

ADSORÇÃO DE COBRE(II) UTILIZANDO A QUITOSANA-FERRO(OH) COMO ADSORVENTE ATRAVÉS DO MÉTODO DINÂMICO

Tathiane Fagundes¹, Charlise Gasparotto¹,
Clóvis Antonio Rodrigues¹

Resumo

Neste estudo investigado a eficiência do adsorvente QTSFeOH na pré-concentração de íons Cu(II). Foi utilizado o método dinâmico através do método dinâmico, empregando microcolunas de polietileno. Foram preparados dois tipos de adsorventes a partir do complexo quitosana ferro impregnado com OH⁻ QTSFeOH-C (OH⁻ adsorvido pelo método de coluna) e QTSFeOH-S (adsorvente obtido por precipitação). Foram determinados os parâmetros capacidade de adsorção de OH⁻, o volume da ruptura da eficiência (Vb), o volume de saturação (Vs) bem como a capacidade de adsorção de Cu(II) e de OH⁻. A quantidade de OH⁻ adsorvido pelo complexo quitosana ferro foi de 34,0 mg g⁻¹ para ambos os métodos. A capacidade de adsorção do cobre foi de 8,93 mg g⁻¹ para QTSFeOH-C e 1,2 mg g⁻¹ para QTSFeOH-S. O Vb e Vs encontrado para QTSFeOH-C foi superior quando comparado com QTSFeOH-S. Estes resultados mostram que existe uma relação direta entre a quantidade de OH⁻ na superfície do adsorvente e quantidade de íon metálico adsorvido.

Palavras-chave: Quitosana Ferro(III)-Reticulada, adsorção de cobre, método dinâmico.

Abstract

The importance of the studies on the presence and the removal of copper in residual waters is based mainly on the easiness of quantification and for being harmful to the same environment in small amounts. In this study we use adsorbent QTSFeOH in the pre-concentration of ions Cu(II) in aqueous solution. The adsorption of the OH⁻ and Cu(II) were carried through using a polyethylene column contains adsorbent QTSFeR. The adsorption capacity, breakthrough (Vb) volume, and saturation volume (Vs) had been determined. The amount adsorbed of OH⁻ was 34.0 mg g⁻¹ for QTSFeOH-C and the QTSFeOH-S. The capacity of adsorption of Cu(II) was 8.93 mg g⁻¹ for QTSFeOH-C and 1.2 mg g⁻¹ for QTSFeOH-S. The Vb and Vs found for QTSFeOH-C was larger when were compared with the QTSFeOH-S. These results show that exists relation enters the amount of OH⁻ in the surface of adsorbent and amount of adsorbed metallic ion.

Keywords: chitosan-iron(III)crosslinked, copper adsorption, column method.

¹ Núcleo de Investigações Químico-Farmacêuticas (NIQFAR), Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), Itajaí, 88302-202, Santa Catarina, Brazil. Tel.: 0055 (47) 341-7664; fax: 0055 (47) 341-7600; e-mail: crodrigues@univali.br

Introdução

O aumento na contaminação ambiental, uma consequência do desenvolvimento industrial é uma condição que a sociedade deve enfrentar. A contaminação por metais pesados, do solo, da água e outros ambientes, tem estimulado os pesquisadores a desenvolver tecnologias de menor custo para remoção destes poluentes. A adsorção é um processo efetivo de separação para uma ampla variedade de aplicações. E, até o momento, reconhecido como um método efetivo e economicamente viável para remoção de contaminantes em efluentes líquidos (LAZARO, *et al.*, 2003, AMARASINGHE & WILLIAMS 2007).

Vários processos de bioseparação têm sido desenvolvidos e comercializados. A bioseparação é um processo que utiliza biomassa morta, subproduto ou derivados de organismos, para remover metais tóxicos sendo particularmente útil na remoção de contaminantes de efluentes industriais (DEMIRBAS, 2008; SENGIL & ÖZAKAR, 2008; SENGIL, *et al.*, 2008, SAEIBAN, *et al.*, 2008).

