



CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS FILTRANTES COMPOSTAS POR BIOPOLÍMERO

CHARACTERIZATION OF FILTER MEMBRANES COMPOSED BY BIOPOLYMER

D. R. S. LIMA¹, P. P. COSTA¹, B. V. R. LEÃO¹, I. B. C. AMARAL¹, L. M. S. FRAGA¹ e A. B. REIS^{2,*}

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – BC&T – Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Diamantina-MG, Brasil.

²Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - Departamento de Engenharia Química-Diamantina-MG, Brasil.

*Autor correspondente. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Engenharia Química, Diamantina, MG, Brasil.
e-mail: arlete.reis@ict.ufjm.edu.br

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2018-04-05

Accepted 2018-05-29

Available online 2018-08-05

palavras-chave

Biopolímeros

Quitosana

Membranas

Filtração

keywords

Biopolymers

Chitosan

Membranes

Filtration

ABSTRACT

The use of chitosan biopolymer due to its biological and hydrophilic characteristics has been studied in several applications, among them the possibility of making membranes for use in filtration and ultrafiltration processes. In the present work, four different formulations of chitosan based membranes were prepared in order to typify the efficiency of the use of chitosan biopolymer in the adsorption of heavy metals and solubilization. After the preparation of the membranes, tests of solubility, filtration time, atomic absorption and scanning electron microscopy (SEM) were performed. MQA and MQE membranes, composed of 1% chitosan + cellulose acetate with 1% acetic acid solution and 2% chitosan and 1% acetic acid solution, respectively, presented good results in the analysis of solubility, filtration time and homogeneity of the surface, evidenced by SEM images. It is concluded, therefore, based on the analyzes carried out in the present work, that, due to the ability of the chitosan biopolymer to form complexes with metallic ions and to be economically viable, this one presents itself as an alternative to be studied in the development of new formulations to be tested in membrane filtration processes, mainly due to the evident increase in the adsorption of some heavy metals.

RESUMO

O uso do biopolímero quitosana devido às suas características, biológica e hidrofílica, vem sendo estudado em várias aplicações, dentre elas, a possibilidade de confecção de membranas para uso em processos de filtração e ultrafiltração. No presente trabalho, foram confeccionadas quatro diferentes formulações de membranas à base de quitosana de maneira a tipificar a eficiência da utilização do biopolímero quitosana na adsorção de metais pesados e solubilização. Após a confecção das membranas, foram realizados ensaios de solubilidade, tempo de filtração, absorção atômica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As membranas MQA e MQE, compostas por quitosana 1% + acetato de celulose em solução de ácido acético 1% e por quitosana 2% e solução de ácido acético 1%, respectivamente, apresentaram bons resultados na análise de solubilidade, tempo de filtração e homogeneidade da superfície, evidenciado pelas fotos de MEV. Conclui-se, portanto, com base nas análises realizadas no presente trabalho, que, devido a capacidade de o biopolímero quitosana formar complexos com íons metálicos e ser economicamente viável, esta apresenta-se como alternativa para ser estudada no desenvolvimento de novas formulações a serem testadas em processos de filtração por membranas, sobretudo pelo evidente aumento da adsorção de alguns metais pesados.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as tecnologias com possibilidade de utilização nas etapas de recuperação de áreas degradadas, em particular, no que diz respeito às bacias hidrográficas, podem-se relacionar: precipitação, redução, estabilização/solidificação, processos com membrana, troca iônica e adsorção, alguns efetivos, mas não viáveis economicamente. Um destaque especial pode ser dado à metodologia de adsorção como uma das mais eficientes na remoção de metais pesados de efluentes contaminados (Chu, 2002).

Entre os processos utilizados, destaca-se o processo de filtração por membranas por ser um processo simples e acessível que se baseia na retenção dos íons metálicos em sua superfície (Rivas *et al.*, 2012). Assim, diversos adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos objetivando-se avaliar a capacidade de remoção de íons de metais pesados (Bajley *et al.*, 1999), além das técnicas de filtração por membranas obtidas a partir de polímeros naturais.

