

DANILO DE CASTRO SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA
MODIFICADAS COM ETILENODIAMINA E FERRO(III) E SEU EMPREGO NA
REMOÇÃO DE ARSÊNIO(V) DE ÁGUAS**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

S586d
2013

Silva, Danilo de Castro, 1988-

Desenvolvimento de partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e ferro(III) e seu emprego na remoção de arsênio(V) de águas / Danilo de Castro Silva. – Viçosa, MG, 2013.

xix, 101f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.85-101.

1. Partículas (Física, química, etc). 2. Quitosana.
3. Etilenodiamina. 4. Arsênio. 5. Água - Purificação.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543

DANILO DE CASTRO SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA
MODIFICADAS COM ETILENODIAMINA E FERRO(III) E SEU EMPREGO NA
REMOÇÃO DE ARSÊNIO(V) DE ÁGUAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de Julho de 2013.

Prof. Reinaldo Francisco Teófilo
(Coorientador)

Prof. André Fernando de Oliveira
(Coorientador)

Prof^a. Renata Pereira Lopes Moreira

Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes

Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

*Dedico esta conquista aos meus pais José
Antônio da Silva e Maria dos Anjos de Castro
Silva pelo amor, carinho, por tornarem possíveis a
minha educação e formação profissional.*

“Não exijas dos outros qualidades que ainda não possui.”

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo seu grande amor por mim pela proteção e benção em todos os momentos e por estar sempre presente na minha vida.

Aos meus pais José Antônio da Silva e Maria dos Anjos de Castro Silva pelo exemplo de vida, apoio e amor necessário em tudo que tenho realizado.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela amizade e orientação competente na realização do trabalho.

Aos professores André Fernando de Oliveira e Reinaldo Francisco Teófilo, por aceitarem o convite para serem meus coorientadores.

Aos professores Raphael Bragança Alves Fernandes e Renata Pereira Lopes Moreira, por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta dissertação.

À FAPEMIG pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pelas condições materiais para realização do trabalho.

Ao técnico Ricardo Natalino, pela amizade, pelas boas conversas e o bom serviço prestado durante as análises espectrométricas.

Aos colegas de Universidade Thiago Toledo, Lucas Gusmão, José Neto, Jaderson Milagres, Carlos Henrique, Jéssica, Marciano, Igor, Liany, Paloma, Marília, José Flávio, César Reis, Efraim, Wagner, Ricardo e Mayara pela amizade, exemplo de vida e pelas contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, por se alegrarem com esta minha conquista.

BIOGRAFIA

Danilo de Castro Silva, filho de José Antônio da Silva e Maria dos Anjos de Castro Silva nasceu em Viçosa, Minas Gerais, em 07 de novembro de 1988.

Em março de 2007 ingressou no curso de graduação em Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se como Licenciado em agosto de 2011, sob a orientação do professor Dr. Emílio Borges.

Foi tutor nível 1 pelo Programa de Apoio às Ciências Básicas da UFV, sob a orientação dos professores Dr. César Reis e Dr. Reinaldo Francisco Teófilo, atuando nas disciplinas de Tutoria em Química Analítica Aplicada (QUI 097) e Tutoria em Química Geral (QUI 096).

Foi bolsista de Iniciação Científica do CNPq, sob a orientação do Prof. Dr. Raimundo Santos Barros, Laboratório de Crescimento e Desenvolvimento das Plantas, Departamento de Biologia Vegetal, Universidade Federal de Viçosa, participando do projeto “Eficácia de soluções de tiosulfato de prata preparadas de diferentes modos no prolongamento de vida pós-colheita de flores”.

Em agosto de 2011 ingressou no programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em 24 de julho de 2013.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. ARSÊNIO: OCORRÊNCIA, TOXICIDADE E APLICAÇÕES	4
2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS (EAA-GH)	6
2.3. BIOADSORÇÃO	7
2.4. QUITOSANA	8
2.4.1. QUITOSANA COMO ADSORVENTE	11
2.4.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA QUITOSANA	12
2.5. RETICULAÇÃO DA QUITOSANA	14
2.6. ADSORÇÃO	17
2.6.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	18
2.6.2. MODELOS TEÓRICOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	19
2.6.2.1. MODELO DE LANGMUIR	19
2.6.2.2. MODELO DE FREUNDLICH	20
2.6.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	20
2.6.3.1. DEFINIÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS UTILIZADOS	21
2.6.4. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	22
2.6.4.1. CURVA DE RUPTURA	24
2.6.4.2. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS	27
2.6.4.2.1. MODELO DE BOHART E ADAMS	28
2.6.4.2.2. MODELO DE THOMAS	29
2.6.4.3. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA	30
3. OBJETIVOS	32
3.1. OBJETIVO GERAL	32
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4. 1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4. 1. 1. PREPARO DE SOLUÇÕES	33
4. 1. 2. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS	33
4. 1. 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS	34

4. 1. 3. 1. DETERMINAÇÃO DE CLORETO	35
4. 1. 3. 2. DETERMINAÇÃO DE NITRATO	35
4. 1. 3. 3. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO	35
4. 1. 3. 4. ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO	36
4. 1. 3. 5. AS INORGÂNICO TOTAL	36
4. 1. 3. 5. 1. As(III).....	36
4. 1. 3. 5. 2. As(V)	37
4. 1. 4. SÍNTESE DO ÓXIDO DE FERRO	37
4. 1. 5. SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ETILENODIAMINA (PMQ-EDA)	37
4. 1. 6. SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ETILENODIAMINA E FERRO (III) (PMQ-EDA-Fe(III)).....	39
4. 1. 7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	39
4. 1. 8. QUANTIFICAÇÃO DO As(V)	40
4. 1. 9. ESTUDOS DE ADSORÇÃO PELO MÉTODO ESTÁTICO	40
4. 1. 9. 1. EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE As(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)	41
4. 1. 9. 2. EFEITO DA QUANTIDADE DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE As(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)	42
4. 1. 9. 3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	42
4. 1. 9. 4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO E EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL	42
4. 1. 9. 5. EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE As(V) E CÁLCULO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	43
4. 1. 9. 6. EFEITO DA COMPETIÇÃO DE ÂNIONS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO As(V)	44
4. 1. 9. 7. ESTUDOS DE DESSORÇÃO DE As(V)	44
4. 1. 9. 8. SATURAÇÃO E DESSORÇÃO DE As(V) EM CICLOS.....	44
4. 1. 10. ESTUDOS DE ADSORÇÃO PELO MÉTODO DINÂMICO	45
4. 1. 10. 1. MONTAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO	45
4. 1. 10. 2. DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA	46
4. 1. 11. APLICAÇÃO DO ADSORVENTE PMQ-EDA-Fe(III) NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5. 1. ESCOLHA DA MELHOR MASSA DE ÓXIDO DE FERRO	49
5. 2. ANÁLISE DO ADSORVENTE	50
5. 2. 1. ANÁLISE ELEMENTAR C, H, N	50

5. 2. 2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	50
5. 2. 3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	52
5. 2. 4. MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA	53
5. 3. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS	54
5. 4. ANÁLISE DE ÂNIONS: CLORETO, NITRATO E FOSFATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS	59
5. 5. DETERMINAÇÃO DE As(III) E As(V) NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS.....	60
5. 3. EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE As(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III).....	62
5. 4. EFEITO DA QUANTIDADE DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE As(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)	63
5. 5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	64
5. 6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO E EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL	67
5. 7. EFEITO DA TEMPERATURA E CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	70
5. 8. EFEITO DA COMPETIÇÃO DE ÂNIONS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO As(V)	72
5. 9. ESTUDOS SIMULTÂNEOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO	74
5. 10. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	75
5. 10. 1. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA DA ADSORÇÃO DE As(V)	75
5. 10. 2. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO FLUXO DE ESCOAMENTO.....	76
5. 10. 3. APLICAÇÃO DOS MODELOS DE BOHART E ADAMS E DE THOMAS	78
5. 11. APLICAÇÃO DO ADSORVENTE PMQ-EDA-Fe(III) NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS	81
6. CONCLUSÕES	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

b – Parâmetro de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})

BDST – Bed depth service time

BV – Bed volume

C_e – Concentração de Equilíbrio em solução (mg L^{-1})

CHN – Carbono, hidrogênio e nitrogênio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda química de oxigênio

D_o – Comprimento de leito critico (cm)

DMAA – Ácido dimetilarsínico

dt – Taxa de variação no tempo

dQ/dt – Taxa de variação da quantidade adsorvida do íon com o tempo

EAA-GH – Espectroscopia de absorção atômica com geração de hidretos

EBCT - Empty bed contact time

ECD – European comission Directive

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

K – Constante da taxa de adsorção linear

K_F – Constante de Freundlich

K_i – Constante cinética da difusão intrapartícula $\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$

K₁ - constante da taxa de adsorção pseudo-primeira-ordem (h^{-1})

K₂ – Constante cinética de pseudo-segunda-ordem, $\text{g.}(\text{mmol.min})^{-1}$

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA – Ácido monometilarsônico

m_s – Massa seca de adsorvente

n – Parâmetro adimensional de Freundlich

N_o – Capacidade adsortiva por volume (mg L⁻¹)

OMS – Organização Mundial de Saúde

PMQ – Partículas magnéticas de quitosana

PMQ-EDA – Partículas magnéticas de quitosana modificadas quimicamente com etilenodiamina

PMQ-EDA-Fe(III) – Partículas magnéticas de quitosana modificadas quimicamente com etilenodiamina e ferro(III)

q – Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g⁻¹)

Q – Vazão (mL min⁻¹)

Q_e - Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g⁻¹) no equilíbrio

Q_t - Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g⁻¹) em determinado intervalo de tempo

QTS – Quitosana Aldrich

R – Constante dos gases ideais (atm L mol⁻¹ K⁻¹)

R_L – Fator de Separação adimensional

t_b – Tempo de quebra de eficiência ou de ruptura

t_s – Tempo de serviço, exaustão ou de saturação

V – Velocidade linear de escoamento do fluido

v_b – Volume de quebra de eficiência ou de ruptura

V_{eff} – Volume de efluente tratado

V_L – Volume do leito

v_s – Volume de exaustão ou de saturação

XRD – Difração de Raio-X

ZTM – Zona de Transferência de massa

% (m/v) – Porcentagem massa/volume

% (v/v) – Porcentagem volume/volume

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo (BARROS <i>et al.</i> , 2001).....	25
Figura 2. Sistema experimental de adsorção de As(V) em coluna de leito fixo preenchida com PMQ-EDA-Fe(III).....	46
Figura 3. Avaliação do teor de óxido de ferro incorporado ao material adsorvente para a adsorção de As(V). Condições experimentais: As(V) a 50 mg L^{-1} , pH = 7, temperatura 25°C , tempo de contato 24 h.....	49
Figura 4. Difrátogramas de raios-X: quitosana pura, QTS (A), Óxido de ferro (B), partículas magnéticas de quitosana e etilenodiamina (PMQ-EDA) (C), partículas magnéticas de quitosana, etilenodiamina e ferro(III) (PMQ-EDA-Fe(III)) (D) e partículas magnéticas de quitosana, etilenodiamina e ferro(III) reidratado em solução de As(V) (PMQ-EDA-Fe(III)-As(V)) (E).....	51
Figura 5. Espectros obtidos na região do infravermelho: a) QTS, b) PMQ-EDA-Fe(III) e c) PMQ-EDA-Fe(III)-As(V).....	53
Figura 6. Micrografias com escala de $10 \mu\text{m}$ e ampliação de 7.000 vezes da QTS (A) e das PMQ-EDA-Fe(III) (B).....	54
Figura 7. Adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III) em função da variação de pH. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 50 mg L^{-1} ; tempo de contato 12 h; temperatura 25°C e concentração do adsorvente 5 g L^{-1}	63
Figura 8. Avaliação da dosagem do adsorvente na adsorção de As(V). Condições experimentais: As(V) 50 mg L^{-1} , pH = 7,0; tempo de contato 12 horas e temperatura = 25°C	65

Figura 9. Efeito do tempo e da concentração inicial na adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III). Condições experimentais: concentração inicial de As(V) (a) 50; (b) 100; e (c) 150 mg L ⁻¹ ; tempo = 4,5 h; temperatura = 25 °C; pH = 7,0 e concentração do adsorvente 5 g L ⁻¹	68
Figura 10. Efeito da temperatura sobre a adsorção de As(V) 50 mg L ⁻¹ pelas PMQ-EDA-Fe(III). Condições experimentais: dosagem 5 g L ⁻¹ , pH = 7, tempo de contato 12 h.....	71
Figura 11. Gráfico de ln K _D para As(V) versus 1/T.....	73
Figura 12. Avaliação da altura do leito na adsorção de As(V) em fluxo contínuo: As(V) a 50 mg L ⁻¹ , pH = 7,0; a) vazão de 1 mL min ⁻¹ , b) vazão de 2 mL min ⁻¹	76
Figura 13. Avaliação da relação entre altura do leito e o tempo de serviço da coluna; pH = 7,0; As(V) a 50 mg L ⁻¹ ; a) vazão de 1 mL min ⁻¹ , b) vazão de 2 mL min ⁻¹	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programação do forno de microondas industrial.....	34
Tabela 2. Proporções diferentes de óxido de ferro em relação a massa de quitosana para o preparo das PMQ-EDA-Fe(III).....	38
Tabela 3. Análise elementar (C, H, N) das amostras.....	50
Tabela 4. Características físicas e químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto e Mariana – MG.....	55
Tabela 5. Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em MG.....	58
Tabela 6. Análises dos ânions cloreto, nitrato e fosfato nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.....	60
Tabela 7. Concentrações de As(III) e As (V) em amostras de água coletadas na cidade de Ouro Preto e no Ribeirão do Carmo.....	62
Tabela 8. Parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III).....	67
Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção de As (V) em PMQ-EDA-Fe(III) obtidos através da linearização dos modelos propostos.....	70
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III).....	72
Tabela 11. Efeito da adição de alguns ânions na remoção de As(V) pelo PMQ-EDA-Fe(III), em valor de pH = 7,0.....	74

Tabela 12. Razão de dessorção para íons As(V) para diferentes concentrações de NaOH..... 74

Tabela 13. Ciclos de adsorção-dessorção de As(V) utilizando NaOH 0,5 mol L⁻¹ como solução dessorvedora..... 75

Tabela 14. Parâmetros das colunas estudadas com a variação da altura do leito e vazão fixa, de 1 e 2 mL min⁻¹ 78

Tabela 15. Parâmetros dos modelos de Bohart-Adams e Thomas em diferentes condições de fluxo e altura obtidos para a adsorção de As(V) em colunas de leito fixo empacotadas com as PMQ-EDA-Fe(III)..... 80

Tabela 16. Remoção de As das amostras de água provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente PMQ-EDA-Fe(III) (5 g L⁻¹)..... 83

RESUMO

SILVA, Danilo de Castro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2013. **Desenvolvimento de partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e ferro(III) e seu emprego na remoção de arsênio(V) de águas.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: Reinaldo Francisco Teófilo e André Fernando de Oliveira.

No presente trabalho, partículas magnéticas de quitosana quimicamente modificadas com etilenodiamina e ferro(III) (PMQ-EDA-Fe(III)) foram preparadas para a adsorção de íons As(V) e sua determinação foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando um gerador de hidretos (EAA-GH). As partículas magnéticas PMQ-EDA-Fe(III) preparadas foram caracterizadas por meio de MEV, FTIR, CHN e difração de raio-X (XRD). As propriedades de adsorção das partículas magnéticas PMQ-EDA-Fe(III) para As(V) foram avaliadas. Vários fatores que afetam o comportamento da adsorção tais como pH, temperatura, tempo de contato, efeito de outros íons e dessorção foram estudados. O equilíbrio foi alcançado após 80 minutos aproximadamente para As(V) (50 mg L^{-1}) em $\text{pH} = 7$. A cinética de adsorção segue o mecanismo da equação de pseudo-segunda ordem para todos os sistemas estudados, evidenciando sorção química como a etapa limitante do mecanismo de adsorção e não envolve uma transferência de massa em solução. Os dados de equilíbrio foram analisados usando os modelos de isoterma Langmuir e de Freundlich. De acordo com o modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi $43,48 \text{ mg g}^{-1}$ para As(V) a 40°C . As partículas PMQ-EDA-Fe(III) mostraram altas capacidades de adsorção para As(V). A inibição da adsorção pela competição de ânions foi dependente do tipo de espécie iônica presente. O arsenato ligado ao PMQ-EDA-Fe(III) foi regenerado com uma eficiência de cerca de 89,29 % no primeiro ciclo utilizando como solução extratora hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (NaOH) e após o 3º ciclo de reutilização, a eficiência reduziu para 55,74 %. Foram realizados estudos de adsorção utilizando-se colunas com diferentes alturas, variando de 2 a 5 cm, e com vazão de 1 e 2 mL min^{-1} . Pela avaliação dos tempos de quebra de eficiência e tempo de saturação da coluna de leito fixo, pode-se observar que eles aumentam de acordo com o tamanho do leito e com a diminuição da vazão. A capacidade máxima de adsorção com a vazão de 2

mL min⁻¹ foi de 37,56 mg g⁻¹ e com 1 mL min⁻¹ foi de 25,39 mg g⁻¹. A determinação dos parâmetros do modelo de Bohart e Adam mostraram uma boa capacidade de retenção de As(V), sendo a capacidade adsortiva por volume de leito (N₀) igual a 27,8 g L⁻¹, e a constante cinética (K) igual a 0,063 L mg⁻¹ h⁻¹.

O potencial de atuação do material adsorvente, também foi testado diante de amostras de águas naturais contaminadas por arsênio coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG. Os resultados das análises em água mostraram concentrações de As total variando entre 0,64 e 220,6 µg L⁻¹, evidenciando que em algumas amostras as quantidades estão muito superiores ao limite máximo recomendado pelos órgãos brasileiros de monitoramento de águas destinadas ao consumo humano, que é de 10,0 µg L⁻¹. Com isso, os níveis de remoção de As atingiram 98,39% com as PMQ-EDA-Fe(III).

ABSTRACT

SILVA, Danilo de Castro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July of 2013. **Development of magnetic particles modified chitosan with ethylenediamine and iron (III) and its use in the removal of Arsenic(V) from water.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: Reinaldo Francisco Teófilo and André Fernando de Oliveira.

In the present study, particles cross-linked magnetic chitosan modified with ethylenediamine and Fe(III) (PMQ-EDA-Fe(III)) was prepared for adsorption of As(V) ions. Prepared cross-linked magnetic PMQ-EDA-Fe(III) was characterized by means of SEM, FTIR, CHN and wide angle X-ray diffraction (XRD). The adsorption properties of cross-linked magnetic PMQ-EDA-Fe(III) toward As(V) were evaluated. Various factors affecting the uptake behavior such as pH, temperature, contact time, initial concentration of metal ion, effect of other ions and desorption were studied. The equilibrium was achieved after about 80 min for As(V) (50 mg L^{-1}) at pH = 7. The adsorption kinetics followed the mechanism of the pseudo-second order equation for all systems studied, evidencing chemical sorption as the rate-limiting step of adsorption mechanism and not involving a mass transfer in solution. The equilibrium data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models. According to the Langmuir model the maximum adsorption capacities were 43.48 mg g^{-1} for As(V) at 313.15 K. Cross-linked magnetic PMQ-EDA-Fe(III) displayed higher adsorption capacity for As(V). The inhibition by competition of anions was dependent on the type of ionic species. The metal ion-loaded cross-linked magnetic PMQ-EDA-Fe(III) were regenerated with an efficiency around 89.29 % using as extracting solution sodium hydroxide 0.5 mol L^{-1} (NaOH) on the first cycle and after 3th cycle of reuse, efficiency was reduced 55.74 %. Adsorption studies were performed using columns with different heights, varying from 2 to 5 cm and with flow rates of 1 and 2 mL min^{-1} . It could be observed that the times of efficiency drops and saturation of the fixed bed column increase in accordance with size of the bed. The maximum adsorption capacity with a flow of 2 mL min^{-1} was 37.56 mg g^{-1} and for 1 mL min^{-1} was 25.39 mg g^{-1} . Determination of parameters for the Bohart and Adam model presented good As(V) retention

capacity, where adsorptive capacity per volume of the bed, N_0 equal to 27.8 g L^{-1} and the kinetic constant, K equal to $0.063 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

The actuation potential of the PMQ-EDA-Fe(III), was also tested using natural water samples contaminated with arsenic collected in the Iron Quadrangle region, MG. Results of the analyses in water showed total As concentrations varying between 0.64 and $220.6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrating that in some samples this quantity is greater than the maximum limited recommended by Brazilian administration for monitoring of water destined for human consumption, which is $10.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. The As removal rate was 98.39% with the PMQ-EDA-Fe(III).

1. INTRODUÇÃO

Devido à presença natural em diversos tipos de depósitos minerais, metais pesados e metaloides são liberados ao ambiente através da dissolução desses depósitos, causada pelo intemperismo natural ou pela exploração pelo homem (DOS SANTOS *et al.*, 2011). Por serem não biodegradáveis, os metais pesados se acumulam no ambiente, sendo os ecossistemas aquáticos os mais sensíveis à contaminação (SHINDE *et al.*, 2012). Quando estes depósitos minerados são ricos em minerais sulfetados, como a pirita (FeS_2) e arsenopirita (FeSAs), a contaminação por arsênio se torna preocupante uma vez que estes minerais são fontes de liberação deste metaloide para o ambiente (ZHANG *et al.*, 2013). Seus efeitos tóxicos produzem impactos à saúde após a exposição via inalação ou ingestão de alimentos e de água variando de letais agudos a crônicos, podendo afetar diversos órgãos como a pele, sistemas cardiovasculares, respiratórios, reprodutivos, gastrintestinais e nervosos (SAKUMA, 2004; FARIAS *et al.*, 2012; PONTONI & FABBRICINO, 2012).

Neste contexto, segundo VIRARAGHAVAN *et al.* (1999), os compostos do arsênio apresentam diferentes toxicidades dependendo da sua forma química. A toxicidade dos compostos arseniais diminui da seguinte forma: arsina (-III) > derivados orgânicos da arsina > arsênio inorgânico (III) > arsênio orgânico (III) > arsênio inorgânico (V) > compostos orgânicos pentavalentes (V) e arsênio elementar (MENDES *et al.*, 2009). De acordo com BARRA *et al.* (2000), a toxicidade do As (III) é cerca de 60 vezes maior que a do As(V).

Devido aos riscos eminentes que o arsênio traz à saúde, as organizações internacionais estão revendo o valor da concentração máxima permitida em água potável (GANG *et al.*, 2010). A EPA (Environmental Protection Agency), 1998 estabeleceu a concentração máxima permitida de arsênio em águas destinadas ao consumo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (ZHANG *et al.*, 2013). A OMS (Organização Mundial de Saúde) e a Diretiva da Comissão Européia em 2003 (European Commission Directive) passaram a adotar esta concentração. No Brasil, a concentração máxima permitida deste metaloide é a mesma (Portaria 2914/11, Ministério da Saúde e CONAMA 357/2005).

Segundo SAKUMA (2004) a ingestão de água contaminada por arsênio com concentrações de até 2 mg L⁻¹ tem causado efeitos tóxicos crônicos em mais de 30 milhões de pessoas residentes na Índia, Taiwan, Bangladesh, México, Argentina. Na maioria dos casos, a água consumida por essas populações é proveniente de poços perfurados em regiões cujo solo e rochas são ricas em arsênio.

No Brasil as fontes naturais de contaminação por As identificadas até o momento estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados como Morro Velho, Cuiabá, Raposos, São Bento, Passagem, situados no Quadrilátero Ferrífero, MG. Outros depósitos auríferos que merecem menção são os de Morro do Ouro (Paracatu, MG), Fazenda Brasileira (Teofilândia-BA), e Mina-II (Crixás, GO). No vale do Ribeira (SP) foram encontradas concentrações anômalas de As nos sedimentos relacionados com depósitos auríferos do Piririca (SAKUMA, 2004). As fontes antropogênicas de As já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos supracitados, como os situados no Quadrilátero Ferrífero (BORBA *et al.*, 2000; MELLO *et al.*, 2006; ANDRADE *et al.*, 2012) e também uma planta metalúrgica dedicada ao refino de zinco no estado do Rio de Janeiro, onde foram encontrados elevados valores de As em sedimentos da baía de Sepetiba (MAGALHÃES *et al.*, 2001).