A quitosana é um biopolímero muito utilizado na adsorção de íons metálicos, principalmente devido à presença dos grupos NH_2 presente em sua estrutura (KAMINSKI *et al.*, 2008). O principal problema da quitosana é sua solubilidade em $\text{pH} < 6,0$ o que dificulta a sua utilização como adsorvente de íons metálicos em meio ácido. A alternativa de reticulação dos grupos NH_2 (geralmente com glutaraldeído) não é uma alternativa muito viável, pois diminui a sua capacidade adsorção (OSIFO *et al.*, 2008). Portanto a modificação da quitosana através da introdução de grupos quelantes ou de íons metálicos aumenta a eficiência do polímero.

Por outro lado, em estudos anteriores foi mostrado que complexos de quitosana com íons Fe^{3+} , na forma insolúvel, apresentam grande capacidade de adsorção de oxianions como, por exemplo, o fosfato (FAGUNDES *et al.*, 2002) e o arsenato (FAGUNDES *et al.*, 2008).

Na procura de adsorventes alternativos para a remoção do cobre, compostos contendo ferro na forma de óxidos (Fe_2O_3) (HUANG *et al.*, 2007), ou de outros tipos de materiais como Clinoptilolite:Óxido de Ferro (DOULA & DIMIRKOU, 2008) e cinzas ferruginosas (BOUJELBEN *et al.*, 2008) vem sendo utilizado.

A escolha do cobre como íon modelo se deve principalmente à sua toxicidade e aplicação industrial generalizada, como por exemplo, fundições, galvanoplastia, produtos agro-químicos, fungicidas e tintas. A toxicidade de cobre pode causar prurido e dermatite, queratinização das mãos e as solas dos pés, a intoxicação aguda provoca problemas no sistema gastro-intestinal e nervoso (IMAMOGLU & TEKIR 2008).

Neste trabalho foi utilizado a quitosana-ferro reticulado (QTS-FeR) e impregnada com hidróxido de sódio como adsorvente alternativo de íons Cu^{2+} empregando o método dinâmico, uma vez que este é o método mais empregado para a remoção de íons em efluentes.

Material e Método

Preparação e Caracterização do Polímero QTS-FeR e QTS-FeOH-S

Os complexos foram preparados com a quitosana da Purifarma com grau de desacetilação de 83% e massa molecular de 165.000. Todos os outros reagentes foram de procedências VETEC e utilizados sem purificação prévia. O complexo quitosana ferro(III)-reticulado (QTSFeR) foi preparado e caracterizados de acordo com o descrito na literatura (FAGUNDES *et al.* 2002). O polímero foi lavado com água destilada para a remoção do ferro fisicamente adsorvido, este procedimento foi efetuado até a solução não apresentar coloração vermelha na presença de KSCN $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (BACCAN *et al.* 1991)

O polímero quitosana ferro contendo hidróxido (QTSFeOH-S) foi preparado pela dispersão de 500 mg de quitosana em 200 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ mol L^{-1} , após dissolução completa foi adicionado NH_4OH até pH 10,0 para precipitação do sólido, que foi separado por filtração e seco sob vácuo em dessecador contendo pentóxido de fósforo.

Determinação da carga do adsorvente QTSFeR

Foi adicionado, a 100 mg do polímero QTSFeR, 25 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e logo em seguida feita a titulação potenciométrica com NaOH mol L^{-1} . Num outro experimento foi adicionado, à 100 mg do polímero QTSFeR 25 mL de NaOH mol L^{-1} e logo em seguida feita a titulação potenciométrica com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando um pHmetro ORION modelo A920.

Adsorção do OH^- pelo método dinâmico (QTSFeOH-C)

Aproximadamente 500 mg de QTSFeR foram colocados em uma microcoluna de polietileno (10 x 0,5 cm) pela qual foi percolado 100 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade constante de 1 mL min^{-1} controlada por bomba peristáltica Spectrovision modelo PP2. A quantidade de OH^- adsorvido foi calculada pela diferença entre a quantidade de OH^- que foi percolada e a quantidade do efluente que foi determinada através de titulação com HCl 0,1 M, determinada por titulação potenciométrica utilizando um pHmetro ORION modelo A920.