Essas membranas podem ser confeccionadas a partir de diferentes substâncias. Entre elas estão a quitosana, que se destaca por ser um biopolímero acessível, atóxico e com capacidade de criar complexos metálicos (Dallan, 2005). O biopolímero quitosana vem sendo largamente investigado para remoção e recuperação de íons metálicos a partir de efluentes industriais. Esse material, obtido a partir da desacetilação da quitina, possui em sua estrutura grupos amino e hidroxilas, tornando-o um polímero de grande interesse industrial, assim como outros materiais, como a quitina (Kurita *et al.*, 1979; Baran *et al.*, 2007), o amido (Zhang *et al.*, 2002) e a quitosana (Nghah *et al.*, 2002), os quais possuem importância particular devido às suas estruturas químicas, características físico-químicas, alta reatividade e seletividade para íons metálicos.

É possível encontrar na literatura estudos sobre a adsorção de metais pesados em quitosana, principalmente para os íons de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg (Nghah, 2002; Covas *et al.*, 1992). A quitosana apresenta ainda a propriedade de moldabilidade a diversas formas (filmes, esferas, microesferas, membranas etc.), sendo capaz de fornecer diferentes razões de área superficial, que maximizam a capacidade de adsorção e minimizam os efeitos de perda de carga e entupimento do leito em colunas de adsorção.

Outra característica a ser apreciada do biopolímero quitosana é a sua capacidade de sofrer modificações em sua estrutura, em busca de novas características, de acordo com a aplicação desejada. Padaki, Isloor e Wanichapichart (2011), por exemplo, no intuito de aumentar a hidrofiliabilidade das membranas que produziram, sintetizaram as membranas já existentes à base de polissulfona (PSf) com N-ftaloil-quitosana, alcançando assim, características de nanofiltração (aumento de permeância e da massa molar de corte) em processos de dessalinização de águas.

Pillai, Paul e Sharma (2009), mediante às características do biopolímero quitosana, afirmam ser possível sua utilização tanto como material base para a formação de membranas quanto como aditivos na confecção das mesmas. O uso como aditivo também pode ser observado em processos de membranas para microfiltração proteica. Boributh, Chanachai e Jiratananon (2009) conseguiram aumento da hidrofiliabilidade de membranas de Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), a medida que

aumentaram a concentração de solução de quitosana, alcançando também a redução do tempo de fluxo em torno de 70%.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para a produção das membranas, foram utilizados os componentes: quitosana (Sigma), acetato de celulose (Sigma), ácido acético glacial (Synth), ácido succínico e NaOH (Synth).

2.2 Métodos

Foram confeccionadas quatro formulações de membranas à base de quitosana, intituladas: MQ1, MQ2, MQA e MQE contendo diferentes concentrações de quitosana em três diferentes ácidos e reagentes, dissolvidos em solução aquosa, utilizando como parâmetro de comparação a membrana comercial, intitulada COM, conforme ilustra a Tabela 1.

As formulações foram preparadas, após a solubilização do biopolímero quitosana em solução aquosa ácida sob agitação contínua (100 rpm) durante 60 minutos até a completa solubilização, por dois métodos: método de dispersão e de estiramento.

Método de dispersão: consistiu em realizar a distribuição da solução filmogênica em placas de petri descartáveis e submissão ao processo de secagem em câmara de circulação forçada à 40°C, durante 12 horas.

Método de estiramento: consistiu em imergir em solução de NaOH 5% (em massa) por 15 minutos, após a etapa de secagem por 12 horas a 40°C. Em seguida, foram estiradas manualmente e expostas à secagem em câmara de circulação forçada à 40°C durante 24 h.

Tabela 1 – Dados de formulação, método e sigla.