Segundo BORBA *et al.* (2004), nos municípios de Ouro Preto e Mariana o abastecimento público é feito através da captação de água superficial, de nascentes e, em Ouro Preto, também são utilizadas águas subterrâneas provenientes de antigas minas de ouro. As populações dessas localidades também coletam água de pequenas nascentes nas encostas de morros, principalmente nos distritos distantes da sede do município. Entretanto, em alguns locais do Quadrilátero Ferrífero existe a possibilidade da ocorrência de As nas águas subterrâneas, o que torna estas águas impróprias para o consumo humano sem um tratamento específico para a remoção do As (BORBA *et al.*, 2004).

No que diz respeito ao tratamento dessas águas contaminadas por arsênio, destaca-se o tratamento convencional, o qual envolve a coagulação com cloreto férrico ou sulfato de alumínio, seguida pela separação dos compostos insolúveis produzidos por decantação ou por filtração direta através

de leitos de areia (GUPTA *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2013). Outras técnicas de tratamento para remoção de arsênico são osmose reversa, troca iônica, flotação e adsorção em óxidos de ferro ou alumina ativada (BODDU *et al.*, 2008). Estes métodos têm sido relatados por serem eficazes principalmente para a remoção de arsênio pentavalente. No entanto, uma etapa de pré-oxidação é normalmente exigida, a fim de conseguir remoção eficiente de arsênio trivalente (JEKEL, 1994).

Dentre os materiais utilizados na adsorção de arsênio em fase sólida estão, por exemplo, carvão ativado (CHEN *et al.*, 2007), zeólitas (SHEVADE & FORD, 2004), pasta de cimento Portland (KUNDU, 2004), alumina ativada (LIN & WU, 2001), oxisol (LADEIRA & CIMINELLI, 2004), lama (GENÇ-FUHRMAN *et al.*, 2005), esferas de quitosana complexadas com fe(III) (MARQUES NETO *et al.*, 2013), hidróxidos duplos lamelares (HDL) (YANG *et al.*, 2005), compósito magnético de hidrotalcita-óxido de ferro (TOLEDO *et al.*, 2011).

O surgimento de novas técnicas para remoção de metais pesados e arsênio de águas tem sido investigado por muitos pesquisadores (GUPTA *et al.*, 2009; TOLEDO *et al.*, 2013; MARQUES NETO *et al.*, 2013). Dentre essas, a adsorção por bioadsorventes tem apresentado grande interesse pelo fato de apresentar boa eficiência de adsorção e outras vantagens, como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos elementos adsorvidos, além da possibilidade de reaproveitamento do adsorvente (SPINELLI *et al.*, 2005; HU *et al.*, 2011).

A quitosana, segundo biopolímero mais abundante na natureza, apresenta-se como um excelente adsorvente de íons metálicos devido aos grupos funcionais amino e hidroxila que apresenta em sua estrutura (ELWAKEEL *et al.*, 2012 citado por ELWAKEEL *et al.*, 2013). Somado às características adsorptivas da quitosana, nos últimos anos, o uso de diversos tipos de materiais poliméricos contendo ferro vem sendo mais efetivamente empregados como adsorventes de compostos de arsênio por apresentarem vantagens, principalmente devidas à formação do complexo Fe:As muito estável (FAGUNDES *et al.*, 2008; SHINDE *et al.*, 2012).

Desta forma, o objetivo deste trabalho constituiu em produzir um adsorvente que combinasse as propriedades de adsorção da quitosana amplamente estudadas com as propriedades magnéticas de alguns óxidos de

ferro para produzir um adsorvente magnético. A este material magnético incorporou-se etilenodiamina e Fe(III), no sentido de possibilitar o aumento de seu poder adsorativo como proposto por HUANG *et al.* (2011). Este adsorvente apresenta como principal vantagem o fato de ser facilmente removido do meio, após a adsorção dos contaminantes, por um simples processo de separação magnética. Por fim este material adsorvente será aplicado na adsorção de As(V) em amostras reais, visando à remoção deste elemento de amostras de águas superficiais e subterrâneas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. ARSÊNIO: OCORRÊNCIA, TOXICIDADE E APLICAÇÕES

O Arsênio está distribuído na crosta terrestre em concentrações de $\mu\text{g kg}^{-1}$ a g kg^{-1} , associado a minérios de ferro, prata, ouro, platina, cobre, níquel, cobalto, zinco entre outros na forma de óxidos e sulfetos. Na associação com o ouro aparece, principalmente, na forma de arsenopirita (FeAsS) (SAKUMA, 2004).

É um metalóide sólido de cor cinza metálico, quebradiço, cristalino e pertencente à coluna XV da tabela periódica. Possui quatro estados de oxidação: arsina (-3), metálico (0), arsenito (+3), e arsenato (+5) (AZEVEDO *et al.*, 2003; MENDES *et al.*, 2009; ANDRADE *et al.*, 2012). É encontrado no meio ambiente, principalmente nos solos, sedimentos, rejeitos, águas naturais superficiais e águas subterrâneas, plantas e animais; em diferentes formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, proveniente de sua participação em complexos biológicos, processos químicos e metalúrgicos (SAKUMA, 2004).

Já foi muito utilizado na agricultura, estando presente na composição de herbicidas, inseticidas e desfolhantes (PONTONI *et al.*, 2012). Por suas características serem semelhantes ao fósforo e nitrogênio, ele é metabolizado por plantas e animais, em substituição ao fósforo e nitrogênio.

A forma predominante de arsênio inorgânico em ambientes aquáticos e oxidantes é o arsenato (As(V) na forma de H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e

AsO_4^{3-}). Já em ambientes redutores é o arsenito (As(III) na forma de H_3AsO_3 e H_2AsO_3^-) (MENDES *et al.*, 2009; SAKUMA, 2004). As formas de arsênio orgânicas podem ser produzidas pela atividade biológica, principalmente na superfície da água, mas raramente são quantitativamente importantes (BORBA *et al.*, 2004).

Em águas naturais, a presença de arsênio está relacionada a processos de lixiviação de rochas e sedimentos que contém arsênio, podendo esta contaminação ocorrer tanto em solos como em águas subterrâneas (ZHANG *et al.*, 2013). A presença de arsênio em águas naturais pode ser associada a ambientes geoquímicos, como depósitos formados por sedimentos aluviais lacustres, depósitos vulcânicos, e rejeitos de minerações (BORBA, 2002; SAKUMA, 2004).

A mobilidade do arsênio depende dos produtos da oxidação do ferro. Com a formação de hidróxidos, o arsênio pode ser adsorvido e ficar retido. Porém, com as mudanças físico-químicas do meio podem-se formar oxiidróxidos de ferro que apresentam menor área superficial que o hidróxido amorfo $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ liberando o arsênio para o ambiente (MELAMED, 2005).

A toxicidade do arsênio e seus efeitos sobre organismos vivos são conhecidos desde a antiguidade. Altas doses de arsênio causam envenenamento agudo e em alguns casos pode ser fatal. A intoxicação por arsênio pode resultar em efeitos tóxicos, agudos ou crônicos, relativos a exposições curtas ou longas, respectivamente, ocasionando diferentes patologias (BORBA *et al.*, 2004).

Um exemplo é em Bangladesh onde a contaminação de água por arsênio tem ameaçado a saúde pública de milhões de pessoas. Inúmeros casos de lesões na pele já foram diagnosticados, enquanto casos de câncer de pele e alguns outros tipos de câncer, ainda estão sendo investigados e correlacionados com o alto teor de arsênio nas águas da região (KARIM, 2000).

Apesar do potencial tóxico para o homem e animais, o arsênio é um dos elementos historicamente mais utilizados para fins terapêuticos. O seu emprego na medicina é ditado desde o ano 400 a.C., sendo utilizado pelos povos gregos, romanos, chineses e indianos.

Além de possuir aplicações benéficas à saúde na antiguidade, o arsênio foi amplamente utilizado em envenenamento e apresentava amplo poder

suicida, este fato levou a diversas investigações e pesquisas quanto ao seu comportamento toxicofarmacológico (PIMENTEL, 2006).

2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS (EAA-GH)

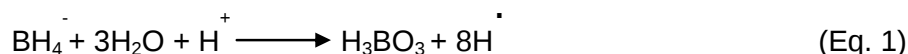
A espectroscopia de absorção atômica (EAA) é uma técnica analítica muito utilizada na quantificação química de metais presentes em soluções aquosas. O princípio desta técnica se baseia na aspiração da amostra líquida de um reservatório até a chama de atomização. O instrumento de absorção atômica é usualmente equipado com uma lâmpada de catodo oco que emite radiação com comprimento de onda (λ) característico do elemento que está sendo analisado (SKOOG, 2002).

O procedimento de leitura de amostras é precedido do preparo da curva analítica, conhecida como curva analítica, a qual é constituída de soluções de concentrações conhecidas, em ordem crescente, do mesmo elemento a ser analisado. Consequentemente as amostras a serem analisadas devem apresentar absorbância dentro do intervalo da curva, caso isso não aconteça é necessário que se faça a devida diluição das amostras.

Na determinação da especiação química do arsênio a espectroscopia de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos (EAA-GH) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas, por ser sensível à determinação do elemento e ser uma técnica relativamente simples, rápida e de baixo custo (VAREJÃO *et al.*, 2009; TOLEDO, 2010). A utilização da geração de hidretos com detecção por EAA para determinação de As foi relatada pela primeira vez na literatura por HOLAK, em 1969, e desde então, esta técnica vem sendo aprimorada (ROSSIN, 2005).

A geração de hidretos voláteis possui a vantagem de diminuir a ação de interferentes, pois promove a separação da espécie de interesse da matriz, permitindo a obtenção de limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Ao invés da amostra ser aspirada direto para a chama, ela inicialmente passa por um capilar que a leva a um compartimento, no qual ela vai reagir com uma solução de borohidreto de sódio em ambiente fortemente ácido (TAKASE *et al.*, 2002).

Essa mistura transforma todo o arsênio(III) presente na amostra em hidreto de arsênio também chamado de arsina (AsH_3) (reações 1 e 2). No entanto, para a formação de arsina é necessário que o arsênio esteja na forma reduzida, As(III). Portanto, para a determinação simultânea de As(V), há necessidade de uma redução prévia, geralmente realizada pela adição de iodeto de potássio, um agente redutor.



A arsina é carregada pelo gás de arraste até o sistema de atomização, constituído por uma cela de quartzo em forma de T aquecido externamente por uma chama ar-acetileno, a temperaturas em torno de 800-1000 °C (MORETO, 2001) (reação 3). Após o aquecimento, ocorre a decomposição da arsina pela ação da temperatura e pelas colisões com radicais hidrogênio ($\text{H}^\cdot$), gerando átomos livres em fase gasosa. Estes átomos no estado elementar vão absorver a radiação eletromagnética emitida por uma fonte, no comprimento de onda da luz específica do elemento, proporcionalmente à concentração de átomos de arsênio presentes.

2.3. BIOADSORÇÃO

A bioadsorção é um processo alternativo aos métodos convencionais de tratamento de águas contaminadas e tem como principal vantagem a utilização de um material de baixo custo para tratamento de soluções aquosas com baixas concentrações de contaminantes inorgânicos (metais e metaloides) e orgânicos (corantes, fenóis, etc.) (VIEIRA, 2008).

Diferentes mecanismos físicos e químicos podem estar associados à bioadsorção, como a adsorção, a precipitação e a complexação

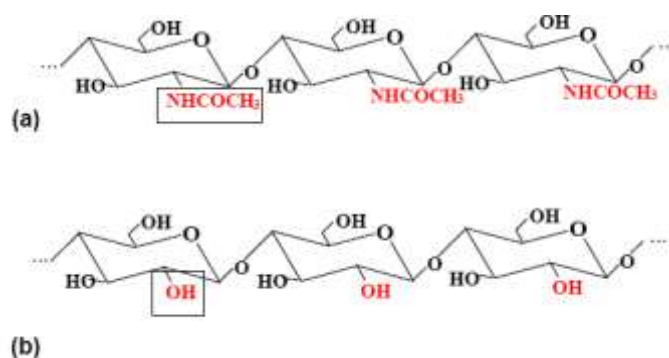
(MACK *et al.*, 2007; VOLESKY *et al.*, 2007). A bioadsorção pode ser influenciada por diferentes fatores experimentais como pH, força iônica, quantidade de biossorvente por volume de solução contendo o contaminante a ser tratado, temperatura e presença de diferentes íons metálicos na solução (ZHOU *et al.*, 2010; KYZAS *et al.*, 2013).

Os bioadsorventes apresentam composições químicas diversas, que dependem tanto de sua origem como do modo de preparação (VIEIRA, 2004). Os exemplos mais comuns são resíduos de atividades agrícolas, algas, resíduos de crustáceos, madeira, bactérias e fungos. A afinidade e a especificidade dos bioadsorventes em relação às espécies metálicas presentes em solução vão depender de suas propriedades químicas. Geralmente, os grupos amino ($-NH_2$), carboxílico ($-CO_2H$), fosfato ($-PO_4^{3-}$) e sulfato ($-SO_4^{2-}$) constituem os principais grupos funcionais responsáveis pela fixação das espécies metálicas na superfície do bioadsorvente (WAN NGAH *et al.*, 2011).

Entre os bioadsorventes, podem-se citar os polissacarídeos, tais como a quitina e a quitosana, os quais apresentam propriedades particulares, devido a suas características físico-químicas, estabilidade química, alta reatividade e seletividade para íons metálicos, em função de suas estruturas químicas (CHEN *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2012).

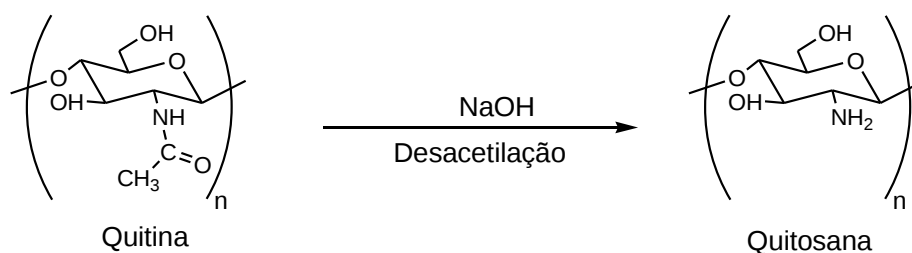
2.4. QUITOSANA

A quitosana é um polissacarídeo biodegradável, hidrofílico, atóxico e biocompatível, obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina, um dos polímeros naturais mais abundantes na Terra (WAN NGAH *et al.*, 2011). A quitina, $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamida-2-desoxi- β -D-glucose é um polímero natural extraído comercialmente a partir da casca de crustáceos, como camarões, caranguejos, krill e insetos (WAN NGAH *et al.*, 2006). A quitina é um polímero natural (N-acetilglicosamina) e estruturalmente muito semelhante à celulose (esquema 1), encontrada em muitas espécies de animais marinhos, plantas inferiores e insetos (GUIBAL, 2004).



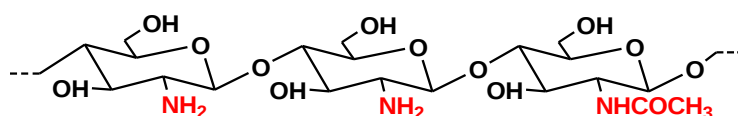
Esquema 1. Estrutura da Quitina (a) e Celulose (b) (JUNIOR, 2003)

Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) são transformados parcialmente em grupos amino ($-\text{NH}_2$) ao longo da cadeia polimérica. O processo de desacetilação ocorre via reações de hidrólise ácida ou básica, sendo esta última a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. A hidrólise básica geralmente é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas e em altas temperaturas (SPINELLI *et al.*, 2005). Entretanto, este processo pode degradar a cadeia macromolecular em alguma extensão. Para diminuir este ataque podem-se incorporar ao banho produtos como tiofenol ou borohidreto de sódio ou realizar a desacetilação em atmosfera de nitrogênio. Além disso, outra maneira de evitar a degradação do polímero recomenda aplicar tratamento alcalino à menor temperatura possível (JUNIOR, 2003). A reação de desacetilação da quitina é normalmente incompleta; portanto a quitosana é um copolímero onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60% (JUSTI, 2006). O grau de desacetilação e a cristalinidade são duas das mais importantes características para este material, e têm a influência nas propriedades físicas do produto tais como a solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formação de complexos (HERNANDEZ *et al.*, 2008). O Esquema 2 ilustra a reação de desacetilação da quitina.



Esquema 2. Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação (JUSTI, 2006).

A quitosana (esquema 3) pode ser definida como um copolímero de β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucose e β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucose e foi descoberta em 1859, pelo professor C. Rouget, quando se colocaram em ebulição uma solução de hidróxido de potássio com quitina (SPINELLI, 2005). A presença das unidades amino e acetamido na cadeia polimérica contribui para a heterogeneidade do polímero. Os grupos amino são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Estes grupos são os responsáveis pela ligação do cátion metálico por um mecanismo de complexação. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004).



Esquema 3. Estrutura da Quitosana (JUNIOR, 2003).

O polissacarídeo natural quitosana e seus derivados têm apresentado grande potencial de aplicações nas áreas de biotecnologia, biomedicina, ingredientes alimentares e cosméticos por causa de suas muitas características úteis como hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, propriedade de

biodegradabilidade, atividade antibacteriana e afinidade notável para muitos bio-macromoléculas (CHANG *et al.*, 2006; FAN *et al.*, 2013).

2.4.1. QUITOSANA COMO ADSORVENTE

Diversos estudos têm demonstrado que a quitosana é um excelente adsorvente para íons metálicos presentes em soluções aquosas, com maior capacidade de adsorção em relação a uma gama de resinas quelantes comerciais (ELWAKEEL *et al.*, 2013).

Por conseguinte, a quitosana e seus derivados têm uma variedade de aplicações atuais e potenciais, por exemplo, produtos na área da biomedicina (aditivo em cicatrizantes), cosméticos, processamento de alimentos, e remoção de materiais metálicos como impurezas de águas residuárias (KLEPKA *et al.*, 2008). É crescente, também, a importância da quitosana como adsorvente, em processos de recuperação e/ou de purificação de bioprodutos de alto valor agregado, como as proteínas. Uma vantagem dessa utilização está na disponibilidade da quitosana na natureza através da quitina, podendo ser facilmente encontrada, como subproduto da indústria pesqueira (TORRES *et al.*, 2005).

A afinidade da quitosana por íons metálicos é devida principalmente aos grupos amino ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) presentes na matriz polimérica, os quais funcionam, na maioria das vezes como sítios de coordenação (ELWAKEEL *et al.*, 2012). A estrutura flexível da cadeia polimérica da quitosana favorece a formação de complexos com diversos íons metálicos (JUSTI, 2006).

De acordo com KLEPKA *et al.* (2008), um dos tipos de materiais com perspectivas para aplicações biomédicas é a quitosana complexada com metais de transição. Recentemente, biopolímeros contendo o ferro têm sido analisados como possível portador de drogas e liberação controlada para vários tipos de medicamentos. Para atingir este objetivo, muitas tentativas foram realizadas para aumentar a funcionalidade adsorvente da quitosana. O responsável disso parece ser a reticulação das cadeias poliméricas após a complexação com íons metálicos ou a inserção de grupos funcionais carboxílicos na quitosana. Complexos de quitosana com metais de transição,

como Cu, Ni e Fe, tem sido investigados utilizando diferentes técnicas experimentais e modelos teóricos. A partir de estudos Mössbauer, tem sido sugerido que os íons Fe na quitosana pode ser penta ou hexa-coordenado, e mais de uma cadeia de um polímero pode ser envolvido na formação destes complexos. O campo magnético interno encontrado sugere uma forte ligação covalente entre íons Fe e seus ligantes ao redor. No entanto, este tipo de espectroscopia não permite identificar o tipo de vizinho mais próximo (GUIBAL, 2004).

2.4.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA QUITOSANA

A modificação da estrutura química de biopolímeros, com o intuito de conferir-lhes propriedades funcionais adicionais ou simplesmente melhorar atributos já característicos dos mesmos é uma atividade de pesquisa muito explorada, haja visto o número expressivo de publicações científicas. A quitosana é um biopolímero que apresenta sítios reativos versáteis para modificações químicas, o que a insere em um conjunto de biomoléculas de grande interesse para pesquisadores de diversos ramos da ciência, uma vez que derivados de quitosana obtidos por meio dessas transformações demonstram diversas aplicações biotecnológicas, biomédicas e farmacêuticas (LARANJEIRA & FÁVERE, 2009).

Devido à sua natureza policatiónica, quando a quitosana entra em contato com soluções ácidas ou básicas, é possível a sua moldabilidade nas mais diversas formas como membranas, esferas, gel, microesferas, nanopartículas, etc. (TORRES *et al.*, 2005). Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação como: tratamento de água residuária, biomédico, têxtil, etc. (GUIBAL, 2004). Vários métodos têm sido utilizados para modificar a quitosana tanto fisicamente ou quimicamente. Estas alterações são para aumentar o tamanho dos poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade da quitosana (WAN NGAH *et al.*, 2006).

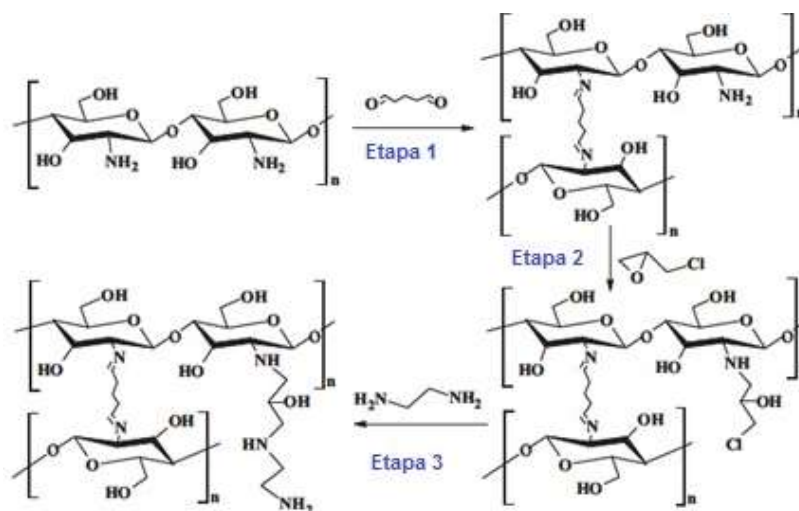
A modificação química da quitosana pode ser justificada por dois motivos básicos: (a) previne-se a dissolução da quitosana quando se faz a adsorção de metais em meio ácido, (b) e melhoram-se as propriedades

tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade; assim como aumenta a sua seletividade e capacidade de adsorção de vários íons metálicos (GUIBAL, 2004).

A capacidade de um material para remover metais é controlada em parte pelo número de grupos funcionais disponíveis para os metais. Os grupos amino e hidroxila na unidade de repetição da quitosana podem atuar como um sítio reativo para a modificação por produtos químicos. A fim de aumentar a capacidade de adsorção da quitosana, e para melhorar a seletividade de adsorção de íons metálicos, vários produtos químicos já foram usados para modificar a quitosana, tais como glicina, polidimetilsiloxano, anidrido maleico, etilenodiamina, entre outros (ZHOU *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011).

ONG *et al.* (2007) relataram um método de incorporação de grupos amino através da reação com etilenodiamina para preparar adsorventes com alta capacidade de adsorção de corantes aniônicos ou corante reativo, através do uso de casca de arroz como matéria-prima. Eles descobriram que, em comparação com casca de arroz pura, a casca de arroz modificada com etilenodiamina (EDA) teve maior afinidade para um determinado tipo de corante reativo através da atração eletrostática.