Adsorção de cobre pelo método dinâmico

Aproximadamente, 500 mg dos adsorventes QTS-FeR, QTSFeOH-C e QTSFeOH-S foram colocados em uma microcoluna de polietileno (10 x 0,5 cm) pela qual foi percolado uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 mg L^{-1} com velocidade constante de 1 mL min^{-1} controlada por bomba peristáltica

Spectrovision modelo PP2. O efluente foi coletado (frações de 5 mL) e o cobre foi quantificado através do método espectrofotométrico, utilizando de piridilazoresocinal como agente cromóforo, medindo a absorvância do complexo em 511 nm utilizando o espectrofotômetro ultravioleta/visível Spectrovision modelo DB-1880-S. A quantidade de íons cobre (II) adsorvido foi determinada pela diferença entre a quantidade de cobre introduzida na coluna e quantidade encontrada no efluente.

Resultados e Discussão

Caracterização do Polímero

Os adsorventes sintetizados e empregados nestes estudos apresentaram grande quantidade de ferro em sua composição. A quantidade de ferro no QTSFe-R foi torno 130 mg g^{-1} e no QTSFeOH-SR a quantidade de ferro ficou em 89 mg por grama de polímero. A diferença na quantidade de ferro encontrado está relacionada com o método empregado na obtenção de cada adsorvente. A possibilidade da presença de nitrato de ferro fisicamente adsorvido no polímero foi descartada uma vez que durante o processo de preparação dos polímeros, a purificação dos mesmos com água destilada foi conduzida até teste negativo de ferro (BACCAN et al. 1991)

A estrutura do complexo formado pela reação da quitosana com sais de ferro está mostrada na Figura 1, a complexação do ferro ocorre através dos grupos NH_2 e OH presentes na quitosana conforme estrutura recentemente elucidada (KLEPKA *et al.*, 2008). Nesta estrutura o X representa o ânion (NO_3^-) utilizado no processo de síntese, sendo substituído durante o processo de adsorção por outro ânion, neste caso (OH^-).

Determinação da Carga do Adsorvente

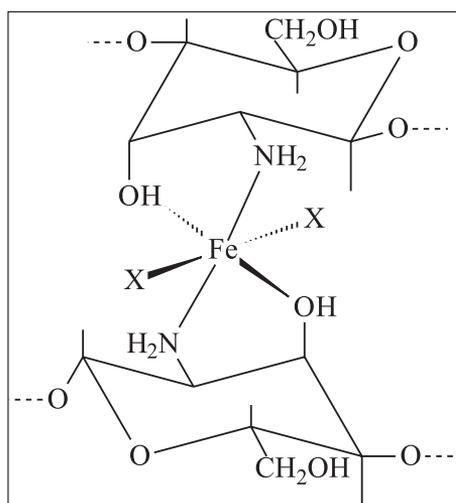


Figura 1 – Esquema simplificado da estrutura da QTSFeR.