Formulação	Método	Sigla
Membrana comercial	Comercial	COM
Quitosana1% + Ácido Acético1%	Dispersão	MQ1
Quitosana2% + Ácido Succínico1%	Dispersão	MQ2
Quitosana1% + Acetato Celulose1%	Dispersão	MQA
Quitosana 2% + Ácido Acético1%	Estiramento	MQE

2.3 Caracterização das amostras de água

Para a realização do teste de filtração, foram utilizadas amostras de água coletadas da sub-bacia hidrográfica do Ribeirão da Pedras, em Diamantina-MG. A escolha dos pontos de coleta foi embasada em trabalhos desenvolvidos anteriormente por Neves (2005) e Neves, Horn e Fraga (2008).

As amostras de água foram coletadas de dois pontos, intitulados: Ponto 1 e Ponto 2 e foram submetidas a ensaios de absorção atômica antes e após o teste de filtração com as membranas produzidas em laboratório. Os ensaios de absorção atômica foram realizados no intuito de detectar a presença de possíveis contaminantes, bem como a eficiência das membranas durante o processo de filtração no que tange à sua eficiência em reter estes possíveis contaminantes.

2.4 Caracterização das membranas

As membranas (COM, MQ1, MQ2, MQA e MQE) foram caracterizadas quanto a solubilidade, tempo de filtração e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Análise de solubilidade: A análise de solubilidade foi realizada de acordo com a metodologia adotada por Silva *et al.* (2015). As membranas foram imersas em solução tampão de fosfato (pH 7) e em água destilada com pH 5, armazenadas por 24 horas. Após este intervalo as membranas foram pesadas e tiveram a solubilidade final calculada pela Equação 1 apresentada abaixo:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100\% \quad (1)$$

Onde P_i é peso inicial e P_f é peso final das amostras.

Análise do tempo de filtração das membranas: Para a realização da filtração à vácuo, as membranas foram cortadas em diâmetros de 4 cm e submetidas a filtração com as amostras de água coletadas. Para cada ensaio de filtração foram utilizados 1000 mL de água. O tempo de passagem pelas membranas foi cronometrado até o instante de completa filtração das amostras. Os ensaios de filtração foram realizados com a utilização de uma unidade de Microfiltração/Ultrafiltração (MF/UF) de bancada, fabricada pela empresa de PAM Membranas Seletivas Ltda.

Análise de Absorção Atômica: A análise de absorção no espectrômetro de absorção atômica em chama, realizado em espectrômetro da marca Varian®, modelo Spectraa 50B, as análises foram realizadas em triplicada e os resultados expressos em ppm.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As amostras foram cortadas, afixadas em stubs cilíndricos e metalizadas por 40 minutos, em seguida, foram submetidas a análise por microscopia com o equipamento CamScan- 3200 LV Shimadzu – Japão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No intuito de explicitar a relação entre a solubilidade e a uniformidade das membranas produzidas no que tange à adsorção e remoção de metais pesados através do processo de filtração, foram realizados ensaios de caracterização das amostras de água e caracterização das membranas produzidas. Para a caracterização das membranas produzidas em escala laboratorial, foram realizados os seguintes ensaios: solubilidade, tempo de filtração, absorção atômica e MEV. Conforme ilustra a Tabela 2, a maior solubilidade em água e em solução tampão, foi em ordem decrescente, para as membranas: MQ2, MQ1, MQE, MQA, COM. A membrana MQ1 apresentou solubilidade elevada em água, o que a inviabilizaria para

estudos de filtração de águas contaminadas, sugerindo maiores estudos na formulação inicial. Em ambos os cenários estudados, a maior solubilidade foi apresentada na membrana MQ2, que pode estar relacionada a adição de ácido succínico em sua formulação, favorecendo a alteração na solubilidade da membrana produzida. A membrana MQA, produzida pelo método do estiramento, apresentou menores valores de solubilidade tanto em água quanto em solução tampão, o que pode ser devido ao processo de secagem das amostras. Já a amostra MQA, que possui acetato de celulose e quitosana, foi a amostra que mais apresentou similaridade entre os resultados de solubilidade, apresentando em ambas as soluções a que foram expostas, percentagem de solubilidade aproximada e relativamente baixa.

Tabela 2 – Solubilidade em água e em solução tampão.

