all pHs, with adsorption occurring on a single layer. Thus, it was observed that QTS is a very promising material for cadmium adsorption.

Keywords: Chitosan, Sulfatation, Cadmium

1 INTRODUÇÃO

A fim de evitar quaisquer danos à saúde humana, a concentração de metais tóxicos encontrados na natureza, principalmente em lagos, rios ou em águas de abastecimento, deve estar dentro dos padrões estipulados pela resolução 430 do CONAMA, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011). Entretanto, com o aumento das atividades industriais e as atividades extrativas minerais, ocasiona-se a contaminação dos efluentes, acarretando a elevação da concentração desses poluentes presentes na natureza (GUPTA, SINGH, RAHMAN, 2004). Para a remoção de tais metais, têm sido proposto bioadsorventes a base de polímeros naturais. O mecanismo de remoção por adsorção pode se constituir em um método mais atrativo, pois pode se apresentar como uma estratégia de menor

custo, desde que se encontrem materiais adsorventes alternativos que sejam eficazes (ABREU *et al.*, 2018)

A quitosana (QT) é o segundo biopolímero com a maior abundância através da desacetilação parcial da quitina que é derivada do exoesqueleto de crustáceos. (SHAH *et al.*, 2016) É utilizada em diversas áreas, que vão desde a indústria alimentícia, farmacêutica, agroindústria e na área ambiental. Além disso, a quitosana possui propriedades como biocompatibilidade, bioadsorção e é biodegradável e atóxica facilitando assim seu uso em diversas áreas (KRAJEWSKA, 2004). A QT possui grupamentos amino e hidroxila que possibilitam a modificação química de sua estrutura em meio reacional, o que pode ampliar as aplicações deste material em diversos setores. Por sua vez, a modificação pela inserção de grupos sulfato favorece sua insolubilidade em uma ampla faixa de pH, melhorando assim a capacidade de adsorção (VIEIRA, 2012). Há diferentes rotas sintéticas para a modificação da QT, que pode incluir um ou mais processos. Uma destas rotas é através da sulfatação direta que apresenta como vantagem o custo-benefício (CUI *et al.*, 2007). Outra rota de modificação é através da combinação da carboximetilação e sulfatação, que inclui um número maior de processos.

Portanto, este estudo tem como objetivo modificar quimicamente a estrutura da QT através da inserção de grupos sulfato por meio de duas rotas sintéticas, que inclui a sulfatação direta utilizando a QT como material de partida e a sulfatação da carboximetilquitosana. Além de avaliar o perfil cinético em diferentes pHs e o potencial de adsorção dos dois tipos de QT sulfatada, com o derivativo que melhor se adaptou e, analisar a isoterma mais adequada para o mesmo. Para isso, conduziu-se o estudo utilizando Cd^{+2} com íon metálico a ser adsorvido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Para produção da carboximetilquitosana utilizou-se quitosana, (Polymar) com massa molar de 200kDa e grau de desacetilação 72% (ABREU, 2018), ácido monocloroacético (dinâmica), hidróxido de sódio (cromoline), álcool isopropílico (neon), álcool metílico (neon), para sulfatação usou-se bissulfito de sódio (synth) e nitrito de sódio (synth)

2.2 REAÇÃO DE CARBOXIMETILAÇÃO

A carboximetilquitosana foi preparada conforme metodologia de ABREU, 2008. Para isto, adicionou-se em um béquer 5g de QT e 100mL de álcool isopropílico, deixou-se agitando por 5 min. Em seguida, adicionou-se de forma controlada e gradual 25 mL de NaOH 5M durante 30 min, deixou-se em agitação por 30 min. Posteriormente, foi adicionado solução de ácido

monocloroacético 30% m/v em álcool isopropílico e deixou-se a mistura agitando por 4h a 50 °C. Centrifugou-se, e o precipitado foi lavado com metanol e seco a 60° C em estufa.

2.3 REAÇÃO DE SULFATAÇÃO

A quitosana foi sulfatada através de duas rotas sintéticas: sulfatação direta, usando a QT como material de partida, e a sulfatação indireta, realizada na carboximetilquitosana.