Em outro estudo mais recente, HU *et al.* (2011) utilizaram a etilenodiamina para a produção de um compósito magnético de quitosana para a remoção de Cr(VI). As etapas que envolvem a modificação química da quitosana pela etilenodiamina são mostradas no esquema 4. Nesse esquema a modificação química da quitosana se dá por 3 etapas consecutivas: etapa 1 onde há a reticulação da mesma com glutaraldeído; etapa 2 reticulação com epícloridrina e etapa 3 reação com etilenodiamina para a incorporação de grupos amino na quitosana.



Esquema 4. Modificação da quitosana utilizando etilenodiamina (HU *et al.*, 2011).

Através do esquema 4, verifica-se que houve incorporação de novos grupos amino na quitosana original, o que teoricamente possibilita a esse biopolímero um maior potencial de atuação na remoção de espécies que apresentam afinidade por tais grupos.

Outros estudos mostraram que complexos de quitosana com íons Fe^{3+} , na forma insolúvel, apresentam grande capacidade de adsorção de oxianions como, por exemplo, fosfato, arsenato e cromato e que o íon Fe(III) é incorporado à quitosana por meio da interação deste com grupos amino (FAGUNDES *et al.*, 2007; MARQUES NETO *et al.*, 2013).

Desta forma, a modificação química da quitosana por etilenodiamina e posterior incorporação de Fe(III) em sua estrutura se mostra uma alternativa promissora no desenvolvimento de um adsorvente mais eficiente.

2.5. RETICULAÇÃO DA QUITOSANA

Embora a quitosana tenha uma alta afinidade e seletividade para íons metálicos, na forma em que normalmente é obtida, em flocos ou em pó, não é apropriada para o tratamento de efluentes. Sob essas duas formas, a quitosana apresenta-se como um material não poroso e solúvel em meio ácido. A baixa área superficial interna limita o acesso aos sítios internos de adsorção e, portanto, diminui a velocidade e capacidade de adsorção. A solubilidade da

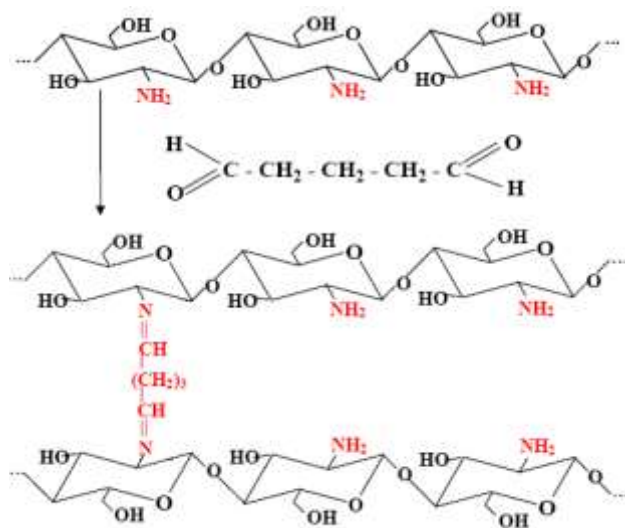
quitosana em meio ácido restringe o seu uso na recuperação de íons metálicos a partir de efluentes aquosos em baixos valores de pH (GUPTA *et al.*, 2009). Além disso, a quitosana em flocos e em pó intumescce facilmente, comportamento não desejável para adsorventes utilizados em colunas (LEITE, 2005).

A preparação de microesferas reticuladas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as microesferas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos (ZHOU *et al.*, 2010). As microesferas apresentam também cinética de adsorção mais rápida e maior facilidade de manuseio e operação. A reticulação ou “crosslinking” das cadeias de quitosana com o reagente bifuncional glutaraldeído por exemplo, torna o polímero insolúvel em meio ácido e melhora a sua resistência à degradação química e biológica. A reticulação também incrementa a força mecânica e resistência à abrasão das microesferas, propriedades importantes para materiais a serem usados para o empacotamento de colunas (LEITE, 2005), entretanto, pode causar diminuição da capacidade de adsorção da quitosana.

A reticulação da quitosana é uma modificação química que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes bifuncionais como glutaraldeído (através do bloqueio dos grupos amino presentes na quitosana pelos grupos aldeídos), 1,1,3,3-tetrametoxipropano, etilenoglicol, glicerolpoliglicidileter ou hexametilenediisocianato (ZHOU *et al.*, 2010). Ela também pode ser reticulada com agentes monofuncionais como a epicloridrina (através do bloqueio referencial das hidroxilas) ou o clorometiloxirano (ABOU EL-REASH *et al.*, 2011). O tripolifosfato também é usado como agente reticulante para a preparação de microesferas de quitosana, pois o mesmo induz a uma reticulação iônica entre os grupos fosfatos e os grupos amino protonados da quitosana (GUIBAL, 2004).

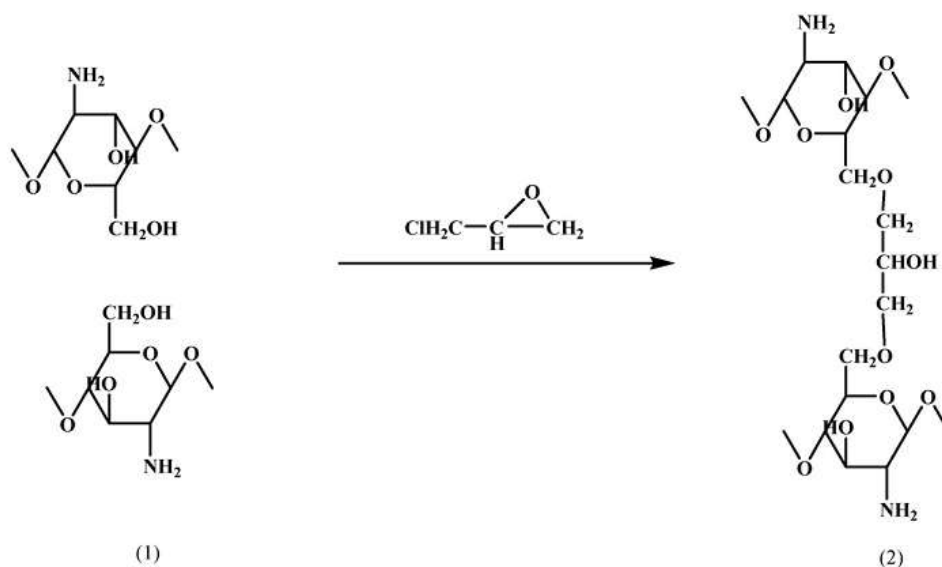
A reticulação da quitosana pode ser realizada em condições homogêneas (nas quais o polímero é dissolvido em ácido acético e reage com o glutaraldeído na forma de gel) ou heterogêneas (que normalmente envolve microesferas de quitosana) (VARMA, 2004). A qualidade do processo deve ser avaliada quanto às variáveis concentração, tempo de contato, temperatura e pH (JUNIOR, 2003).

As ligações covalentes entre os grupos amino e os grupos aldeídos do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos. Assim, o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodiol) pode ser usado devido principalmente ao seu baixo custo e pela facilidade no procedimento de reticulação. O mecanismo proposto para a reação do glutaraldeído com os grupos amino primário da quitosana (esquema 5) é a formação de duas bases de Schiff (ligações imina, C=N) (JUNIOR, 2003), ou seja, envolve uma molécula de glutaraldeído e duas unidades lineares de quitosana.



Esquema 5. Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído (JUNIOR, 2003).

CHEN *et al.* (2008) estudaram a adsorção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} em quitosana reticulada com epícloridrina e propuseram o mecanismo representado no esquema 6. A principal vantagem deste tipo de reticulação é a permanência dos grupos amino primários da quitosana disponíveis.



Esquema 6. Reação de reticulação da quitosana com epicloridrina (CHEN *et al.*, 2008).

2.6. ADSORÇÃO

A adsorção envolve o contato de uma espécie em solução (adsorbato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida (BORBA, 2006). A retenção de adsorbatos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente (CAVALCANTE JR, 1998).

Segundo BORBA (2006) o processo de adsorção pode ser classificado em adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção) de acordo com a intensidade da ligação adsorbato-adsorvente.

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorbato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido. Este processo denominado quimissorção é geralmente exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível. No caso em que a adsorção envolve as forças de van der Waals o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e

entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada e é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (BORBA, 2006).

De acordo com JUSTI (2006) o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do adsorbato, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (o transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente); 2) difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção e, 3) etapa mais rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita (adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente). A etapa 3 não oferece nenhuma resistência ao processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula as etapas determinantes na velocidade de adsorção (ANTUNES, 2012).

2.6.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção ou de equilíbrio indica a relação entre as concentrações do adsorbato que é distribuída em equilíbrio, entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorbato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante (BARROS *et al.*, 2000) e indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorbato (JUSTI, 2006).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluído. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorbato na fase fluida são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido. Isotermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (ANTUNES, 2012).

Na literatura existem relatos de vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa, no entanto as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

2.6.2. MODELOS TEÓRICOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

2.6.2.1. MODELO DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada, ou seja, adesão de uma única espécie por sítio de adsorção (LEITE, 2007; SILVEIRA NETA *et al.*, 2011). Este modelo foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções em sítios homogêneos. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia (SILVEIRA NETA *et al.*, 2011).

A equação de Langmuir é representada pela equação 4:

$$q_e = \frac{b \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), b representa a afinidade entre adsorbato e adsorvente (afinidade de adsorção) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). O perfil da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (MARQUES NETO *et al.*, 2013)..

O gráfico experimental é obtido plotando q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{max} e b) são obtidos pelo método da regressão não linear (TOLEDO *et al.*, 2011).

A constante de Langmuir, K_L é definida pela equação 5:

$$K_L = b \cdot q_{m\acute{a}x} \quad (5)$$

em que b é o parâmetro de afinidade de Langmuir e $q_{m\acute{a}x}$ é capacidade máxima de adsorção, determinados pela equação 4.

Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional R_L , dado pela equação 6 (DENIZ & SAYGIDEGER, 2010; TIAN *et al.*, 2011):

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (6)$$

quando $bC_0 \gg 1$ a isoterma é muito favorável e se $bC_0 < 1$ esta é quase linear, neste caso C_0 refere-se a concentração mais alta utilizada na isoterma (MARQUES NETO *et al.*, 2013).

2.6.2.2. MODELO DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich (equação 7) é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção ocorre em multicamadas em superfícies heterogêneas e a capacidade de adsorção está relacionada com a concentração dos íons no equilíbrio. Este modelo de isoterma prevê a distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (ELWAKEEL *et al.*, 2013).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

em que q_e e C_e são, respectivamente, a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

K_F e n são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente, ou seja, são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente. O expoente n indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (BARROS, 2001).

O gráfico experimental é obtido plotando q_e versus C_e e os valores das constantes de Freundlich (K_F e n) obtidos pelo método da regressão não linear (TOLEDO *et al.*, 2013).

2.6.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção mostra a influência do tempo de contato sobre as quantidades adsorvidas do adsorbato por determinado adsorvente. As interações adsorvente-adsorbato são determinadas por vários fatores, como a difusão das espécies químicas do adsorbato do seio da fase aquosa para a

interface sólido-solução (difusão externa); difusão das moléculas na superfície (difusão superficial); difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna) (VASQUES, 2010; MOTA, 2012).

O mecanismo cinético é influenciado por fatores como a capacidade de adsorção, a superfície de contato do adsorvente e a concentração do adsorvato em solução (ANTUNES, 2012; ELWAKEEL *et al.*, 2013).

Existem alguns modelos que são utilizados para descrever os mecanismos cinéticos de metais em solução. Estes mecanismos envolvem a transferência de massa da solução à superfície do adsorvente e a difusão do íon no adsorvente via transporte na superfície do material, ou da superfície para os poros (ANTUNES, 2012).

2.6.3.1. DEFINIÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS UTILIZADOS

Os modelos cinéticos utilizados neste trabalho foram: Difusão intrapartícula de Weber e Morris, Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e McKay.

Neste trabalho a primeira forma de analisar a cinética de adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III) foi aplicando o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren representado pela equação 8 (ZHANG *et al.*, 2003).

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 * (Q_e - Q_t) \quad (8)$$

em que K_1 (h^{-1}) é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem, Q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ($mg L^{-1}$), e Q_t a quantidade de íons metálicos adsorvidos ($mg L^{-1}$) no tempo t .

A equação 8 pode ser integrada de $t = 0$ a $t = t$ e de $Q_t = 0$ a $Q_t = Q_t$; em seguida rearranjando e linearizando-a obtém-se a equação 9:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} . t \quad (9)$$

A análise do modelo é realizada plotando-se o gráfico de $\log (Q_e - Q_t)$ versus t , sendo que a sua aplicabilidade é avaliada pela correlação dos dados obtidos (LI *et al.*, 2013).

Aplicou-se também o modelo de pseudo-segunda-ordem descrito por HO & MCKAY, (1999), representado pela equação 10. Este modelo como o anterior determina a cinética controlada por difusão externa.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 * (Q_e - Q_t)^2 \quad (10)$$

em que K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção pseudo-segunda-ordem.

Integrando a equação 10, obtém-se a equação 11:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 * Q_e^2} + \frac{1}{Q_t} * t \quad (11)$$

O processo de adsorção envolve também a difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente caracterizado como difusão intrapartícula. Este fenômeno é melhor caracterizado nos instantes iniciais da adsorção, onde se observa um comportamento linear da curva de equilíbrio, sendo que, em alguns casos de adsorção, podem-se apresentar duas regiões lineares distintas.

Dessa forma Weber & Morris, (1962) desenvolveram um modelo matemático descrito pela equação 12 para explicar tal fenômeno, onde K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante determinada no início da adsorção e C' (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

$$Q_t = K_i * t^{0,5} + C' \quad (12)$$

2.6.4. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os dados obtidos a partir de estudos de equilíbrio em batelada são úteis para adquirir informações que relacione a natureza do adsorvente com o

metal, entretanto, eles não geram dados em escala industrial com exatidão (KUMAR *et al.*, 2011). Para sistemas aplicados em escalas maiores, empregam-se métodos de adsorção em leito fixo, permitindo tratar grandes volumes de solução através da saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente (VOLESKY, 2001), enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (KLEINÜBING, 2006). Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS *et al.*, 2001; KLEINÜBING, 2006).

Do ponto de vista econômico, a utilização da coluna de leito fixo é rentável, porque permite a possibilidade de recuperar o metal diminuindo relativamente o consumo de reagentes além da regeneração do bioadsorvente. Sua operação é simples, seu rendimento é elevado e pode ser facilmente dimensionada a partir de um procedimento feito numa escala laboratorial (KUMAR *et al.*, 2011).

Devido ao baixo custo de aquisição e operação e a fácil construção desses aparatos, as colunas em leito fixo são bastante utilizadas nas indústrias química, farmacêutica, alimentícia, entre outras, visando processos envolvendo adsorção de várias substâncias presentes em efluentes, através da remoção de cor, odor, matéria orgânica, minerais, óleos, efluentes, purificação de proteínas, etc. Outra importante vantagem deste sistema é que permite o tratamento de efluentes contendo material suspenso, que dependendo da quantidade do material em suspensão, dispensa o sistema de filtração anterior à coluna (TAVARES, 2009).

O seu uso exige diferentes modos de otimização como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de retenção, que são avaliados a fim de determinar as melhores condições operacionais de modo a garantir a máxima eficiência do processo de separação (CARPINÉ, 2011).

2.6.4.1. CURVA DE RUPTURA

O método dinâmico de adsorção é um sistema composto por uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, em fluxo ascendente ou descendente. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a fluidização (KLEINÜBING, 2006). Inicialmente, a concentração do íon metálico na saída da coluna é nula, indicando que o adsorvente está retendo todo o metal que passa pelo leito. Após algum tempo, o adsorvente começa a atingir a saturação, iniciando-se a passagem do íon metálico não adsorvido pelo leito até o ponto em que o adsorvente já se encontra saturado e a concentração na saída da coluna passa a ser a concentração inicial da solução utilizada (VIEIRA, 2004).

A faixa de tamanho da partícula e a densidade de empacotamento têm que assumir valores que permitam o sistema operar corretamente. Tamanhos de partícula muito pequenos e densidade de empacotamento elevada resultam em excessiva perda de carga, bem como tamanho de grão muito pequeno em conjunto com densidade de empacotamento muito baixo resultam na formação de caminhos preferenciais (PANSINI, 1996).

A nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver contaminante, de tal forma que a saída do efluente se cumpre em níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso mediante a denominada curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura (PERUZZO, 2003).

A curva de ruptura fornece informações relativas ao equilíbrio de adsorção do adsorbato contido na coluna, é relacionado à concentração de adsorbato no fluido de entrada e às condições de operação do sistema (CAVALCANTE JR., 1998). O comportamento sigmoidal da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção, conforme mostrado na Figura 1 (KLEINÜBING, 2006).

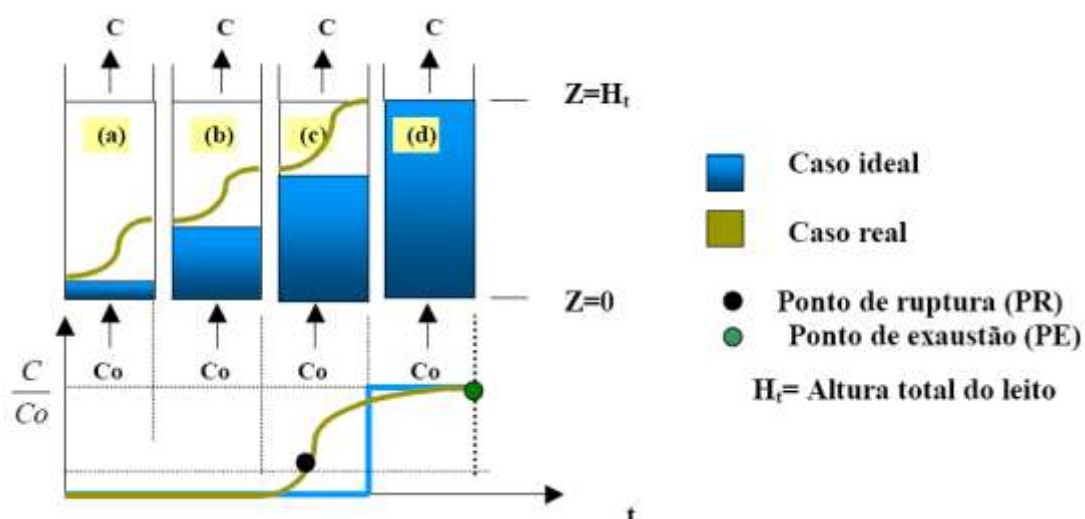


Figura 1. Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo (BARROS *et al.*, 2001).

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado. Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O acompanhamento da forma das ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A curva de ruptura é representada graficamente por $C_{\text{saída}}/C_0$ versus t , em que $C_{\text{saída}}/C_0$ corresponde à razão da concentração na saída da coluna ($C_{\text{saída}}$) e a concentração inicial (C_0), e t corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna (BARROS *et al.*, 2001).

Conforme ilustrado na Figura 1, no início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorvente rapidamente o adsorve no primeiro contato (a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em (b), praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR, conforme mostrado em (c). Geralmente o ponto de ruptura é considerado como sendo a faixa de 3 a 5% da concentração inicial do soluto

(KLEINÜBING, 2006). O ponto de exaustão, PE, representado em (d) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente e depois mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINÜBING, 2006).

A ZTM se move de maneira homogênea a uma velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (KLEINÜBING, 2006).

Normalmente não se opera uma coluna de adsorção até seu esgotamento. Na prática a operação é interrompida quando a concentração de saída atinge um valor permissível (ponto de quebra). Este valor está vinculado ao valor estipulado pela legislação ambiental local, como o estabelecido pela resolução da CONAMA 357/2005.

Esta objeção pode ser contornada utilizando-se várias colunas em série, nas quais o efluente de uma coluna é aplicado na próxima coluna. Neste caso, quando a concentração do efluente da última coluna em série atingir a concentração desejada (C_e), a primeira coluna da série deverá estar próxima ao esgotamento total. Neste tempo, a primeira coluna é enviada para a regeneração e o efluente é aplicado na próxima coluna da série, simultaneamente outra coluna com adsorvente virgem é levada ao final da série. Desta forma a concentração do efluente final nunca excederá a concentração especificada (VASQUES, 2008).

A curva de ruptura pode ser expressa não só em função do tempo (t), mas também, em função do volume de efluente (V_{eff}) podendo ser calculada a partir da Equação 13:

$$V_{eff} = Q \cdot t \quad (13)$$

onde Q é o fluxo volumétrico (mL min^{-1}) e t é o tempo decorrido no leito (MALKOC & NUHOGLU, 2006).

Além do volume de efluente (V_{eff}), utiliza-se também o bed volume (BV) que pode ser calculada a partir da Equação 14:

$$BV = \frac{V_{eff}}{V_L} \quad (14)$$

onde V_{eff} é o volume de efluente (mL) e V_L é o volume do leito (mL), o valor de BV indica o número de colunas necessárias para tratar um determinado volume de efluente, ou seja, quantas vezes um determinado volume de efluente preenche uma única coluna para ser tratado (CHEN & WANG, 1999).

De maneira similar à representada anteriormente, o bed volume também pode ser expresso através da seguinte equação:

$$BV = \frac{Q.t}{V_L} = \frac{t}{EBCT} \quad (15)$$

onde EBCT (*empty bed contact time*) é definido conforme FAGUNDES, (2007) como sendo o tempo necessário para a solução entrar em contato com todo o adsorvente, sendo expresso conforme mostrado na equação 16:

$$EBCT(\text{min}) = \frac{\text{Volume do leito (cm}^3\text{)}}{\text{Velocidade do fluxo (cm}^3 \text{ min}^{-1}\text{)}} \quad (16)$$

2.6.4.2. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS

Os modelos com solução analítica são muito usados para representação da curva de ruptura. No entanto, estes modelos possuem a limitação de serem úteis apenas para sistemas monocomponentes, e, além disso, para que seja possível a obtenção de soluções das equações diferenciais parciais são necessárias muitas simplificações na construção do modelo, tais como a consideração de isoterma linear e negligência da dispersão axial (BORBA, 2006).

Os resultados expressos nas curvas de ruptura podem ser utilizados na concepção e operação de uma coluna de adsorção em grande escala. Muitos modelos têm sido desenvolvidos para cumprir esta finalidade. O modelo de Bohart e Adams é dito com base na teoria da taxa de reação superficial, modelo de Weber com base na transferência de massa, modelo de Hutchins com base em uma abordagem matemática/gráfica (YAN *et al.*, 2001) e modelo

de Thomas com base na teoria aplicada no desempenho das colunas de adsorção (KUMAR *et al.*, 2011).

Para descrever o comportamento da coluna de leito fixo e de expandir para aplicações industriais, um modelo preciso tem que ser usado. Devido à complexidade do sistema, os cálculos desenvolvidos tornam-se difíceis expondo na resolução uma série de equações diferenciais parciais não lineares. Tendo como objetivo explicar mais facilmente o desempenho de uma coluna de bioadsorção, o uso de semi-modelos empíricos podem ser usados, evitando complicar a solução das equações matemáticas (YAN *et al.*, 2001).

Assim, os modelos de Thomas e de Bohart e Adams comumente utilizados serão abordados, além de outros parâmetros também muito utilizados como a capacidade de adsorção e a porosidade.