Membrana	Solubilidade (%)	
	Água	Tampão
COM	0,02	0,02
MQ1	18,65	8,92
MQ2	100,00	16,10
MQA	4,16	3,04
MQE	8,39	1,22

A membrana MQ1 apresentou solubilidade elevada em água, o que a inviabilizaria para estudos de filtração de águas contaminadas, sugerindo maiores estudos na formulação inicial. Em ambos os cenários estudados, a maior solubilidade foi apresentada na membrana MQ2, que pode estar relacionada a adição de ácido succínico em sua formulação, favorecendo a alteração na solubilidade da membrana produzida. A membrana MQA, produzida pelo método do estiramento, apresentou menores valores de solubilidade tanto em água quanto em solução tampão, o que pode ser devido ao processo de secagem das amostras. Já a amostra MQA, que possui acetato de celulose e quitosana, foi a amostra que mais apresentou similaridade entre os resultados de solubilidade, apresentando em ambas as soluções a que foram expostas, percentagem de solubilidade aproximada e relativamente baixa.

Caracterização das amostras: As características de latitude, longitude, profundidade, temperatura, largura do leito, aspecto, coloração e fluxo de água dos pontos de coleta das amostras estão ilustradas na Tabela 3. Com relação à caracterização dos pontos de coleta, tem-se o ponto de coleta 1 (Figura 1) situado no curso d'água em turfeira, sendo verificada a presença de algas, insetos, lodo e peixes; por sua vez, no ponto de coleta 2 (Figura 2), situado na mata ciliar sob a forma de capões isolados, verificou-se a presença de peixes, girinos, juncos e musgos, o que, dependendo da época do ano, impacta no fluxo e na cor da água modificando o aspecto, a profundidade e a largura da seção analisada.

Tabela 3 – Informações características dos pontos de coleta.

Ponto de coleta	Características			
	Latitude (O)	Longitude (N)	Profundidade (cm)	T (°C)
1	639233	7979376	30 - 40	18,9
2	637321	7981613	10 - 40	20,2
Ponto de coleta	Características			

	Leito (m)	Aspecto	Coloração	Fluxo
1	0 – 1,8	Límpido	Amarelada	Parado
2	5	Límpido	Transparente	Lento



Figura 1 – Ponto de coleta 1



Figura 2 – Ponto de coleta 2

Análise do tempo de filtração: A análise de filtração foi realizada em duas etapas consecutivas onde, para cada 1000 mL de amostra a ser filtrada, foi analisado o tempo necessário à conclusão do processo de filtração. No intuito de se verificar a

conformidade dos resultados, o tempo de filtração foi avaliado em segundos, com uma mesma membrana usada em cada uma das duas etapas realizadas (Tabela 4).

Tabela 4 – Relação entre os tempos e suas variações no processo de filtração.

Pontos de Coleta	1ª Filtração (segundos)				
	COM	MQ1	MQ2	MQA	MQE
1	43,8	28,5	46,8	29,3	28,6
2	38,5	34,2	23,1	28,0	26,5
Pontos de Coleta	2ª Filtração (segundos)				
	COM	MQ1	MQ2	MQA	MQE
1	48,3	29,8	43,0	28,7	29,3
2	32,0	36,7	22,2	25,0	28,0
Amostras	Variação do tempo de filtração (%)				
	COM	MQ1	MQ2	MQA	MQE
1	+10,27	+4,56	- 8,11	-2,04	+2,44
2	-16,88	+7,30	-3,89	-10,71	+5,66

(+) = aumento do tempo de filtração; (-) = redução do tempo de filtração

Após o ensaio de filtração, foi verificada variação no tempo de filtração de acordo com o tipo de membrana utilizada. Logo, com base nos resultados obtidos na primeira e segunda análise de filtração, a Tabela 4 ilustra também os valores percentuais de aumento e redução do tempo de filtração utilizando as membranas COM, MQ1, MQ2, MQA e MQE, relacionando-os com as amostras coletadas nos Pontos 1 e 2, utilizadas para realizar a análise de filtração.