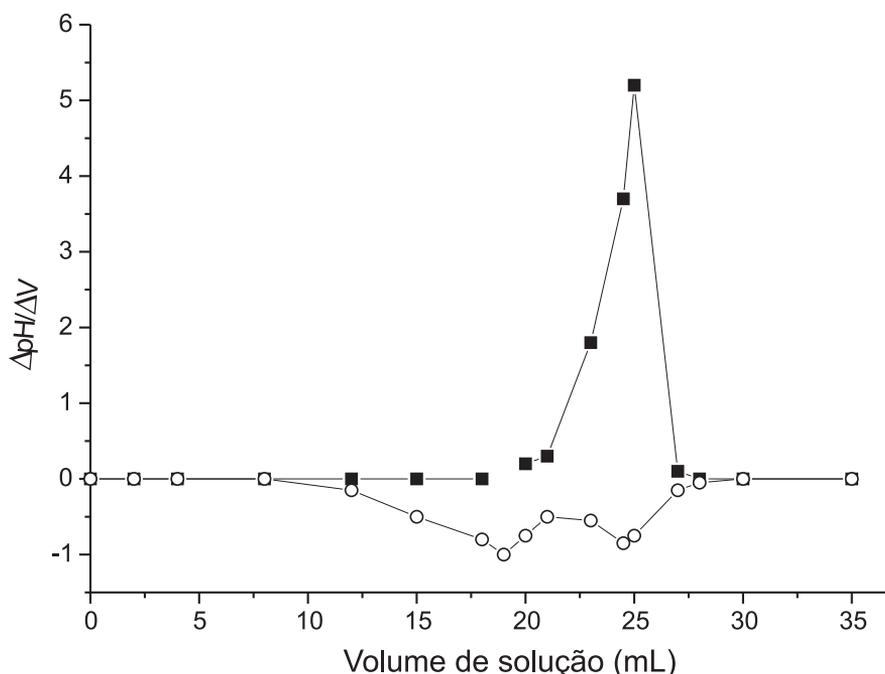


Figura 2 – Espectro de infravermelho dos derivados QTSFeR, QTSFEOH-C e QTSFEOH-S em pastilha de KBr.

Na Figura 2 também é mostrado a curva de titulação potenciométrica da solução de NaOH contendo o adsorvente QTS-FeR, com uma solução de HCl. Como pode ser observada, a curva apresenta dois pontos de inflexão, indicando a presença de duas espécies básicas que foram neutralizadas pelo ácido. O ponto de inflexão em 23 mL corresponde a neutralização do NaOH em excesso, por outro lado 19,2 mL corresponde a neutralização da base fraca $Fe^{3-x}(OH)_x$ formada durante o processo de agitação da QTS-FeR com a solução de NaOH, segundo a equação abaixo, que é neutralizada pelo HCl,



Caracterização dos Adsorventes Contendo OH⁻

Na Figura 3 são mostrados os espectros de infravermelho dos adsorventes contendo OH⁻ (QTSFeOH-C, QTSFeOH-S) e QTSFeR. É possível notar que praticamente não existe diferença entre os três espectros, apenas um pequeno alongamento da banda próximo a 3500 cm⁻¹ para QTSFeOH-B, esta banda está deslocada para maior comprimento de onda quando comparado com a banda do OH do polissacarídeo que situa-se próximo a 3300 cm⁻¹ e pode indicar a presença dos grupos OH⁻. Por outro lado, na região entre os 1800 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹ não existe diferença entre os três espectros. Estes resultados mostram que não existe diferença entre os adsorventes quando submetidos aos diferentes processo de impregnação de íons OH⁻.

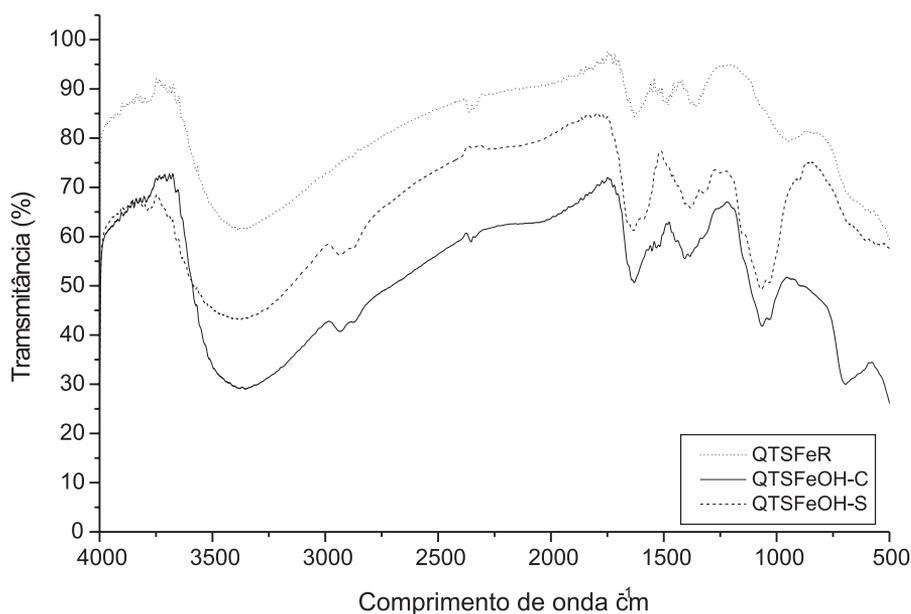


Figura 3 – Curva de titulação potenciométrica, primeira derivada. Representa a titulação da do QTSFeR (100 mg) com NaOH 0,1 M após a contato com solução de HCl 0,1 M (25 mL); ? representa a titulação de QTSFeR (100mg) após com HCl após contato com solução de NaOH (25 mL).

