

JOSÉ DE OLIVEIRA MARQUES NETO

**REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS POR ADSORÇÃO EM ESFERAS DE
QUITOSANA-FERRO(III)-RETICULADA**

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
2010**

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

T

M357r
2010

Marques Neto, José de Oliveira, 1984-

Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosona-ferro(III)-reticulada / José de Oliveira Marques Neto. – Viçosa, MG, 2010.

xxi, 109f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexo.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 93-106.

1. Química analítica. 2. Química ambiental. 3. Adsorção.
4. Arsênio. 5. Água - Análise. 6. Água - Purificação.
7. Biopolímeros. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22. ed. 543

JOSÉ DE OLIVEIRA MARQUES NETO

**REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS POR ADSORÇÃO EM ESFERAS DE
QUITOSANA-FERRO(III)-RETICULADA**

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: 13 de Julho de 2010.

Prof. Antônio Augusto Neves
(Coorientador)

Prof. Elson Santiago de Alvarenga
(Coorientador)

Prof. Alexandre Gurgel

Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello

Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico esta obra aos meus pais José de Oliveira Marques Filho e Olimar Basques Toledo Marques pelo amor, carinho, por tornarem possível a minha educação e formação profissional e por serem a razão de tudo.

“Sábio não é aquele que proclama palavras de sabedoria, mas sim aquele que demonstra sabedoria em seus atos.”

São Gregório

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 de Oliveira Marques Filho e Olimar Basques Toledo Marques 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.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional, tenham certeza que cada um de vocês foram personagens importantes, para o desenvolvimento e conclusão desta obra.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa.

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

Aos amigos(as) que trabalharam neste projeto Marcela, Kênia, Lucas e Jaderson.

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

Aos amigos(as) Thiago, Alexandro, Filipe, Bruno, Rafael, Alisson, Phellipe, Liany, Simone, e Roselaine pela amizade, exemplo de vida e pelas contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Por fim agradeço a todos os amigos e familiares os quais não apresento o nome, pois senão precisaria me delongar em várias páginas desta obra, mas que vocês tenham a certeza de que a demonstração de amizade e a presença de vocês na minha vida foram fatores determinantes desta conquista.

BIOGRAFIA

José de Oliveira Marques Neto filho de Olimar Basques Toledo Marques e José de Oliveira Marques Filho, nasceu em 5 de agosto de 1984, na cidade de Tocantins, Minas Gerais.

Em março de 2004 ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Bacharelado e Licenciatura em julho de 2008.

Foi bolsista da FAPEMIG no período de março de 2007 a fevereiro de 2008, desenvolvendo trabalhos sob a orientação do professor Carlos Roberto Bellato do Departamento de Química da UFV.

Em agosto de 2008, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2010.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA.....	1
1. Introdução.....	1
2. Ocorrência do arsênio no ambiente.....	4
2.1. Aplicações do arsênio.....	5
2.2. Toxicidade do arsênio.....	6
3. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH).....	7
4. Biopolímeros	10
4.1. Quitosana.....	10
4.1.1. Quitosana como adsorvente.....	13
4.1.2. Modificação química da quitosana.....	14
5. Reticulação.....	14
6. Adsorção.....	15
6.1. Isotermas de adsorção.....	16
6.1.1. Modelos teóricos de isotermas de adsorção.....	17
6.1.1.1 Modelo de Langmuir.....	17
6.1.1.2 Modelo de Freundlich.....	19
6.2. Cinética de adsorção.....	20
6.2.1. Definição dos modelos cinéticos utilizados.....	20
6.3. Processo de adsorção em coluna de leito fixo.....	22
6.3.1 Curva de ruptura.....	22
6.3.2 Capacidade de adsorção em sistemas de leito fixo.....	24

6.3.3	Aplicação do modelo de adsorção de Bohart e Adam.....	25
-------	---	----

**CAPÍTULO 2: APLICAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA – Fe (III) –
RETICULADA NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS
NATURAIS PELO MÉTODO ESTÁTICO..... 28**

Resumo.....	28
Abstract.....	29
1. Introdução.....	30
2. Parte experimental.....	32
2.1. Síntese das esferas de Quitosana – Fe(III) – Reticulada (QTS-Fe(III)-R).	32
2.2. Quantificação do As(V).....	34
2.3. Estudos de adsorção.....	35
2.3.1. Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R.....	36
2.3.2. Avaliação do pH na adsorção de As(V) por esferas de QTS- Fe(III)-R.....	36
2.3.3. Determinação do tempo de equilíbrio na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R.....	36
2.3.4. Estudo da capacidade de adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe-R.....	37
2.3.5. Efeito da competição de ânions na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe-R.....	37
2.4. Avaliação da recuperação do adsorvente por dessorção.....	37
2.5. Coleta e preservação das amostras de águas naturais.....	38
2.6. Caracterização físico-química das amostras de águas naturais.....	39
2.7. Aplicação das esferas de Quitosana-Fe(III)-Reticulada na remoção de arsênio de amostras de águas naturais.....	39

3.	Resultados e discussão.....	40
3.1.	Efeito do pH na adsorção.....	40
3.2.	Cinética de adsorção.....	41
3.3.	Efeito da dosagem do polímero QTS-Fe-R na adsorção.....	45
3.4.	Isotermas e entalpia de adsorção.....	46
3.5.	Estudos simultâneos de adsorção/dessorção.....	50
3.6.	Competição de ânions na adsorção de As(V).....	52
3.7.	Caracterização físico-química e aplicação em amostras de águas naturais.....	54
4.	CONCLUSÃO.....	57

CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR ESFERAS DE QUITOSANA-Fe(III)-RETICULADA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....		59
	Resumo.....	59
	Abstract.....	60
1.	Introdução.....	61
2.	Procedimento experimental.....	63
2.1..	Montagem da coluna de leito fixo.....	63
2.2.	Determinação de curvas de ruptura.....	64
2.3.	Avaliação da competição do íon PO_4^{3-} com As(V) pelos sítios de adsorção das esferas de QTS-Fe(III)-R.....	65
2.4.	Dessorção de arsênio das esferas de QTS-Fe(III)-R.....	65
3.	Resultados e discussão.....	66
3.1.	Determinação das curvas de ruptura da adsorção de As(V).....	66
3.2.	Determinação do tempo de contato e da porosidade do leito.....	67
3.3.	Determinação da capacidade de adsorção utilizando fluxos de 1 e 2 mL min ⁻¹	69
3.4.	Efeito da competição do ânion fosfato na adsorção de As(V) pelo	

método dinâmico.....	70
3.5. Estudo da dessorção de As(V).....	72
3.6. Determinação dos parâmetros do modelo de Bohart e Adam.....	75
4. CONCLUSÃO.....	77

CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E DO MATERIAL ADSORVENTE..... 78

1. Determinação da concentração dos ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-}	78
2. Determinação da concentração de metais.....	80
3. Caracterização do material adsorvente.....	82
3.1. Difração de Raios-X.....	82
3.2. Análise por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	84
3.3. Análise por espectroscopia de Infravermelho.....	85
3.4 Análise da quantidade de ferro no complexo QTS-Fe(III)-R.....	88
4. CONCLUSÃO.....	88

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 90

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 92

ANEXO I - REGRESSÕES LINEARES OBTIDAS PELA APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA APLICADOS À ADSORÇÃO DE As(III) E As(V) POR ESFERAS DE QTS-Fe(III)-R.....	106
--	------------

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

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

BDST – Bed depth service time

CCA – Arseniato de Cobre Cromatado

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

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

e – Número de Euler

ε – Porosidade do leito adimensional

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

EBCT - Empty bed contact time

ECD – European comission Directive

EPA – Enviromental protection agency

g – Unidade de massa em gramas

IV – Infravermelho

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, g (mmol min)^{-1}

Ln – Logaritmo neperiano na base e

Log – Logaritmo na base dez

LED – Light emitting diode

mg – Miligrama

MMAA – Ácido monometilarsônico

m_s – Massa seca de adsorvente

n – Parâmetro adimensional de Freundlich

N_o – Capacidade adsorptiva por volume (mg L^{-1})

OMS – Organização mundial de saúde

q – Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g^{-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

QTS-R – Quitosana reticulada

QTS-Fe(III)-R – Quitosana reticulada e complexada com íon férrico

R – Constante dos gases ideais ($\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

R_L – Fator de Separação adimensional

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

T – Temperatura na escala Kelvin

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_L – Volume do leito

v_s – Volume de exaustão ou de saturação

ZTM – Zona de transferência de massa

ΔH – Variação de entalpia (kJ mol⁻¹)

μg – Unidade de massa em microgramas

% (v/v) – Porcentagem volume/volume

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

Figura 1.1 - Diagrama esquemático da técnica EAA-GH9

Figura 1.2 - Tipos de isotermas.....17

Figura 1.3 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.....24

CAPÍTULO 2: APLICAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA – Fe (III) – RETICULADA NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS NATURAIS PELO MÉTODO ESTÁTICO

Figura 2.1 - Influência do pH na adsorção de As(V). Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹, tempo de contato 24 horas.....40

Figura 2.2 - Avaliação da cinética de adsorção de As(V). Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹, tempo de contato 11 horas, pH = 7,0.....42

Figura 2.3 – Avaliação da dosagem do adsorvente na adsorção de As(V). Condições: As(V) 75 mg L⁻¹, pH = 7,00, tempo de contato 6 horas.....46

Figura 2.4 – Regressão Linear do logaritmo neperiano da constante de Langmuir em relação ao inverso da temperatura.....49

Figura 2.5 – Avaliação da dessorção de As(V). Condições experimentais:
Tempo de contato 12 horas, ácido cítrico 0,01 mol L⁻¹51

Figura 2.6 – Avaliação da capacidade adsortiva das esferas de QTS-Fe(III)-R em ciclos de adsorção/dessorção. As(V) a 75 mg L⁻¹, pH = 7,0, tempo de contato na adsorção: 2 horas, tempo de contato na dessorção 12 horas.....52

Figura 2.7 – Avaliação da competição de ânions na adsorção de As(V). Condições: As(V) 75 mg L⁻¹, tempo de contato 2 horas.....53

CAPÍTULO 3 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR ESFERAS DE QUITOSANA-Fe(III)-RETICULADA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Figura 3.1 – Montagem do sistema de adsorção de arsênio em coluna de leito fixo preenchida com esferas de QTS-Fe(III)-R.....64

Figura 3.2 – Avaliação da altura do leito na adsorção de As(V) em fluxo contínuo, vazão fixa de 2 mL min⁻¹, As(V) a 75 mg L⁻¹.....66

Figura 3.3 – Avaliação dos perfis das curvas de ruptura na competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, vazão constante de 2 mL min⁻¹ e altura de leito de 3 cm.....71

Figura 3.4 – Avaliação da dessorção de As(V) utilizando como eluente ácido cítrico nas concentrações de 0,1 e 0,01 mol L⁻¹, em coluna de leito fixo de 3 cm de altura, vazão de 2 mL min⁻¹ e concentração fixa de As(V) de 75 mg L⁻¹.....73

Figura 3.5 – Avaliação da dessorção de As(V) utilizando como eluente ácido clorídrico nas concentrações de 0,1 e 0,01 mol L⁻¹, em coluna de leito fixo de 3 cm de altura, vazão de 2 mL min⁻¹ e concentração fixa de As(V) de 75 mg L⁻¹.....74

Figura 3.6 – Avaliação da relação entre altura do leito e o tempo de serviço da coluna em diferentes alturas de leito, pH = 7,0; As(V) a 75 mg L⁻¹, vazão de 2 mL min⁻¹.....76

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E DO MATERIAL ADSORVENTE

Figura 4.1 – Difrátograma de raios-X das amostras da QTSA (quitosana Aldrich), QTSR (quitosana reticulada com glutaraldeído) e QTS-Fe(III)-R (quitosana reticulada e complexada com Fe(III)).....83

Figura 4.2 – Espectro de RMN da quitosana Aldrich em HCl 2% e D₂O.....84

Figura 4.3 – Espectros na região do infravermelho: QTSA (quitosana Aldrich), QTSR (quitosana reticulada com glutaraldeído) e QTS-Fe(III)-R (quitosana reticulada e complexada com Fe(III)).....87

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 – APLICAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA – Fe (III) – RETICULADA NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS NATURAIS

- Tabela 2.1** – Avaliação dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(V) pela aplicação dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.....43
- Tabela 2.2** – Resultados dos parâmetros de adsorção pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Condições experimentais: pH = 7,00, tempo de contato 6 horas.....45
- Tabela 2.3** – Resultados dos parâmetros de adsorção pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Condições experimentais: pH = 7,00, tempo de contato 6 horas.....47
- Tabela 2.4** – Resultados dos parâmetros de adsorção pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Condições experimentais: pH = 7,00, tempo de contato 6 horas, As(III) a 75 mg L^{-1}50
- Tabela 2.5** – Caracterização físico-química das amostras de águas naturais coletadas em Ouro Preto.....55
- Tabela 2.6** – Resultados da remoção de arsênio, pelo emprego das esferas de QTS-Fe(III)-R em amostras de águas coletadas em Ouro Preto.....56

CAPÍTULO 3 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR ESFERAS DE QUITOSANA-Fe(III)-RETICULADA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Tabela 3.1 – Parâmetros das colunas estudadas com a variação da altura do leito e vazão fixa, 2 mL min⁻¹67

Tabela 3.2 – Avaliação do tempo de contato da solução de As(V) com o adsorvente para diferentes alturas de leito.....68

Tabela 3.3 – Avaliação da capacidade de adsorção das colunas estudadas. Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹, pH 7,0.....69

Tabela 3.4 – Avaliação da competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, As(V) a 75 mg L⁻¹, altura do leito 3cm, vazão 2 mL min⁻¹72

CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E DO MATERIAL ADSORVENTE

Tabela 4.1 – Concentração dos ânions Cl⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻ nas amostras de águas naturais.....79

Tabela 4.2 - Programação do forno de microondas industrial.....80

Tabela 4.3 - Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.....81

RESUMO

MARQUES NETO, José de Oliveira, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2010. **Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e Elson Santiago de Alvarenga.