- As membranas COM apresentaram aumento no tempo de filtração para as amostras de água coletadas no ponto 1 da ordem de 10,27%. Apresentaram redução do tempo de filtração para as amostras 2 da ordem de 16,88%. Ambas relacionadas com a primeiro e segundo ensaio de filtração.

- As membranas MQ1, apresentaram aumento do tempo de filtração para as amostras 1 e 2 (da ordem de 4,56% e 7,30%, respectivamente). Ambas relacionadas com ao primeiro e ao segundo ensaio de filtração.

- As membranas MQ2 apresentaram redução do tempo de filtração para todas as amostras (1 e 2 (da ordem de 8,11%, 3,89%, respectivamente). Ambas relacionadas com a primeiro e segundo ensaio de filtração.

- As membranas MQA apresentaram redução do tempo de filtração para todas as amostras (1, 2 (da ordem de 2,04%, 10,71%, respectivamente). Ambas relacionadas com a primeiro e segundo ensaio de filtração.

- As membranas MQE apresentaram aumento do tempo de filtração para todas as amostras 1, 2 (da ordem de 2,44%, 5,66%), respectivamente. Ambas relacionadas com a primeiro e segundo ensaio de filtração.

De modo geral, pode-se constatar que o estudo do tempo de filtração revelou a existência de variações em relação aos tempos de filtração para todas as membranas, o que pode estar relacionado à solubilidade de cada membrana, visto que foi adotado como base a membrana comercial "COM". Dessa

forma, constata-se a interação com as análises de solubilidade, visto que quanto menor o tempo de filtração, mais solúvel foi apresentada a membrana. Deve-se ater maior observação para a membrana MQA, por ter sido a membrana com menor solubilidade e a que apresentou boa interação com os traços de ferro encontrados nas amostras coletadas no Ribeirão das Pedras – Diamantina/MG.

Análise de absorção atômica: Foram realizados testes de detecção para os elementos: Zn, Cu, Mn, Fe, Cd, Ni e Pb, antes e após a filtração com as membranas MQ1, MQ2, MQA e MQE, ambas comparadas com as membranas comerciais COM, para as amostras de água coletadas nos pontos de coleta números 1 e 2, foi detectada a presença de Fe e baixa concentração de íons metálicos Zn, Cu, Mn e Ni, também em ambos pontos de coleta. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Análise de absorção atômica (ppm) pós-filtração – Ponto de coleta nº1.

	Pré-Filtração			Pós-Filtração							
	COM	%		MQ1	%	MQ2	%	MQA	%	MQE	%
Zn	0.007	0.007	0%	0.007	0%	0.007	0%	0.007	0%	0.007	0%
Cu	0.008	0.008	0%	0.005	38%	0.005	38%	0.005	38%	0.003	63%
Mn	0.01	0.01	0%	0.01	0%	0.01	0%	0.01	0%	0.01	0%
Fe	0.289	0.289	0%	0.253	12%	0.233	19%	0.232	20%	0.25	13%
Pb	0.019	0.019	0%	0.019	0%	0.019	0%	0.019	0%	0.019	0%

Tabela 6 – Análise de absorção atômica (ppm) pós-filtração – Ponto de coleta nº2.

	Pré-Filtração			Pós-Filtração							
	COM	%		MQ1	%	MQ2	%	MQA	%	MQE	%
Zn	0.012	0.012	0%	0.012	0%	0.012	0%	0.012	0%	0.012	0%
Cu	0.001	0.001	0%	0.001	0%	0.001	0%	0.001	0%	0.001	0%
Mn	0.002	0.002	0%	0.002	0%	0.002	0%	0.002	0%	0.002	0%
Fe	0.193	0.193	0%	0.188	3%	0.168	13%	0.168	13%	0.126	35%
Pb	0.004	0.004	0%	0.004	0%	0.004	0%	0.004	0%	0.004	0%