2.6.4.2.1. MODELO DE BOHART E ADAMS

O modelo de Bohart e Adams, conhecido como BDST (*bed depth service time*), é utilizado para obter os dados necessários para aplicação em escala real mediante a introdução de conceitos de comprimento de leito crítico, capacidade adsorptiva e a constante da taxa de adsorção (BOHART & ADAM, 1920). Sua aplicação em colunas de leito fixo estabelece que a altura do leito (Z) e o tempo de serviço (t) de uma coluna têm uma relação linear. Este modelo se baseia teoricamente na taxa da reação superficial, isto é, supõe-se ser a adsorção um equilíbrio contínuo em que o processo não é atingido instantaneamente onde a taxa de adsorção é proporcional à capacidade de adsorção que ainda permanece no adsorvente (KUMAR *et al.*, 2011).

HUTCHIN (1973) introduziu modificações no modelo original de Bohart e Adam, promovendo a sua linearização de acordo com a equação 18. Com as mudanças propostas por Hutchin, para obter os parâmetros do modelo, é necessário estudar apenas três colunas com alturas diferentes. Dessa forma é possível obter informações relativamente rápidas sobre o desempenho do adsorvente.

De acordo com VASQUES (2008), a equação apresenta parâmetros que fornecem um determinado tipo de informação para o sistema, os quais são apresentados a seguir:

A capacidade adsorptiva por volume do leito (N_o) é a máxima quantidade de soluto, em miligramas, que pode ser adsorvida por volume de adsorvente em litros (L) quando a saturação acontece.

$$Y = ax + b$$

$$Y \quad a \quad x \quad b$$

2.6.4.2.2. MODELO DE THOMAS

De acordo com MALKOC & NUHOGLU (2006) a expressão do modelo de Thomas para uma coluna de adsorção é o seguinte:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[-\frac{K_{TH}}{Q}(q_0 M - C_0 V_{eff})\right]} \quad (18)$$

onde K_{TH} é a constante de Thomas ($L \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), C_0 é a concentração inicial do efluente (mg L^{-1}), q_0 é a capacidade de adsorção do leito (mg g^{-1}), M é a massa de adsorvente (g), Q é a vazão volumétrica da fase fluida (mL min^{-1}) e V_{eff} é o volume de efluente tratado (mL).

De forma equivalente pode-se relacionar a expressão do modelo de Thomas com o tempo de efluente injetado na coluna (Equação 19), conseguindo assim, determinar os parâmetros K_{TH} e q_0 para melhor discussão.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH} q_0 M}{Q} - K_{TH} C_0 t\right]} \quad (19)$$

A forma da curva sigmoidal obtida é uma consequência da diminuição da força motriz para a transferência de massa a partir do fluido para a fase sólida. No entanto, esta sigmoide tem um valor fixo quando o tempo experimental ou volume do leito é igual a zero, o que não está de acordo com a realidade. À medida que a forma das curvas de ruptura interfere no tempo de serviço das colunas, o tempo de ruptura pode ser reduzido e mais colunas podem ser necessárias, interferindo no desempenho da adsorção do leito (YAN *et al.*, 2001).

2.6.4.3. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA COLUNA

A curva de C/C_0 versus V_{eff} permite calcular a quantidade de soluto adsorvido pela coluna a partir de um balanço de massa integral, a capacidade de adsorção q_0 , usualmente expressa como a massa do metal adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1}) que estando em equilíbrio com a concentração do metal na solução de alimentação (C) é dado pela equação 20, conforme descrito por (MALKOC & NUHOGLU, 2006):

$$q_o = \frac{m_{total}}{m_s} \quad (20)$$

onde,

$$m_{total} = \frac{Q}{1000} \int_0^t C_{adsorvida} dt \quad (21)$$

Podendo ser usualmente trabalhada em função da razão da concentração (C/C_o) versus tempo, apresentando a seguinte equação:

$$q_o = \frac{C_o \cdot Q}{1000 \cdot m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (22)$$

onde q_o é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração do adsorvato na fase fluida na saída da coluna (mg L^{-1}), C_o é a concentração de alimentação na fase fluida (mg L^{-1}), m_s é a massa seca de adsorvente (g) e Q é a vazão volumétrica da fase fluida (mL min^{-1}). Na equação, a integral representa a área sob a curva de um gráfico de razão da concentração da solução efluente em função do tempo de solução injetada (CASSOL, 2005).

Para avaliar a remoção total de metal realizada no tratamento do efluente pela coluna de leito fixo, utiliza-se a seguinte equação:

$$\text{Remoção total (\%)} = \frac{q_t \cdot m_s \cdot 1000}{C_o \cdot Q \cdot t} \times 100 \quad (23)$$

onde q é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}), m_s é a massa do adsorvente (g) trabalhado, C_o é a concentração inicial (mg L^{-1}), Q é a vazão volumétrica da fase fluida (mL min^{-1}), e t é o tempo (min) de solução injetada que também é utilizado para encontrar q_o (MALKOC & NUHOGLU, 2006).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de partículas magnéticas de quitosana quimicamente modificada com etilenodiamina e ferro(III) (PMQ-EDA-Fe(III)), como adsorventes para a remoção de As(V) em águas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar o material adsorvente PMQ-EDA-Fe(III).
2. Caracterizar as PMQ-EDA-Fe(III) por difração de raios X, microscopia de varredura eletrônica, análise elementar e espectroscopia no Infravermelho.
3. Estudar o pH ótimo de adsorção, a dosagem, a cinética e as isotermas de adsorção de arsênio no adsorvente PMQ-EDA-Fe(III).
4. Avaliar o efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da adsorção de As(V) pelo adsorvente PMQ-EDA-Fe(III).
5. Avaliar a adsorção competitiva de íons Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} e PO_4^{3-} na capacidade de adsorção de As(V) pelo adsorvente PMQ-EDA-Fe(III).
6. Avaliar a dessorção do As(V) do PMQ-EDA-Fe(III) empregando soluções de NaOH em diferentes concentrações como soluções dessorvedoras.
7. Avaliar a capacidade de adsorção de As(V) pelo método dinâmico em coluna de leito fixo.
8. Aplicar o processo em batelada com as PMQ-EDA-Fe(III) para a remoção de As(V) das amostras de águas naturais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4. 1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4. 1. 1. PREPARO DE SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza. A vidraria utilizada no experimento inclusive a cela de atomização foram previamente limpas com imersão em HNO_3 10% (v/v), num período mínimo de 24 horas, sendo posteriormente lavadas com água deionizada.

4. 1. 2. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

A coleta das amostras de água foi realizada na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, mais precisamente nos municípios de Ouro Preto e Mariana, onde há um histórico de contaminação natural e antropogênica por arsênio (BORBA, 2002). Foram selecionados oito pontos de amostragem: Ribeirão do Carmo, Fonte Bandeirantes, Fonte Padre Faria, Nascente de uma Residência (água natural sem tratamento), Fonte do Bem Querer, Lago Chico Rei, Fonte Chico Rei e Fonte Lages. A coleta destas amostras foi realizada em março de 2013.

Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas, e posteriormente lavados com água deionizada e do próprio local de coleta. As amostras foram mantidas sem a adição de conservantes (“in natura”) para a análise de ânions. Entretanto, para a análise de metais e de arsênio, as amostras em cada ponto de coleta, foram imediatamente acidificadas com HNO_3 e HCl concentrados, respectivamente, promovendo um valor de pH inferior a 2. Essa etapa foi feita com a finalidade de evitar a adsorção dos metais e do arsênio sobre a superfície do frasco. Em laboratório, todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

4. 1. 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

Os valores de pH foram determinados in situ utilizando medidor de pH portátil digital, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata/cloreto de prata, e com correção de temperatura automática, precisão de três casas decimais. O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,00 e 7,00.

A medida da temperatura, potencial redox das amostras (Eh) e condutividade elétrica das amostras e salinidade foram feitas in situ utilizando-se um medidor portátil SCHOTT KONDUCTOMETER HANDYLAB LF 613T.

Os valores dos teores de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) nas amostras de águas foram determinados in situ por meio de um oxímetro portátil digital, modelo DM 4, fabricado pela DIGIMED.

As técnicas empregadas para análises de alguns íons característicos, tais como cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}) seguiram o procedimento descrito por GREENBERG & EATON (1998).

Para análise dos metais Ca, Cd, Mg, Fe, Na, Ni e Zn, de acordo o método US EPA METHOD 3015, assim adicionou-se 45 mL da amostra de água e 5 mL de HNO_3 65% em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de microondas industrial (Ethos 1) de acordo com a programação descrita na tabela 2 (MILESTONE, 2012).

Tabela 1. Programação do forno de microondas industrial

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Potência (Watt)
1	10	160	1000
2	10	165	1000

Em seguida, as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação dos metais foi feita utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica, marca Agilent Technologies, modelo SpectrAA240FS.

4. 1. 3. 1. DETERMINAÇÃO DE CLORETO

Na determinação de cloreto foi adotado o método de Volhard, baseado na titulação indireta dos íons cloreto em solução.

O método consistiu em pipetar 10,0 mL de amostra, transferir para um erlenmeyer de 125 mL e adicionar 5,0 mL de HNO_3 6,0 mol L^{-1} , 20,0 mL de solução padrão de AgNO_3 0,05 mol L^{-1} . Em seguida a solução foi filtrada para remoção do precipitado de AgCl . Ao filtrado foi adicionado 1,0 mL de solução indicadora de Fe^{3+} (solução saturada de sulfato de amônio e ferro(III) aproximadamente a 40%(m/v)). Os íons de AgNO_3 em excesso foram titulados com solução padronizada de KSCN 0,05 mol L^{-1} até coloração vermelha, indicando a formação do íon complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

4. 1. 3. 2. DETERMINAÇÃO DE NITRATO

A determinação de nitrato foi feita segundo a metodologia descrita por APHA (1998), com base na obtenção de uma curva analítica na faixa de 0 a 7 mg L^{-1} de NO_3^- .

Com esta finalidade, para cada 50,0 mL de amostra filtrada, foi adicionado 1,0 mL HCl 1,0 mol L^{-1} , em seguida as soluções foram homogeneizadas e efetuada as medidas de absorbância das amostras em comprimento de onda de 220 nm, no espectrofotômetro UV-Visível da marca Agilent Technologies, modelo Agilent UV 8453, com utilização de cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

4. 1. 3. 3. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO

A determinação de fósforo nas amostras foi feita de acordo com a metodologia descrita por GREENBERG & EATON (1998) através da utilização de curva analítica espectrofotométrica. Assim adicionaram-se 5,00 mL das amostras, 5,00 mL de solução reativa e 2,00 mL de ácido ascórbico em um balão de 50,00 mL, e o volume foi completado com água deionizada. Após 20 minutos foi realizada leitura em espectrofotômetro UV/VIS da marca Agilent

Technologies, modelo Agilent UV 8453 em um comprimento de onda de 725 nm.

4. 1. 3. 4. ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO

A especiação de As(III) e As(V) nas amostras de águas naturais foi feita pelo método proposto por QUINÁIA & ROLLEMBERG (2001). Este método é composto por duas etapas, onde as espécies de arsênio são determinadas individualmente pela diferença de concentrações obtidas em cada uma destas.

As determinações foram realizadas por Espectroscopia de Absorção Atômica com Gerador de Hidretos (SpectrAA240FS, Agilent Technologies) em comprimento de onda 193,7 nm e corrente da lâmpada de 10 mA. Um tubo de quartzo na forma de T de 10 cm de comprimento, 8 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo com um orifício no centro de 4 mm para introdução da amostra foi utilizado como atomizador. Uma chama de ar-acetileno foi usada para aquecimento externo e o nitrogênio usado como gás carreador.

4. 1. 3. 5. AS INORGÂNICO TOTAL

Em balões volumétricos de 25 mL foram adicionados 4,5 mL de HCl 6 mol L⁻¹ e 0,5 mL de KI 50% (m/v) e completou-se o volume de cada balão com as diferentes amostras de águas naturais, deixando-se reagir por 50 minutos à temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III). As concentrações de arsênio inorgânico total, na forma de As(III). Este procedimento foi realizado em triplicada para cada amostra.

4. 1. 3. 5. 1. As(III)

Foram adicionadas a 250 mL de cada amostra de água natural, 2 mL de um tampão citrato a pH 4,5. Agitou-se e determinou-se a concentração do As(III).

4. 1. 3. 5. 2. As(V)

O arsênio(V) foi determinado por diferença entre o arsênio inorgânico total e o As(III).

4. 1. 4. SÍNTESE DO ÓXIDO DE FERRO

O óxido de ferro foi preparado conforme descrito por TOLEDO *et al.* (2013), onde 1,6 L de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,0 g) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4,8 g) são aquecidos até 70 °C. Em seguida, foram adicionados 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} para ocorrer a precipitação do óxido de ferro. Foram realizados vários ciclos de filtração e lavagem do sólido com água purificada até pH igual a 7,0 e, em seguida, o material foi seco em estufa a 70 °C por 18 h.

4. 1. 5. SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ETILENODIAMINA (PMQ-EDA)

A síntese das PMQ-EDA-Fe(III) foi realizada conforme as seguintes etapas, adaptadas de HUANG *et al.* (2011):

Etapas 1 - Preparo das esferas magnéticas de quitosana (PMQ): 2 g de quitosana (baixa massa molecular, grau de desacetilação 75-85 %, Sigma Aldrich®) foram dissolvidos por agitação em 50,0 mL de solução aquosa de ácido acético 5% (m/v) por 24 h de forma a obter um gel. Em seguida, diferentes massas de óxido de ferro, conforme apresentado na Tabela 2, foram adicionados ao gel e este mantido sob agitação magnética por 2 horas.

Tabela 2. Proporções diferentes de óxido de ferro em relação a massa de quitosana para o preparo das PMQ-EDA-Fe(III).

PMQ-EDA-Fe(III)	Massa de Óxido de Ferro (g)	Massa de Quitosana (g)	Proporção de Óxido de Ferro (%)
1	0,0500	2,0000	2,4
2	0,1000	2,0000	4,8
3	0,2000	2,0000	9,1
4	0,3000	2,0000	13
5	0,4000	2,0000	16,7
6	0,5000	2,0000	20
7	0,6000	2,0000	23,1

Posteriormente a mistura quitosana e óxido de ferro foram gotejadas em 150 mL de solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ através de uma bomba peristáltica Masterflex®. Por fim, as esferas de quitosana úmidas foram coletadas e lavadas exaustivamente com água Milli-Q® para remover o NaOH residual e armazenadas em água Milli-Q® para posterior utilização.

Etapla 2 – Reação com Epicloridriana: As esferas de quitosana obtidas na etapa 1 foram mantidos em uma suspensão de 300 mL de uma mistura de água e etanol (v/v = 1:1) e em seguida, adicionou-se 6 mL de epicloroidrina (ECH) à suspensão. A mistura foi agitada a 60 °C por 16 horas e então resfriada. O produto obtido foi filtrado e lavado por três vezes com etanol e água para remoção do excesso de ECH que não reagiu.

Etapla 3 – Preparo da PMQ-EDA: Para a preparação da PMQ-EDA, o produto obtido na etapa anterior foi suspenso em 300 mL de uma mistura etanol/água (1:1, v/v) e adicionado 5 mL de etilenodiamina. A suspensão foi mantida em agitação por 24 horas a uma temperatura de 60 °C. Posteriormente, o produto foi lavado por três vezes primeiramente com água e etanol.

4. 1. 6. SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ETILENODIAMINA E FERRO (III) (PMQ-EDA-Fe(III))

As PMQ-EDA, obtida na etapa 3 do item anterior, foi complexada com íons Fe^{3+} através de uma adaptação do modelo de WAN NGAH *et al.*, (2005). As PMQ-EDA, foram colocadas em contato sob agitação, com uma solução de Fe^{3+} preparada pela dissolução de uma massa de FeCl_3 obtendo uma concentração de Fe^{3+} nas proporções indicadas pela equação 24.

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{\text{Massa de esfera úmida (g)} \times 6 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}}{0,01 \text{ (g)}} \quad (24)$$

O sistema permaneceu sob agitação por 40 minutos e posteriormente lavado com água Milli-Q[®] para remover o excesso de Fe(III) não complexado. Em seguida, secou-se o produto obtido em estufa por 18 horas a 45 °C. Para a obtenção do pó, as esferas secas obtidas nesta etapa foram trituradas em um moinho de bolas e passadas em peneira de malha de 150 mesh. O material sintetizado foi armazenado em um dessecador para posteriores estudos.

4. 1. 7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Os materiais preparados foram caracterizados por um conjunto de técnicas: difração de raios-X, análise elementar CHN, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho.

As análises de difração de raios-X foram realizadas num X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Ni e radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$), step de $0,2^\circ/\text{s}$ e variação angular de $4\text{--}70^\circ$ (2θ).

As análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas utilizando-se Elemental Analyzer 2400 CHN Perkin Elmer. A massa de amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro em metalizador

("Sputter coating attachment"), modelo SCA 010 e analisadas, em seguida, em um microscópio marca LEO, modelo 1430 VP.

A análise de Infravermelho foi realizada na região de 400 a 4000 cm^{-1} em um espectrofotômetro VARIAN 660-IR com acessório de reflectância atenuada PIKE GladiATR.

4. 1. 8. QUANTIFICAÇÃO DO As(V)

O arsênio foi determinado com um Espectrômetro de Absorção Atômica marca Agilent Technologies, modelo SpectrAA240FS, equipado com um gerador de hidretos modelo VGA77 (EAA-GH). As determinações foram realizadas com lâmpada de catodo oco para arsênio no comprimento de onda de 193,7 nm, largura de fenda de 0,5 nm e corrente da lâmpada de 10 mA. A chama de ar-acetileno foi usada para aquecimento da cela de hidretos e nitrogênio como gás carreador. Determinou-se o As total pela redução do As(V) a As(III) através da adição de KI 50% (m/v) e HCl 6 mol L^{-1} , obtendo nos frascos de leituras concentrações respectivas para os dois reagentes de 10% (m/v) e 1 mol L^{-1} .

Para a geração do hidreto de arsênio AsH_3 (arsina), volátil, foi utilizado uma solução de NaBH_4 0,6% (m/v) em NaOH 0,5% (m/v), esta solução é bombeada juntamente com a amostra e uma solução de HCl 6 mol L^{-1} até a célula de atomização. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Em cada leitura era preparada uma curva analítica com padrões de As(V) em uma faixa de concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, as soluções-padrão foram obtidas a partir de uma solução estoque de As(V) a 1000 mg L^{-1} preparada pela dissolução de 4,1645 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada, completando-se o volume para 1000 mL, sendo esta solução estocada em frasco de polietileno a 4 °C no escuro.

4. 1. 9. ESTUDOS DE ADSORÇÃO PELO MÉTODO ESTÁTICO

Antes da utilização das PMQ-EDA-Fe(III) na remoção de arsênio das amostras de águas naturais de Ouro Preto e Mariana foram feitos vários

estudos visando à otimização do processo de adsorção, como por exemplo dosagem do adsorvente, avaliação do pH, estudo da cinética, capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir, aplicação do modelo de adsorção de Freundlich, interferência de outros ânions e estudos de reutilização (ciclos de dessorção).

Todos estes estudos foram realizados em sistema de batelada, por onde tubos de centrífuga de 50 mL foram colocados em um banho termostatizado sob agitação constante, seguida por leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica acoplado com Gerador de Hidretos (EAA-GH). Em cada etapa do experimento, soluções de As(V) a 50,0 mg L⁻¹ foram colocadas em contato com o material adsorvente na concentração de 5 g L⁻¹. As soluções de As(V) empregadas nos estudos de adsorção foram diluídas a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ preparada anteriormente.

4. 1. 9. 1. EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE AS(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)

Os ensaios para avaliar a dependência do pH na adsorção de As(V) foram realizados em tubos fechados de 50 mL, adicionando-se 100,0 mg do adsorvente PMQ-EDA-Fe(III) e 20,0 mL de solução de As(V) com concentração de 50,0 mg L⁻¹. O experimento foi realizado em duplicata. O pH de cada solução inicial foi ajustado para a faixa de 1 a 12 utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. Os tubos foram colocados em banho termostatizado a 25°C e sob agitação constante durante 24 horas. Após o tempo de contato, as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi analisado por EAA-GH.

Foram retiradas alíquotas da solução de equilíbrio (sobrenadante) de cada tudo e transferidas para balões volumétricos. A quantidade do As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente (50 mg L⁻¹) posta em contato com os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção.

A quantidade de As(V) adsorvido foi calculada pela Equação 25:

$$S (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (25)$$

em que, S é a adsorção do ânion em porcentagem; C_i é a concentração inicial do As(V) na solução (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final ou de equilíbrio do As(V) no filtrado (mg L^{-1}).

4. 1. 9. 2. EFEITO DA QUANTIDADE DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE As(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)

Para a otimização da quantidade de adsorvente foram adicionados 20 mL de solução de As(V) 50 mg L^{-1} (pH previamente ajustado para 7,0) em tubos fechados de centrífuga de 50 mL contendo 10; 20; 40; 50; 60; 80; 100; 120; 140; 160 mg do adsorvente, sendo os mesmos mantidos em banho termostatizado a 25°C . Após o tempo de contato, as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi analisado por EAA-GH.

4. 1. 9. 3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas foram construídas para o material adsorvente PMQ-EDA-Fe(III). Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos em banho termostatizado a 25°C . Em tubos fechados foram adicionados 100,0 mg do adsorvente e 20,0 mL de soluções de As(V) nas concentrações 20,0; 40,0; 50,0; 60,0; 80,0; 100,0; 120,0; 140,0; 160,0; 180,0; 200,0; 220,0 e 240,0 mg L^{-1} , com o pH ajustado para 7,0. O sistema foi mantido sob agitação durante 24 horas. Após o tempo de contato, as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi analisado por EAA-GH. Curvas de adsorção foram construídas utilizando o modelo de Langmuir e Freundlich a fim de estimar a capacidade máxima de adsorção do As(V) e verificar qual modelo ajusta melhor os dados.

4. 1. 9. 4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO E EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL

Em tubos fechados de 50 mL contendo 100,0 mg do adsorvente adicionou-se 20,0 mL de solução de As(V) de 50,0; 100,0 e 150,0 mg L^{-1} , com pH ajustado para 7,0. Os tubos foram mantidos sob agitação em banho

termostatizado a 25 °C e em intervalos de tempo (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 e 240 minutos), alíquotas de 0,5 mL foram retiradas da solução de equilíbrio, centrifugadas a 3000 rpm por 10 min, transferidas para balões volumétricos e o sobrenadante foi analisado por EAA-GH. A quantidade de As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente colocada em contato com os adsorventes e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para o material adsorvente em relação aos valores das soluções iniciais e os dados experimentais. Aplicaram-se os modelos cinéticos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão-intrapartícula.

4. 1. 9. 5. EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE As(V) E CÁLCULO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

A tubos fechados foram adicionados 100,0 mg do material adsorvente e 20,0 mL de solução de As(V) 50,0 mg L⁻¹, com o pH ajustado para 7,0. Estes experimentos foram realizados em cinco temperaturas 25, 30, 35, 40 e 45 °C. Após agitação alíquotas foram recolhidas, centrifugadas a 3000 rpm por 10 min, devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida foi realizada a determinação do arsênio por EAA-GH.

Os parâmetros termodinâmicos (ΔG_{ADS} , ΔH_{ADS} , ΔS_{ADS}) foram calculados segundo as equações 26 e 27.

$$\Delta G_{ADS} = \Delta H_{ADS} - T\Delta S_{ADS} \quad (26)$$

Na qual R é a constante universal dos gases (8,314472 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura (K).