Esta obra trata inicialmente da problemática da contaminação de águas por arsênio seus efeitos e consequências para os organismos. Além disso, são abordados os biopolímeros e suas aplicações na descontaminação de águas, bem como a remoção de arsênio de águas naturais por meio da adsorção, empregando a quitosana e derivados. A contaminação de águas pelo arsênio é um assunto de grande importância ambiental, haja vista que ele é um dos elementos mais tóxicos para os organismos. Diante dos riscos para a saúde, os órgãos ambientais mundiais tiveram a necessidade de rever os limites de arsênio em águas. No Brasil, o CONAMA, através da resolução 357/2005, definiu uma concentração máxima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total em água potável. Em muitos locais do planeta a contaminação de águas por arsênio é questão de saúde pública e tem trazido consequências graves à saúde das pessoas e até mesmo a morte em alguns casos. Diante deste contexto, este trabalho propõe um método seguro, eficiente e ecologicamente viável para a descontaminação de águas contendo arsênio. O experimento é composto de dois métodos de adsorção um estático e outro dinâmico. No primeiro método atingiu-se uma taxa de adsorção de 84% com concentrações de 75 ppm de As, valor muito acima dos normalmente encontrados em águas naturais. Além disso, a adsorção de arsênio se mostrou bastante específica em relação aos outros ânions estudados, sendo o fosfato o que mais interfere na adsorção de As. Pelo método dinâmico conseguiu-se uma capacidade de adsorção de $195,98 \text{ mg g}^{-1}$ e uma dessorção completa do material adsorvente, podendo ser reaproveitado durante vários ciclos de adsorção/dessorção. Além da eficiência da adsorção de As por Quitosana-Fe(III)-R comprovada experimentalmente, o processo apresenta uma importância de cunho social e ambiental evidente,

devido à melhoria das condições de saúde da população e à baixa geração de resíduos pela imobilização do contaminante na fase sólida e durante sua pré-concentração em ensaios de dessorção.

ABSTRACT

MARQUES NETO, José de Oliveira, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, july of 2010. **Removal of arsenic from waters by means of adsorption onto crosslinked chitosan-iron(III)-spheres.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: Antônio Augusto Neves and Elson Santiago de Alvarenga.

This study initially addresses the problems of arsenic contamination and its effect and consequence on organisms. Biopolymers and their applications in the decontamination of waters, together with removal of arsenic from natural waters by adsorption, employing chitosan and its derivatives, are also considered. Contamination of waters by arsenic is a subject of great environmental importance since it is viewed as one of the most toxic elements to organisms. Due to the health risk, world environmental departments must reconsider arsenic limits in water. In Brazil, CONAMA, by means of resolution 357/2005, defined a maximal concentration of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of total arsenic in potable water. In many locations on the planet the contamination of waters by arsenic is a matter of public health and has caused grave consequences in human health and even death in some cases. Therefore this study proposes a safe, efficient and ecologically variable method for decontamination of waters containing arsenic. The experiment consists of two adsorption methods, one static and another dynamic. The first method achieved an adsorption rate of 84 %, with As concentrations of 75 ppm, a value much higher than normally found in natural waters. This adsorption is also quite specific in relation to As compared to other anions studied, and phosphate is the one which most often interferes with As adsorption. Using the dynamic method an adsorption capacity of 195.98 mg g^{-1} was obtained along with complete desorption from the adsorbent material, which can be reused in several adsorption/desorption cycles. Not only was QTS-Fe(III)-R experimentally proven as an efficient adsorbent, the process presents important social and environmental aspects due to improved health conditions of the population and low generation of residues by

immobilization of the contaminant in the solid phase and its pre-concentration when performing desorption assays.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1 – INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial à vida e indispensável para o desenvolvimento de atividades criadas pelo homem, como por exemplo: transporte, geração de energia, processamento de alimentos e outras atividades importantes. Apesar da importância vital dos recursos hídricos para o planeta, em decorrência do avanço industrial pelo qual a humanidade passa, a água tem estado ultimamente sujeita a contaminação por diversas formas, desde resíduos industriais contendo metais tóxicos, resíduos da agricultura provenientes do uso de maquinário e pesticidas até esgotos domésticos.

A contaminação de águas por metais tóxicos tem sido reportada por muitos autores. Esse problema muitas vezes está associado à ação do homem no ambiente, como por exemplo, em atividades mineratórias onde os metais são expostos e por mudanças físico-químicas do meio podendo contaminar águas superficiais e subterrâneas.

Dentre os metais nocivos aos seres vivos, o arsênio (As) destaca-se como o principal. Os efeitos tóxicos do arsênio produzem impactos à saúde, principalmente por inalação ou ingestão de alimentos e de água. Os efeitos podem variar de agudos a crônicos, podendo afetar diversos órgãos (EPA, 2000). Quanto às espécies químicas de arsênio disponíveis no ambiente, podem-se encontrar as orgânicas e as inorgânicas. As espécies orgânicas aparecem no ambiente como resultado da contaminação por pesticidas organo-arseniais, entrando em contato com o solo sendo transportados por infiltração ou escoamento, contaminando águas superficiais e subterrâneas (IOANNIS *et al.*, 2002).

A presença de arsênio em águas é uma grande fonte de risco a saúde, uma vez que torna-se facilitado o processo de contaminação a seres humanos

pela ingestão de água para o consumo como também de peixes e outros alimentos provenientes de rios e oceanos. Os animais marinhos são os principais bioacumuladores de arsênio devido a tendência deste elemento ser trocado por fósforo ou nitrogênio em vários compostos, formando arsenobetaina, arsenocolina e arsenoaçúcares (CAROLI, 1996).

As espécies inorgânicas são resultados da dissolução de minerais como a arsenolita (As_2O_3), óxido arsênico (As_2O_5), ou realgar (As_2S_2) podendo estar presente em dois estados de oxidação [As(III) e As(V)] que dependem do pH e do potencial redox do meio. Em águas superficiais o arsenato é a espécie mais comumente encontrada devido a maior estabilidade termodinâmica (IOANNIS *et al.*, 2002). A toxicidade do arsênio depende da sua forma química. As espécies inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas, sendo o arsenito a mais nociva de todas (FERGUSON & GAVIS, 1972; EDWARDS, 1994).

Diante do risco que o arsênio traz à saúde, as organizações internacionais estão revendo o valor da concentração máxima permitida em água potável. A EPA (Environmental Protection Agency), 1998 estabeleceu a concentração máxima permitida de arsênio em águas destinadas ao consumo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. 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 é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004, Ministério da Saúde e CONAMA 357/2005).

A preocupação concernente à contaminação de águas por As ganhou maior importância após a descoberta do incidente em Bangladesh. Segundo estimativas, cerca de 20 milhões de pessoas estão consumindo água com concentração de arsênio superior a $0,05 \text{mg L}^{-1}$ (ZAW & EMETT, 2002).

Diversos outros incidentes no mundo inteiro (Chile, China, Índia, Hungria, México, Romênia, Taiwan, Vietnã, entre outros) provocaram, em muitos países, a inclusão do arsênio na lista de elementos a serem rotineiramente dosados em laboratório de análise de água. Tais casos geraram, também, a necessidade de revisão dos limites seguros de concentração de arsênio em águas para

consumo humano e da avaliação da situação mundial da contaminação de águas, principalmente subterrâneas, por arsênio (ZAW & EMETT, 2002).

No Brasil o problema da contaminação pelo arsênio é pontual e está relacionado a depósitos auríferos sulfetados, como no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, que compreende também as cidades de Ouro Preto e Mariana (BORBA, 2000).

Ultimamente tem-se buscado novos métodos de remoção de arsênio de águas com a finalidade de alcançar os limites estabelecidos pela legislação (IOANNIS, 2002).

O tratamento convencional envolve 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. Outras técnicas de tratamento para remoção de arsênio são osmose reversa, troca iônica, flotação e adsorção em óxidos de ferro ou alumina ativada (ZOUBOULIS *et al.*, 1993; VIRARAGHAVAN *et al.*, 1999).

Estes métodos têm sido relatados por serem eficazes principalmente para a remoção de arsênio pentavalente. Portanto, uma etapa de pré-oxidação é normalmente exigida, a fim de conseguir remoção eficiente de arsênio trivalente (JEKEL, 1994).

O surgimento de novas técnicas para remoção de metais pesados e arsênio de águas tem sido investigado por muitos pesquisadores. Dentre esses métodos, a adsorção por biossorventes 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).

Biopolímeros isolados de organismos marinhos são uma nova classe de adsorventes de baixo custo, benignos ao meio ambiente que exibem uma alta especificidade em relação aos íons metálicos (VALENTINI *et al.*, 2000).

Dentre os materiais naturais, a quitosana destaca-se como um efetivo adsorvente, a qual é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da

quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, sendo encontrada principalmente no exoesqueleto de crustáceos e insetos.

A versatilidade da quitosana é atribuída aos grupos amino que ficam expostos após a reação de desacetilação da quitina. Várias modificações químicas têm sido realizadas na quitosana para facilitar a transferência de massa, expor os sítios ativos de ligação, aumentar a capacidade e seletividade de adsorção e reduzir sua solubilidade em água (SPINELLI *et al.*, 2005).

O presente trabalho teve como objetivos sintetizar esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e complexadas com íon férrico, caracterizar física e quimicamente o material adsorvente, avaliar a sua eficiência na adsorção de arsênio pelo método de batelada e em coluna de leito fixo, estudar os parâmetros que influenciam o fenômeno de adsorção e aplicar as esferas de QTS-Fe(III)-R para a remoção de arsênio em amostras de águas coletada na região do Quadrilátero Ferrífero (MG).

2 – Ocorrência do arsênio no ambiente

O arsênio é um metalóide pertencente ao grupo 15 da classificação periódica dos elementos químicos. Ocorre naturalmente no ambiente sendo que na forma reduzida apresenta cor cinza prateada. Pode ser encontrado no ambiente sob formas orgânicas e inorgânicas decorrentes de processos naturais ou antropogênicos, geralmente associado a elementos como oxigênio e enxofre, e ligado a grupos metilênicos em compostos orgânicos.

Em regiões que apresentam elevada quantidade de minérios o arsênio pode ser encontrado associado a óxidos e sulfetos de metais como ferro, cobre, níquel e zinco (MONDAL *et al.*, 2006).

Devido à grande associação entre arsênio e vários minerais, este elemento tornou-se um importante indicador na prospecção geoquímica de depósitos minerais, em especial de mineralizações auríferas, sendo que a arsenopirita (AsFeS) é o mineral mais comumente encontrado (O'NEILL, 1993 citado por ANDRADE, 2007).

Com o processo de mineração ocorre a exposição das rochas aumentando a área superficial de contato com a água e o ar. A arsenopirita, sob essas condições sofre o processo de oxidação liberando arsênio, óxidos e hidróxidos de ferro para o ambiente e formando ácido sulfúrico que é responsável pela drenagem ácida.

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).

2.1 – Aplicações do arsênio

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 remonta ao 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, o que levou a investigações quanto ao seu comportamento toxicofarmacológico.

Apesar de sua entrada no rol dos medicamentos ter ocorrido de forma não muito recomendável, percebeu-se que no final do século XIX e meados do século XX o arsênio inicia uma fase áurea popularizando-se através das indústrias de tinturas e papéis de parede, mas principalmente por ser utilizado como agente terapêutico no combate à sífilis e tripanossomíase. O aproveitamento dos arsenicais no tratamento da sífilis forneceu base para muitos dos modernos conceitos de quimioterapia (PIMENTEL, 2006).

O marco principal da utilização do arsênio como medicamento diz respeito ao uso da solução de Fowler no século XIX na Inglaterra. O Licor ou Solução de Fowler era uma solução de arsenito de potássio com um pouco de

água de lavanda. Esta última foi adicionada para prevenir que o medicamento fosse tomado acidentalmente (CUPERSHMID *et al.*, 2008).

A dose máxima recomendada na farmacopéia britânica era de 0,5 mL de Solução de Fowler, que conteria 5 mg de arsênio. O arsenito de potássio (KAsO₂) constituía o princípio ativo do Licor de Fowler, conhecido e prescrito com muita frequência no fim do século XVIII e meados do XIX. Essa solução foi prescrita para doenças como neuralgia, sífilis, lumbago, epilepsia e desordens dermatológicas (DREISBACH *et al.*, 1975; CUPERSCHMID *et al.*, 2008).