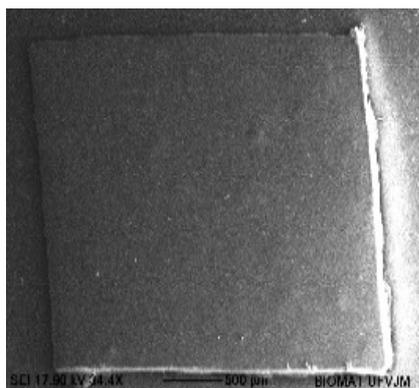
Conforme ilustram as Tabelas 5 e 6, as amostras 1 apresentaram redução da concentração de ferro, da ordem de 13% para as amostras coletadas no ponto nº 1 e, da ordem de 34%, para as amostras coletadas no ponto nº 2, após serem filtradas com as membranas MQE.

Outro fato a ser mais bem estudado em trabalhos futuros se dá ao fato de as reduções fornecidas por MQ2 e MQA terem sido de 19% e 20% no ponto 1, portanto, mais significativas do que as fornecidas pelo MQE, que foi de 13%.

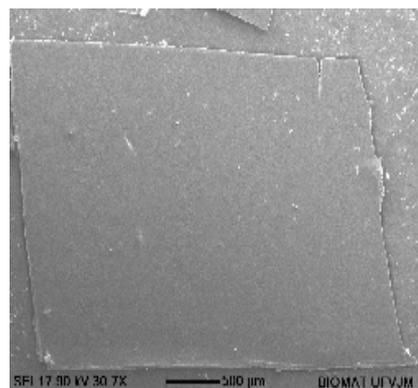
Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): No intuito de avaliar as diferenças na homogeneidade das soluções filmogênicas utilizadas na confecção das membranas produzidas no presente trabalho, realizaram-se análises de

MEV, sendo possível também relacionar a solubilidade e a uniformidade das membranas produzidas, no que tange à adsorção e remoção de metais pesados através do processo de filtração. Para tanto, foram realizadas análises de MEV em todas as membranas (COM, MQ1, MQ2, MQA e MQE), na ampliação de 500X (Figura 3).

Conforme ilustra a Figura 3, foi possível visualizar a textura de cada uma das membranas produzidas e, comparando seus respectivos tempos de filtração, foi possível inferir as relações entre as análises realizadas no presente trabalho, no que diz respeito à solubilidade das membranas produzidas versus tempo de filtração a que foram submetidas.



(a) MQ1



(b) MQ2

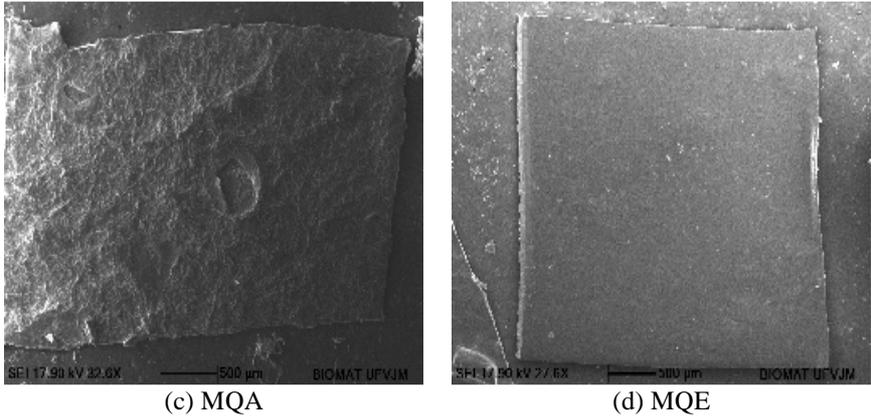


Figura 3 – MEV (vista plana) das membranas (a) MQ1, (b) MQ2, (c) MQA e (d) MQE.