A equação a seguir é conhecida como de Vant't Hoff, ela relaciona a constante de Langmuir aos parâmetros entropia livre padrão (ΔS_{ADS}) e entalpia livre padrão (ΔH_{ADS}). Nela R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (K) e K_D é o coeficiente de distribuição a diferentes temperaturas (298, 303, 308, 313, 318 K) e este é igual ao valor da razão entre a quantidade de equilíbrio do adsorvente (q_e em mg g⁻¹) sobre a concentração de equilíbrio

(C_e em mg L^{-1}) em diferentes temperaturas ($K_d = q_e/C_e$) (ABOU EL-REASH *et al.*, 2011).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S_{ADS}}{R} - \frac{\Delta H_{ADS}}{RT} \quad (27)$$

4. 1. 9. 6. EFEITO DA COMPETIÇÃO DE ÂNIONS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO As(V)

A competição de ânions com o As(V) pelos sítios de adsorção foi avaliada utilizando-se soluções de Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , e PO_4^{3-} nas concentrações 1,0; 5,0 e 10,0 mmol L^{-1} para cada ânion, com uma concentração de As(V) fixa de 1 mmol L^{-1} . Foram utilizados no preparo das soluções os sais NaCl, KI, NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SeO_3 e KH_2PO_4 . As amostras tiveram o pH ajustado para 7,0 e sendo agitada em banho termostatzado a 25 °C por 24 h. Posteriormente alíquotas foram recolhidas, centrifugadas a 3000 rpm por 10 min, devidamente diluídas em balões volumétricos e analisadas para a determinação do arsênio total por EAA-GH.

4. 1. 9. 7. ESTUDOS DE DESSORÇÃO DE As(V)

A dessorção do As(V) do material adsorvente foi avaliada usando soluções de NaOH em diferentes concentrações (0,01 a 1,0 mol L^{-1}) como soluções dessorvedoras. Inicialmente 100 mg de PMQ-EDA-Fe(III) foram saturados em 25,0 mL de As(V) 50 mg L^{-1} , por 24 h. Em seguida, os adsorventes saturados com As(V) foram cuidadosamente lavados com água deionizada Milli-Q® para remoção de algum adsorbato não adsorvido e em seguida, foram colocados em contato com 5,0 mL das soluções dessorventes, sob agitação por 24 horas.

4. 1. 9. 8. SATURAÇÃO E DESSORÇÃO DE As(V) EM CICLOS

Para a saturação do adsorvente, 100 mg de PMQ-EDA-Fe(III) foram adicionadas a 20,0 mL de solução de As(V) de 50 mg L^{-1} , em pH 7,0 e sob agitação de 160 rpm, à temperatura ambiente. Em seguida, os adsorventes de

quitosana foram transferidos para um funil com papel de filtro Quantitativo (faixa preta) e lavados abundantemente com água purificada (Milli-Q®) para remoção de arsênio não adsorvido.

Nos ciclos de dessorção os adsorventes saturados foram colocados em contato com 5,0 mL de solução extratora escolhida, mantidos em agitação por 48 horas. Depois do término de cada ciclo, os adsorventes foram retirados, lavados e a seguir colocados novamente em contato com um novo volume de solução dessorvente, iniciando assim um novo ciclo.

Foram realizados três ciclos de dessorção. A cada ciclo a solução extratora foi trocada e determinada a concentração de As(V) por EAA-GH.

4. 1. 10. ESTUDOS DE ADSORÇÃO PELO MÉTODO DINÂMICO

4. 1. 10. 1. MONTAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO

As colunas de leito fixo foram preparadas em tubos de vidro com dimensões de 0,5 cm de diâmetro interno. As PMQ-EDA-Fe(III) foram hidratadas e colocadas separadamente nas colunas, enchendo-se inicialmente com água e adicionando-se cuidadosamente o adsorvente, tendo o cuidado para não formar bolhas de ar no sistema, de modo a evitar regiões de escoamento preferencial. Nas partes inferiores e superiores foi colocado lã de vidro com a finalidade de fixar o material adsorvente. Os sistemas foram estabilizados pela passagem contínua de água sobre fluxo por meia hora por meio de uma bomba peristáltica, marca Gilson, modelo Minipuls 3, conforme mostrado na figura 2. Após esta etapa, a bomba foi rapidamente desligada e o tanque de alimentação trocado, passando-se ao bombeamento da solução de As(V) na concentração de 50 mg L⁻¹ em pH ajustado para 7,0, tomando-se sentido descendente em cada coluna, sob vazão constante.



Figura 2. Sistema experimental de adsorção de As(V) em coluna de leito fixo preenchida com PMQ-EDA-Fe(III).

Alíquotas na saída das colunas (seção de descarga) foram retiradas em tempos determinados (5 a 360 min) e analisadas para determinação da concentração de As(V) por EAA-GH.

4. 1. 10. 2. DETERMINAÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA

As curvas de ruptura foram construídas a partir dos dados obtidos pela adsorção em coluna de leito fixo (MARQUES NETO, 2010). Para isso, uma solução de As(V) na concentração de 50 mg L^{-1} a $\text{pH} = 7,0$ foi bombeada através do sistema de alimentação passando pela coluna em sentido descendente.

Foram levantadas curvas de ruptura utilizando fluxos de $1,0$ e $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, com intuito de avaliar o comportamento dos parâmetros de adsorção de acordo com a velocidade de escoamento da solução pelo adsorvente. Realizaram-se estudos das curvas de rupturas com alturas do leito de $2,0$; $3,0$; $4,0$ e $5,0 \text{ cm}$.

O tempo de saturação da coluna (t_s) foi determinado quando a concentração de As(V) na saída do leito era igual a concentração inicial. O tempo de quebra de eficiência (t_b) foi determinado quando a concentração de saída da coluna alcançou de 3 a 5% da concentração inicial.

As alíquotas eram coletadas em intervalos de tempo pré-determinado: 5 em 5 min na primeira hora de estudo e de 30 em 30 min após a primeira hora de estudo durante 6 horas de experimento. Em seguida o As(V) foi lido por EAA-GH.

A quantidade de As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente colocada em contato com os adsorventes e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. O percentual de adsorção foi estimado para o material adsorvente em relação aos valores das soluções iniciais e os dados experimentais.

A modelagem dos dados experimentais foi realizada por regressão não linear empregando-se o modelo de Thomas. Os parâmetros estimados foram a constante de Thomas K_{TH} ($L\ mg^{-1}\ h^{-1}$) e a capacidade máxima de sorção na coluna ($mg\ g^{-1}$). Aplicou-se também o modelo proposto por Bohart e Adams e os parâmetros determinados foram a constante de Bohart e Adams K_{BA} ($L\ mg^{-1}\ h^{-1}$) e a capacidade adsorviva por volume do leito N_0 ($mg\ L^{-1}$).

4. 1. 11. APLICAÇÃO DO ADSORVENTE PMQ-EDA-Fe(III) NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS

Para a avaliação do potencial de atuação deste adsorvente no processo de remoção de arsênio de águas naturais, cada amostra foi fortificada com uma quantidade de As(V) de forma a obter uma concentração de $0,5\ mg\ L^{-1}$, cuja finalidade foi de avaliar a capacidade de remoção em matrizes naturais nas concentrações mais altas do que as normalmente encontradas nas águas naturais. Para isto, adicionou-se $50\ \mu L$ da solução estoque de As(V) de $1000\ mg\ L^{-1}$ a diferentes balões volumétricos de $100\ mL$ e completou-se o volume de cada balão com as amostras de águas naturais.

Posteriormente, amostras de $100\ mg$ do adsorvente PMQ-EDA-Fe(III) foram pesadas e adicionadas separadamente em tubos de centrífuga de $50\ mL$. A cada tubo contendo os adsorventes, adicionou-se $20\ mL$ das soluções

preparadas com as amostras de águas naturais. O sistema foi mantido em banho termostático sob agitação constante a 25 °C por 12 horas. Centrifugou-se, a seguir, a 3000 rpm, por 10 minutos e retiraram-se alíquotas para a determinação da concentração de As por EAA-GH.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. 1. ESCOLHA DA MELHOR MASSA DE ÓXIDO DE FERRO

No intuito de encontrar a melhor massa de óxido de ferro a ser adicionada ao gel de quitosana, 100 mg de PMQ-EDA-Fe(III) preparados com diferentes massas de óxido de ferro foram colocados em contato com 20 mL de solução de As(V) 50 mg L⁻¹, pH igual a 7, a 25 °C, em um banho termostatzado por 24 horas. Posteriormente alíquotas do sobrenadante foram recolhidas, centrifugadas a 3000 rpm por 10 min, devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida foi realizada a determinação do arsênio por EAA-GH.

Por meio das porcentagens de remoção de As(V) apresentadas na Figura 3, a melhor massa de óxido de ferro a ser adicionada ao gel de quitosana foi 0,3000 g (13 %). Pois além de apresentar alta capacidade de adsorção, as PMQ-EDA-Fe(III) mantiveram-se as propriedades magnéticas, sendo atraídas por um ímã de 0,3 T. Dessa forma, escolheu-se esta massa de óxido de ferro para o preparo das PMQ-EDA-Fe(III) para todos os estudos realizados neste trabalho.

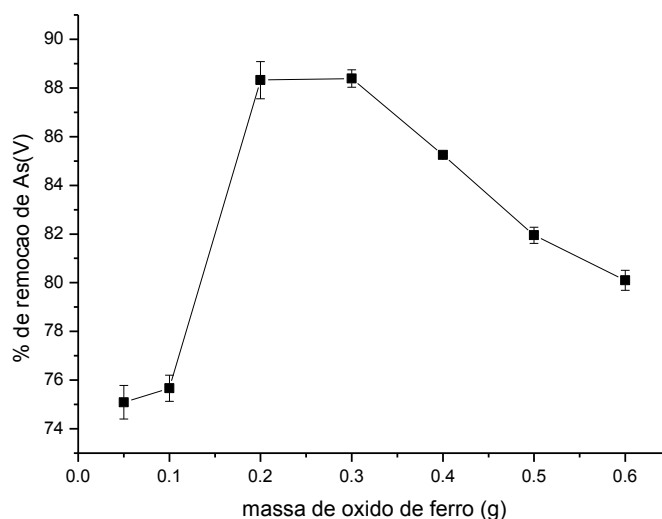


Figura 3. Avaliação do teor de óxido de ferro incorporado ao material adsorvente para a adsorção de As(V). Condições experimentais: As(V) a 50 mg L⁻¹, pH igual a 7, temperatura 25 °C, tempo de contato 24 h.

5. 2. ANÁLISE DO ADSORVENTE

5. 2. 1. ANÁLISE ELEMENTAR C, H, N

Uma das análises feita foi a análise elementar C, H, N realizada para verificar se houve aumento na quantidade de nitrogênio no material adsorvente (PMQ-EDA) devido a incorporação de etilenodiamina nas partículas magnéticas de quitosana (PMQ).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3, percebe-se que o teor de N nas PMQ-EDA aumentou 1,4 vezes quando comparado às PMQ. Este resultado revela que, assim como esperado, a incorporação de etilenodiamina das PMQ proporcionou um aumento significativo na quantidade de N (grupos amino), os quais atuam como sítios ativos, aumentando consequentemente o poder adsortivo.

Tabela 3. Análise elementar (C, H, N) das amostras.

Adsorvente	C (%)	H (%)	N (%)
PMQ	37,74	7,53	4,96
PMQ-EDA	37,42	7,46	7,14

5. 2. 2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foram realizadas as análises de raios-X das amostras de quitosana comercial Aldrich (QTS), óxido de ferro, partículas magnéticas de quitosana (PMQ) e das partículas magnéticas de quitosana modificada com etilenodiamina e Fe(III) (PMQ-EDA-Fe(III)). Os difratogramas estão apresentados na Figura 4.

Observam-se para a quitosana Aldrich (A) dois picos característicos de 2θ , um em 10° e outro em 25° . Picos entre 9 e 13° são referentes à porção amorfa da estrutura da quitosana devido à presença aleatória de grupos amino (NH_2^-). Já o pico na região de 2θ entre 15 e 25° , está relacionado à porção cristalina da estrutura do biopolímero, resultado do empacotamento da cadeia polimérica e de suas interações intercadeias (ZHANG *et al.*, 2005).

Os difratogramas do óxido de ferro (B), sintetizado individualmente, e das PMQ (C), também dispostos na Figura 4, evidenciam que não houve alteração estrutural significativa da quitosana devido à incorporação do óxido de ferro, uma vez que grande parte dos picos está sobrepostos, mostrando que houve apenas a deposição do óxido de ferro na superfície da mesma.

O difratograma das partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e Fe(III) (D) apresentou-se índice de cristalinidade menor que os anteriores, ou seja, a introdução de substituintes na estrutura promoveu a ruptura da rede cristalina, sendo esta mais amorfa. A justificativa para este resultado se deve ao fato de que as interações entre biopolímeros como a quitosana e íons metálicos como, por exemplo, Cr(VI), Ni(II), Fe(II) e Fe(III), afetam a cristalinidade, resultando na formação de novas fases cristalinas através de novas ligações covalentes entre o biopolímero e os íons As(V) (WEBSTER *et al.*, 2007).

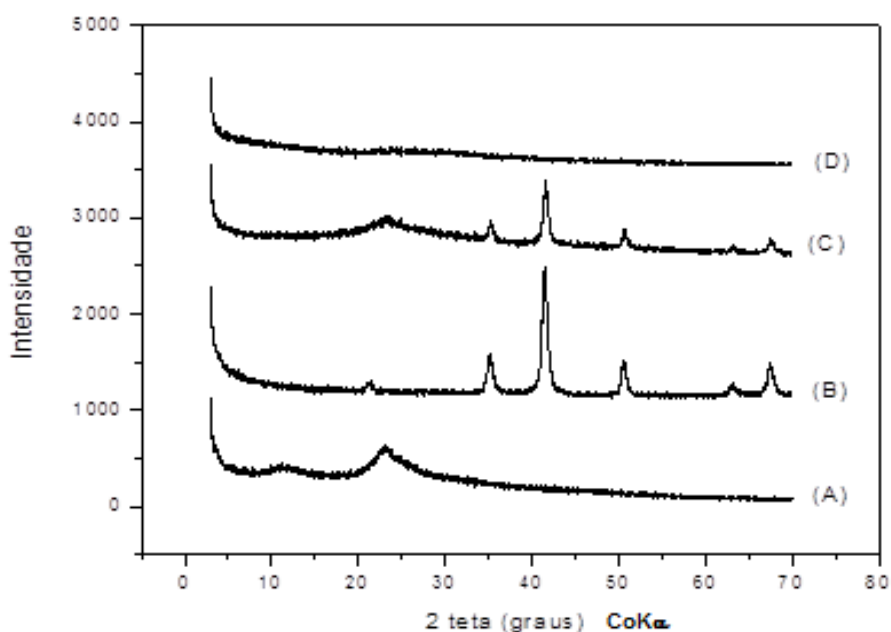


Figura 4. Difratogramas de raios-X: quitosana pura, QTS (A), Óxido de ferro (B), partículas magnéticas de quitosana (PMQ) (C), partículas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina e ferro(III) (PMQ-EDA-Fe(III)) (D).

5. 2. 3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As atribuições das principais bandas obtidas no espectro de IV foram realizadas a partir das informações da literatura (BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; JUSTI, 2006; SANTOS *et al.*, 2003; GUPTA *et al.*, 2012).

Os espectros apresentados na Figura 5 apresentam bandas intensas na região de 3470 cm^{-1} em comum para os três materiais (QTS, PMQ-EDA-Fe(III) e PMQ-EDA-Fe(III)-As(V)) sendo relativas ao estiramento axial de O-H enquanto que a banda em aproximadamente 2908 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento C-H de carbono com hibridação sp^3 . A banda de deformação correspondente à amina primária (-NH) aparece ao redor de 1600 cm^{-1} ; com baixa intensidade, em 1425 cm^{-1} , aparece a banda correspondente a deformação axial de C-N de amida. Em 1658 cm^{-1} é observada uma banda característica de ligação C=O de amida, esta banda é devida a presença de grupamentos acetamida na estrutura do material, uma vez que o grau de desacetilação não é de 100 %, pois a quitina, polímero precursor da quitosana, apresenta em sua estrutura os grupos acetamida.

Em 1070 cm^{-1} aparece uma banda de estiramento de grupo C-OH de álcool primário e banda de estiramento antissimétrica C-O-C na região 1156 cm^{-1} , definida por ligação glicosídica β -1-4 na cadeia polimérica. No espectro da PMQ-EDA-Fe(III), aparecem duas bandas características da complexação do ferro uma em 580 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação Fe-N e outra em 460 cm^{-1} relativa ao estiramento da ligação Fe-O. Bandas características deste tipo de ligação aparecem abaixo de 500 cm^{-1} (FRANCO, 2009). Estas bandas também indicam a presença de água na esfera de coordenação dos íons metálicos complexados (NAKAMOTO, 2004). Outra banda importante aparece no espectro da PMQ-EDA-Fe(III) em 1380 cm^{-1} , indicando a incorporação de ferro pela quitosana (BORDINI, 2006).

No espectro de infravermelho das PMQ-EDA-Fe(III) após a adsorção de As(V) aparecem duas bandas relacionadas a ligação Fe e As(V) na região de 835 e 938 cm^{-1} correspondentes a ligação entre As(V) e Fe (GUPTA *et al.*, 2012). Estes resultados indicam que houve complexação entre Fe e arsênio(V).

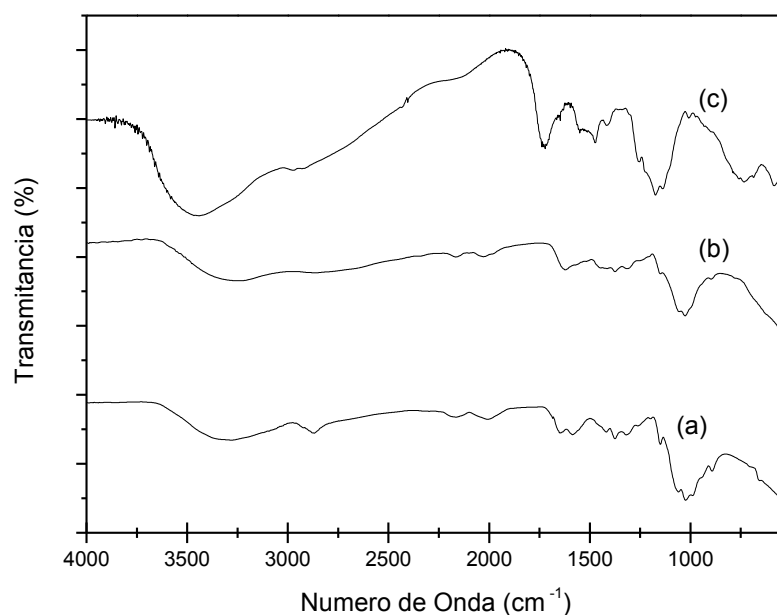


Figura 5. Espectros obtidos na região do infravermelho: a) QTS, b) PMQ-EDA-Fe(III) (antes da adsorção) e c) PMQ-EDA-Fe(III)-As(V) (após a adsorção).

5. 2. 4. MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a forma e a topografia do referido adsorvente (PMQ-EDA-Fe(III)) de forma a obter informações tais como, a forma, presença de materiais amorfos, tamanho dos cristais, entre outros. As micrografias de MEV da quitosana e das PMQ-EDA-Fe(III) são mostradas na Figura 6. Esta figura mostra que na superfície da quitosana ocorreu a deposição de óxido de ferro, formando um aglomerado de maior rugosidade. A micrografia do óxido de ferro puro sugere que o material formado possui cristais de pequeno tamanho com maior rugosidade (TOLEDO *et al.*, 2011; GONÇALVES *et al.*, 2008).

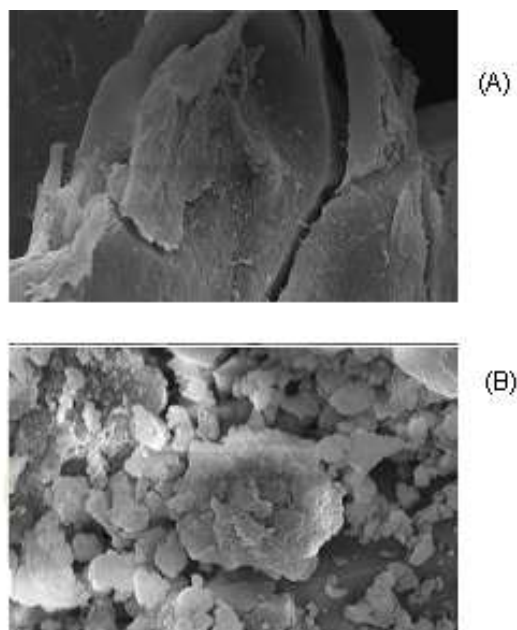


Figura 6. Micrografias com escala de 10 μm e ampliação de 7.000 vezes da QTS (A) e das PMQ-EDA-Fe(III) (B).

O aumento da rugosidade é vantajoso para as aplicações na adsorção, pois aumenta-se o tamanho dos poros, ou seja, tem-se um alargamento dos poros e consequente aumento nos sítios de adsorção.

5. 3. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

Os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, potencial redox (Eh), salinidade, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido obtidos das amostras de águas naturais coletadas nas cidades de Ouro Preto e Mariana são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Características físico-químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto e Mariana– MG.

Pontos de Amostragem	pH	Temperatura (°C)	Eh (mV)	Salinidade (mg L ⁻¹)	Condutividade (µS.cm ⁻¹)	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)
Ribeirão do Carmo	6,9	21,3	90,3	106,0	121,3	6,1
Residência ^a	6,9	21,5	131,6	41,0	46,7	8,9
Fonte Padre Faria	6,8	19,9	88,0	149,0	171,1	9,3
Fonte Bandeirantes	6,4	20,1	153,9	9,0	10,2	10,1
Fonte do Bem Querer	6,0	22,1	90,3	163,0	186,9	9,3
Fonte do Chico Rei	6,5	21,6	81,2	88,0	101,1	9,6
Lago do Chico Rei	6,6	20,3	21,8	88,0	100,8	10,8
Fonte Lajes	6,7	20,4	163,2	7,0	7,8	10,5

^a Água coletada em uma nascente de uma residência (água natural sem tratamento).

As amostras de águas coletadas apresentaram valores de pH dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 e CONAMA 430/2011, que estão na faixa de 6,0 a 9,0.

A temperatura das amostras variou de 19,9 a 22,1 °C. Variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2009).

A condutividade fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta (CETESB, 2012).

Dentre os gases dissolvidos na água, o oxigênio é um dos mais importantes na dinâmica e caracterização dos ecossistemas aquáticos (ESTEVES, 1998). As principais fontes de oxigênio para a água são a atmosfera e a fotossíntese. Os níveis de oxigênio dissolvido também indicam a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática.

Por outro lado, as perdas de oxigênio são causadas pelo consumo pela decomposição da matéria orgânica (oxidação), por perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos, nitrificação (conversão de amônia a nitrato através da oxidação biológica) e oxidação química abiótica de substâncias como íons metálicos tais como ferro(II) e manganês(II), por exemplo. Os valores obtidos de oxigênio dissolvido (OD) nas amostras de águas coletadas estiveram acima de 6 mg L⁻¹, que é o valor mínimo de OD estabelecido pela resolução 357/05 do CONAMA, para águas da classe 1 destinada ao consumo humano. Indicando assim boas condições de aeração e baixa quantidade de espécies químicas capazes de consumir o oxigênio (matéria orgânica biodegradável) (MACÊDO, 2003). A amostra correspondente ao Ribeirão do Carmo apresentou o menor valor de oxigênio dissolvido indicando a presença de matéria orgânica possivelmente decorrente de esgoto doméstico ou industrial lançados diretamente no rio.

As análises de metais dos pontos de coleta estão apresentadas na Tabela 5.

De modo geral as concentrações dos metais apresentam-se dentro dos limites permitidos pela legislação ambiental, com exceção dos metais cádmio e ferro. Para o cádmio as concentrações encontradas em três pontos de amostragem (Ribeirão do Carmo, Fonte Padre Faria e Fonte Bandeirantes) são superiores aos valores exigidos pela legislação que é $0,005 \text{ mg L}^{-1}$. Em relação à concentração de ferro em alguns locais (Fonte Bandeirantes, Fonte do Bem Querer e Fonte Lajes), observou-se valores superiores a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, valor limite determinado pela legislação ambiental (Portaria 2914/11 Ministério da Saúde). Esse fato se deve à presença deste metal em solos e sedimentos da região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, que por mudanças físico-químicas do ambiente, tornam-se solúveis e disponíveis em solução.