O arsênio apresenta também aplicações na agricultura em pesticidas arseniais e no tratamento de madeira evitando a sua degradação. As ligas de chumbo recebem uma camada de arsênio metálico com a finalidade de aumentar a dureza. O arsênio também é aplicado na fabricação de diodos emissores de luz (LED's) e na dopagem de semicondutores (HARRAKI *et al.*, 1995).

2.2 – Toxicidade do arsênio

A toxicidade do trióxido de 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).

Exposições crônicas são causas de doenças da pele, câncer, desordens nervosas, problemas respiratórios, doença do pé negro e outros efeitos patológicos (PEREIRA *et al.*, 2002). Isto enfatiza a toxicidade de arsênio e mostra a necessidade do monitoramento contínuo desse elemento.

A toxicidade dos compostos de arsênio depende do seu estado de oxidação, forma química e solubilidade no sistema biológico. Em sistemas de águas naturais, estão presentes as seguintes formas, em ordem decrescente de toxicidade: arsenito [As(III)] > arseniato [As(V)] > ácido monometilarsônico

(MMAA) > ácido dimetilarsínico (DMAA)]. O arsênio trivalente é 60 vezes mais tóxico que a espécie pentavalente, enquanto que os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as formas parcialmente metiladas (MMAA e DMAA) (BARRA *et al.*, 2000; BORBA *et al.*, 2004.).

Os principais modos de intoxicação por arsênio ocorrem via consumo de águas poluídas e por ingestão de alimentos cultivados em solos contaminados.

Neste aspecto cabe destacar a contaminação por arsênio ocorrida em Bangladesh ao longo das três últimas décadas. 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.

Devido à grande toxicidade do arsênio e seus compostos inorgânicos, é necessário impor severas medidas de prevenção e proteção desde o armazenamento até a manipulação destas substâncias, bem como dos preparados que os contenham (BORBA *et al.*, 2002).

3 – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH)

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica cujo princípio se baseia na aspiração da amostra líquida até a chama de atomização. O instrumento é equipado com uma lâmpada de catodo oco que emite radiação com comprimento de onda característico do elemento que está sendo analisado.

A radiação passa pela chama e em seguida por um monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado. Logo após chega ao detector, o qual mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento na chama (GREENBERG & EATON, 1998).

O procedimento de leitura de amostras é precedido do preparo da curva analítica, a qual é constituída de soluções de concentrações conhecidas do

mesmo elemento a ser analisado. Dessa forma as amostras a serem analisadas devem apresentar absorvância e conseqüentemente concentração adequada dentro do intervalo da curva, caso contrário é necessário que se faça a diluição das amostras.

Existem acessórios do espectrômetro de absorção atômica que aumentam a sensibilidade da técnica, como por exemplo, o forno de grafite e o gerador de hidretos.

A Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH) é um método sensível para análise de arsênio. Quando a amostra acidificada contendo arsênio é colocada em contato com um reagente redutor, forma-se o hidreto volátil AsH_3 , promovendo uma excelente ferramenta para detecção e quantificação desse elemento (BORTOLETO & CADORE, 2005, MORETO, 2001).

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 $\mu g L^{-1}$. 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 presente na amostra em hidreto de arsênio também chamado de arsina (AsH_3) (reações 1 e 2). Para a formação de arsina é necessário que o arsênio esteja na forma reduzida, As(III). Portanto, 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 ($H\cdot$), 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. Esta absorção é detectada por um fotomultiplicador, gerando conseqüentemente o sinal analítico (Figura 1.1) (ROSSIN, 2005).

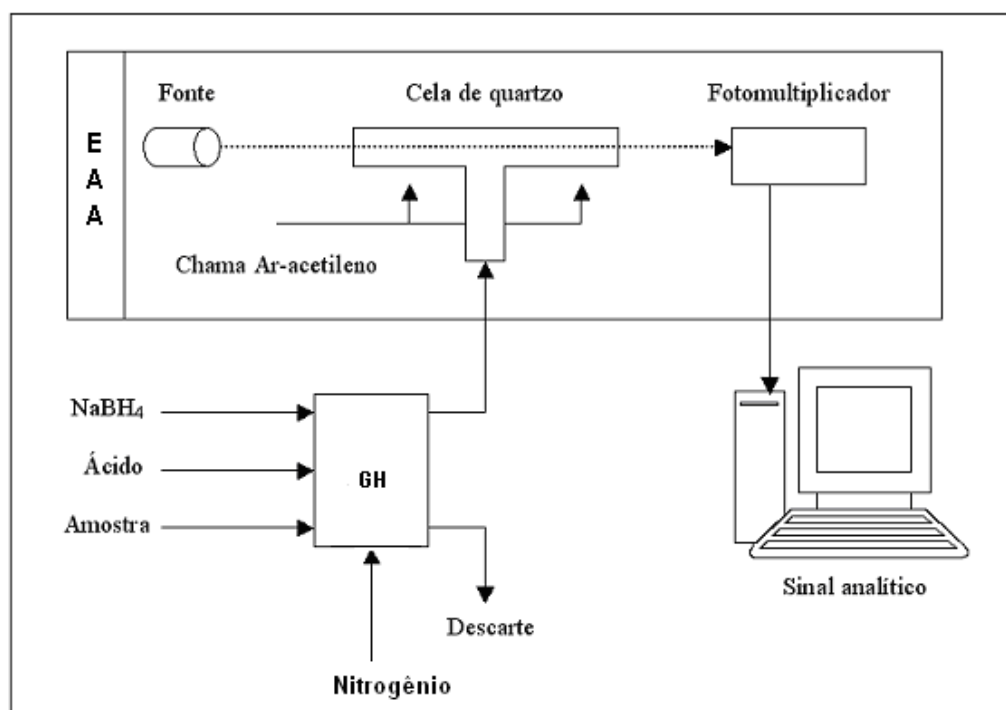
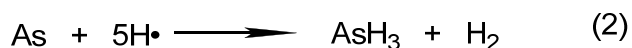
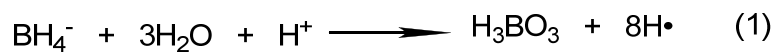


Figura 1.1 - Diagrama esquemático da técnica EAA-GH (ROSSIN, 2005).

4 – Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas (PRADELLA, 2006). São derivados de fontes de carbono renovável, como por exemplo, de vegetais e animais, insetos e alguns crustáceos. Apresentam diversas aplicações em várias áreas do conhecimento, como na medicina, indústria farmacêutica e mais recentemente na remoção de contaminantes de água, vem sendo largamente estudada. Na medicina os biopolímeros são utilizados na confecção de biomateriais.

Os biomateriais são aplicáveis em componentes implantados no corpo humano para substituição de partes danificadas ou doentes. Devido a características de não toxicidade e compatibilidade com os tecidos do corpo, bem como capacidade de não promover reações biológicas adversas, os biomateriais despertaram o interesse da comunidade científica nos últimos anos, intensificando assim os estudos nessa área (ORÉFICE *et al.*, 2006 citado por: VASQUES, 2007).

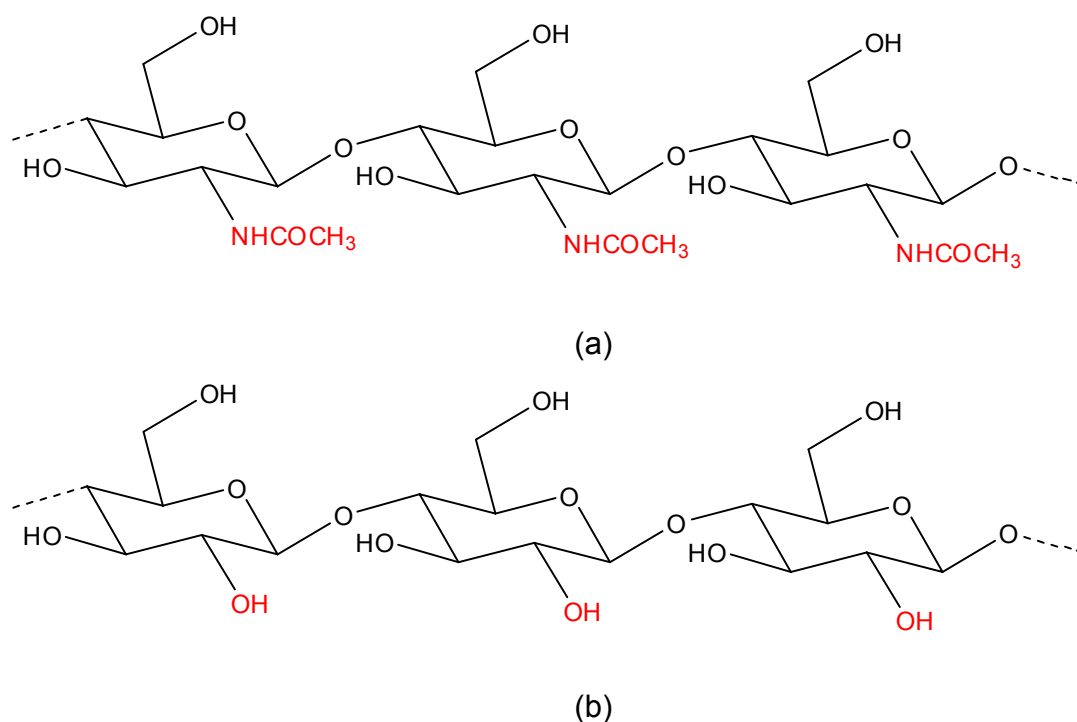
Nos processos de descontaminação de águas naturais ou residuárias, os biopolímeros são utilizados principalmente no sequestro de metais tóxicos. O principal mecanismo de remoção de cátions metálicos envolve a formação de complexos entre o íon e grupos funcionais do polímero (carboxil, carbonil, amino, amido, sulfonato, fosfato) presente na superfície e no interior de poros da estrutura do material biológico (FOUREST & OLESKY, 1997).

Dentre os biopolímeros, a quitina se destaca por ser o segundo mais abundante. Através da desacetilação alcalina, é possível obter a quitosana, um derivado da quitina que apresenta grande poder adsortivo.

4.1 – Quitosana

A quitosana é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza. A quitina é um

polímero natural e muito semelhante à celulose (esquema 1.1), encontrada em muitas espécies de animais marinhos e plantas inferiores e insetos (GUIBAL, 2004).

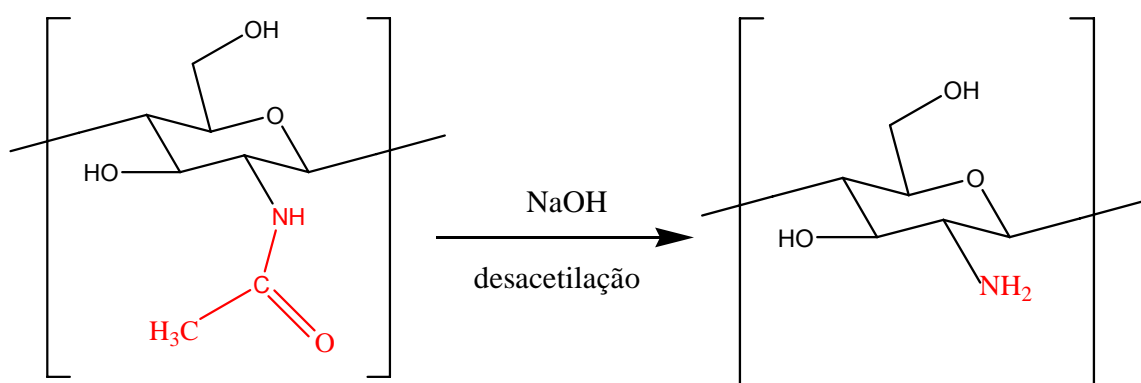


Esquema 1.1 - Estrutura da Quitina (a) e Celulose (b).

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.

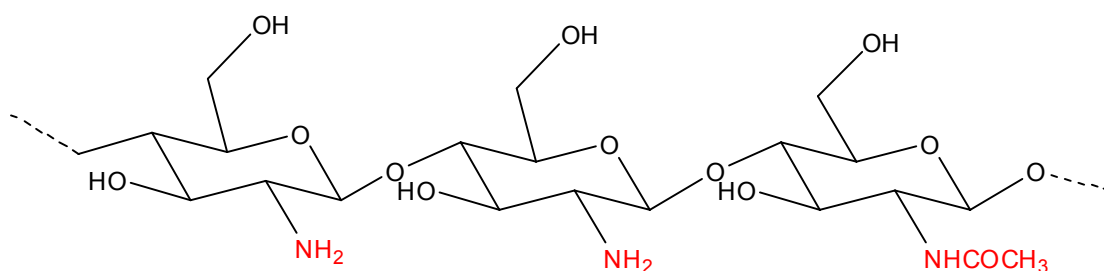
O processo de desacetilação ocorre via reações de hidrólise ácida ou básica, sendo esta última a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. A hidrólise básica, geralmente é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas e em altas temperaturas (SPINELLI, 2005). Entretanto, a hidrólise alcalina pode degradar a cadeia macromolecular. Para diminuir o 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 envolve o tratamento alcalino à menor temperatura possível (JUNIOR, 2003). A reação de desacetilação da quitina é normalmente incompleta, portanto a quitosana é um copolímero cujo grau de desacetilação é geralmente superior a 60% (JUSTI, 2006). O esquema 1.2 ilustra a reação de desacetilação da quitina.