Determinação da Capacidade de Adsorção de OH⁻

A quantidade de OH⁻ adsorvido para a obtenção da QTSFeOH-C, através da percolação da solução de NaOH pela coluna foi de 34 mg g⁻¹, no caso da QTSFeOH-S a quantidade de OH⁻ incorporada no processo de síntese também foi de 34 mg g⁻¹. Estes resultados mostram que aparentemente a quantidade de sítios de adsorção (Fe³⁺) disponíveis para a adsorção é igual. Considerando somente a quantidade de OH⁻ adsorvido no procedimento

envolvendo o processo de coluna, a quantidade de OH^- encontrada é superior àquela relatada para a Amberlit® (10,8 mg g^{-1}) e Amberlyst® (30,6 mg g^{-1}) (FAGUNDES, 2007).

Estudo da Adsorção de Cobre nos Diferentes Adsorventes

Os estudos de adsorção através do método dinâmico estão relacionados com a possibilidade de utilização do adsorvente em sistemas de fluxo contínuo. Os sistemas de fluxo são os preferidos quando se projeta empregar um adsorvente em sistemas de purificação de água ou efluentes. Uma dificuldade encontrada quando se utiliza bio-polímeros ou biomassa na preparação de colunas é a diminuição da velocidade de percolação e conseqüente aumento da pressão da coluna devido ao processo de compactação. Neste trabalho o monitoramento da velocidade de percolação e da pressão da bomba mostrou que não ocorreu uma alteração na velocidade de percolação da solução pelas colunas contendo os adsorventes.

Um importante parâmetro para o desenvolvimento e controle do método dinâmico, é o volume de ruptura da eficiência do adsorvente, isto é, o volume de amostra passada pelo adsorvente, no qual uma determinada quantidade de analito é detectado na saída da coluna. Cada adsorvente tem o seu volume de ruptura de eficiência com determinado analito e nas condições em que foram feitos os testes, é a máxima retenção cromatográfica em um adsorvente particular (HUCK & BONN, 2000).

O volume de ruptura da eficiência da coluna (V_b), definido por como sendo o volume no qual a concentração do efluente (C) corresponde a 5% da concentração as solução introduzida na coluna, (C_0) e o V_s , definido como sendo o volume no qual a concentração do efluente iguala-se à da solução introduzida na coluna (ANTICÓ *et al.*, 1995).

Tabela 1 – Parâmetros de adsorção dos íons Cu^{2+} pelos diferentes adsorventes: massa de adorvente 500mg, velocidade de alimentação 1,0 mL min^{-1} , concentração de Cu^{2+} 20 mg L^{-1}

Polímeros	V_b (VL) ¹	V_s (VL)	T_b (min)	T_s (min)	$\text{Cu}^{2+}(\text{ad}V_b)^2$ (mg g^{-1})	$\text{Cu}^{2+}(\text{ad}V_s)^3$ (mg g^{-1})
QTSe-R	<2,0	-	1,5		-	-
QTSeOH-C	114,0	160,0	86,0	120	6,9	9,6
QTSeOH-S	<2,0	59	1,5	45,4	-	1,7