A reação de sulfatação foi realizada conforme descrito em CUI *et al*, 2007, resumidamente da seguinte forma: adicionou-se em uma solução de NaHSO₃ 5% m/v, 10 mL de uma solução de NaNO₂ 3,1% m/v. A mistura, que atua como agente sulfatante, foi agitada por 90 min a 60°C. Corrigiu-se o pH da solução para 9,0 . Em seguida, adicionou-se ao agente sulfatante, 0,5 g de QT pura para reação de sulfatação direta, ou 0,5g de carboximetilquitosana para reação de sulfatação indireta e deixou-se em agitação magnética por 4h a 40°C. Por fim, centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante e o precipitado foi lavado com água destilada e seco a 60°C em estufa .

2.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO

Estes derivados funcionais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho utilizando um espectrofotômetro modelo Nicolet IS5 da Thermo Scientific com pastilhas de KBr para avaliação de grupamentos funcionais, bem como para a indicação da reação de síntese.

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O potencial de adsorção foi avaliado adicionando-se separadamente 100 mg de QTS e QTCS em 10 mL de solução de Cd(II) 112 mg L⁻¹ com pH's 5,0; 7,0 e 8,5. Os sistemas foram mantidos em agitação magnética. Por fim, retirou-se alíquota no tempo 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 min e a quantificação de Cd(II) foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (AA-7000 Shimadzu).

Os modelos cinéticos lineares utilizados neste trabalho foram os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo de Pseudo-primeira ordem tem a forma linear da equação dada pela Equação 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (1)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por grama de solvente no equilíbrio, q_t a quantidade adsorvida por grama de solvente no tempo t e k_1 a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem o qual pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . (COUTO *et al*, 2020).

O modelo de Pseudo-segunda ordem tem a forma linear da equação dada pela equação 2:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Onde k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem onde os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação da curva do gráfico (t /qt) versus t . (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2003)

Quando o processo de adsorção não obedece o modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem, testa-se o modelo de difusão intrapartícula, determinado pela Equação 3:

$$qt = K_d * t^{0,5} + C \quad (3)$$

Onde C é a constante relacionada à resistência à difusão e K_d o coeficiente de difusão intrapartícula. O valor de K_d pode ser obtido pela inclinação e o valor de C pela intersecção da curva do gráfico qt versus $t^{0,5}$. (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2003)

2.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção foi avaliada adicionando-se 15mg de quitosana modificada em 15mL de solução de cádmio em diferentes concentrações (56, 112, 168, 224, 281, 337, 393, 449, 505 e 562 mg/L) deixou-se em agitação até o tempo de equilíbrio, retirou-se alíquotas de 2mL e analisou-se usando o espectrofotômetro de absorção atômica. (AA-7000 Shimadzu).

Várias equações de isotermas foram propostas, entretanto as mais comumente usadas são a de Langmuir e Freundlich, assim a de Langmuir caracteriza uma adsorção em monocamada, enquanto a de Freundlich a adsorção ocorre em multicamada (COUTO *et al*, 2020).

Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir é linearizada pela equação 4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e} \quad (4)$$

Onde o q_{max} é a capacidade máxima de adsorção, K_L a constante de Langmuir que representa a capacidade de adsorção teórica na monocamada e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio

Isotermas de Freundlich

A Isoterma de Freundlich é obtida através da equação 5:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

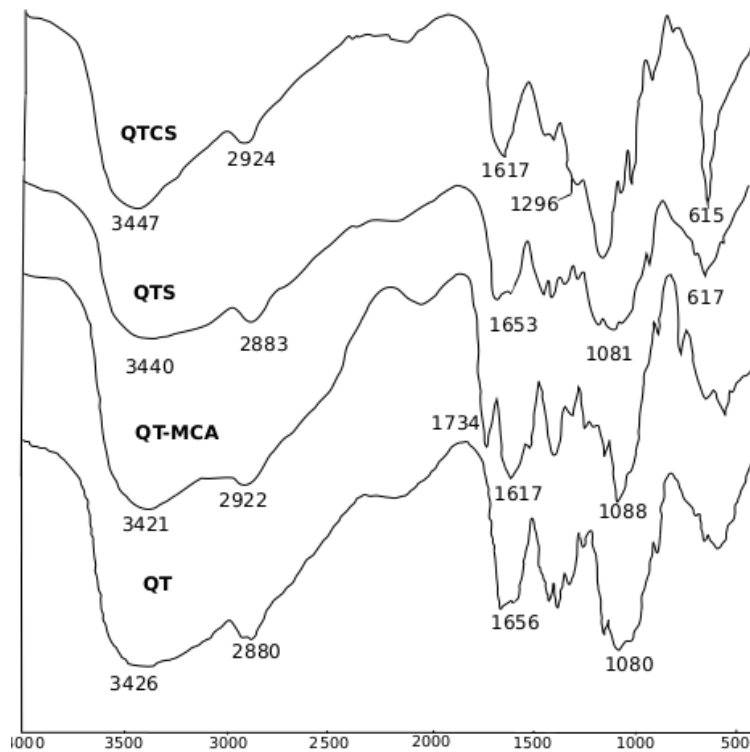
Onde $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, K_F a constante da capacidade de adsorção de Freundlich no qual o valor de K_F e o valor de $1/n$ são obtidos a partir da regressão linear, um gráfico de q_e versus $\log C_e$ onde o mesmo fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS

Neste estudo, modificou-se inicialmente a estrutura química de origem da QT a fim de ampliar suas propriedades físico-químicas. Tal modificação foi indicada por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR (Figura 1). Como pode-se observar que na Figura 1 tem-se os picos referente aos grupamentos que estão presentes na QT, como o 3426 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação O-H e da ligação N-H que estão sobrepostos, em 2880 cm^{-1} tem-se o pico referente ao estiramento C-H e o pico em 1080 cm^{-1} referente ao estiramento C-O. A síntese da QTS foi comprovada pela presença de uma banda de absorção em 617 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O-S. Com o intuito de provar a inserção de grupamentos referentes a carboximetilação fez-se o infravermelho da carboximetilquitosana antes de ser feito a reação de sulfatação na mesma, onde observa-se que mantêm-se os picos característicos da quitosana e mostrou o aparecimento da banda em 1734 cm^{-1} indicando a interação de dímeros carboximetílicos ($\text{O}=\text{COH}\dots\text{O}=\text{COH}$) o que comprova a modificação da mesma. Já o FTIR referente a QTCS tem-se um pico em 1296 cm^{-1} característico da ligação S=O e o pico em 615 cm^{-1} referente ao estiramento C-O-S, onde são indicativos do processo de sulfatação (VONGCHAN, 2002), já o pico referente aos dímeros carboximetílicos não foi possível identificar devido a uma sobreposição de bandas.

Figura 1: espectro de FTIR da quitosana pura (QT), carboximetilquitosana (QT-MCA), quitosana sulfatada (QTS) e da carboximetilquitosana sulfatada (QTCS)