Esquema 1.2 - Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.

A quitosana (esquema 1.3) 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 uma solução de hidróxido de potássio com quitina foi aquecida (SPINELLI, 2005).



Esquema 1.3 - Estrutura da quitosana.

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 quelação. Contudo, os grupos aminos 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).

4.1.1 – Quitosana como adsorvente

Numerosos estudos têm demonstrado que a quitosana é um excelente adsorvente para íons metálicos, com maior capacidade de adsorção que a maioria das resinas quelantes comerciais (VARMA, 2004).

A alta afinidade da quitosana por íons metálicos é devido principalmente aos grupos amino (-NH₂) e hidroxila (-OH) distribuídos na matriz polimérica, que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática, respectivamente. A grande habilidade para formar complexos com diversos íons metálicos é favorecida pela estrutura flexível da cadeia polimérica da quitosana, o que possibilita ao polímero adotar configuração adequada para a complexação (JUSTI, 2006).

O entendimento do mecanismo de interação e a identificação das espécies adsorvíveis facilitam a otimização do processo. Portanto, a capacidade de adsorção é dependente do grau de desacetilação da quitosana, da natureza do íon metálico, do pH da solução, do tamanho das partículas e de íons interferentes (GUIBAL, 2004).

O estudo realizado por KARTAL e IMAMURA (2005) avaliou a remoção de cobre, cromo e arsênio de resíduos de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) através da adsorção com quitina e quitosana. A remediação realizada durante 10 dias com uma suspensão contendo 2,5 g de quitina removeu 74 % de cobre, 62 % de cromo e 63 % de arsênio, enquanto que a mesma quantidade de quitosana resultou em remoção de 57 % de cobre, 43 % de cromo e 30 % de arsênio. Estes resultados sugerem que a quitina e a

quitosana têm grande potencial para remover estes metais dos resíduos da madeira tratada com CCA.

4.1.2 – Modificação química da quitosana

Uma das vantagens mais interessantes da quitosana é a sua versatilidade, pois a mesma pode ser modificada química ou fisicamente (GUIBAL, 2004).

Os grupos amino oferecem ótimas possibilidades de modificação. Além disso, a quitosana apresenta excelentes características de adsorção devido a diversos fatores, como a alta hidrofiliabilidade dos grupos hidroxilas e a estrutura flexível da cadeia, a qual é capaz de adotar configurações adequadas para a complexação com íons metálicos (GUIBAL, 2004).

A quitosana pode ser facilmente modificada, preparando diferentes formas físicas como pó, nanopartículas, microesferas, microcápsulas, gel, membranas, esponjas, fibras e esferas. Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação, como no tratamento de água residuária, biomedicina, indústria têxtil, etc (GUIBAL, 2004).

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 ou quando a adsorção do metal é possível somente em meio ácido, (b) e melhoram-se certas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade; assim como aumentam-se sua seletividade e a capacidade de adsorção de vários íons metálicos (GUIBAL, 2004).

5 – Reticulação

O processo de reticulação baseia-se na formação de ligações cruzadas entre duas moléculas, sendo que uma delas constitui-se a cadeia polimérica principal de um determinado composto.

Reticulantes são moléculas de peso molecular muito menor que o da cadeia principal e normalmente apresentam, no mínimo, dois grupos funcionais reativos que permitam a formação de ponte entre cadeias poliméricas (BERGER *et al.*, 2004).

Dentre os agentes reticulantes destaca-se o pentanodial comercialmente conhecido como glutaraldeído. Esta molécula orgânica forma bases de Schiff com os grupos aminos da quitosana.

O processo de reticulação é aplicado com a finalidade de melhorar as características físicas e químicas de um material. A reticulação aumenta a regidez da cadeia polimérica, tornando-se mais viável sua comercialização e aplicação em meios ácidos ou básicos.

6 – Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de interface que envolve o contato de uma fase fluida (adsorbato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase fluida. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do fluido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente (SPINELLI, 2005).

A adsorção é um fenômeno exotérmico e espontâneo em que, portanto, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema. É classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da força adsorbato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, do tipo van der Waals, enquanto na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorbato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente (VIEIRA, 2004).

Deste modo, em um sistema adsorbato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética é importante para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor

adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema (VIEIRA, 2004).

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

A velocidade de adsorção seria determinada em função da etapa mais lenta que governa todo o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato na superfície de um adsorvente é relativamente rápida comparada com os outros dois processos. O transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitado pela agitação da solução. Assim, a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente (SPINELLI, 2005).

6.1 – Isotermas de adsorção

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída em equilíbrio, entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio (BARROS, 2000; JUNIOR, 2003) e indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato (JUSTI, 2006).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase fluida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (BARROS, 2000). Isotermas

convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (JUNIOR, 2003). Algumas formas mais comuns de isotermas são apresentadas na figura 1.2.

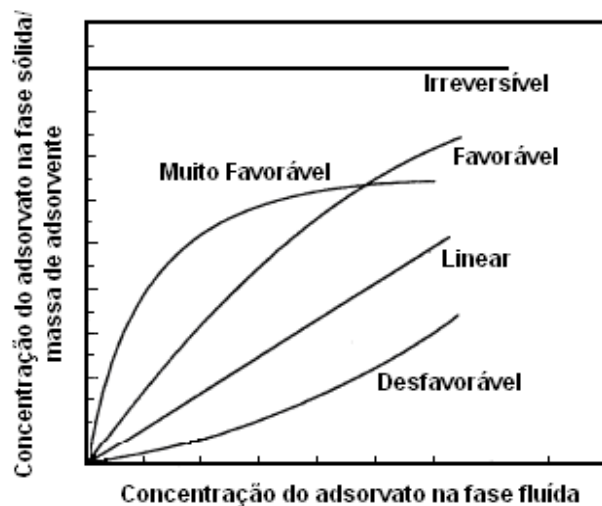


Figura 1.2 -Tipos de isotermas (JUNIOR, 2003)

O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversíveis, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura existem relatos de vários modelos de isotermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (BARROS, 2000), no entanto as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

6.1.1 – Modelos teóricos de isotermas de adsorção

6.1.1.1– 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. E este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do

adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir é representada pela equação 1.1 (JUNIOR, 2003):

$$q = \frac{b \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (1.1)$$

onde q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), b representa a afinidade entre adsorvato 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.

A constante de Langmuir, K_L (equação 1.3), pode ser empregada no cálculo da entalpia de adsorção, a partir da aplicação da equação de Clausius-Clapleyron (equação 2).

$$K_L = A e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (1.2)$$

onde A é uma constante, e (número de Euler), ΔH (kJ mol^{-1}) é a variação de entalpia do processo, T é a temperatura (em Kelvin) e R é a constante dos gases ideais ($\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), K_L é a constante de Langmuir definida pela equação 1.3:

$$K_L = b \cdot q_{m\acute{a}x} \quad (1.3)$$

Onde b é o parâmetro de afinidade de Langmuir e $q_{m\acute{a}x}$ é capacidade máxima de adsorção, determinados pela equação 1.1.

A partir do valor encontrado para entalpia pode-se dizer se o processo de adsorção é físico ou químico.

Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional R_L , determinado pela equação 1.4:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

(1.4)

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 (BARROS, 2001).

Tabela 1.1 – Tipos de isotermas em relação aos valores de R_L .

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: (CIOLA, 1981)

6.1.1.2 – Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich baseia-se na adsorção em multicamadas e tem sido amplamente utilizado para descrever a adsorção de metais em soluções aquosas (BARROS, 2001).

Este modelo de isoterma prevê a distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, sendo representado pela equação 1.5:

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.5)$$

onde q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de metal adsorvida e C_e (mg L^{-1}) é a concentração do metal em solução no equilíbrio. As constantes k e n 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).

6.2 – Cinética de adsorção

Em estudos de adsorção é importante conhecer os mecanismos que determinam a taxa de transferência do adsorvato em solução para o adsorvente. 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.

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.

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.

6.2.1 – Definição dos modelos utilizados

A primeira forma de analisar a cinética de adsorção de As(V) pelas esferas de Quitosana-Fe(III)-Reticulada foi aplicando o modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren representado pela equação 1.6 (LAGERGREN, 1898, citado por: AKZU *et al.*, 2004).

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 * (Q_e - Q_t) \quad (1.6)$$

onde 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 1.6 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 1.7:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2} \cdot 303 \cdot t \quad (1.7)$$

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.

Aplicou-se também o modelo de pseudo-segunda-ordem descrito por HO e MCKAY, (1999), representado pela equação 1.8. Este modelo como o anterior determina a cinética controlada por difusão externa.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (1.8)$$

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

Integrando a equação 6 e aplicando os limites inferiores e superiores descritos na equação 4, obtém-se a equação 1.9:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (1.9)$$

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 observa-se um comportamento linear da curva de equilíbrio, sendo que em alguns casos de adsorção, podem-se apresentar duas regiões lineares distintas.

Dessa forma WEBER e MORRIS, (1962), desenvolveram um modelo matemático descrito pela equação 9 para explicar tal fenômeno, onde K_i (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.

$$Q_t = K_t * t^{0.5} + C'$$

(1.10)

Os valores de C' dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C' maior será o efeito da camada limite (DIZGE *et al.*, 2008).

6.3 – Processo de adsorção em coluna de leito fixo

A adsorção pode ser realizada em sistemas dinâmicos ou de fluxo contínuo. No processo dinâmico ocorre a influência de variáveis como fluxo do fluido, tamanho do leito e transferência de massa, ao contrário do sistema estático, onde as variáveis de importância são o tempo e a velocidade de agitação.

A denominação de “leito fixo” é atribuída ao fato de a vazão ser suficientemente baixa de modo a não permitir que as partículas do adsorvente se movimentem dentro da coluna, de modo que a força de gravidade é maior que a força de arraste do fluido sobre o sólido (KLEINUBING, 2006).

Os sistemas de leito fixo são comumente utilizados em diversas aplicações, como por exemplo, em colunas cromatográficas e em simulações de sistemas de tratamento de efluentes.

Os sistemas contínuos ou de leito fixo são técnicas altamente seletivas que podem remover até mesmos traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS *et al.*, 2001, citado por KLEINUBING, 2006).

6.3.1 – Curva de ruptura

O processo de adsorção em coluna de leito fixo é caracterizado pela curva de ruptura, que se apresenta na forma de uma curva sigmoidal.

As curvas de ruptura são representadas graficamente pela relação entre as variáveis C/C_0 versus t , onde C é a concentração de saída do adsorvato na coluna (efluente), C_0 é a concentração inicial ou de entrada (afluente) e t é o tempo de coleta de cada amostra.

Através da curva de ruptura obtêm-se parâmetros importantes relativos ao processo de adsorção, como tempo e volume de ruptura (t_b e v_b , respectivamente), tempo e volume de saturação ou de exaustão (t_s e v_s , respectivamente) e o EBCT (“empty bed contact time”), tempo de contato entre o fluido e o adsorvente, representado pela equação 1.11 (FAGUNDES, 2007).

$$\text{EBCT} = (\text{volume do leito (cm}^3\text{)})/(\text{velocidade do fluxo (cm}^3\text{ min}^{-1}\text{)}) \quad (1.11)$$

As curvas de rupturas são caracterizadas pela zona de transferência de massa (ZTM) que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre.

No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 1.3a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se deslocando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 1.3b, 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 (breakthrough), conforme mostrado na Figura 1.3c. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5 % da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão (PE), representado na Figura 1.3d, ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 0,5 e então mais

lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINUBING, 2006).

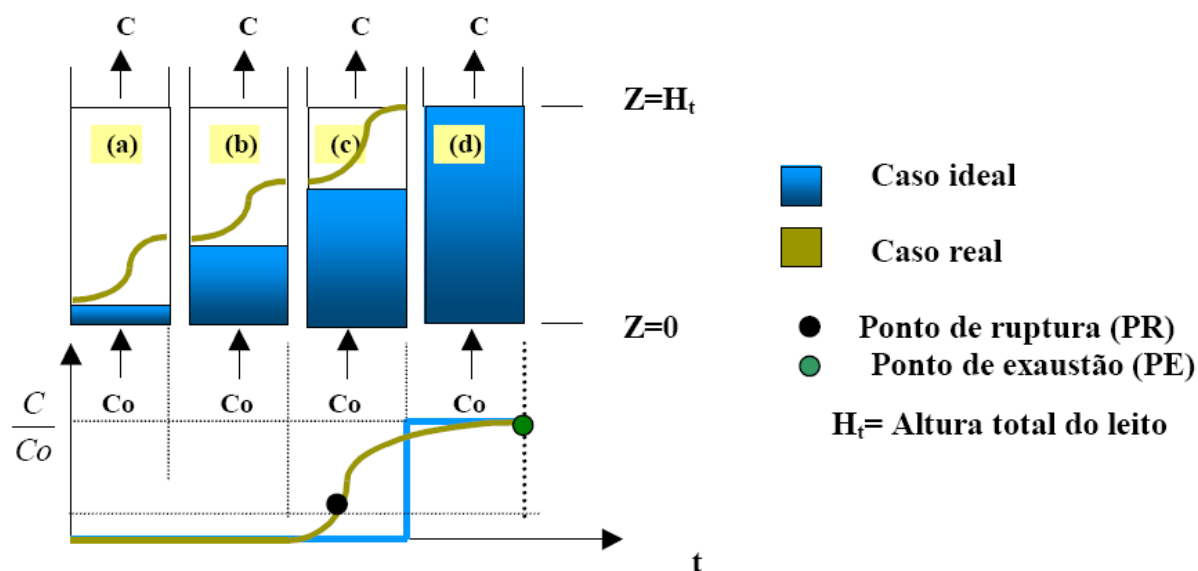


Figura 1.3 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo (BARROS *et al.*, 2001).