Conforme ilustra a Figura 3, as amostras MQ1, MQ2, e MQE, apresentaram estrutura basicamente uniforme, entretanto de forma mais acentuada na amostra MQE, quando comparada às amostras MQ1 e MQ2, que apresentaram a formação de pequenos relevos e cavidades, possivelmente relacionada à má solubilização da solução filmogênica ou deficiências na etapa de secagem. A membrana MQE, juntamente com a membrana MQA foram as que apresentaram maior destaque também na análise de MEV. A membrana MQA, devido à sua similaridade com a membrana padrão (membrana comercial – COM) (Figura 4). Entretanto, ainda se faz necessário a garantia de reprodutibilidade dos ensaios em diferentes épocas do ano, que

poderiam refletir numa maior diluição da concentração dos metais encontrados assim como o uso de uma solução padrão para cada íon metálico que possa ser encontrado nas amostras de água a serem submetidas ao processo de filtração por membranas.

No intuito de realizar um comparativo com as membranas comerciais utilizadas no presente trabalho, foram também realizadas análises de MEV em comparativo com as membranas que apresentaram melhores resultados anteriormente, conforme ilustra a Figura 4.

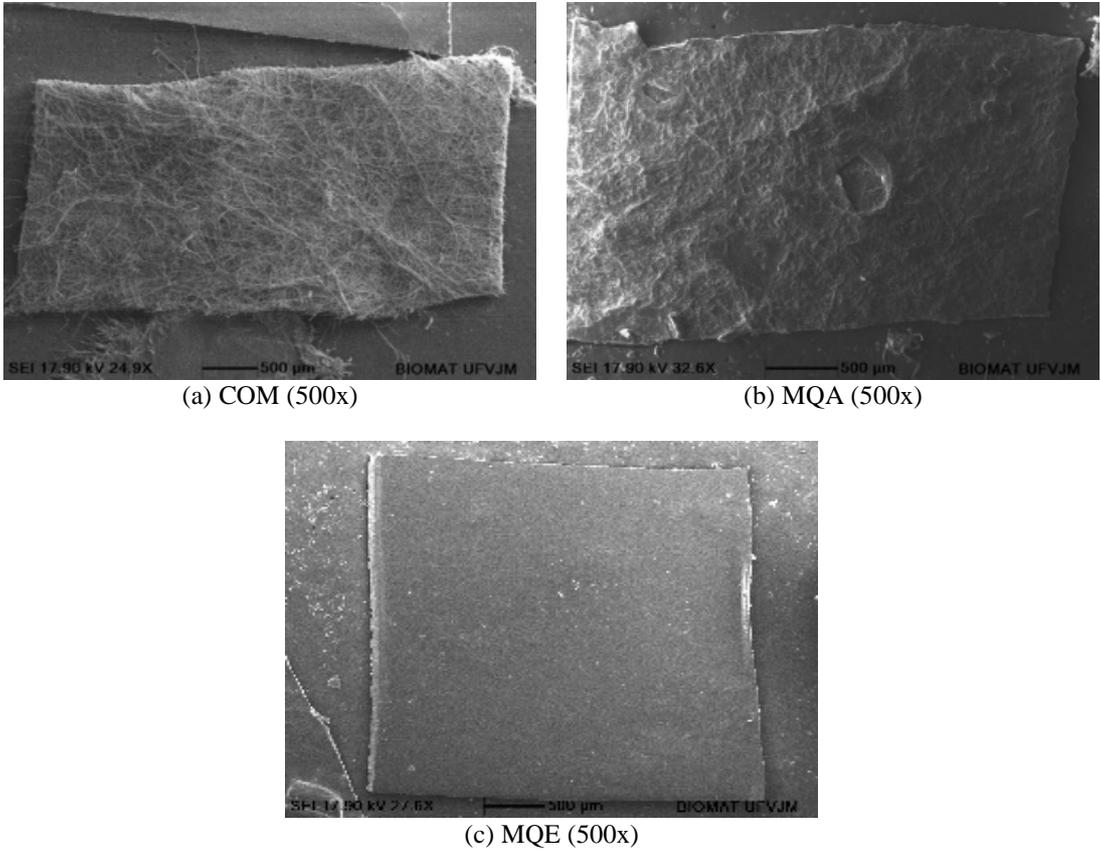


Figura 4 – MEV (vista plana) das membranas (a) COM, (b) MQA e (c) MQE.