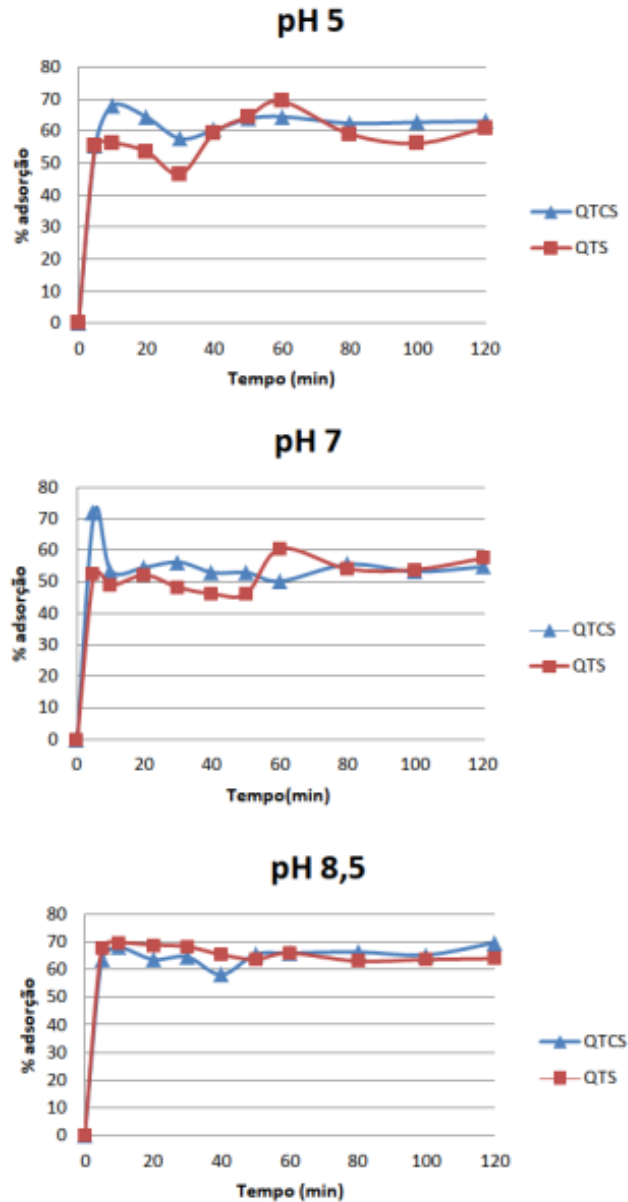


Fonte: Elaborado pelo autor

3.2 ESTUDOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção dos derivados funcionais da quitosana produzidos pela sulfatação direta e pela sulfatação indireta foi avaliada e os resultados estão expostos na figura 2 onde é possível perceber que tanto a QTS quanto a QTCS obtiveram um potencial de adsorção médio superior a 50 %, sendo que em pH básico, houve a remoção de aproximadamente 70% de Cd^{+2} das soluções. Isto se deve ao fato que em meio ácido ocorre o processo de protonação dos grupamentos sulfato, fazendo com que o bioadsorvente apresente capacidade de adsorção inferior em comparação com o meio básico. Portanto, em pH 8,5 não ocorreu tal protonação e os grupamentos aniônicos ficaram livres para interagir com os íons metálicos em solução, elevando assim o percentual de adsorção. Nota-se também que em meio ácido ou básico os derivados funcionais da QT adsorveram íons Cd^{+2} com uma pequena diferença a mais em relação ao meio neutro. Na literatura é discutida que a entrada dos grupamentos sulfatos na estrutura química da QT fazem com que a superfície do material possua uma alta densidade de carga negativa, favorecendo assim a adsorção de metais que possuem carga positiva (MORAES, 2016).

Figura 2 - Efeito do tempo de contato nos pH's analisado



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 2 também é possível constatar a relação do tempo de contato com percentual adsorvido de cádmio, verifica-se que o cádmio é rapidamente adsorvido tanto por a QTS quando por a QTCS, se tornando um processo considerado favorável para o uso industrial, o tempo de equilíbrio variou de acordo com o pH e derivativo estudado, mas em sua maioria atingiu o equilíbrio em cerca de 20 a 30 min.

A tabela 1 ilustra os parâmetros obtidos nos estudos de cinética de adsorção da QTS e QTCS em diferentes pHs. Os parâmetros de correlação linear (R^2) definem a qual dos modelos cinéticos os derivados funcionais irão melhor de encaixar, de acordo com as suas condições experimentais. Levando em consideração os valores de R^2 , vê-se claramente que todos os derivativos funcionais

seguem o modelo de pseudo-segunda ordem em todos os pHs testados. Neste contexto, sabe-se pela literatura que o mecanismo governante é de adsorção química ou quimissorção. (LIAO *et al*, 2016). No entanto, observa-se que em pH básico na QTS o modelo de difusão apresenta adsorção de quase 70%, indicando que pode influenciar de forma secundária no processo de adsorção por não haver competição entre os cátions metálicos e o H⁺.

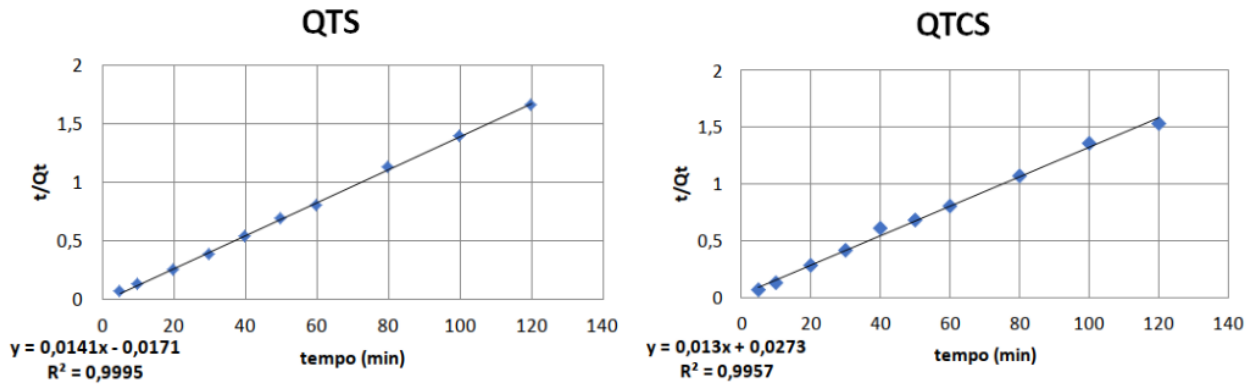
Tabela 1 - Valores de R² para os modelos cinéticos de adsorção.