6.3.2 – Capacidade de adsorção em sistemas de leito fixo

O cálculo da capacidade máxima de adsorção da coluna é realizado a partir dos dados obtidos na curva de ruptura. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna é igual a concentração de alimentação.

A equação 1.12 é utilizada para o cálculo da capacidade de adsorção (BORBA, 2006):

$$Q_{máx} = \frac{C_0 \cdot Q}{m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \cdot s \cdot C_0}{m_s} \quad (1.12)$$

Onde $Q_{m\acute{a}x}$ 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), Q é a vazão volumétrica da fase fluida (L min^{-1}), V_L é o volume do leito (L) e ε é a porosidade do leito.

A porosidade de colunas de leitos representa a fração de espaços vazios do leito, podendo ser calculada de acordo com a equação 1.13 (CASSOL, 2005).

$$\varepsilon = 1 - \frac{M_s}{\rho_p V_c} \quad (1.13)$$

Onde M_s é a massa do adsorvente seca, ρ_p é a densidade do leito (g cm^{-3}) e V_c é o volume do leito (cm^3).

6.3.3 – Aplicação do modelo de adsorção de Bohart e Adam

Em sistemas dinâmicos de adsorção através de colunas de leito fixo, não se pode aplicar equações que envolvam estados de equilíbrio. Assim, a capacidade de adsorção determinada pela equação de Langmuir não pode ser aplicada nestes sistemas.

A obtenção de dados em laboratório pode ser extrapolada às condições de trabalho em escala industrial. Para tal é necessário aplicar modelos matemáticos que descrevam essas condições aos dados obtidos. O modelo de Bohart e Adam 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 adsortiva e a constante da taxa de adsorção (BOHART & ADAM, 1920).

O comprimento de leito crítico (D_0) é o comprimento teórico de leito empacotado para prevenir que a concentração de efluente não exceda o valor permissível da “Concentração de Breakthrough” (concentração de ruptura ou quebra de eficiência), no tempo $t = 0$.

A capacidade adsortiva por volume do leito (N_0) é a máxima quantidade de soluto, em miligrama, que pode ser adsorvida por volume de adsorvente em litros (mg/L) quando a saturação acontece.

O parâmetro K é a constante da taxa de adsorção linear (VASQUES, 2008).

V é definido como sendo a velocidade linear de escoamento da solução na coluna, calculada pela equação 1.14:

$$V = \frac{V_e}{A \cdot t}$$

(1.14)

Onde V é a velocidade linear do fluido na coluna, V_e (cm^3) é o volume de solução por unidade de tempo, t (min) é o período necessário para se obter o volume V_e e A (cm^2) é a área de seção transversal da coluna.

HUTCHIN, (1973) introduziu modificações no modelo original de Bohart e Adam, promovendo a sua linearização de acordo com a equação 1.16. 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.

As variáveis do modelo de Bohart e Adam estão relacionadas com o tempo de operação da coluna de acordo com a equação 1.15:

$$t_s = \frac{1}{K \cdot C_0} \left[\ln \left(e^{\frac{K N_0 D_0}{V}} - 1 \right) - \ln \left(\frac{C_0}{C_s} - 1 \right) \right] \quad (1.15)$$

A equação de Bohart e Adam pode ser simplificada, assumindo que o termo $e^{\frac{K N_0 D_0}{V}}$ é muito maior que 1. Dessa forma $e^{\frac{K N_0 D_0}{V}} - 1 \approx e^{\frac{K N_0 D_0}{V}}$, e desenvolvendo o logaritmo neperiano na equação 1.15 e aplicando as condições anteriores, tem-se a equação 1.16:

$$t_s = \frac{N_0}{C_0 \cdot V} \cdot D_0 - \frac{1}{K \cdot C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_s} - 1 \right) \quad (1.16)$$

A determinação dos parâmetros D_0 , N_0 e K é realizada a partir de dados experimentais de adsorção em colunas de leito fixo, aplicando-se então na equação 1.16 com uma velocidade superficial constante. Estes parâmetros permitirão o escalonamento (“scale-up”) do sistema a nível laboratorial para um sistema em planta piloto.

CAPÍTULO 2

APLICAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA – Fe (III) – RETICULADA NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE ÁGUAS NATURAIS

Resumo

Este trabalho propõe um método em batelada para o tratamento de águas contaminadas por arsênio, usando esferas de Quitosana-Fe(III)-Reticulada (QTS-Fe(III)-R). Os resultados mostraram que uma dosagem de 5 g L⁻¹ do adsorvente foi necessária para conseguir uma adsorção máxima de As(V) em um intervalo de tempo de duas horas de contato entre a solução e o adsorvente. Dentre os modelos cinéticos utilizados para o As(V) e As(III), obteve-se um bom ajuste do modelo de pseudo-segunda-ordem; dessa forma o fator limitante do processo de adsorção é a difusão externa dos íons da solução ao adsorvente, indicando também que o processo de adsorção é químico. O modelo de difusão intrapartícula apresentou para o As(V) duas regiões de ajuste. A primeira região linear do modelo demonstra a adsorção instantânea na superfície do adsorvente e a segunda refere-se a difusão intrapartícula. Para o As(III), somente uma região de ajuste foi observada indicando a adsorção instantânea na superfície do adsorvente. A natureza do fenômeno de adsorção foi confirmada pelo cálculo do valor da entalpia de adsorção da ordem de -61,14 kJ mol⁻¹, referente a fenômenos de quimiossorção ou adsorção química. No entanto, estudos de dessorção revelaram que o processo é reversível evidenciando a possibilidade de reaproveitamento do adsorvente. Aplicando os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, variando a temperatura de 25 a 45 °C, pôde-se concluir que o processo adsorptivo é desfavorecido com aumento da temperatura, e a maior capacidade de adsorção foi de 27,59 mg g⁻¹, obtido à temperatura de 25 °C .

Palavras-chave: Adsorção, arsênio, tratamento de água

APPLICATION OF CROSSLINKED CHITOSAN-Fe(III) IN THE REMOVAL OF ARSENIC FROM NATURAL WATERS

Abstract

This study proposes a batch method for treatment of the arsenic contaminated waters using Chitosan-Fe(III)-Crosslinked spheres (CH-Fe(III)-CL). The results show that a 5 g L⁻¹ dosage of the adsorbent was necessary to reach a maximum As(V) adsorption in a time interval of two hours of contact between the solution and adsorbent. From the kinetic models used for As(V) and As(III), a good fit was obtained for the pseudo-second order model, therefore the limiting factor of the adsorption process is external diffusion of the ions in the adsorbent solution, also indicating that the adsorption process is chemical. The intraparticle diffusion model for As(V) presented two fitted regions: the first linear region of the model demonstrated instantaneous adsorption at the surface of the adsorbent and the second referred to intraparticle diffusion. For As(III), only one fitted region was observed, indicating instantaneous adsorption on the adsorbent surface. The nature of the adsorption phenomenon was confirmed by calculating the adsorption enthalpy variation, which presented a value of -61.14 kJ mol⁻¹, referring to the phenomena of chemisorption or chemical adsorption. However from the studies of desorption it was observed that the process is reversible, permitting the reuse of the adsorbent. By applying the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models and varying the temperature from 25 to 45°C, it could be concluded that the adsorptive process is not favorable with increase in temperature, and the maximum adsorption capacity of 27.59 mg g⁻¹ was obtained at 25 °C.

Keywords: Adsorption, arsenic, water treatment

1 – INTRODUÇÃO

O arsênio bem como o mercúrio figuram-se como sendo os elementos mais nocivos a saúde, sendo que para o arsênio, a toxicidade depende dos estados de oxidação. O As(V) adsorve fortemente sobre as superfícies de vários minerais, enquanto o As(III) é fracamente adsorvido em um número menor de minerais. Este fato torna o As(III) mais móvel no ambiente e conseqüentemente mais tóxico que o As(V) (OLIVEIRA, 2004). A espécie pentavalente de arsênio apresenta maior afinidade geoquímica no sentido de estabilidade do complexo adsorvido em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, do que as espécies trivalentes (VASCONCELOS, *et al.*, 2004).

A liberação de metais pesados oriundos de minas abandonadas tem se tornado uma importante fonte de contaminação de solos e águas (MARGUÍ *et al.*, 2004). Devido ao fato de não serem biodegradáveis, os metais pesados se acumulam no ambiente, sendo os ecossistemas aquáticos os mais sensíveis à contaminação (VALLE, 2005).

A contaminação por metais pesados atinge valores elevados quando os depósitos minerados são ricos em minerais sulfetados como a pirita e arsenopirita. A exposição da pirita ao oxigênio e a água, leva ao processo de oxidação formando óxidos de ferro e liberando H^+ e SO_4^{2-} , ocasionando a formação das águas de drenagem ácida que é responsável pela mobilidade de metais pesados e arsênio (SILVA *et al.*, 2004; LOREDO, *et al.*, 2006).

A maioria dos problemas ambientais relacionados ao arsênio deve-se a mobilização natural. Porém atividades antropogênicas como a queima de combustíveis fósseis, mineração, uso de pesticidas, herbicidas e o uso como aditivo em rações tem acrescentado um importante impacto ao ambiente (OLIVEIRA, 2004).

A liberação de arsênio para o ambiente ocorre através de mudanças físico-químicas do ambiente, como por exemplo, alteração das condições de oxi-redução do meio. ZOBRIST *et al.* (2000), observaram a dessorção de

arsênio após a redução do As(V) a As(III), sem a dissolução dos óxidos onde as espécies estavam adsorvidas.

Uma avaliação completa dos riscos de contaminação pelo arsênio se dá através do conhecimento das espécies químicas presentes em determinado sistema. Dessa forma a especiação fornece informações importantes sobre a mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade do arsênio no ambiente.

A mobilidade do arsênio no ambiente é relacionada à exposição dos minerais sulfetados que apresentam este elemento. Como as principais fontes de arsênio são a pirita e arsenopirita, a exploração de depósitos contendo estes minerais constituem uma importante fonte de liberação de compostos de arsênio para o ambiente (SMEDLEY & KINNINBURG, 2002).

No Brasil, a região do Quadrilátero Ferrífero apresenta-se diversas mineralizações auríferas sulfetadas como pirita (FeS_2), pirotita (FeS) e arsenopirita (FeAsS), com as quais a distribuição de arsênio guarda importante associação (BASÍLIO *et al.*, 2005; MELLO *et al.*, 2006). A região do Quadrilátero Ferrífero é a mais antiga e importante província aurífera do Brasil. Esta região respondeu pela produção de 1.300 t de Au nos últimos três séculos e, considerando a razão As/Au nos minérios, estima-se que pelo menos 390.000 t de As devem ter sido liberadas para o ambiente. Dessa forma, fica evidente que a região pode apresentar problemas de contaminação com o elemento (PATACA, *et al.*, 2005).

Diante de uma possível contaminação por arsênio nesta região e dos riscos que este elemento pode trazer a saúde da população, estudou-se um processo de remoção de arsênio de águas utilizando o polímero QTS-Fe(III)-R na forma de esferas.

Dessa forma o presente trabalho teve como objetivo sintetizar esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e complexadas com íon Fe(III) (QTS-Fe(III)-R), e avaliar a sua eficiência na adsorção de arsenato através de estudos do pH ótimo, cinética, isoterma de adsorção; adsorção competitiva de íons na capacidade de adsorção do As(V) e dessorção de As(V) do adsorvente; caracterizar física e quimicamente as amostras de águas superficiais e

subterrâneas e, aplicar o processo de remoção em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

2 – Procedimento experimental

2.1 - Síntese das esferas de Quitosana – Fe(III) – Reticulada (QTS-Fe(III)-R)

As esferas foram preparadas a partir da dissolução de 2 g de quitosana (Sigma Aldrich[®]) em 50 mL de ácido acético 5 %. O gel formado ficou sob agitação durante 24 horas até a completa solubilização; após este período a mistura foi gotejada em uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ através de uma bomba peristáltica Masterflex[®], formando-se as esferas a partir do contato das gotas do gel com a solução alcalina pelo princípio da coervação.