Tabela 5. Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em MG.

Pontos de Amostragem	Concentrações (mg L ⁻¹)						
	Ca	Cd	Mg	Fe	Na	Ni	Zn
Ribeirão do Carmo	4,70±0,02	0,0057± 0,0006	4,83±0,27	0,12±0,01	17,67± 0,01	0,045±0,05	1,35±0,03
Residência	6,41±0,65	<LD ^b	4,87±0,17	0,18±0,00	2,43± 0,03	<LD ^b	2,31±0,63
Fonte Padre Faria	13,27±1,80	0,0076± 0,0001	3,79±0,04	0,25±0,01	18,28± 0,15	0,014±0,06	2,19±0,49
Fonte Bandeirantes	7,17±1,68	0,0087± 0,0004	3,75±0,08	0,59±0,05	9,20± 0,04	<LD ^b	1,54±0,11
Fonte do Bem Querer	2,06±0,16	<LD ^b	3,10±0,11	0,34±0,01	18,80± 0,01	<LD ^b	2,00±0,02
Fonte do Chico Rei	2,85±0,27	<LD ^b	2,86±0,10	<LD ^b	16,21± 0,03	<LD ^b	1,39±0,38
Lago do Chico Rei	2,67±0,25	<LD ^b	2,97±0,27	<LD ^b	16,27± 0,01	<LD ^b	1,35±0,08
Fonte Lajes	13,19±0,03	<LD ^b	4,13±0,06	0,49±0,00	1,20±0,02	<LD ^b	1,16±0,35

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão; e ^b valores abaixo do limite de detecção.

5. 4. ANÁLISE DE ÂNIONS: CLORETO, NITRATO E FOSFATO NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

Os ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} são normalmente encontrados em amostras de águas naturais, sendo resultantes da dissolução de minerais. As análises destes ânions nos pontos de coletas estão apresentadas na Tabela 6.

De acordo com a resolução CONAMA 357/2005 é estabelecido o limite dos parâmetros acima, segundo os padrões de qualidade a serem obedecidos, conforme a classe no qual o corpo receptor estiver enquadrado. Assim, os valores limites de fósforo total (orgânico + inorgânico), nitrato e cloreto são de 0,025; 10,0 e 250 mg L^{-1} , respectivamente.

Tabela 6. Análises dos ânions cloreto, nitrato e fosfato nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, Ouro Preto e Mariana, Minas Gerais.

Pontos de Amostragem	^a Cl^- (mg L^{-1})	^a NO_3^- (mg L^{-1})	^a PO_4^{3-} (mg L^{-1})
Ribeirão do Carmo	29,78 ± 0,25	2,5 ± 0,00	0,062 ± 0,002
Residência	11,51 ± 0,40	4,2 ± 0,00	0,027 ± 0,001
Fonte Padre Faria	14,57 ± 0,65	6,1 ± 0,00	0,043 ± 0,000
Fonte Bandeirantes	4,96 ± 0,05	0,3 ± 0,00	0,034 ± 0,003
Fonte do Bem querer	16,57 ± 0,35	6,5 ± 0,05	0,026 ± 0,003
Fonte do Chico Rei	9,26 ± 0,35	3,7 ± 0,00	0,031 ± 0,002
Lago do Chico Rei	5,01 ± 0,00	0,4 ± 0,00	0,035 ± 0,007
Fonte Lajes	4,31 ± 0,10	0,3 ± 0,00	0,041 ± 0,003

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão.

As análises realizadas nas amostras de águas indicaram que a concentração de cloreto (Cl^-) está de acordo com os valores estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA para águas de classe 1. Entretanto, a amostra coletada no Ribeirão do Carmo apresentou a maior concentração de Cl^- devido

ao lançamento de esgotos domésticos, os quais apresentam uma grande quantidade de cloreto.

De acordo com a resolução 357/05 do CONAMA concentrações de nitratos (NO_3^-) superiores a 5 mg L^{-1} demonstram condições sanitárias inadequadas, pois as principais fontes de nitrato são dejetos humanos e animais. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas, sendo que organismos aquáticos, como algas, florescem em sua presença, e quando em elevadas concentrações em lagos e represas, pode conduzir a um crescimento exagerado, processo denominado de eutrofização (CETESB, 2007). Nas amostras de águas as fontes Padre Faria e do Bem Querer apresentaram concentrações altas, sendo os valores de $6,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $6,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Em relação à concentração de fosfato nas amostras de águas coletadas foram encontradas concentrações de fósforo superiores ao valor permitido pela resolução 357/05 do CONAMA em todos os pontos de coleta. Este fato pode estar relacionado à litologia da região que apresenta solos ricos em minério de ferro. O Fe^{3+} nesses tipos de solos pode estar ligado a fosfatos. Como se trata de solos que passaram por intenso processo de intemperismo, quando estes solos entram em contato com água proveniente do lençol freático ocorre a hidrólise de alguns componentes, como, por exemplo, os fosfatos de ferro. Assim o fósforo é liberado na forma de fosfato e ortofosfato.

5. 5. DETERMINAÇÃO DE As(III) E As(V) NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

As concentrações de As(III) e As(V) são apresentadas na Tabela 7. De acordo com esta tabela verifica-se que o arsênio foi detectado em todos os pontos de coleta. O As(V) foi encontrado em concentrações variando de $0,49$ a $195,78 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e As(III) variando de $0,15$ a $24,82 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras que contêm concentrações impróprias para o consumo humano, ou seja, concentração de arsênio total acima de $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ são Ribeirão do Carmo ($25,67 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Residência ($60,74 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Fonte Padre Faria ($205,41 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), Lago do Chico Rei ($220,60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e Lajes ($10,05 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Ressalta-se que as concentrações de As determinadas em amostras de água são representativas do momento da amostragem e podem sofrer variações em seus valores, para mais ou para

menos, ao longo do tempo. Isto porque há uma relação direta entre as concentrações de As(V) e o regime pluviométrico. Nos períodos mais chuvosos, os valores das concentrações de As(V) são mais baixas (GONÇALVES *et al.*, 2007).

Tabela 7. Concentrações de As(III) e As (V) em amostras de água coletadas na cidade de Ouro Preto e no Ribeirão do Carmo.

Pontos de Amostragem	^a As(total) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^a As(III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^a As(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ribeirão do Carmo	25,67 $\pm$ 0,27	1,31 $\pm$ 0,22	24,36 $\pm$ 0,11
Residência	60,74 $\pm$ 0,09	0,87 $\pm$ 0,02	59,87 $\pm$ 0,01
Fonte Padre Faria	205,41 $\pm$ 2,88	22,88 $\pm$ 2,81	182,53 $\pm$ 1,53
Fonte Bandeirantes	0,64 $\pm$ 0,04	0,15 $\pm$ 0,02	0,49 $\pm$ 0,02
Fonte do Bem Querer	1,98 $\pm$ 0,04	0,49 $\pm$ 0,03	1,49 $\pm$ 0,04
Fonte do Chico Rei	7,82 $\pm$ 3,81	2,13 $\pm$ 2,76	5,69 $\pm$ 1,76
Lago do Chico Rei	220,60 $\pm$ 2,74	24,82 $\pm$ 0,81	195,78 $\pm$ 0,93
Fonte Lajes	10,05 $\pm$ 0,19	3,14 $\pm$ 0,04	6,91 $\pm$ 0,09

^a Valor médio (n = 3) $\pm$ estimativa do desvio padrão.

Observa-se ainda que as espécies de As(III) apresentaram valores de concentração muito menores que as espécies de As(V). O potencial redox e pH são os fatores mais importantes no controle da especiação de As (SMEDLEY *et al.*, 2002). As águas coletadas apresentavam características oxidantes, ou seja, pH menores que 7,0 e valores de oxigênio dissolvido entre 6,1 e 10,8 (Tabela 5).

As altas concentrações de arsênio encontradas nas amostras de água da região do Quadrilátero Ferrífero se devem principalmente ao processo de oxidação natural da arsenopirita e da pirita encontradas nas rochas auríferas sulfetadas (BORBA *et al.*, 2004). O processo de oxidação desses sulfetos é promovido pelo intemperismo; há a formação de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, e a liberação do As em solução para a água subterrânea. Posteriormente, devido à elevação do pH do meio,

há a dissolução incongruente da escorodita ou do arsenato de ferro com baixa cristalinidade previamente formados, o que resulta na formação de goethita e mais liberação do As em solução para a água subterrânea (BORBA *et al.*, 2004).

5. 3. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE As(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)

A eficiência da adsorção depende da carga estrutural do adsorvente bem como das espécies químicas em solução. Esses fatores são dependentes do pH da solução, uma vez que a concentração de íons H^+ ou OH^- podem gerar cargas positivas ou negativas na superfície do adsorvente mediante a protonação ou desprotonação de grupos funcionais. Diante disso, fez-se estudos de adsorção variando o pH do meio e os resultados são mostrados na Figura 7.

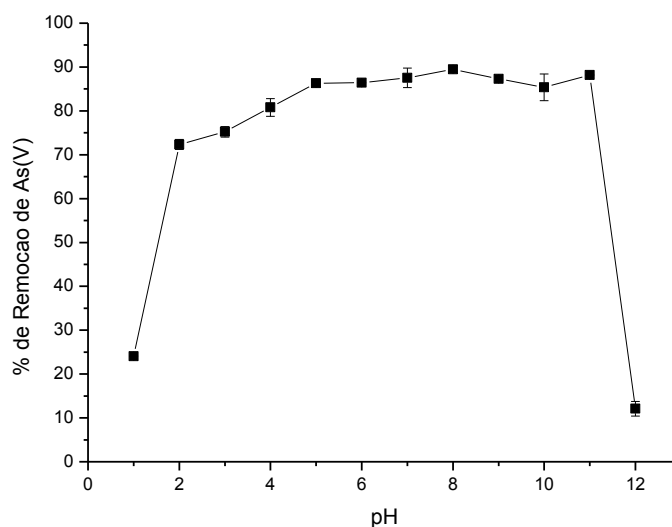
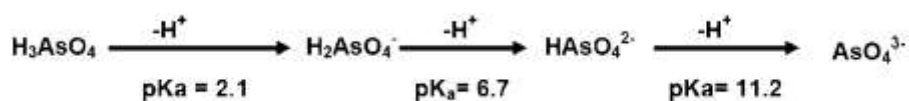


Figura 7. Adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III) em função da variação de pH. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) $50,0 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de contato 12 h; temperatura 25°C e concentração do adsorvente 5 g L^{-1} .

Pela Figura 7 pode-se observar que em valores de pH iniciais da solução de arsênio(V) igual a 1,0 e 12,0 a eficiência de remoção foi apenas de 24,1% e 12,1%, respectivamente. Já para os valores de pH compreendidos

entre 2,0 a 11,0 houve um aumento considerável na quantidade de As(V) removida, onde o menor valor obtido foi de 72,4% em valor de pH inicial da solução igual a 2,0 e a maior remoção percentual (89,4%) foi encontrada para pH inicial da solução igual a 8,0. Isto pode ser atribuído às espécies de arsênio que podem se encontrar, na maioria das vezes, sem carga na forma ácida H_3AsO_4 em pH baixo ($\text{pH} < 2$); à medida que o pH aumenta ocorre a formação de espécies desprotonadas de As(V) na forma dos oxiânions H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} (MOHAN & PITTMAN JR, 2007) que são adsorvidos pelo sítio de adsorção positivo gerado pelo ferro complexado pela quitosana (GHIMIRE *et al.*, 2003).



Em valores de pH mais altos, a adsorção é prejudicada por dois fatores, o primeiro é a desprotonação dos grupos funcionais amino e hidroxila gerando cargas estruturais negativas no polímero que repelem os oxiânions do As(V); o segundo é a competição entre as hidroxilas do meio pelos sítios de adsorção. FAGUNDES *et al.* (2001) observaram comportamento semelhante para adsorção de fosfato por quitosana, fato relacionado ao comportamento químico similar dos oxiânions de fósforo e arsênio.

5. 4. EFEITO DA QUANTIDADE DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE AS(V) PELAS PMQ-EDA-Fe(III)

Avaliou-se a concentração das PMQ-EDA-Fe(III) numa faixa de 0,5 a 8 g L^{-1} , colocando-se adsorvente e adsorbato em contato sob agitação em banho termostaticado a 25 °C por duas horas. Observou-se que a adsorção aumenta com a dosagem do adsorvente até certo ponto, a partir do qual um acréscimo de doses elevadas em relação à anterior não provoca diferenças significativas na remoção de arsênio da solução (Figura 8). Este fato provavelmente está relacionado à obstrução dos sítios de adsorção pelo próprio adsorvente com o aumento da sua dosagem, sendo que os sítios ocluídos não ficam disponíveis para contato com o adsorbato.

Como a diferença entre a porcentagem de adsorção para as dosagens de 5 g L⁻¹ a 8 g L⁻¹ foi de apenas de 5 %, preferiu-se trabalhar com 5 g L⁻¹ de PMQ-EDA-Fe(III) por ser mais viável em termos econômicos.

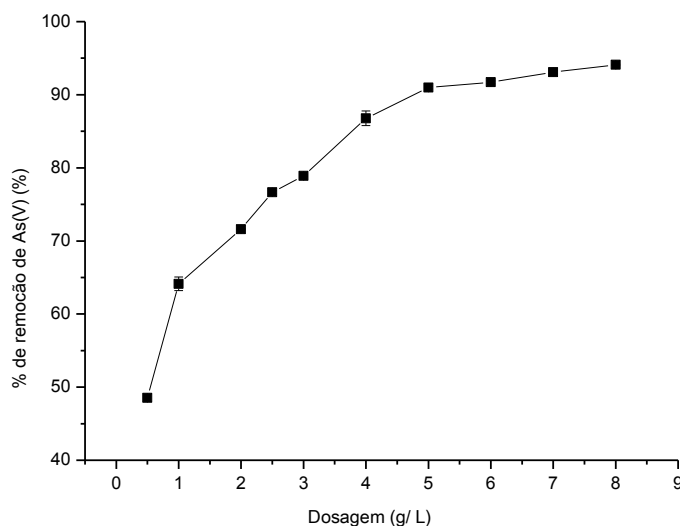


Figura 8. Avaliação da dosagem do adsorvente na adsorção de As(V). Condições experimentais: As(V) 50 mg L⁻¹, pH = 7,0; tempo de contato 12 horas e temperatura = 25 °C.

5. 5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção do polímero PMQ-EDA-Fe(III) na dosagem de 5 g L⁻¹, em uma faixa de concentração de 20 a 240 mg L⁻¹ de As(V) nas temperaturas de 25; 30; 35; 40 e 45 °C. Os dados foram ajustados pela regressão não linear aplicada aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, não há interação entre os íons adsorvidos e os sítios de adsorção são idênticos.

O gráfico experimental foi obtido plotando q_e versus C_e e os valores das constantes de Langmuir (q_{max} e b) foram obtidos pelo método da regressão não linear e mostrados na Tabela 8.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção ocorre em multicamadas em superfícies heterogêneas e

a capacidade de adsorção está relacionada com a concentração de As(V) no equilíbrio.

O gráfico experimental foi obtido plotando q_e versus C_e e os valores das constantes de Freundlich (K_F e n) foram obtidos pelo método da regressão linear, conforme mostrado na Tabela 8.

De modo geral, observa-se que ambos os modelos, Langmuir e Freundlich, podem ser utilizados para explicar a adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III), uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram valores próximos de uma unidade, indicando um alto ajuste entre os valores experimentais e os valores preditos.

As estimativas dos parâmetros de Langmuir mostraram a boa aplicabilidade deste modelo para adsorção de As(V) pela PMQ-EDA-Fe(III). Para a faixa de temperatura e concentração estudadas, a capacidade máxima de adsorção prevista pelo modelo de Langmuir esteve entre 36,35 e 43,48 mg g^{-1} .

Esses valores de capacidade máxima de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir são superiores, quando comparados a adsorventes encontrados na literatura para a adsorção de As(V), tais como, carvão ativado complexado com ferro(III) (38,80 mg g^{-1}) (CHEN *et al.*, 2007), pasta de cimento Portland (3,98 mg g^{-1}) (KUNDU, 2004), alumina ativada (15,90 mg g^{-1}) (LIN & WU, 2001), oxisol (4,6 mg g^{-1}) (LADEIRA & CIMINELLI, 2004), lama (2, 14 mg g^{-1}) (GENÇ-FUHRMAN *et al.*, 2005), esferas de quitosana complexadas com Fe(III) (27,6 mg g^{-1}) (MARQUES NETO *et al.*, 2013), hidróxidos duplos lamelares (HDL) (5, 61 mg g^{-1}) (YANG *et al.*, 2005), compósito magnético de hidrotalcita-óxido de ferro (10,19 mg g^{-1}) (TOLEDO *et al.*, 2011), tablete de cerâmica com ferro empregnado (8,49 mg g^{-1}) (CHEN *et al.*, 2012).

Já em relação aos valores de R_L , segundo BARROS (2001), valores de R_L entre zero e um indicam adsorção favorável, fato confirmado experimentalmente para o adsorvente estudado.

A adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III) pode ser explicada também pelo modelo de Freundlich. Valores de n entre 1 e 10 indicam uma adsorção favorável (BARROS, 2001), sendo que o valor encontrado experimentalmente, está de acordo com esta estimativa.

Tabela 8. Parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III).

Modelo de Isoterma	Temperatura (°C)				
	25	30	35	40	45
Langmuir					
$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	36,346	38,684	38,209	43,476	42,525
b (L mg ⁻¹)	0,018	0,017	0,032	0,026	0,027
R_L	0,604	0,547	0,449	0,469	0,465
R^2	0,996	0,992	0,988	0,981	0,986
Freundlich					
k_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	1,283	1,785	3,007	2,862	3,165
n	1,529	1,567	1,935	1,849	1,944
R^2	0,995	0,972	0,992	0,979	0,990

5. 6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO E EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL

Utilizando o valor de pH escolhido de adsorção (pH = 7,0), foi realizado o estudo cinético de adsorção, a fim de se determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio.

A partir da Figura 9 verifica-se que para a concentração inicial de arsênio(V) igual a 50 mg L⁻¹ o tempo necessário de contato entre adsorvente e adsorvato para se atingir o equilíbrio é de aproximadamente 80 minutos. Já para as outras concentrações (100 e 150 mg L⁻¹) avaliadas, o tempo foi aproximadamente igual a 100 minutos.

Para avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, utilizaram-se as formas linearizadas dos modelos de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1989 citado por AKZU *et al.*, 2004), pseudo-segunda-ordem (HO & MCKAY, 1999) e difusão intrapartícula (HO & MCKAY, 1998), definidos pelas equações 9, 11 e 13, respectivamente, sendo que a aplicabilidade destes modelos foi avaliada pela correlação dos dados cinéticos.

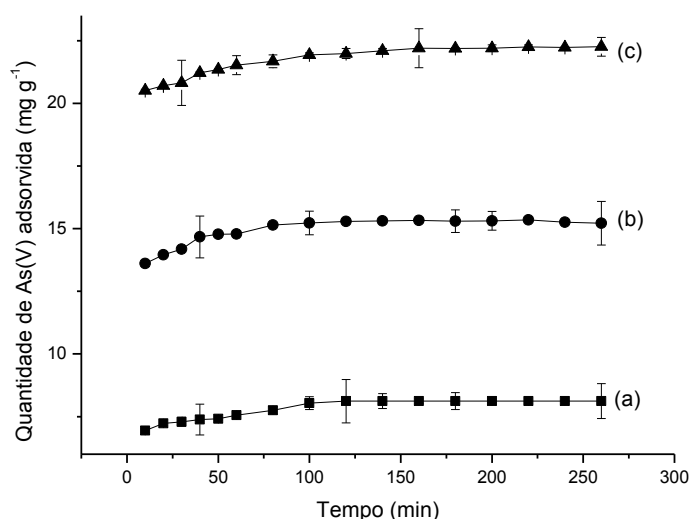


Figura 9. Efeito do tempo e da concentração inicial na adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III). Condições experimentais: concentração inicial de As(V) (a) 50,0; (b) 100,0; e (c) 150 mg L⁻¹; tempo = 4,5 h; temperatura = 25 °C; pH = 7,0 e concentração do adsorvente 5 g L⁻¹.

A avaliação de cada modelo cinético para o As(V) é apresentada na Tabela 9. A avaliação quantitativa dos modelos cinéticos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação. Os resultados mostraram que o processo de adsorção que se ajustou melhor aos dados experimentais ($R^2 > 0,99$) foi o de pseudossegunda ordem.

Além disso, os resultados cinéticos na Tabela 9 mostram que os dados experimentais da adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III) se ajustam melhor a este modelo, uma vez que os valores da capacidade de adsorção prevista pelo modelo pseudossegunda ordem são muito próximos dos valores obtidos experimentalmente, indicando a ocorrência da quimissorção, ou seja, adsorção química entre adsorvente e adsorvato, e não uma transferência de massa em solução (TSENG *et al.*, 2010; HU *et al.*, 2011).

Para esse modelo, pseudossegunda ordem, observa-se que os maiores valores para a constante de velocidade de adsorção (K_2) ocorrem para menores concentrações de As(V) ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$) e à medida que a concentração do adsorvato aumenta, os valores para a constante tendem a diminuir, o que confirma a relação inversa de dependência entre estas duas grandezas. Portanto, a constante é totalmente dependente da concentração inicial de As(V). Verifica-se que, para a equação de pseudossegunda ordem, um aumento na concentração inicial resulta em um significativo aumento na quantidade de íons As(V) adsorvidos no equilíbrio.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para a adsorção de As (V) em PMQ-EDA-Fe(III) obtidos através da linearização dos modelos propostos.

C _o (mg L ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegrunda ordem				Dif. Intra Partícula	
		K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	K _p	R ²
50	8,11	0,025	0,84	0,777	3,039 x 10 ⁻²	8,27	2,079	0,999	0,096	0,858
100	15,26	0,013	1,65	0,594	2,721 x 10 ⁻²	15,42	8,842	0,999	0,116	0,740
150	22,13	0,009	1,13	0,723	2,449 x 10 ⁻²	22,27	12,143	0,999	0,123	0,860

5. 7. EFEITO DA TEMPERATURA E CÁLCULO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

A Figura 10 mostra que, a adsorção de As(V) aumenta com o aumento da temperatura atingindo capacidade máxima de adsorção de $8,51 \text{ mg g}^{-1}$, para uma concentração inicial de As(V) de 50 mg L^{-1} , a 45°C . Estes resultados revelam que o processo de adsorção ocorre com absorção de energia, ou seja, trata-se de uma adsorção de natureza endotérmica.

Segundo ABOU EL-REASH *et al.* (2011), o aumento da capacidade de adsorção com a temperatura está relacionado ao alargamento dos poros com a temperatura que conseqüentemente leva a um aumento significativo do número de sítios ativos disponíveis para a interação com os íons presentes na solução, juntamente com uma menor resistência a difusão destes íons em relação aos sítios ativos. Este comportamento pode ser atribuído ao inchamento das partículas dando origem a uma estrutura porosa de alta flexibilidade.