Derivativo	pH	pseudo-primeira Ordem	pseudo-segunda Ordem	difusão intrapartícula
QTS	5	0,0065	0,9973	0,1619
	7	0,0241	0,9978	0,2067
	8,5	0,5183	0,9995	0,7208
QTCS	5	0,0119	0,999	0,0458
	7	0,006	0,9974	0,2733
	8,5	0,011	0,9957	0,1083

Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 3 complementa a tabela 1 mostrando o gráfico referente ao modelo de pseudo-segunda ordem no pH no qual houve um maior destaque em relação ao potencial adsorptivo ,pH 8,5, observa-se uma linearidade onde o índice de correlação tanto da QTS quanto da QTCS está superior a 0,99 coincidindo com os resultados mostrados na tabela 1 e comprovando assim que o modelo que melhor se encaixa é o de pseudo-segunda ordem.

Figura 3: Gráficos do modelo de pseudo-segunda ordem referente ao pH 8,5 dos derivados funcionais sulfatados



Fonte: Elaborado pelo autor

Observou-se que tanto a sulfatação direta quanto a sulfatação indireta dos produtos obtidos tiveram êxito na adsorção de metais, pois ambos apresentaram desempenho semelhante em todas as faixas de pH's. Devido a quantidade menor de processos, a sulfatação direta é mais vantajosa, consequentemente apresenta um melhor custo benefício. Assim os testes de isotermas foram realizados apenas para a QTS no seu determinado tempo de equilíbrio.

3.3 ESTUDOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os resultados obtidos com a construção dos gráficos das isotermas referentes ao modelo de Langmuir e de Freundlich estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de adsorção referente a QTS em diferentes pHs

Isoterma	Constantes	pH 5	pH 7	pH 8,5
Langmuir	KL	0,0075	0,0169	0,0181
	q máx	434,7	322,6	277,8
	RL	0,7045	0,5142	0,4968
	R ²	0,9844	0,8884	0,9756
Freundlich	KF	7,439	6,583	13,089
	N	1,454	1,959	1,811
	1/n	0,6877	0,5104	0,5521
	R ²	0,9304	0,8184	0,962

Fonte: elaborada pelo autor

Com a tabela 2 é possível observar que os valores de R^2 são todos superiores a 0,8, que confere um valor significante tanto para o modelo de Langmuir quanto ao de Freundlich. Porém em todos os pHs o modelo de Langmuir se sobressaiu por uma pequena diferença ao modelo de Freundlich, logo, o modelo de Langmuir melhor representa o comportamento da QTS em relação aos íons metálicos na solução no equilíbrio, assim pode-se dizer que os metais vão ligar-se, melhor, a QTS em uma única camada.

Avalia-se também os outros parâmetros das isotermas, iniciando-se pelos parâmetros da isoterma de Freundlich, na qual a constante N indica se a adsorção será favorável ou não, pode-se observar que os valores de N para todos os pHs estão entre 1 e 10, indicando assim uma adsorção favorável. Quanto maior o N, maior a interação do adsorvente com o adsorvato (NASCIMENTO, 2014), logo pode-se observar que em pH 7 houve uma maior interação, comparado aos demais.

Já analisando os parâmetros da isoterma de Langmuir, a constante RL indica se a adsorção será favorável ou não (NASCIMENTO, 2014), na qual em todos os pHs obteve-se valores entre 0 e 1, confirmando assim que a adsorção é favorável e que possui uma maior interação entre o adsorvente e o adsorvato do que uma interação entre adsorvente e o solvente. Coincidindo assim com a análise feita com os valores de N, da isoterma de Freundlich.