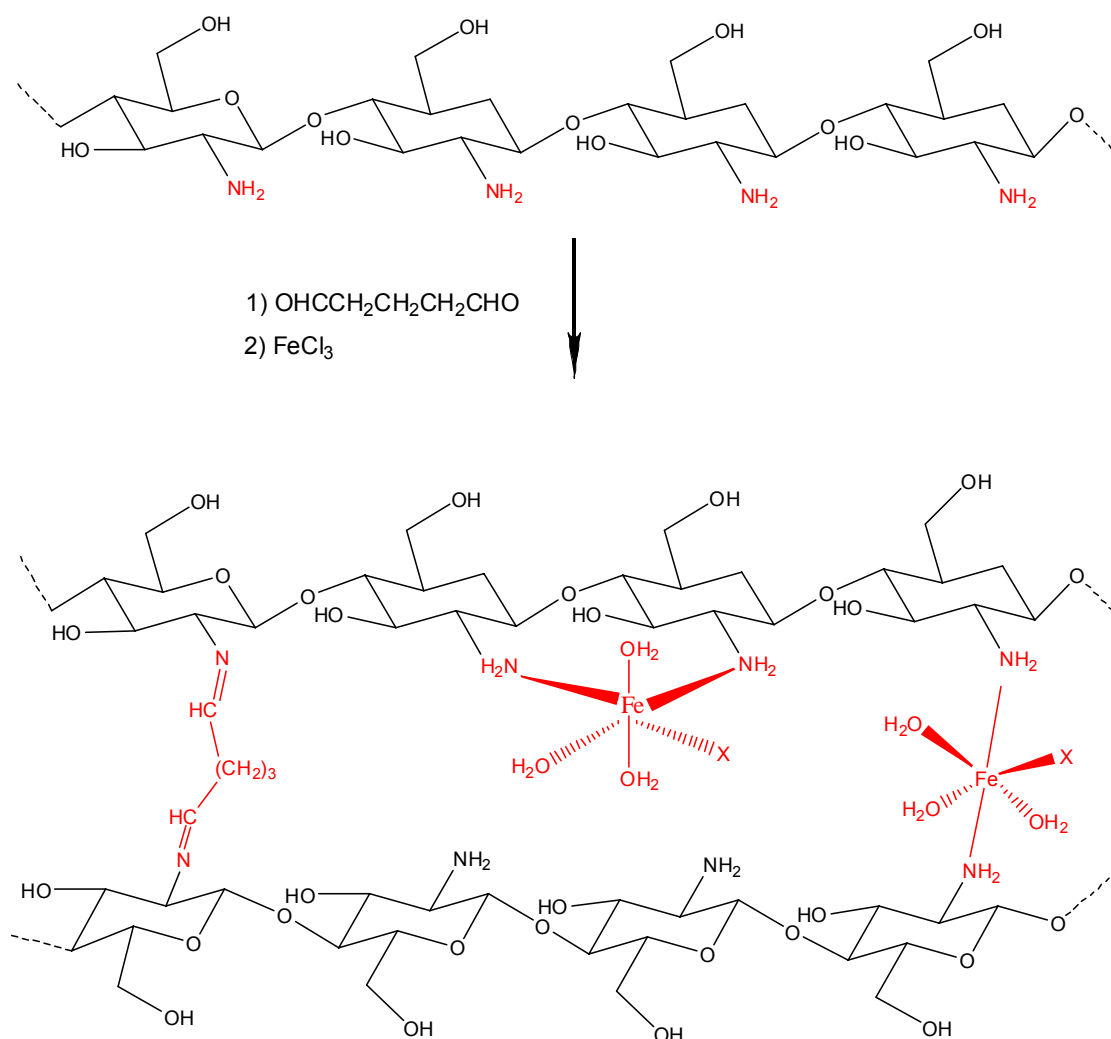
As esferas permaneceram em contato com a solução de NaOH após o gotejamento por 30 minutos. Decorrido este tempo as esferas foram lavadas com água deionizada (Milli-Q[®]) até a água de lavagem apresentar pH = 7,0. A etapa seguinte da síntese foi a reticulação, realizada com pentanodial (Vetec[®]), marca Vetec[®], comercialmente vendido como glutaraldeído. Essa etapa possui a importante função de aumentar a resistência do polímero como também diminuir a sua solubilidade em meio ácido pela formação de reações cruzadas entre a molécula de quitosana e a do aldeído.

O polímero em forma de esferas permaneceu em contato com a solução de glutaraldeído 2,5 % (v/v) mantendo uma proporção de 1,0 g de esferas úmidas para 1,5 mL de solução por 24 horas. Em seguida promoveu-se sua complexação com íons Fe³⁺ através de uma adaptação do modelo de NGAH *et al.*, (2005). As esferas reticuladas, foram colocadas em contato sob agitação, com uma solução de Fe³⁺ preparada pela dissolução de uma massa de FeCl₃ obtendo uma concentração de Fe³⁺ nas proporções indicadas pela equação 2.1.

0,010g de quitosana em pó (Aldrich) ----- 6 mg L⁻¹ de Fe³⁺
 Massa das esferas úmidas reticuladas (g) ----- X mg L⁻¹ de Fe³⁺

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{\text{Massa de esfera úmida (g)} \times 6 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}}{0,01 \text{ (g)}} \quad (2.1)$$

O sistema permaneceu sob agitação por 40 minutos. Passado este período o complexo QTS–Fe(III)–R foi lavado com água deionizada (Milli –Q[®]) com a finalidade de retirar o excesso de Fe(III) não complexado que estava na superfície do polímero. A etapa final da síntese consistiu na secagem das esferas em estufa por 18 horas a 45° C. A estrutura do polímero QTS-Fe(III)-R é representada no esquema 2.1.



Esquema 2.1 - Provável estrutura da Quitosana-Fe(III)-R, onde X pode ser Cl⁻ ou H₂O (OLIVEIRA, 2008).

2.2 – Quantificação do As(V)

O arsênio foi determinado com um espectrômetro de absorção atômica marca VARIAN, modelo SpectrAA-200, equipado com um gerador de hidretos modelo VGA77 (EAA-GH). As determinações foram realizadas com lâmpada de cátodo 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 AsH₃ (arsina), volátil, foi utilizado uma solução de NaBH₄ 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(III) em uma faixa de concentração de 1 a 100 µg L⁻¹, as soluções-padrão foram obtidas a partir de uma solução estoque de As(III) a 1000 mg L⁻¹ pela dissolução de 1,3203 g de óxido arsenioso (previamente seco em estufa a 110 °C por duas horas) em 25,0 mL de KOH 20% (m/v), seguida pela neutralização com H₂SO₄ 20% (v/v) e posterior diluição para 1,0 L com H₂SO₄ 1% (v/v), sendo esta solução estocada a 4 °C no escuro.

2.3 - Estudos de adsorção

A utilização das esferas de QTS-Fe(III)-R na remoção de arsênio das amostras de águas naturais de Ouro Preto foi precedida por 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 e interferência de outros ânions.

Todos os estudos foram realizados em sistema de batelada, sob agitação e controle de temperatura. Em cada etapa do experimento, soluções de arsenato a 75 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 pela dissolução de arsenato de sódio (Na₃AsO₄) em água, a qual foi armazenada a 4 °C na ausência de luz.

2.3.1 – Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R

A dosagem do material adsorvente foi avaliada variando-se as concentrações das esferas de QTS-Fe(III)-R no intervalo de 0,5 a 15 g L⁻¹ em frascos mantidos sob agitação com soluções de As(V) a 75 mg L⁻¹ e pH = 7,0.

As amostras ficaram em contato com o adsorvente por 24 horas e seguida foram submetidas à separação da fase sólida por filtração sendo então determinada a concentração de arsênio.

2.3.2 – Avaliação do pH na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R

A influência do pH no processo de adsorção foi estudada através do preparo de diversas soluções de As(V) na concentração de 75 mg L⁻¹ e dosagem do adsorvente de 5 g L⁻¹. As amostras tiveram o pH ajustado na faixa de 2 a 12. O sistema ficou sob agitação durante 24 horas e, após este intervalo o adsorvente foi separado da solução por filtração, sendo novamente determinada a concentração de arsênio.

2.3.3 – Determinação do tempo de equilíbrio na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R

O tempo de equilíbrio foi estudado durante 12 horas de experimento, utilizando soluções de As(V) a 75 mg L⁻¹, dosagem do adsorvente de 5 g L⁻¹ e o pH ajustado para 7.

A cada intervalo de tempo pré-determinado eram retiradas alíquotas do sobrenadante as quais posteriormente foram diluídas para quantificar a concentração de arsênio total.

2.3.4 – Estudo da capacidade de adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe-R

O estudo da capacidade de adsorção foi realizado a partir da aplicação das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Estudou-se uma faixa de concentração de 1 a 160 mg L⁻¹. As amostras tiveram o pH ajustado para o valor ótimo de adsorção, sendo mantidas sob agitação durante 2 horas (tempo de equilíbrio de adsorção). Depois de estabelecido o tempo de equilíbrio, procedeu-se à filtração das amostras e à quantificação do arsênio total.

2.3.5 – Efeito da competição de ânions na adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe-R

A competição de ânions com o As(V) pelos sítios de adsorção, foi avaliada utilizando-se soluções de Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ e PO₄³⁻ nas concentrações 1,0; 10,0; 30,0 e 50,0 mmol L⁻¹ para cada ânion, com uma concentração de As(V) de 1 mmol L⁻¹. Para este estudo fixaram-se as condições ótimas de adsorção, como pH, tempo de equilíbrio e dosagem do adsorvente.

Ao final desta etapa experimental, as amostras foram submetidas à filtração e foi determinada a concentração de arsênio total.

2.4 – Avaliação da recuperação do adsorvente por dessorção

A recuperação do material adsorvente foi realizada com soluções de ácido cítrico, clorídrico e tartárico nas concentrações de 0,01; 0,10 e 1,00 mol L⁻¹.

Inicialmente promoveu-se a saturação das esferas de QTS-Fe(III)-R com As(V), as quais ficaram em contato com as soluções de arsênio durante o tempo de equilíbrio de adsorção. A etapa posterior à saturação foi o contato com as soluções dessorvedoras sob agitação por 12 horas. Decorrido este período o sobrenadante foi recolhido por filtração e realizou-se a leitura da concentração de arsênio total nas amostras.

No procedimento anterior foi escolhido o melhor eluente para remover o arsênio das esferas de QTS-Fe-R, feito isto realizou-se a dessorção em ciclos, escolhendo a concentração que proporciona uma melhor recuperação do arsênio adsorvido.

Os ciclos foram realizados a cada 12 horas, sendo que ao final de cada um, a solução ácida era trocada e a concentração de arsênio total era determinada.

2.5 – Coleta e preservação das amostras de águas naturais

A coleta das amostras utilizadas neste trabalho foi realizada na cidade de Ouro Preto, situada no Quadrilátero Ferrífero, MG, Brasil. Nesta região há contaminação natural e antropogênica por arsênio, relacionado à presença de depósitos auríferos sulfetados (BORBA, 2004).

Dentre as várias fontes de águas superficiais e subterrâneas encontradas na cidade de Ouro Preto, foram selecionados sete pontos de amostragem, dos quais cinco foram de minas, um coletado em uma residência e outra amostra coletada no Ribeirão do Carmo, situado à montante de Ouro preto e Mariana, MG.

Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno de 10 L de capacidade e frascos de vidro âmbar de 250 mL, previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10 % (v/v) e posteriormente com água deionizada e água do próprio local de coleta. Foram coletadas três amostras de água em cada ponto, sendo duas delas mantidas de modo natural para análise dos ânions e oxigênio dissolvido e outra (destinada à análise de cátions, remoção e especificação de arsênio) imediatamente acidificada com HCl concentrado, promovendo um valor de pH menor que 2, para evitar adsorção de arsênio sobre a superfície do frasco e fenômenos de precipitação. Todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

2.6 – Caracterização físico-química das amostras de águas naturais

Em cada ponto de coleta foram feitas medições “*in situ*” do potencial da solução (Eh), temperatura, sólidos totais dissolvidos, condutividade, utilizando-se um medidor portátil Schott Konductometer Handylab LF 613T.

Os valores de pH foram determinados utilizando-se um medidor de pH portátil digital, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata/cloreto de prata, com correção de temperatura automática e precisão de três casas decimais. O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

As técnicas empregadas para análises de oxigênio dissolvido e alguns íons característicos (Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-}) foram descritas por GREENBERG & EATON (1998).

2.7 – Aplicação das esferas de Quitosana-Fe(III)-Reticulada na remoção de arsênio de amostras de águas naturais

Após a avaliação das condições ótimas de adsorção de arsênio por esferas de Quitosana-Fe(III)-Reticulada, aplicou-se o processo nas amostras de água naturais coletadas. Para tal, realizou-se a adição de As(V) na concentração de 1 mg L^{-1} , cuja finalidade foi de avaliar a capacidade de remoção em matrizes naturais nas concentrações mais altas do que as normalmente encontradas.

As esferas permaneceram em contato com as amostras durante o tempo de equilíbrio de adsorção e foram em seguida separadas por filtração determinando-se a concentração de arsênio total por EAA-GH.

Após a aplicação do processo de adsorção nas amostras de águas naturais deu-se seqüência a recuperação do material adsorvente, conforme descrito no item 2.4 para amostras sintéticas. Nesta etapa do experimento, foi utilizado o eluente que proporcionou a melhor dessorção de arsênio das esferas, sendo este aplicado em ciclos até a completa recuperação do adsorvente.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Efeito do pH na adsorção

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.