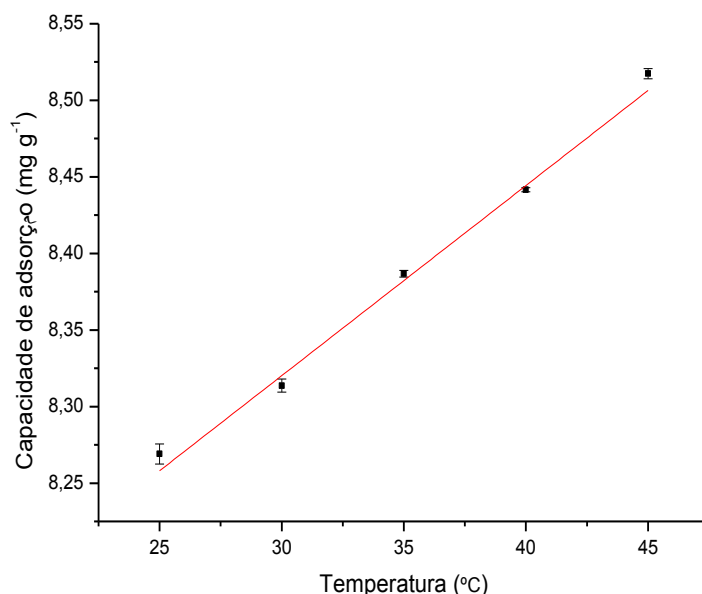


Figura 10. Efeito da temperatura sobre a adsorção de As(V) 50 mg L^{-1} pelas PMQ-EDA-Fe(III). Condições experimentais: dosagem 5 g L^{-1} , pH = 7, tempo de contato 12 h.

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção foram calculados por meio da equação Van't Hoff e os resultados são apresentados na Tabela 10. A

equação 27 foi aplicada para calcular ΔG_{ADS} , ΔH_{ADS} e ΔS_{ADS} . Os valores de ΔH_{ADS} e ΔS_{ADS} foram obtidos a partir da inclinação e do intercepto do gráfico plotado de $\ln K_d$ versus $1/T$, respectivamente (Figura 11).

Por meio do valor da variação de entalpia positiva ($\Delta H_{\text{ADS}} > 0$) sugere-se que o processo de adsorção é de natureza endotérmica, ou seja, indica que a adsorção de íons As(V) na superfície das PMQ-EDA-Fe(III) ocorre com absorção de energia da vizinhança. O valor positivo da variação de entropia ($\Delta S_{\text{ADS}} > 0$) indica que há um aumento do grau de desordem na interface solução-adsorvente devido à liberação de moléculas de água durante o processo de adsorção. O valor negativo da variação da energia livre de Gibb's ($\Delta G_{\text{ADS}} < 0$) indica que a adsorção de As(V) nas PMQ-EDA-Fe(III) é um processo espontâneo. Com base no valor de ΔG_{ADS} encontrado pode-se classificar o processo de adsorção como adsorção química, uma vez que o valor de ΔG_{ADS} calculado foi maior que $-19,8 \text{ kJ/mol}$, indicando que o processo de adsorção é controlado por adsorção química (ABOU EL-REASH *et al.*, 2011).

Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da adsorção de As(V) pela PMQ-EDA-Fe(III).

Temperatura	$\ln(K_D)$	$\Delta G^\circ / \text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{KJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	R^2
298,15	0,045	-0,1409			
303,15	0,014	-0,0188			
308,15	0,039	-0,1034	7,428	0,024	0,991
313,15	0,091	-0,2256			
318,15	0,139	-0,3478			

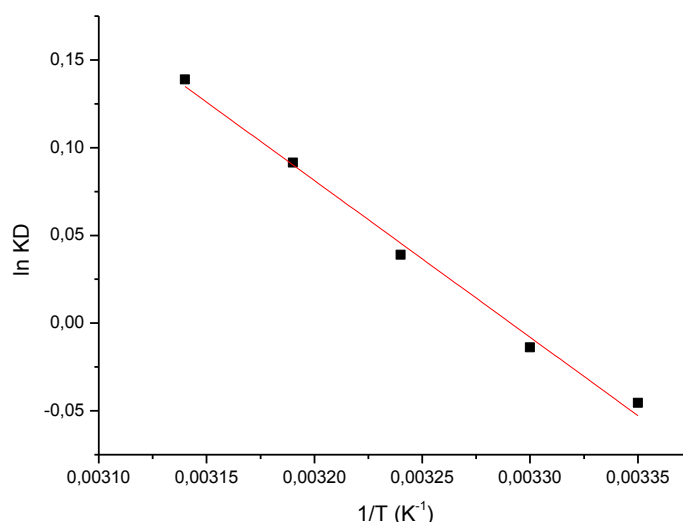


Figura 11. Gráfico de $\ln K_D$ para As(V) versus $1/T$.

5. 8. EFEITO DA COMPETIÇÃO DE ÂNIONS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO As(V)

A Tabela 11 apresenta os valores percentuais de remoção de As(V) em soluções contendo cloreto, iodeto, nitrato, selenito, sulfato e fosfato em diferentes razões molares. Observa-se por meio desta tabela que a porcentagem de remoção do As(V) diminui com o aumento da razão molar do ânion interferente e da carga do ânion interferente. Dessa forma, PO_4^{3-} na razão molar 10:1 foi o ânion que provocou a maior redução na porcentagem de adsorção, seguido pelas espécies divalentes: SeO_3^{2-} e SO_4^{2-} , respectivamente. Dentre as espécies monovalentes o Cl^- foi o que menos influenciou na redução da porcentagem de adsorção de As(V). MARQUES NETO *et al.* (2013) estudaram o efeito de ânions cloreto, nitrato, sulfato e fosfato na adsorção de As(III) e As(V) por compósitos quitosana-ferro na forma de esferas, também observaram uma grande redução na porcentagem de adsorção para fosfato seguido por sulfato para As(III) e As(V). Este efeito interferente é provavelmente explicado pela semelhança química de arsenato e fosfato em solução aquosa, uma vez que ambos íons podem formar complexos estáveis com ferro (FAGUNDES *et al.*, 2008).

Tabela 11. Efeito da adição de alguns ânions na remoção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III), em valor de pH = 7,0.

Amostra	Concentração do ânion adicionado (mmol)	^a Ce As(V) (mg L ⁻¹)	Remoção de As(V) (%)
As(V)	-	8,84 ± 0,26	83,88
Cl ⁻	1,0	8,32 ± 0,20	83,36
	5,0	9,33 ± 0,05	81,35
	10,0	8,59 ± 0,38	82,81
I ⁻	1,0	8,22 ± 0,10	83,55
	5,0	8,58 ± 0,15	82,84
	10,0	11,12 ± 1,23	77,77
NO ₃ ⁻	1,0	7,38 ± 0,49	85,23
	5,0	7,81 ± 0,12	84,37
	10,0	11,98 ± 1,14	76,05
SO ₄ ²⁻	1,0	10,01 ± 0,34	79,98
	5,0	14,16 ± 0,05	71,69
	10,0	28,40 ± 1,19	43,20
SeO ₃ ²⁻	1,0	12,40 ± 0,43	75,19
	5,0	20,22 ± 0,61	59,57
	10,0	30,66 ± 0,18	38,69
PO ₄ ³⁻	1,0	11,06 ± 0,61	77,88
	5,0	22,18 ± 1,09	55,63
	10,0	42,95 ± 1,66	14,09

Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 1,0 mmol L⁻¹; tempo = 12 h; temperatura = 25 °C; e concentração do adsorvente 5 g L⁻¹. As(V) adicionado em todas as amostras (mmol L⁻¹) = 1,0; ^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

5. 9. ESTUDOS SIMULTÂNEOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

Conforme mostrado na Tabela 12, a eficiência na dessorção de As(V) das PMQ-EDA-Fe(III) foi avaliada para soluções de NaOH em diferentes concentrações (0,01 a 1,0 mol L⁻¹). Com exceção da solução mais diluída (0,01 mol L⁻¹), que dessorveu apenas 2,82% dos íons As(V), as demais soluções dessorvedoras apresentaram uma boa eficiência na dessorção, atingindo valores entre 58,16 e 91,05%. As altas porcentagens de dessorção estão relacionadas com a competição da hidroxila pelos sítios de adsorção das PMQ-EDA-Fe(III), fazendo com que esta seja facilmente trocada pelas espécies de As(V). Além disso, o aumento no gradiente de concentração dos íons hidroxilas também é responsável pelo aumento da quantidade de íons de As(V) dessorvidos (HU *et al.*, 2011; MARQUES NETO *et al.*, 2013).

Tabela 12. Razão de dessorção para íons As(V) para diferentes concentrações de NaOH.

NaOH (mol L ⁻¹)	Dessorção (%)	Quantidade de As(V) dessorvida (mg g ⁻¹)
0,01	2,82	0,02
0,1	58,16	4,10
0,3	79,01	5,58
0,5	89,29	6,35
1,0	91,05	6,48

Embora a maior capacidade de dessorção tenha sido obtida para a solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, o potencial de reutilização das PMQ-EDA-Fe(III) foi estudado, através de estudos de reutilização, para o material dessorvido com a solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Esta solução, por ser mais diluída, é menos agressiva à estrutura do material adsorvente e, conseqüentemente, mantém os sítios de adsorção mais próximos da condição inicial.

A capacidade de adsorção das PMQ-EDA-Fe(III) foi avaliada por três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção utilizando solução de NaOH 0, 5 mol L⁻¹ e os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Ciclos de adsorção-dessorção de As(V) utilizando NaOH 0,5 mol L⁻¹ como solução dessorvedora.

Número de ciclos	Capacidade de adsorção (%)
1	82,74
2	77,15
3	55,74

A partir da Tabela 13, percebe-se uma diminuição gradativa na eficiência de reutilização para três ciclos sucessivos de adsorção/dessorção. Para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, os valores da eficiência de regeneração, em relação à capacidade inicial do adsorvente, foram de 82,74, 77,15 e 55,74%, respectivamente. Estes valores comprovam a possibilidade de regeneração e reaproveitamento das PMQ-EDA-Fe(III) para a adsorção de As(V).

5. 10. ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

5. 10. 1. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA DA ADSORÇÃO DE As(V)

O levantamento de curvas de ruptura consiste na avaliação do comportamento da adsorção em relação ao tempo. Para isso, é plotado um gráfico da porcentagem de adsorção ($C/C_0 \times 100$) versus o tempo, como pode ser observado na Figura 12.

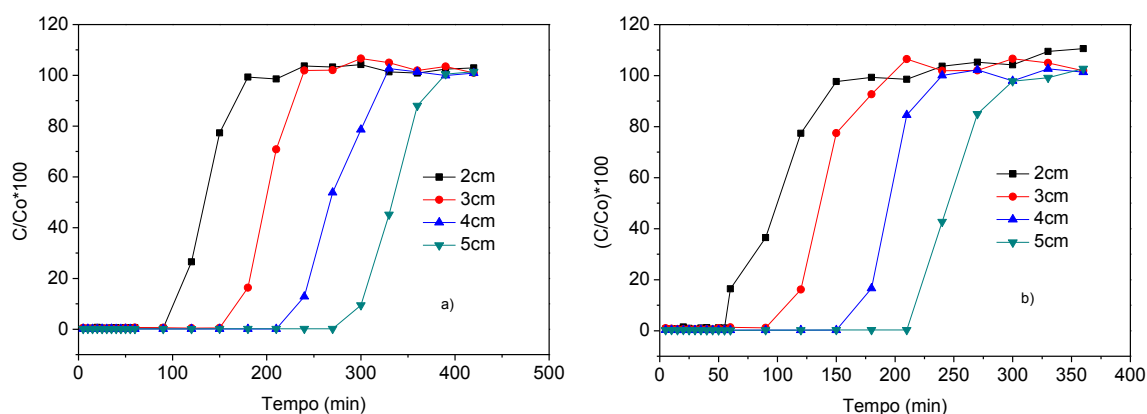


Figura 12. Avaliação da altura do leito na adsorção de As(V) em fluxo contínuo: As(V) a 50 mg L⁻¹, pH = 7,0; a) vazão de 1 mL min⁻¹, b) vazão de 2 mL min⁻¹.

De acordo com a Figura 12, pode-se observar que o tempo de saturação da coluna (t_s) e de quebra de eficiência calculado para 5% da concentração inicial (t_b), aumenta com tamanho do leito nos dois fluxos estudados. Este fato está relacionado ao aumento da massa de adsorvente empregado no preenchimento da coluna, proporcionando dessa forma maior quantidade de sítios disponíveis para adsorção.

5. 10. 2. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO FLUXO DE ESCOAMENTO

Foi avaliada a dependência da capacidade máxima de adsorção em relação ao fluxo de solução e a altura do leito. Foram estudadas colunas de 2, 3, 4 e 5 cm para os fluxos de 1 e 2 mL min⁻¹. Quando se emprega a vazão de 1 mL min⁻¹, o tempo para se obter a saturação é superior em relação à vazão de 2 mL min⁻¹ devido ao contato mais efetivo entre a solução e o adsorvente. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 22, resolvendo-se a integral numericamente. Os resultados são apresentados na Tabela 14.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se uma dependência entre a capacidade de adsorção da coluna em relação às variáveis “altura do leito” e “vazão da solução”.

Observa-se que a capacidade de adsorção aumenta com a altura do leito para uma mesma vazão. Este resultado está relacionado à maior massa de adsorvente na coluna, ou seja, maior quantidade de sítios ativos disponíveis. Os valores de capacidade de adsorção estiveram no intervalo de 23,44 a 37,56 mg g⁻¹. Estes valores são próximos aos encontrados no estudo de batelada feito anteriormente.

Dessa forma, ambos os estudos: estático (batelada) e dinâmico realizados com as PMQ-EDA-Fe(III) apresentaram boa capacidade de adsorção de As(V) e conseqüentemente altos valores de porcentagem de remoção viabilizando a utilização dos mesmos em processos de tratamento de águas.

Tabela 14. Resultados e parâmetros obtidos na adsorção de íons As(V) para as colunas de leito fixo empacotadas com as PMQ-EDA-Fe(III).

Alturas do leito (Z)	Parâmetros de adsorção						Total de As(V) removido (%)
	t_b (min)	t_s (min)	q_{total} (mg)	q_0 (mg g ⁻¹)	m_{total} (mg)	V_{eff} (mL)	
2 cm ^a	120	180	6,03	23,44	9	180	67,00
3 cm ^a	210	270	9,40	24,37	13,5	270	69,63
4 cm ^a	240	330	13,25	25,75	16,5	330	80,30
5 cm ^a	300	390	16,33	25,39	19,5	390	83,74
2 cm ^b	60	150	8,54	33,19	15	300	56,93
3 cm ^b	120	210	12,62	32,72	21	420	60,00
4 cm ^b	180	240	18,81	36,56	24	480	78,37
5 cm ^b	240	300	24,15	37,56	30	600	80,50

^a $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$.

^b $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$.

5. 10. 3. APLICAÇÃO DOS MODELOS DE BOHART E ADAMS E DE THOMAS

A aplicação dos modelos de Bohart e Adams e de Thomas estão apresentados na Tabela 15.

O modelo de Bohart -Adams baseia-se na medição física da capacidade da coluna até à concentração de ruptura, ou seja, durante o seu tempo de funcionamento, desprezando-se as resistências externas e internas de transferência do soluto entre as fases. Considera, portanto, que o processo baseia-se num fenómeno de superfície (BRÁS, 2005).

O modelo de Thomas é um dos modelos geralmente mais utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção em colunas de leito fixo. O modelo relaciona a razão da concentração (C/C_0) com o volume de solução tratada e o tempo de operação (CARPINÉ, 2011).

As curvas de ruptura foram analisadas com base no modelo de Thomas. A modelagem dos dados experimentais foi realizada por regressão não linear empregando-se o modelo de Thomas. Os parâmetros estimados foram a constante de Thomas K_{TH} , $\text{mL}(\text{min},\text{mg})^{-1}$ e a capacidade máxima de sorção na coluna q_0 (mg g^{-1}).

O modelo de Thomas representou a tendência dos dados experimentais ($R^2 > 0,99$), indicando uma alta correlação entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo. A constante K_{TH} esteve entre os 0,0706 e 0,1542 para as vazões e alturas estudadas. Já em relação aos valores da capacidade de adsorção, observa-se que os valores estiveram entre 25,83 e 38,00 mg g^{-1} . O maior valor de capacidade de adsorção foi obtido na coluna de 5 cm na vazão de 2 ml min^{-1} . Observou-se também que o valor encontrado para o parâmetro q_0 do modelo de Thomas nas duas vazões investigadas seguiu a mesma tendência que os valores obtidos experimentalmente, ou seja, um acréscimo na vazão de alimentação ocasiona um acréscimo na quantidade total adsorvida (mg g^{-1}).

Tabela 15. Parâmetros dos modelos de Bohart-Adams e Thomas em diferentes condições de fluxo e altura obtidos para a adsorção de As(V) em colunas de leito fixo empacotadas com as PMQ-EDA-Fe(III).

Q (mL min ⁻¹)	Z (cm)	Modelo de Bohart-Adams			Modelo de Thomas		
		K _{BA} (L mg ⁻¹ h ⁻¹)	N ₀ (g L ⁻¹)	R ²	K _{TH} (L mg ⁻¹ h ⁻¹)	q ₀ (mg g ⁻¹)	R ²
1	2	0,1001	16,72	0,9934	0,0944	25,96	0,9943
1	3				0,1082	25,83	0,9970
1	4				0,0706	26,27	0,9955
1	5				0,1018	25,86	0,9909
2	2	0,0633	27,79	0,9878	0,0752	38,45	0,9952
2	3				0,1108	35,55	0,9967
2	4				0,1542	37,82	0,9988
2	5				0,1080	38,00	0,9976

A partir da aplicação da equação 18, determinaram-se os parâmetros N_0 (capacidade adsorptiva por volume de leito) e K_{BA} (constante da taxa de adsorção) referentes ao modelo de Bohart-Adams. Para a determinação foi realizado um estudo com diferentes tamanhos de leito e foram avaliados os tempos de quebra de eficiência, ou de ruptura, a 5 % da concentração inicial de As(V) para cada um dos experimentos.

Na Figura 13 é apresentado o gráfico de tempo de ruptura versus altura do leito. Os valores da inclinação e do intercepto, obtidos pela regressão linear desse gráfico nos fornece os valores das constantes de Bohart-Adams (N_0 e K_{BA}).

Através da regressão apresentada na Figura 13, obtiveram-se os valores de $N_0 = 16779,72 \text{ mg L}^{-1}$ e $K_{BA} = 0,1001 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para a vazão de 1 ml min^{-1} . Já para a vazão de 2 ml min^{-1} , os valores destas constantes foram 27793,19 e 0,0633 respectivamente.

GUPTA & SANKARARAMAKRISHNAN (2010), estudaram a adsorção de As(V) por esferas de quitosana ferro em colunas de leito fixo, utilizando-se uma vazão de 2 mL min^{-1} , concentração inicial de As(V) de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Eles obtiveram os seguintes resultados para os parâmetros de Bohart-Adams, $N_0 = 645,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $K_{BA} = 0,0915 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Dessa forma, as PMQ-EDA-Fe(III) apresentaram uma melhor capacidade de retenção de As(V) por volume de leito bem como uma maior constante cinética para o processo de adsorção para a vazão de 1 ml min^{-1} .

De acordo com DEBNATH *et al.* (2010), quanto maiores os valores de N_0 e K_{BA} , mais específica é a interação entre o adsorvato e adsorvente, sendo que esta especificidade está relacionada a fatores como a forma na qual o adsorvato está em solução, característica que depende do pH do meio, e consequentemente com a natureza do sítio de adsorção.

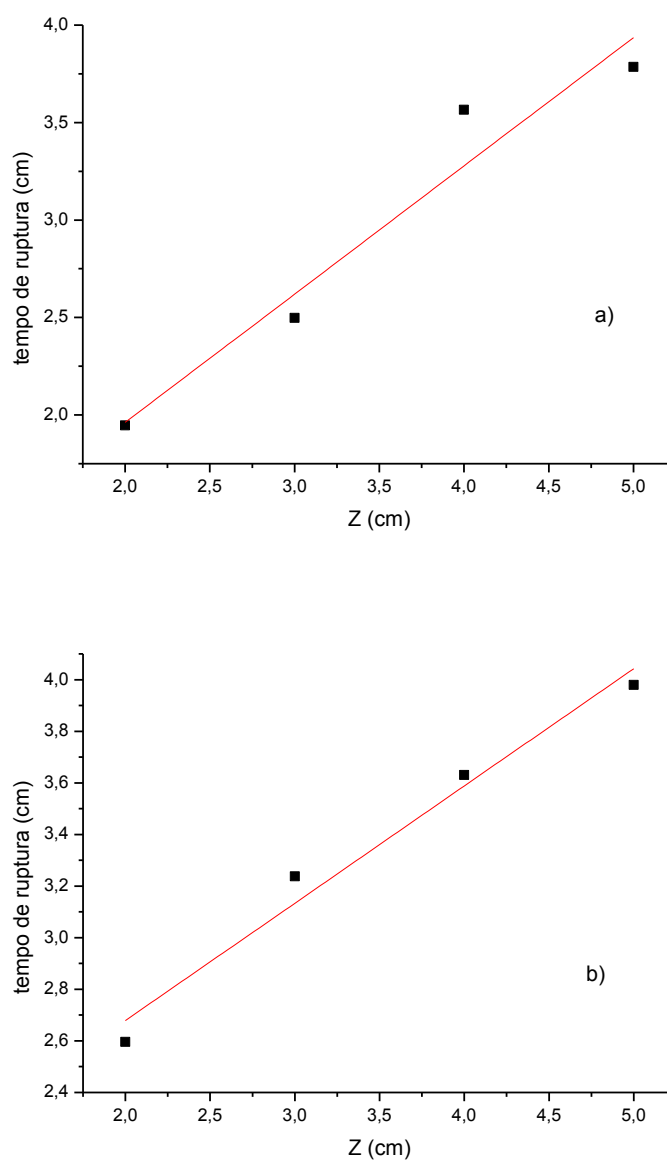


Figura 13. Avaliação da relação entre altura do leito e o tempo de serviço da coluna; pH = 7,0; As(V) a 50 mg L^{-1} , a) vazão de 1 mL min^{-1} e b) vazão de 2 mL min^{-1} .

5. 11. APLICAÇÃO DO ADSORVENTE PMQ-EDA-Fe(III) NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

As PMQ-EDA-Fe(III) foram aplicadas na adsorção de As(V) presente nas amostras de águas coletadas. Os resultados são apresentados na Tabela 16, onde se apresenta os valores de concentração de As no equilíbrio e a porcentagem de remoção deste elemento pelo adsorvente PMQ-EDA-Fe(III)

para as diferentes amostras de água coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.

Tabela 16. Remoção de As das amostras de água fortificadas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente PMQ-EDA-Fe(III).

Pontos de Amostragem	^a Ce (µg L ⁻¹)	Remoção (%)
Ribeirão do Carmo*	21,24 ± 0,59	95,75
Residência*	8,04 ± 0,19	98,39
Fonte Padre Faria*	8,62 ± 0,02	98,28
Fonte Bandeirantes*	12,83 ± 0,15	97,43
Fonte do Bem Querer*	12,60 ± 0,01	97,48
Fonte do Chico Rei*	16,81 ± 0,51	96,63
Lago do Chico Rei*	12,99 ± 0,13	97,40
Fonte Lajes*	13,76 ± 0,17	97,25

* Amostras fortificadas com arsênio(V); Dosagem 5 g L⁻¹; As(V) adicionado em todas as amostras foi de 0,5 mg L⁻¹; ^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão.

Por meio dos resultados mostrados na Tabela 16 verifica-se que as menores porcentagens de remoção de arsênio ocorreram para a amostra de água coletada no Ribeirão do Carmo. Tal fato pode estar relacionado diretamente com a concentração de fosfato, uma vez que esta amostra foi a que apresentou a maior concentração para este ânion, que já foi apontado neste mesmo trabalho como a espécie aniônica que mais interfere na remoção do arsênio de águas.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção de As(V) pelas PMQ-EDA-Fe(III) é dependente de diversos fatores, como o pH, o tempo de equilíbrio e quantidade de adsorvente. A quantidade de adsorvente utilizada nos experimentos foi de $5,0 \text{ g L}^{-1}$. O pH escolhido foi 7 por ser um pH próximo ao encontrado em águas naturais. O estudo do tempo de adsorção de As(V) pelo adsorvente mostrou que o equilíbrio foi alcançado em 80 minutos para As(V) a 50 mg L^{-1} e 100 min para As(V) a 100 e 150 mg L^{-1} , ou seja, observou-se um patamar na porcentagem de adsorção em função do tempo.