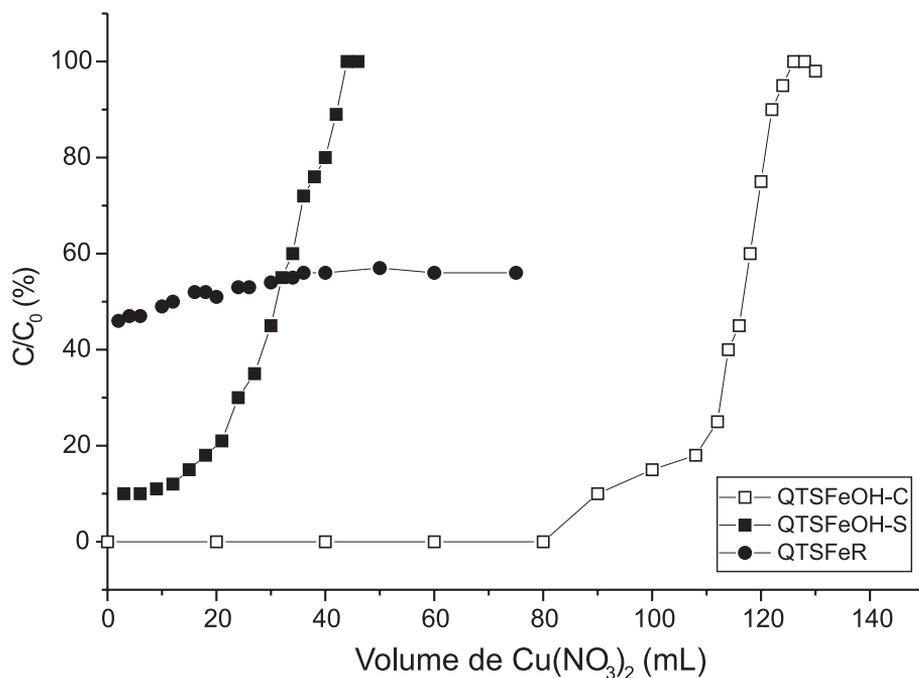


Figura 4 – Curva da ruptura de eficiência da adsorção de Cu(II) pelos diferentes adsorventes. Concentração de Cu(II) 20 mg L⁻¹, quantidade de adsorvente 500 mg, velocidade de percolação 1,0 mL min⁻¹.

Tanto o V_b quanto o V_s são obtidos graficamente a partir das curvas da ruptura de eficiência, Figura 4. Os valores são mostrados na Tabela I, bem como a capacidade de adsorção dos íons cobre. No caso da QTSFeOH-C e QTSFeOH-S o perfil das curvas segue o comportamento clássico, curva em forma de S, por outro lado, a curva para o QTSFeR apresenta um comportamento bem distinto. Para o QTSFeOH-C o V_b de 114 VL (volume do leito da coluna formada pelo adsorvente), já o V_s foi de 160 VL. Estes valores correspondem a 86 e 120 mL da solução de cobre percolada pela coluna para o V_b e V_s respectivamente. Este valor de V_b encontrado está acima do que foi relatado quando resíduos de algas *Gelidium*, 20 VL, (VILAR *et al.*, 2008), subprodutos da industria cervejeira, 66 VL (LU & GIBB 2008) e compósito sílica gel/quitosana/polietilenoglico, 18,6 VL (LI *et al.*, 2007). Para QTSFeR e QTSFeOH-S o cobre foi detectado já na primeira coleta de efluente mostrando pouca eficiência na adsorção de cobre.

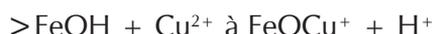
O V_b e o V_s são utilizados para fazer uma previsão da utilização dos adsorventes em sistema de tratamento de efluentes. Podemos concluir que os adsorventes QTSFeOH-C foi o mais eficiente.

No caso dos adsorventes em que os sítios ativos que ficam na superfície o processo é controlado pela reação, que neste caso é a formação do

complexo, é o que acontece com os polímeros adsorvidos QTSFeOH-C. Por outro lado, os adsorventes que apresentam poucos sítios ativos na superfície têm a difusão intrapartícula dificultada, isto é, o principal responsável pela cinética de adsorção lenta, é o que acontece com os polímeros precipitados QTSFeOH-S.