Pelos valores de Q_{max} observou-se que a quitosana sulfatada obteve uma capacidade máxima de adsorção elevada chegando a 434 mg/g quando utilizada em pH 5, esse valor é superior a outros estudos envolvendo a quitosana como adsorvente, como o uso da quitosana como Nanofibrilas reciclada onde o Q_{max} chegou a 105 mg/g para adsorção de cádmio (LIU, 2014) e o uso da mesma carregada com Reactive Orange 16 onde a adsorção de cádmio chegou a apenas 90,3 mg/g. (VASCONCELOS, 2009)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Buscou modificar a estrutura da QT com a finalidade de ampliar suas propriedades. A síntese dos dois derivados funcionais, QTS e QTCS, ocorreram com êxito. Tais derivados possuíram potencial de adsorção bem semelhantes em todos os pH's estudados, mostrando que a sulfatação facilita o uso da QT como bioadsorvente, por fazer com que a superfície desta possua uma alta densidade de cargas negativas. O modelo que melhor condiz a tal estudo foi o de pseudo-segunda ordem. Entre os dois derivados funcionais estudados neste trabalho, a sulfatação direta possui mais vantagens que a indireta e por isso os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram avaliados apenas para a QTS. Foi possível observar que em todos os pHs a isoterma de Langmuir é mais adequada, o que explica que a adsorção do Cd(II) ocorre em uma única camada. Para a QTS

os valores de Q_{max} foram todos superiores a 270 mg/g. Portanto, materiais biodegradáveis e atóxicos como os sintetizados neste estudo, podem ser utilizados como potenciais adsorventes para o tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S. Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis a base de Quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos. 2008. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- ABREU, F. O. M. S., SILVA, N. A., SIPAUBA, M. S., PIRES, T. F. M., BOMFIM, T. A., MONTEIRO JUNIOR, O. A. C. M., FORTE, M. M. C, Chitosan and gum arabic nanoparticles for heavy metal adsorption. *Polímeros*, 28(3), 231-238, 2018.
- BRASIL. Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. *Diário Oficial da União. Republica Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 2011.*
- COUTO, J. M. S.; CAMPOS, J. C.; SOUZA, A. L.; MACHADO, C. R. A.; SALOMÃO, A. L. S; Remoção de Carbamazepina em soluções aquosas por adsorção em carvão ativado em pó e avaliação da toxicidade crônica **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 2, p. 8744-8765, 2020.
- CUI D., LIU M., LIANG R., BI Y.; Synthesis and optimization of the reaction condition of starch sulfates in aqueous solution; *starch/starke* 59, 91-98, 2013.
- GUPTA, V.K.; SINGH, P.; RAHMAN, N. Adsorption behavior of Hg (II), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution on Duolite C-433: a synthetic resin. *J. Colloid Interface Sci.* v. 275, p. 398-402, 2004.
- KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilization: a review. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 35, p. 126-139, 2004.
- LIAO, B.; WEI-YI, S.; GUO, N.; DING, S.; SU, S; Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni (II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* v. 501, p. 32-41, 2016.
- LIU, D.; LI, Z.; ZHU, Y.; LI, Z., KUMAR, R. Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu (II), Pb (II) and Cd (II) ionic chelating agent: adsorption and desorption performance. *Carbohydr. Polym.* v. 111, p. 469-476, 2014.
- MORAES, A.F.; Quitosana sulfatada: caracterização e estudo da hemocompatibilidade; UFC, Fortaleza, 2016.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Adsorption removal of 2-chlorophenol by lowcost coir pith carbon. **Journal of hazardous materials**, p. 257-274, 2003.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO G.S.C.; Adsorção: aspectosteóricos e aplicações ambientais – Fortaleza: imprensa universitária, 2014.

SHAH, B.R., LI, Y., JIN, W., AN, Y., HE, L., LI, Z., XU, W., LI, B. Preparation and optimization of Pickering emulsion stabilized by chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for curcumin encapsulation. *Food Hydrocolloids*, v. 52, p. 369-377, 2016.

VASCONCELOS, H.L.; GUIBAL, E.; LAUS, R.; VITALI, L.; FÁVERE, V.T. Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions on spray-dried chitosan loaded with Reactive Orange 16. *Mater. Sci. Eng.* v. 29, p. 613-618, 2009.

VIEIRA, A.P.; Quitosana modificada quimicamente como agente na remoção de metais e corantes e liberação controlada de fármacos. Campinas, 2012.

VONGCHAN, P.; SAJAMSANG, W.; SUBYEN, D.; KONGTAWELERT, P. Anticoagulant activity of a sulfated chitosan. *Carbohydrate polymers*, v. 337, p. 1239-1242, 2002.