A capacidade de adsorção máxima utilizando o modelo da Isoterma de Langmuir mostrou-se dependente da temperatura. Devido ao fato do processo ser endotérmico, com o aumento da temperatura a adsorção é favorecida. Analisando os parâmetros R_L e n , de Langmuir e Freundlich, respectivamente, concluiu-se que o processo adsorptivo é favorável. Aplicando-se os modelos cinéticos pôde-se observar pelo ajuste do modelo de pseudo segunda ordem, que o fenômeno envolve quimiossorção ou adsorção química. Este fato foi confirmado pelo cálculo da entalpia de adsorção, que mostrou um valor coerente com os processos de adsorção de natureza química.

A competição de outros íons na adsorção de As(V) foi significativa somente para o sulfato, selenato e o fosfato. Verificou-se também que o adsorvente PMQ-EDA-Fe(III) pode ser regenerado com hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Logo, o processo de adsorção/dessorção de arsênio pelas PMQ-EDA-Fe(III) apresentou-se como um método adequado para ser utilizado no tratamento de águas de regiões contaminadas.

Já no estudo de coluna de leito fixo, através dos resultados obtidos para as curvas de ruptura estudadas, pôde-se concluir que os tempos de ruptura calculados a 5 % da concentração inicial e na saturação da coluna, dependem da vazão e da altura do leito. Dessa forma para a vazão de 1 mL min^{-1} o maior valor para o tempo de ruptura e de saturação ($t_b = 300$ e $t_s = 390$ minutos respectivamente) foram para a coluna de 5 cm. Adotando-se a vazão de 2 mL min^{-1} , os maiores valores dos tempos de ruptura e saturação foram de 240 e 330 minutos, respectivamente, para uma altura de leito de 5 cm.

A capacidade de adsorção mostrou-se dependente da vazão e da altura das colunas. Para a coluna de 5 cm e vazão de 2 mL min⁻¹ obteve-se a maior capacidade adsortiva de As(V) pelas esferas, 37,56 mg g⁻¹.

Ambos os modelos de Bohart-Adams e Thomas se ajustaram aos dados experimentais (R^2 próximos de uma unidade). Aplicando-se o modelo de adsorção de Bohart e Adams para a vazão de 2 ml min⁻¹ obtiveram-se os valores para os parâmetros de capacidade adsortiva por volume do leito: $N_0 = 27793,19 \text{ mg L}^{-1}$, constante cinética $K_{BA} = 0,0633 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e valor de comprimento de leito crítico (D_0) igual a 1,02 cm. Já no modelo de Thomas a capacidade máxima de adsorção pela coluna, 38,00 mg g⁻¹, foi obtida pela coluna de 5 cm na vazão de 2 ml min⁻¹.

As amostras de águas coletadas nas cidades de Ouro Preto e Mariana apresentaram características químicas em geral, dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA. As mesmas apresentam-se contaminadas por arsênio, sendo algumas delas com valores bem superiores à dosagem máxima permitida para o consumo humano, que é de 10 µg L⁻¹ (Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde e CONAMA 357/2005). Por fim, as PMQ-EDA-Fe(III) apresentaram bons resultados para a remoção de arsênio destas amostras de águas, reduzindo consideravelmente a concentração de arsênio das amostras analisadas, adequando-as ao consumo humano. Destaca-se ainda como principal vantagem para este adsorvente as propriedades magnéticas, que permitem que ele seja removido da água pelo processo de imantação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU EL-REASH, Y. G.; OTTO, M.; KENAWY, I. M.; OUF, A. M. **Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin**. Int. J. of Biol. Macromol., v. 49, p. 513-522, 2011.

AKZU, Z.; KABASAKAL, E.; “**Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon**”, Separation and Purification Technology, v. 35, p. 223-240, 2004.

ANDRADE, R. P.; MELLO, J. W. V.; WINDMOLLER, C. C.; SILVA, J. B. B.; FIGUEIREDO, B. R.; **Evaluation of Arsenic Availability in Sulfidic Materials from Gold Mining Areas in Brazil**. Water Air Soil Pollut, v. 223, p. 4679–4686, 2012.

ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma (SC), 2012.

APHA. **Standard Methods for the examination of water e wastewater**. 20. ed, Washington: American Public Health Association, 1998.

AZEVEDO, F. A. & CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**, p. 554, 2003.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. . **Especiação de arsênio, revisão**. Química Nova, 23, p. 58, 2000.

BARROS, A. R. B. **Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F. **“Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas”**, CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo, 1º Edicion, Madrid, España, 185p., 2001.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; FILHO, L. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SILVA, E. A. **Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica**. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 2000, Maringá. Resumo. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciência y tecnologia para el desarrollo, 2000.

BODDU, V. M.; ABBURI, K.; TALBOOT, J. L.; SMITH, E. D.; HAASCH, R. **Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent**. Water Res., v. 42, p. 633-642, 2008.

BOHART, G.S., ADAMS, E.Q. **Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine**. Journal of American Chemical Society. 42, 523, 1920.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BORBA, R. P. **Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. **Arsenic and water sediments in the Iron Quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil**. Rev. Bras. Geoc., 30, 554, 2000.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTE, J. A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)** Rev. Escola de Minas, 57, 45, 2004.

BORDINI, C. V. **Caracterização, estabilidade e propriedades magnéticas do polímero Quitosana-Ferro**. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2006.

BRÁS, I. P. L. **Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, Portugal, 2005.

BRUGNEROTTO, J.; DESBRIERES, J.; ROBERTS, G.; RINAUDO, M. **Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography**. Polymer, v. 42, p. 9921-9927, 2001.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CASSOL, D. J. **Remoção de compostos orgânicos voláteis de soluções aquosas**. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2005.

CAVALCANTE JR, C. L.; **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, Ceará, 1998.

CETESB, **Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos**. [online]. Disponível em Internet via <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>. Arquivo consultado em junho de 2013.

CETESB, **Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos**. [online]. Disponível em Internet via <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>. Arquivo consultado em maio de 2013.

CHANG, Y. C.; CHANG, S.W.; CHEN, D.H. **Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions.** Reactive & Functional Polymers, v. 66, p. 335-341, 2006.

CHANG, Y. H.; HUANG, C. F.; HSU, W. J.; CHANG, F. C. **Removal of Hg²⁺ from aqueous solution using alginate gel containing chitosan,** J. Appl. Polym. Sci. p. 104, 2007.

CHEN, A. H.; LIU, S.; CHEN, C.; CHEN, C. **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.

CHEN, A.; ZENG, G.; CHEN, G.; HU, X.; YAN, M.; GUAN, S.; SHANG, C.; LU, L.; ZOU, Z.; XIE, G. **Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4 dichlorophenol.** Chemical Engineering Journal, v. 191, p. 85-94, 2012.

CHEN, J. P. & WANG, X. **Removing copper, zinc, and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed-bed columns.** Separation: Purification Technology, 19, p. 157-167, 1999.

CHEN, R.; ZHANG, Z.; LEI, Z.; SUGIURA, N. **Preparation of iron-impregnated tablet ceramic adsorbent for arsenate removal from aqueous solutions.** Desalination, 286, p. 56-52, 2012.

CHEN, W.; PARETTE, R.; ZOU, J.; CANNON, F.; DEMPSEY, B. **Arsenic removal by iron-modified activated carbon.** Water Res., 41, p. 1851-1859, 2007.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 27 de março de 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 430, de 13 de maio de 2011.

DEBNATH, S.; BISWAS, K.; GHOSH, U. C. **Removal of Ni(II) and Cr(VI) with Titanium(IV) Oxide Nanoparticle Agglomerates in Fixed-Bed Columns.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, p. 2031, 2010.

DENIZ, F. & SAYGIDEGER, S. D. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by Paulownia tomentosa Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent.** Bioresour. Technol. v. 101, p. 5137-5143, 2010.

DOS SANTOS, H. H.; DEMARCHI, C. A.; RODRIGUES, C. A.; GRENECHE, J. M.; NEDELKO, N.; SLAWSKA-WANJEWSKA, A. **Adsorption of As(III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe).** Chemosphere, v. 82, p. 278-283, 2011.

ELWAKEEL, K. Z.; ABD EL-GHAFFAR, M. A.; EL-KOUSY, S. M.; EL-SHORBAGY, H. G. **Synthesis of new ammonium chitosan derivatives and their application for dye removal from aqueous media.** Chem. Eng. J., v. 203, p. 458–468, 2012.

ELWAKEEL, K. Z.; EL-SAYED, G. O.; DARWEESH, S. **Fast and selective removal of silver(I) from aqueous media by modified chitosan resins.** International Journal of Mineral Processing, v. 120, p. 26-34, 2013.

EPA, **Office of Ground water and drinking water. Implementation guidance for the arsenic rule.** EPA report-816-D-02-005, USA, 1998.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia.** 2^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

European commission Directive. 98/83/EC, related with drinking water quality intended for human consumption. European commission Directive Brussels, Belgium, 1998.

FAGUNDES, T. **Estudo da interação do polímero Quitosana-Ferro(III)-Reticulada com íons inorgânicos e meio aquoso.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí, Brasil, 2007.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A. W. L.; TOMAZ, H. S. S.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro – III reticulada.** Quim. Nova, v. 31, 6, p.1305-1309, 2008.

FAGUNDES, T.; BERNARDI, E. L.; RODRIGUES, C. A. **Phosphate adsorption on Chitosan - Fe(III) - Crosslinking: batch and column Studies.** Journal of Liquid & Related Technolology, v. 24, p. 1189, 2001.

FAN, L.; LUO, C.; SUN, M.; LI, X.; QIU, H. **Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces v. 103 p. 523-529, 2013.

FARIAS, J. S.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F.; PAIVA, M. L. **Especiação química de arsênio inorgânico no Estuário da Laguna dos Patos (RS, Brasil).** Quim. Nova, v. 35, 7, p. 1401-1406, 2012

FRANCO, A. P. **Caracterização estrutural e adsorção de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura com zeólita.** Tese de Doutorado, Curitiba, Brasil, 2009.

GANG, D. D.; DENG, B.; LIN, L. **As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent.** Journal of Hazardous Materials, v. 182 p. 156-161, 2010.

GENÇ-FUHRMAN, H.; BREGNHOJ, H.; MCCONCHIE, D. **Arsenate removal from water using sand–red mud columns.** Water Res., v. 39, p. 2944-2954, 2005.

GHIMIRE, K. N.; INOVE, K.; YAMAGUCHI, H.; MAKINO, K.; MIVAJIMA, T. **Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste.** Water Res., v. 37, p. 4945, 2003.

GONÇALVES, J. A. C., LENA, J. C., PAIVA, J. F., JR, H. A. N., PEREIRA, J. C. **Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology.** Environmental Geology, In Press, 2007.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. **Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH.** Quím. Nova, v. 31, p. 518-522, 2008.

GREENBERG, A. E. & EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20. ed, Washington: American Public Health Association, 1998.

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions chitosan-based sorbents: a review.** Separation and Purification Technology, v. 38, p. 43, 2004.

GUPTA, A.; CHAUHAN, V. S.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. **Preparation and evaluation of iron–chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater.** Water Res., v. 43, p. 3862-3870, 2009.

GUPTA, A. & SANKARARAMAKRISHNAN, N. **Column studies on the evaluation of novel spacer granules for the removal of arsenite and arsenate from contaminated water.** Bioresource Technology, v. 101, p. 2173-2179, 2010.

GUPTA, A.; YUNUS, M.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. **Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – A novel adsorbent,** Chemosphere, v. 86, p. 150-155, 2012.

HERNANDEZ, R. B.; FRANCO, A. P.; YOLA, O. R.; DELGADO, A. L.; FELCMAN, J.; RECIO, M. A. L.; MERCE, A. L. R. **Coordination study of chitosan and Fe³⁺.** Journal of Molecular Structure, v. 877, p. 89-99, 2008.

HO, Y. S. & MACKAY, G. **Sorption of dye from aqueous solution by peat.** Chemical Engineering Journal, v. 70, p.115, 1998.

HO, Y. S. & MACKAY, G.; **“Pseudo-second order model for sorption processes”**, Process Biochem, v. 34, p. 451, 1999.

HO, Y. S. & MCKAY, G. **The sorption of lead(II) ions on peat.** Water Research, v. 33, p. 578, 1999.

HU, X.; WANG, J.; LIU, Y.; LI, X.; ZENG, G.; BAO, Z.; ZENG, X.; CHEN, A.; LONG, F. **Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics.** Journal of Hazardous Materials, v. 185, p. 306-314, 2011.

HUANG, X.; BIN, J.; BU, H.; JIANG, G. **Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan.** Carbohydrate Polymers, v.84, p.1350-1356, 2011.

HUTCHIN, R. A. **New simplified design of activated carbon systems.** Journal American of Chemical Engineer, v. 80, p. 133, 1973.

JEKEL, M. R. **Removal of arsenic in drinking water treatment.** In: Nriagu JO, editor. Arsenic in the environment: part 1: cycling and characterization. New York: 1994. p.119.

JUNIOR, A. C. G. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico à base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

JUSTI, K. C. **Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa.** Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KARIM, M. **Arsenic in groundwater and health problem in Bangladesh.** Water Res., v. 34, p. 304–310, 2000.

KLEINUBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

KLEPKA, M. T.; NEDELKO, N.; GRENECHE, J.; 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. Biomacromolecules, v. 9, p. 1586-1594, 2008.

KUMAR, R.; BHATIA, D.; SINGH, R.; RANI, S.; BISHNOI, N. R. **Sorption of heavy metals from electroplating effluent using immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column.** International Biodeterioration & Biodegradation, v. 65, p. 1133-1139, 2011.

KUNDU, S.; KAVALAKATT, S. S.; PAL, A.; GROSH, S. K.; MANDAL, M.; PAL, T. **Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study.** Water Res., v. 38, p. 3780-3790, 2004.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N. **N-(2-Carboxybenzyl) grafted chitosan as adsorptive agent for simultaneous removal of positively and negatively charged toxic metal ions.** Journal of Hazardous Materials, v. 244-245, p. 29-38, 2013.

LADEIRA, A. C. Q. & CIMINELLI, V. S. T. **Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents.** Water Res., v. 38, p. 2087-2094, 2004.

LARANJEIRA, M. C. M. & FÁVERE, V. T. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico.** Quim. Nova, v. 32, p. 672-678, 2009.

LEITE, E. S. **Simulação de Redes Porosas Metal Orgânicas Usadas no Armazenamento de Gás Natural.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2007.

LEITE, F. M.; CILEIA M. D.; NASCIMENTO, R. F. do; DIAS, F. S. **Adsorção de Cd(II) de soluções aquosas com microesferas de N – Carboximetil - Quitosana.** Revista Iberoamericana de Polímeros, v. 6, 3, p. 213-236, 2005.

LI, T.; LIU, Y.; PENG, Q.; HU, X.; LIAO, T.; WANG, H.; LU, M. **Removal of lead(II) from aqueous solution with ethylenediamine-modified yeast biomass coated with magnetic chitosan microparticles: Kinetic and equilibrium modeling.** Chemical Engineering Journal, v. 214, p. 189-197, 2013.

LIN, T. & WU, J. **Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics.** Water Res., v. 35, 8, p. 2049-2057, 2001.

MACÊDO, J. A. B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas.** 2003, 2ª ed, p. 466.

MACK, C.; WILHELMI, B.; DUNCAN, J. R.; BURGESS, J. E. **Biosorption of precious metals.** Biotechnology Advances, v. 25, p. 264-271, 2007.

MAGALHÃES, V. F., CARVALHO, C.E.V., PFEIFFER, W.C. **Arsenic contamination and dispersion in the Engenh Inlet, Sepetiba Bay. SE, Brazil.** Water, Air & Soil Pollution, v.129, p. 83, 2001.

MALKOC, E. & NUHOGLU, Y. **Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column.** Journal of Hazardous Materials, 135, p. 328-336, 2006.

MARQUES NETO, J. O. **Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Brasil, 2010.

MARQUES NETO, J. O.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; PESSOA, K. D.; ALVARENGA, E. S. **Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water.** J. Braz. Chem. Soc., v. 24, 1, p. 121-132, 2013.

MELAMED, D. **Monitorin arsenic environment:a review of science and technologies with the potential for field measurements.** Analytica Chimica Acta, 532, 1, 2005.

MELLO, J. W. V.; ROY, W. R.; TALBOOT, J. L.; STUCKI, J. W. **Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian Soils and Sediments.** J Soils & Sediments, v. 66, p. 9-19, 2006.

MENDES, G.; BELLATO, C. R.; MARQUES NETO, J. O. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas**

por coprecipitação com sulfato férrico. Química Nova, v. 32, 6, p. 1471-1476, 2009.

MILESTONE. “Cook-Book” do Forno de Microondas, modelo Ethos 1, 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº. 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

MOHAN, D. & PITTMAN JR, C. **Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review.** Journal of Hazardous Materials, v. 142, p. 1-53, 2007.

MORETO, A. L. **Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em um sistema de injeção em fluxo.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MOTA, J. A. **Interação da quitosana com surfactante e fenol em meio aquoso – cinética, equilíbrio e calorimetria.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2012.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in Coordination Organometallic and Bioinorganics Chemistry.** Fourth edition. N.Y.: Wiley & Sons, 2004, p. 221-235, 271, 291, 384-385.

OLIVEIRA, C. P. **Adsorção e dessorção de arsênio por quitosana-Fe(III)-reticulada e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

ONG, S. T., LEE, C. K., ZAINAL, Z. **Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull.** Bioresource Technology, v. 98, p. 2792-2799, 2007.

Organização Mundial de Saúde (OMS), 1996.

PANSINI, M. **Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection.** Mineralium Deposita. v. 31, p. 563-575, 1996.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PIMENTEL, L. C.; CHAVES, C. R.; FREIRE, L. A. F.; AFONSO, J. C. **O Inacreditável Emprego de Produtos Químicos Perigosos no Passado.** Química Nova, v. 29, p. 1138, 2006.

PONTONI, L. & FABBRICINO, M. **Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions-a mini review.** Carbohydrate Research, v. 356, p. 86-92, 2012.

QUINÁIA, S. P. & ROLLEMBERG, M. C. E. **Selective reduction of arsenic species by hydride generation-Atomic absorption spectrometry. Part 2 – Sample storage and arsenic determination in natural waters.** J. Braz. Chem. Soc. v. 12, p. 37-41, 2001.

ROSSIN, R. **Especiação de arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SAKUMA, A. M. **Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 242, 2003.

SHEVADE, S. & FORD, R. G. **Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water.** Water Res., v. 38 p. 3197-3204, 2004.

SHINDE, R. N.; DAS, S.; ACHARYA, R.; RAJURKARB, N. S.; PANDEYET, A. K. **Iron-complexed adsorptive membrane for As(V) species in water.** Journal of Hazardous Materials, v. 233-234, p. 131-139, 2012.

SILVEIRA NETA, J. J.; MOREIRA, G. C.; SILVA, C. J.; REIS, C.; REIS, E. L. **Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium.** Desalination, v. 281 p. 55-60, 2011.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** Bookman Companhia Editora, 2002. 836 p.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURG, D. G. **A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters.** Applied Geochemistry, v. 17, p. 517-568, 2002.

SPINELLI, V. A. **Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxiânions de cromo (VI), molibdênio (VI) e silênio (VI).** Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, T. V. **Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana.** Polímeros, v. 15, 3, p. 218-223, 2005.

TAKASE, I., PEREIRA, H. B., LUNA, A. S., GRINBERG, P., CAMPOS, R. **A geração química de vapor em espectrometria atômica.** Química nova, v. 25, p. 1132, 2002.

TAVARES, S. R. L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TIAN, Y.; WU, M.; LIN, X.; HUANG, P.; HUANG, Y. **Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption.** Journal of Hazardous Materials, v. 193, p. 10-16, 2011.

TOLEDO, T. V. **Adsorção e dessorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita-ferro e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil, 2010.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. **Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio Termodinâmico.** Química nova, v. 36, p. 419-425, 2013.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; MARQUES NETO, J. O. **Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro.** Química nova, v. 34, p. 561-567, 2011.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. **Produção e Caracterização de Microesferas de Quitosana Modificadas Quimicamente.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, 4, p. 306-312, 2005.

TSENG, R.; WU, F.; JUANG, R. **Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 41, p. 661-669, 2010.

VAREJÃO, E. V. V.; BELLATO, C. R.; MELLO, J. W. V.; FONTES, M. P. F. **Otimização das condições de pré-redução do As(v) em extratos do método BCR para quantificação de As por HG-AAS.** R. Bras. Ci. Solo, v. 33, p. 875-883, 2009.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. **Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review.** Carbohydrate Polymers, v. 55, p. 77, 2004.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASQUES, E. C. **Adsorção de glycerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja.** Ph.D. dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2010.

VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

VIEIRA, R. S. **Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S.; ARULDOSS, J. A. **Arsenic in drinking water-problems and solutions.** Water Science and Technology. v. 40, p. 69, 1999.

VOLESKY, B. **Detoxification of Metal - Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century.** Hydrometallurgy. v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B. **Biosorption and me – a review.** Water Res., v. 41, p. 4017-4029, 2007.

WAN NGAH, S. W.; GHANI, S. A.; KAMARI, A. **Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads.** Bioresource Technology, v. 96, p. 443, 2005.

WANG, J.; PENG, R.; YANG, J.; LIU, Y.; HU, X. **Preparation of ethylenediamine-modified magnetic chitosan complex for adsorption of uranyl ions.** Carbohydrate Polymers, v. 84, p. 1169-1175, 2011.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. **Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review.** Carbohydr. Polym., v. 83, p. 1446-1456, 2011.

WAN NGAH, W.S, KAMARI, A., FATINATHAN, S., NG, P. W. **Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads.** Adsorption, v. 12, p. 249-257, 2006.

WEBER, W. J. & MORRIS, J. C. **Advances in Water Pollution Research**. Pergamon Press, NY, p. 231-266, 1962.

WEBSTER, A.; HALLING, M. D.; GRANT, D. M. **Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative**. Carbohydrate Research, v. 342, p. 1189, 2007.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. **Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization**. Journal of Hazardous Materials B, v. 81, p. 167-177, 2001.

YAN, G. T.; VIRARAGHAVAN, M. C.; CHEN, M. **A new model for heavy metal removal in a biosorption column**. Adsorpt. Sci. Technol, v. 19, p. 25-43, 2001.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. **Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH)**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 44, p. 6804-6815, 2005.

YU, X.; TONG, S.; GE, M.; WU, L.; ZUO, J.; CAO, C.; SONG, W. **Synthesis and characterization of multi-amino-functionalized cellulose for arsenic adsorption**. Carbohydrate Polymers, v. 92 p. 380-387, 2013.

ZHANG, M.; GAO, B.; VARNOOSFADERANI, S.; HEBARD, A.; YAO, Y.; INYANG, M. **Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal**. Bioresource Technology, v. 130, p. 457-462, 2013.

ZHANG, Y., XUE, C., XUE, Y., GAO, R.; ZHANG, X. **Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction**. Carbohydrate Research, v. 340, p. 1914, 2005.

ZHANG, Y.; YANG, M.; HUANG, X. **Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent**. Chemosphere, v. 51, p. 945-952, 2003.

ZHOU, L.; JIN, J.; LIU, Z.; LIANG, X.; SHANG, C. **Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic**

chitosan nanoparticles. Journal of Hazardous Materials, v. 185, p. 1045-1052, 2011.

ZHOU, L.; LIU, Z.; LIU, J.; HUANG, Q. **Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres.** Desalination, v. 258, p. 41-47, 2010.

ZHOU, L.; SHANG, C.; LIU, Z.; HUANG, G.; ADESINA, A. A. **Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins.** J. Colloid Interface Sci., v. 366, p. 165-172, 2012.

ZHOU, L.; XUA, J.; LIANG, X.; LIU, Z. **Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine.** Journal of Hazardous Materials, v. 182, p. 518-524, 2010.