As capacidades de adsorção do cobre dos diferentes adsorventes são mostradas na Tabela 1. Como podem ser observados, os valores variam consideravelmente dependendo do adsorvente. Quando são comparados os valores da capacidade de adsorção na condição de Vb, o adsorvente mais eficiente é o QTSFeOH-C, aquele no qual o grupo OH⁻ foi adsorvido no processo de percolação de OH pela coluna. Os valores encontrados para o QTSFeOH-C são superiores a alguns adsorventes relatados na literatura, como por exemplo os resíduos das indústrias de processamento de óleo de oliva, 0,5 mg g⁻¹ (VEGLIÓ *et al.*, 2003), resíduos da indústria de processamento de chá preto, 6,0 mg g⁻¹, (AMARASINGHE & WILLIAN, 2007), resíduos da indústria cervejeira, 5,7 mg g⁻¹ (LU & GIBB, 2008) e cinzas recoberta com óxido de ferro, 2,4 mg g⁻¹, (BOUJELBEN *et al.*, 2008) ou ficam muito próximos de outros, como por exemplo, o óxido de manganês/zeólitas, 7,8 mg g⁻¹, (HAN *et al.*, 2006)

O provável mecanismo de interação que ocorre no processo de adsorção do cobre pode ser simplificado a seguir (PEACOCK & SHERMAN, 2004)



Conforme relatado por Smith (1998) e Tamura e Furuichi (1997) ocorre a formação de complexo de esfera interna entre Me²⁺ e >FeOH. O processo envolve a formação de ligação por coordenação, através da ligação covalente, com doação do par de elétrons da superfície do adsorvente para o íon metálico. Este processo é favorecido quando os sítios de adsorção estão na superfície do adsorvente como é o caso do QTSFeOH-C.

No caso do QTSFeR, não apresenta grupos OH⁻ em sua estrutura e o processo de reticulação eliminou os grupos NH₂ através da reação com glutaraldeído. Dados da literatura mostram que os grupos NH₂ livres da quitosana formam complexo com íons metálicos, entre eles o Cu(II), resultando na elevada capacidade de adsorção do íon metálico (CHEN *et al.* 2008). Os resultados do processo de adsorção do Cu(II) pela QTSFeR, Figura 4 e Tabela 1, mostram que neste estudo não ocorreu uma adsorção significativa de Cu(II) pelo adsorvente.

Na Figura 4 é possível observar que não ocorre a saturação da QTSFeR, a concentração no efluente varia muito pouco com o volume de solução percolada. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de lixiviação do íon metálico, que está fracamente adsorvido e, portanto, pode ser removido facilmente, deixando os sítios disponíveis para a adsorção de outros íons metálicos.

Conclusões

A quantidade de OH^- adsorvido à QTSFeR para a formação da QTSFe-C através do processo de adsorção na coluna foi igual a quantidade de OH^- obtido no processo de síntese da QTSFeOH-S. O volume de quebra da eficiência e saturação da coluna, bem como da capacidade de adsorção do Cu(II) maior para o QTSFeOH-C quando comparado com QTSFeOH-S, mostrando que a acessibilidade do sitio de adsorção tem efeito fundamental no processo de adsorção através do método de coluna. Os valores da capacidade de adsorção do Cu(II) bem como a facilidade no processo de preparação do adsorvente permitem o seu emprego na remoção do cobre através do método dinâmico.

Agradecimento

Os autores agradecem à PROPPEC/FAP/UNIVALI e FAPESC.

Referências Bibliográficas

AMARASINGHE, B. M. W. P. K., WILLIAMS, R.A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, **Chemical Engineering Journal** v.132, p. 299-309, 2007.

ANTICO, E., MASANA, A., SALVADO, V., HIDALGO, M., VALIENTE, M. Separation of Pd(II) and Cu(II) in chloride solutions on a glycol methacrylate gel derivatized with 8-hydroxyquinoline, **Journal of Chromatography**, A, v. 706, n1-2, p. 159-166, 1995.

BACCAN, N., GODINHO, O. E. S., ALEIXO, L. M., STEIN, E; **Introdução a Semimicroanálise Qualitativa**, 4 Ed., Campinas, Ed Unicamp, 1991, 290 p.