Neste trabalho foram realizados ensaios de adsorção de As(V) em diferentes valores de pH em um intervalo de 2 a 12, com objetivo de verificar a eficiência da QTS-Fe(III)-R. Os resultados são mostrados na figura 2.1.

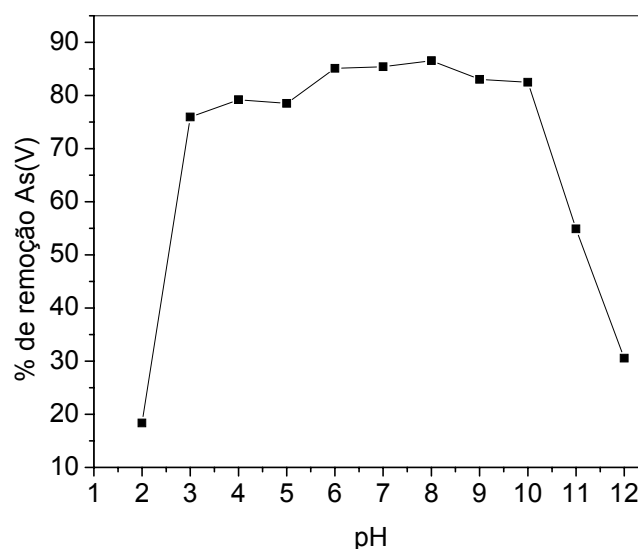


Figura 2.1 – Influência do pH na adsorção de As(V); condições experimentais: As(V) 75 mg L^{-1} , tempo de contato de 24 horas.

Pode-se notar pela figura 2.1 que o processo de adsorção de As(V) pelo adsorvente apresenta baixa eficiência em valores de pH muito baixo e muito alto sendo os melhores resultados obtidos entre 6 e 8. Em pH baixo as espécies

de arsênio podem se encontrar na maioria das vezes sem carga na forma ácida H_3AsO_4 ; à medida que o pH aumenta ocorre a formação de espécies desprotonadas de As(V) na forma dos oxiânions $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ que são adsorvidos pelo sítio de adsorção positivo gerado pelo ferro complexado pela quitosana (GHIMIRE *et al.*, 2003).

Assim, observou-se uma adsorção máxima no intervalo de pH de 6 a 8 em que as condições de cargas elétricas descritas acima são observadas. 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.

3.2 - Cinética de adsorção

Utilizando o pH ótimo 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.

Através da figura 2.2 pode-se observar um decaimento rápido da concentração inicial nas primeiras horas tanto para o As(V) quanto para o As(III), sendo o equilíbrio atingido em 2 horas de contato da solução com o adsorvente para o As(V) e 3 horas para o As(III). Os valores da quantidade adsorvida (Q_e) de As(III) e As(V) determinados experimentalmente, foram de 12,10 e 12,89 $mg\ g^{-1}$ respectivamente.

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 1.7, 1.9 e 1.10 respectivamente, sendo que a aplicabilidade destes modelos foi avaliada pela correlação dos dados cinéticos.

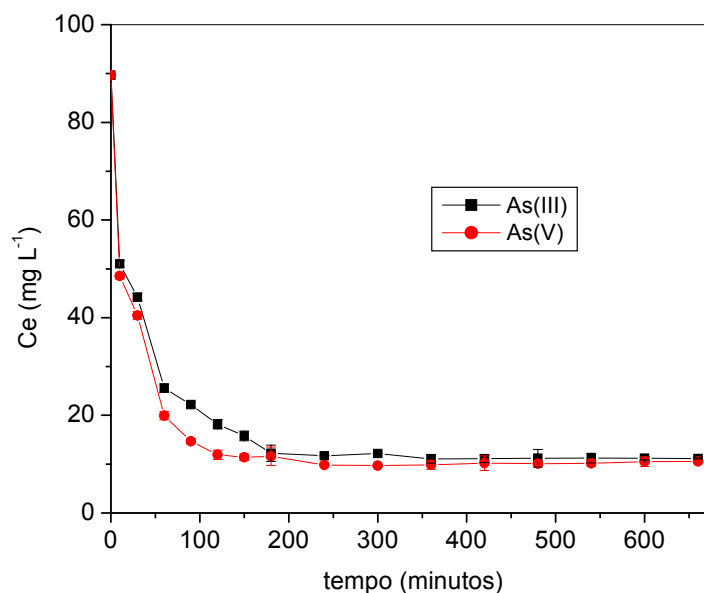


Figura 2.2 – Avaliação do tempo de equilíbrio de adsorção de As(V) e As(III). Condições experimentais: As(V) e As(III) a 75 mg L^{-1} , tempo de contato 11 horas, pH = 7,0.

A avaliação de cada modelo cinético para o As(V) é apresentada na tabela 2.1. Os gráficos das regressões obtidas em cada modelo são apresentados no anexo I. Observa-se ausência de correlação para o modelo de pseudo-primeira-ordem, além do fato de a estimativa do valor do Q_e estar diferente do valor determinado experimentalmente. Em relação ao modelo de difusão intrapartícula foram observadas duas regiões lineares, a primeira obtida até 64 % do valor da capacidade de adsorção da QTS-Fe(III)-R durante o período de 90 minutos de agitação, e a segunda a partir do valor da primeira regressão até a condição de equilíbrio, obtendo-se dessa forma dois valores da constante de difusão intrapartícula. A primeira região linear do modelo demonstra a adsorção instantânea na superfície do adsorvente e

a segunda refere-se a difusão intrapartícula (BHATTACHARYYA & SHARMA, 2005).

Tabela 2.1 – Avaliação dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(V) pela aplicação dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

^a Pseudo-primeira-ordem			^a Pseudo-segunda-ordem		
Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)	R ²
0,094	5,76 x10 ⁻³	0,375	13,24	7,09x10 ⁻³	0,999
^a Difusão intrapartícula					
^b K _i mg/g min ^{1/2}		^b R ²	^c K _{ii} (mg/g min ^{1/2})		^c R ²
0,987		0,994	0,016		0,910

^a Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹, pH = 7,00, tempo de contato 11 horas.

^b Primeira região linear obtida pelo modelo de difusão intrapartícula.

^c Segunda região linear obtida pelo modelo de difusão intrapartícula.

O gráfico da regressão do modelo de difusão intrapartícula, em seus dois estágios de linearidade apresentou coeficiente linear diferente de zero. Os valores de C' para primeira e segunda regressão foram respectivamente 2,23 e 13,32 mg g⁻¹. Este fato indica que estão ocorrendo outros fenômenos de interação entre adsorvente e adsorvato, e que o fenômeno da difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo de adsorção.

De acordo DIZGE *et al.* (2008), quanto maior for o valor de C' maior será o efeito da camada limite. Pelos valores de C' obtidos, observa-se que, nos primeiros 90 minutos de contato entre a solução e o adsorvente (intervalo de tempo onde foi aplicada a primeira regressão), o efeito da camada limite é menor, ou seja, menor é a resistência à difusão dos íons na superfície do adsorvente. O segundo valor de C' é maior, indicando que de 90 minutos até atingir o equilíbrio da adsorção aumenta-se a resistência à difusão dos íons nos poros do adsorvente.

Foi obtida uma excelente correlação para o modelo de pseudo-segunda-ordem, sendo que o valor de Q_e estimado pelo modelo é próximo ao valor obtido no experimento.

Dessa forma o modelo de pseudo-segunda-ordem foi aplicado por todo o período estudado. Este fato indica que o processo de interação entre o adsorvente e o adsorvato é regido por quimiossorção ou adsorção química (WU *et al.*, 2001). O modelo de pseudo-segunda-ordem pode predizer que o processo de adsorção envolve os elétrons de valência da espécie adsorvida e os sítios de adsorção do adsorvato (FAGUNDES *et al.*, 2001).

Foram realizados também, estudos de tempo de equilíbrio e aplicação dos modelos cinéticos para o As(III). Em relação ao tempo de equilíbrio de adsorção, pode-se observar pela figura 2.2 que ele foi maior que o valor obtido nos estudos para o As(V), sendo o equilíbrio atingido em 3 horas de experimento. Este fato demonstra que o processo de adsorção do As(III) é mais lento que do As(V). VASCONCELOS *et al.* (2004), avaliaram a adsorção de As(III) e As(V) em rejeitos de mineração e obtiveram tempos de equilíbrio para As(III) e As(V) de 48 e 24 horas, respectivamente.

Aplicando os modelos cinéticos observou-se que o modelo de pseudo-primeira-ordem não se ajustou aos dados experimentais. O modelo de pseudo-segunda-ordem ajustou-se bem aos dados experimentais como pode ser observado pela tabela 2.2 e figura A.3 do anexo I. Dessa forma pode-se dizer que o fenômeno de adsorção de As(III) segue uma cinética de pseudo-segunda-ordem, semelhante à do As(V).

Através da aplicação do modelo de difusão intrapartícula (tabela 2.2 e figura A.4), observou-se o ajuste somente na etapa inicial do processo de adsorção, diferentemente do As(V), para o qual o modelo apresentou duas regiões de ajuste linear. Dessa forma o fator limitante da adsorção de As(III) nas condições estudadas, pelas esferas de QTS-Fe(III)-R, é adsorção instantânea do adsorvato na superfície do adsorvente.

Tabela 2.2 – Avaliação dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(III) pela aplicação dos modelos de pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

^a Pseudo-segunda-ordem			^a Difusão intrapartícula	
Q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)	R ²	^b K _i (mg/g min ^{1/2})	^b R ²
13,454	5,528 x 10 ⁻³	0,999	0,815	0,990

^a Condições experimentais: As(III) 75 mg L⁻¹, pH = 7,00, tempo de contato 11 horas.

^b Primeira região linear obtida pelo modelo de difusão intrapartícula.

3.3 - Efeito da dosagem do polímero QTS-Fe-R na adsorção de As(V)

Avaliou-se a concentração do polímero QTS-Fe(III)-R numa faixa de 0,5 a 15 g L⁻¹, colocando-se adsorvente e adsorvato em contato sob agitação em banho termostatizado a 25 °C por duas horas (tempo de equilíbrio). 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 2.3). 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 adsorvato.

Como a diferença entre a porcentagem de adsorção para as dosagens de 5 g L⁻¹ a 15 g L⁻¹ foi de apenas de 5 %, preferiu-se trabalhar com 5 g L⁻¹ de QTS-Fe(III)-R por ser mais viável em termos econômicos.

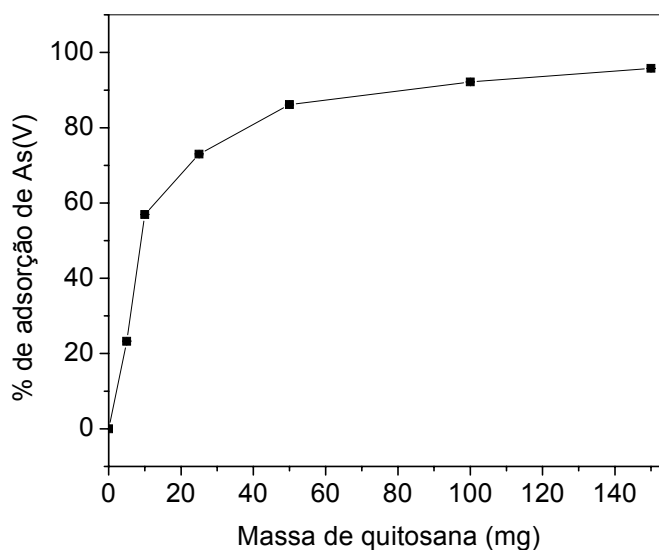


Figura 2.3 – Avaliação da dosagem do adsorvente na adsorção de As(V).
Condições: As(V) 75 mg L⁻¹, pH = 7,00; tempo de contato 6 horas.

3.4 - Isotermas e entalpia de adsorção

Outro fator importante do estudo de adsorção é a relação entre a concentração nas duas fases, sólida e líquida, a uma temperatura fixa, caracterizando a isoterma de adsorção ou de equilíbrio (BARROS *et al.*, 2000).

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção do polímero QTS-Fe(III)-R na dosagem de 5 g L⁻¹, em uma faixa de concentração de 1 a 160 mg L⁻¹ de As(V) nas temperaturas de 25,0; 30,0; 35,0; 40,0 e 45,0 °C. Os dados foram ajustados pela regressão não linear aplicada aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich.

O modelo da isoterma de Langmuir representado pela equação 1.1, define os parâmetros de adsorção em monocamada e considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia (JUNIOR, 2003).

Outro modelo de adsorção bastante utilizado é o de Freundlich, que trata da adsorção em multisítios, considerando a superfície do adsorvente como

sendo heterogênea (BARROS, 2001). O modelo de Freundlich é representado pela equação 1.5.

Pela aplicação desses dois modelos de adsorção, obtiveram-se os dados mostrados na tabela 2.3, onde se observa boa correlação entre as variáveis estudadas nos dois casos.

As estimativas dos parâmetros de Langmuir mostraram a boa aplicabilidade deste modelo para adsorção de As(V) pela QTS-Fe(III)-R, pode-se observar pelo valor da constante b , uma boa afinidade do adsorvato pelo adsorvente, que é também confirmada pelo fator de separação adimensional (R_L) calculado para as cinco isotermas estudadas. Valores de R_L entre zero e um indicam adsorção favorável, fato confirmado experimentalmente para o adsorvente estudado (BARROS, 2001).