A amostra MQA, apresentou superfície disforme visualmente semelhante à amostra comercial, com cavidades e relevos visíveis a olho nu, entretanto foi a amostra que apresentou melhor distribuição e entrelaçamento das fibras.

4. CONCLUSÃO

As membranas MQ1, MQ2 e MQE apresentaram estrutura mais uniforme, contudo a membrana MQA, foi a que apresentou estrutura e superfície mais similar à membrana comercial. A membrana MQA apresentou menor solubilidade em água, juntamente com a membrana padrão COM. Dessa forma, a princípio, pode-se concluir que as membranas MQA e MQE foram as que apresentaram melhor adsorção do metal ferro. Entretanto, conclui-se que ainda se faz necessário a realização de novas formulações inter-relacionando as composições da membrana MQA com a membrana MQE.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do LMMA patrocinado pela FAPEMIG (CEX-112-10), SECTES / MG e RQ-MG (FAPEMIG: CEX-RED-00010-14). Aos laboratórios LABVALE - UFVJM, LABMAT – Laboratório de Biomateriais - UFVJM e à FAPEMIG, pelo financiamento ao projeto APQ-02160-14APQ.

REFERÊNCIAS

- BAJLEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, R.M., ADRIAN, D.D., "A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals", **Water Research**, 33, pp.2469-2479, 1999.
- BARAN, A.; BICAK, E.; BAYSAL, S.H.; "Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents", **Bioresource Technology**, 98, 661-665, 2007.
- BORIBUTH, S.; CHANACHAI, A.; JIRARATANANON, R. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 342, p. 97-104, 2009.
- CHU, K.H., "Removal of Copper Aqueous Solution by Chitosan Prawn Shell: Adsorption Equilibrium and Kinetics", **Journal of Hazardous Materials**, B90, pp.77-95, 2002.
- COVAS, P.C.; ALVAREZ L.W.; ARGUELLES-MONAL W.; "The Adsorption of Mercuric Ions by Chitosan", **Journal of Applied Polymer Science**, 46, 1147-1150, 1992.
- DALLAN, P. R. M. Síntese e caracterização de membranas de quitosana para Aplicação na regeneração de pele. Tese de D.Sc., **Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil**. 2005.
- KURITA, K.; SANNAN, T.; IWAKURA, Y.; "Studies on chitin .6. Binding of metal-cations", **Journal of Applied Polymer Science**, 23, 511-515, 1979.
- NGAH, W.S.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R.; "Removal of copper(II) ions from aqueous on to chitosan and crosslinked chitosan beads", **Reactive Functional Polymer**, 50,181-190, 2002.
- NEVES, S. C. 2005. Caracterização geoquímica ambiental das águas, solos e sedimentos de corrente da Bacia do Ribeirão das Pedras, Diamantina. MG. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte. 174p.
- NEVES, S. C.; HORN, A. H.; FRAGA, L. M. S. **Geoquímica ambiental da sub-bacia hidrográfica do Ribeirão das Pedras**, Diamantina, MG. *Geonomos* 16(2): 63 - 68, 2008.
- PADAKI, M.; ISLOOR, A. M.; WANICHAPICHART, P. Polysulfone/N-phthaloylchitosan novel composite membranes for salt rejection application. **Desalination**, v. 279, p. 409-414, 2011.
- PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641-678, 2009.
- RIVAS, B. L. *et al.* Water-soluble Functional Polymer in Conjunction with Membranes to Remove Pollutant Ions from Aqueous Solution. **Progress in Polymers Science**, v. 36, n. 2, p. 294-332, 2011.
- SILVA, P.L. *et al.* Elaboração e Caracterização de Blendas de Amido Fosforilado com Quitosana e PVA. **Química Nova**, Vol XY, Nº.00,1-6.2015.
- ZHANG, L.M.; CHEN, D.Q.; "An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 205,231–236, 2002.