BOUJELBEN, N., BOUZID, J., ELOUEAR, Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, **Journal of Hazardous Materials**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.128

CHEN, A. H, LIU, S. C., CHEN, C.Y., CHEN, C.Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin, **Journal of Hazardous Materials**, v.154, p. 184-191, 2008.

DEMIRBAS, A., Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, **Journal of Hazardous Materials**, v.157, n.2-3, p. 220-229, 2008,

DOULA, M. K., DIMIRKOU, A. Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking water samples, **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 738-745, 2008.

FAGUNDES, T., COELHO, E. C., SANTOS, K. F., RODRIGUES, C. A. Chitosan-iron (III)- crosslinking (CH-Fe^{III}-Cl) for pre-concentration of phosphat in simulated sea water **Journal Liquid Chromatography & Related. Technology**. v. 25, n. 7, p. 1085-1092, 2002.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A.W.L.; TOMAZ, H.S.O.; RODRIGUES, C.A. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro-III reticulada, **Química Nova**, v.31, 1305-1309, 2008.

FAGUNDES, T., Es

HAN, R., ZOU, W., LI, H., LI. Y. , SHI. J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite, **Journal of Hazardous Materials** v.B137, p. 934–942, 2006.

HUANG, Y. H., HSUEH, C. L., CHENG, H. P., SU, L. C., CHEN, C. Y. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide, **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 406-411, 2007.

HUCK, C. W., BONN, G. K. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 51-72, 2000.

IMAMOGLU, M., TEKIR, O., Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, **Desalination**, v. 228, p. 108–113, 2008.

KAMINSKI, W., TOMCZAK, E., JAROS, K. Interactions of metal ions sorbed on chitosan beads, **Desalination**, v. 218, n.1-3, p. 281-286, 2008.

KLEPKA, M. T., NEDELKO, N., GRENECHE, J. M. LAWNICZAK-JABLONSKA, K., DEMCHENKO, I. N., SLAWSKA-WANIEWSKA, A., RODRIGUES, C. A., DEBRASSI, A., BORDINI, C. Local Atomic Structure and Magnetic Ordering of Iron in Fe-Chitosan Complexes, **Biomacromolecule**, v. 9, n.12, p. 1586 – 1594, 2008.

LAZARO, N.; SEVILLA, A. L.; MORALLES, S.; MARQUES, A. M. Heavy metal biosorption by gellan gum gel beads. **Water Research**, v. 37, p. 2118-2126, 2003.

LI, F., DU, P., CHEN, W., ZHANG, S. Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic-inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting, **Analytica Chimica Acta**, v. 585, p. 211-218, 2007.

LU, S., GIBB, S. W. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1509-1517, 2008.

OSIFO, P. O., WEBSTER, A., MERWE, H. van der, NEOMAGUS, H. W. J. P., GUN, M. A. van der, GRANT, D. M. The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan beads, **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7377-7382, 2008.

ŠÆIBAN, M., KLAŠNJA, M., ŠKRBIÆ, B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products, **Desalination**, v. 229, p.170-180, 2008.

PENGIL, Ý. A., ÖZACAR., M., Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel, **Journal of Hazardous Materials**, v.157, n. 2-3, p.277-285, 2008.

PENGIL, Ý., A., ÖZACAR, M., TÜRKMENLER, H., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, **Journal of Hazardous Materials**, 2008, in press.

SMITH, E. H. Surface complexation modeling of metal removal by recycle iron sorbent. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, p. 913-920, 1998.

TAMURA, H., FURUICHI, R. Adsorption affinity of divalent heavy metal ions metal oxides evaluated by moeling with the frumkin isotherm. **Journal. Colloid Interface Science**, v.195, p. 241-249, 1997.

VEGLI, F., BEOLCHINI ,O. F., PRISCIANDARO, M. Sorption of copper by olive mill residues, **Water Research**, v. 37, p. 4895-4903, 2003.

VILAR, V. J. P., BOTELHO, C. M. S., LOUREIRO, J. M., BOAVENTURA, R. A. R. Biosorption of copper by marine algae Gelidium and algal composite material in packed bed column, **Bioresource Technology**, v.99, p. 5830-5838, 2008.