Tabela 2.3 – Resultados dos parâmetros de adsorção pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich.

^a Modelo de Langmuir					^a Modelo de Freundlich			
T(°C)	R_L	b (L mg ⁻¹)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	R^2	T (°C)	K_F	n	R^2
25,0	0,048	0,1252	27,59	0,954	25,0	5,9706	2,6099	0,9855
30,0	0,078	0,0739	25,98	0,995	30,0	3,5123	2,1731	0,9902
35,0	0,086	0,0667	19,90	0,982	35,0	2,1117	2,0013	0,9878
40,0	0,119	0,0462	20,98	0,997	40,0	1,9792	1,9970	0,9760
45,0	0,146	0,0365	17,64	0,980	45,0	1,3929	1,8754	0,9953

^aCondições experimentais: pH = 7,00; tempo de contato 6 horas.

Os dados apresentados na tabela 2.3, indicam uma boa capacidade de adsorção de arsenato pelas esferas de QTS-Fe(III)-R. SILVA (2008), estudou a adsorção de arsenato em óxidos de ferro a temperatura de 25 °C e obteve para hematita (α -Fe₂O₃) e goethita (FeOOH) adsorção máxima de 14,475 e 7,575 mg g⁻¹ e para ferridrita (Fe₅(HO)₈.4H₂O) 94,35 mg g⁻¹. PARK *et al.* (2009), avaliaram a adsorção de arsenato em nanopartículas de maghemita (γ -Fe₂O₃) para as temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C obtendo respectivamente, as seguintes

capacidades máximas de adsorção: 2,928; 4,643; 2,859 e 3,505 mg g⁻¹. Dessa forma, observa-se de modo geral, que a complexação do íon férrico na quitosana reticulada apresentou melhores resultados para a capacidade máxima de adsorção em relação a estes óxidos de Fe³⁺ com exceção para ferridrita. Outro fator importante associado ao complexo QTS-Fe(III)-R, é a sua utilização na forma de esferas, isto possibilita o seu uso em filtros sem haver problemas interrupção do fluxo do fluido no leito adsorvente.

A adsorção de As(V) pela QTS-Fe(III)-R 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. De modo geral, ambos os modelos podem ser utilizados para explicar a adsorção de As(V) pelo polímero QTS-Fe(III)-R.

O cálculo da entalpia aparente de adsorção foi realizado a partir das equações 1.2 e 1.3. O desenvolvimento algébrico aplicado nos cálculos é mostrado a seguir.

Aplicando o logaritmo neperiano à equação 1.2 temos a equação 2.1:

$$\ln(KL) = \ln \left(A e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \right) \quad (2.1)$$

Aplicando as propriedades logarítmicas na equação 2.1, obtém-se a equação linear 2.2:

$$\ln(KL) = \ln A - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.2)$$

O valor da entalpia é calculado através da equação de regressão obtida plotando-se a curva de $\ln K_L$ versus $1/T$, como é mostrado na figura 2.4, sendo

o coeficiente angular da regressão igual ao termo $\frac{\Delta H}{R}$ da equação 2.2.

A entalpia para o processo de adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R foi de -61,14 kJ mol⁻¹, este valor indica que o fenômeno é exotérmico e

a adsorção é de natureza química ou quimiossorção (CIOLA, 1981 citado por BARROS, 2001).

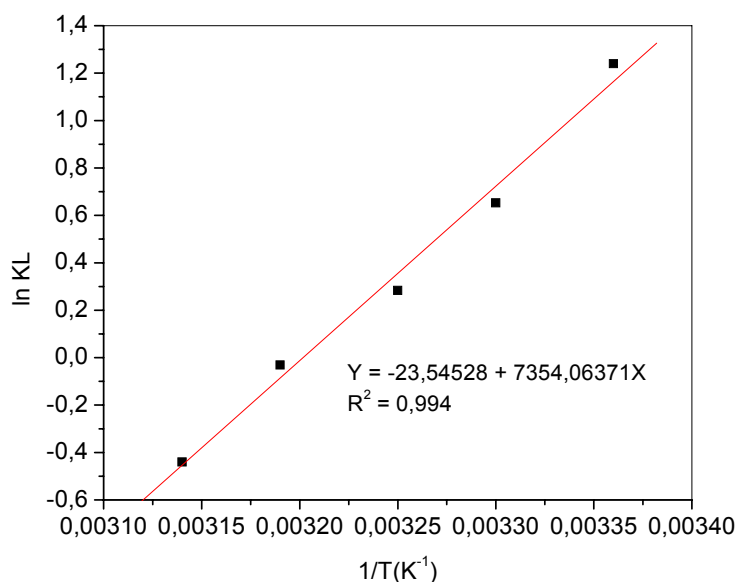


Figura 2.4 – Regressão Linear do logaritmo neperiano da constante de Langmuir em relação ao inverso da temperatura.

Foi realizado o estudo da adsorção com a espécie As(III) nas mesmas condições aplicadas ao As(V). Os estudos foram realizados em diferentes concentrações de As(III) e à temperatura de 25 °C, em seguida foram aplicados aos dados experimentais os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich.

De acordo com a tabela 2.4, pode-se observar um bom ajuste para os modelos estudados. Avaliando-se a capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir, observou-se uma diminuição da capacidade adsortiva do As(III) em relação ao As(V). Este fato está relacionado à distribuição das espécies de arsênio em solução de acordo com o pH do meio. A espécie ácida de As(III) (H_3AsO_3), apresenta um valor de $pK_1 = 9,2$, enquanto que as espécies de As(V) apresentam $pK_1 = 6,8$ (MENG *et al.*, 2000). Os estudos de adsorção foram realizados em $pH = 7,0$; dessa forma as espécies de As(III)

apresentam-se na sua maioria protonadas em solução, dificultando assim o fenômeno de adsorção, haja vista que o processo de adsorção de arsênio pelas esferas de QTS-Fe(III)-R é realizado predominantemente através do sítio de adsorção positivo contendo o íon férrico presente na estrutura do complexo.

PARTEY (2008), obteve resultados semelhantes, estudando a adsorção de As(III) e As(V) em Ferro-Laterite, observando maior capacidade de adsorção de As(V) em relação ao As(III) a pH = 7,0.

Tabela 2.4 – Resultados dos parâmetros de adsorção pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich.

^a Modelo de Langmuir				^a Modelo de Freundlich		
RL	b(L mg)	q _{máx} (mg/g)	R ²	K _F	n	R ²
0,038	0,157	21,24	0,975	4,872	2,743	0,987

^aCondições experimentais: pH = 7,00, tempo de contato 6 horas, As(III) a 75 mg L⁻¹.

3.5 – Estudos simultâneos de adsorção/dessorção

Os estudos de dessorção foram realizados utilizando como extratoras soluções de ácido cítrico, ácido clorídrico e ácido tartárico. Inicialmente promoveu-se a saturação do adsorvente com As(V), após este procedimento as esferas de QTS-Fe(III)-R foram colocadas em contato com os dessorventes.

O ácido cítrico apresentou a melhor capacidade de dessorção frente aos outros ácidos, com uma remoção de 56 % de As(V) na concentração de 0,01 mol L⁻¹. Objetivando melhores resultados na recuperação do adsorvente, realizou-se a dessorção em ciclos. De acordo com os resultados mostrados na figura 2.5, em cinco ciclos conseguiu-se uma remoção de arsênio das esferas de QTS-Fe(III)-R próxima aos 100 %.

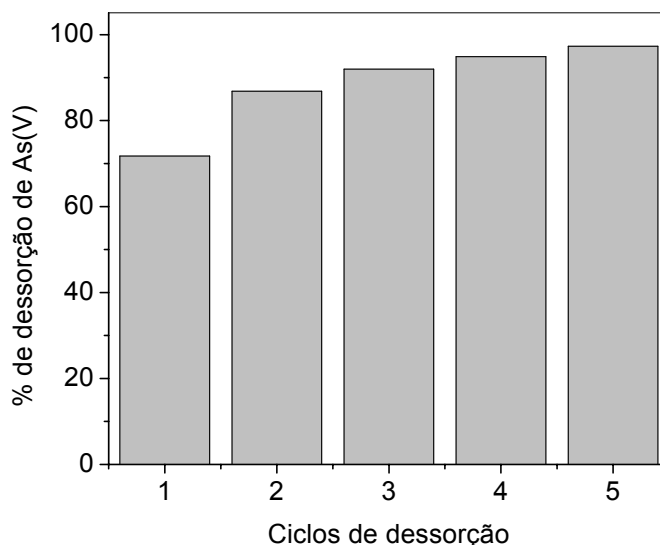


Figura 2.5 – Avaliação da dessorção de As(V). Condições experimentais: Tempo de contato 12 horas, ácido cítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

DAMBIES *et al.* (2000), obtiveram resultados semelhantes, sendo a solução de ácido cítrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ o melhor eluente (soluções ácidas) para íons As(V), com uma dessorção de aproximadamente 100 %.

A QTS-Fe(III)-R foi submetida a quatro ciclos de adsorção/dessorção, de forma a avaliar o reuso do material adsorvente. Após passar pelos cinco ciclos de dessorção descritos anteriormente, as esferas de QTS-Fe(III)-R foram utilizadas novamente para adsorção, permanecendo em contato por duas horas sob agitação com uma solução de As(V), cuja concentração era de 75 mg L^{-1} ; em seguida determinou-se a concentração de As(V) no equilíbrio. As esferas saturadas com íons arsenato passaram novamente pelos cinco ciclos de dessorção de 12 horas cada, e foram novamente utilizadas na adsorção. Esse procedimento foi sucessivo até completar os quatro ciclos de adsorção/dessorção.

Os resultados desse procedimento estão apresentados na figura 2.6, onde se observa uma pequena diminuição na capacidade adsortiva das esferas de QTS-Fe(III)-R. Dessa forma o adsorvente apresenta-se viável para ser

reaproveitado por várias vezes sem a necessidade de trocá-lo por esferas não utilizadas.

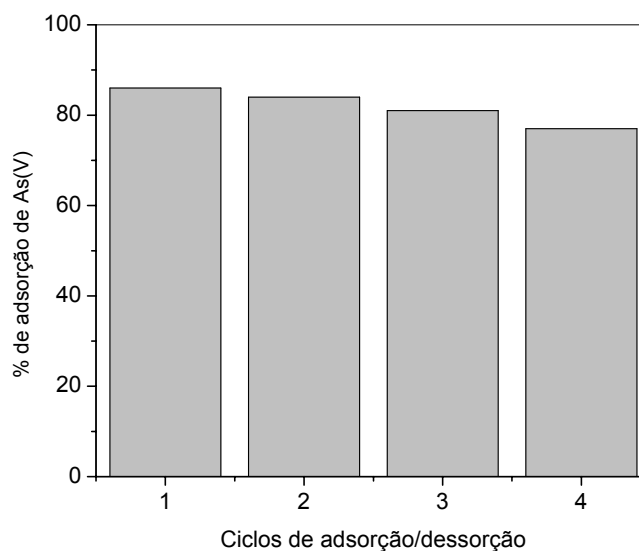


Figura 2.6 – Avaliação da capacidade adsorptiva das esferas de QTS-Fe(III)-R em ciclos de adsorção/dessorção; As(V) a 75 mg L^{-1} ; pH = 7,0; tempo de contato na adsorção: 2 horas; tempo de contato na dessorção: 12 horas.

3.6 - Competição de ânions na adsorção de As(V)

Este estudo foi realizado com a finalidade de avaliar a adsorção de As(V) por esferas de QTS-Fe(III)-R na presença de ânions como nitrato, sulfato, cloreto e fosfato. Foram preparadas soluções de cada ânion, nas concentrações de 2,0; 20,0; 60,0 e 100 mmol L^{-1} e As(V) à 2 mmol L^{-1} . Posteriormente, adicionaram-se 5 mL de cada solução dos ânions supracitados separadamente e 5 mL de solução de As(V) em frascos de polietileno em duplicata; dessa forma diluiu-se duas vezes as soluções iniciais, obtendo uma concentração final dos ânions nitrato, sulfato, cloreto e fosfato de 1,0; 10,0; 30,0 e $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e As(V) 1 mmol L^{-1} . O sistema permaneceu sob agitação por duas horas em

contato com 50 mg de esferas de QTS-Fe(III)-R. Na figura 2.7 estão apresentados os resultados. Apesar de as concentrações dos ânions utilizados estarem muito acima do valor normalmente encontrado em águas naturais, observa-se uma competição menor para cloreto e nitrato em relação ao sulfato e fosfato, sendo que esta competição pelos sítios de adsorção As(V) cresce com o aumento da concentração dos respectivos ânions. Dentre os ânions estudados, a competição foi mais significativa para o fosfato e sulfato nessa ordem. Isto está relacionado à sua maior densidade de carga, favorecendo dessa forma a interação com os sítios de adsorção gerados pelo ferro complexado na estrutura do polímero. Em relação ao fosfato existe o fato da semelhança química com o arsênio, haja vista que eles pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica (DAMBIES *et al.* 2000).

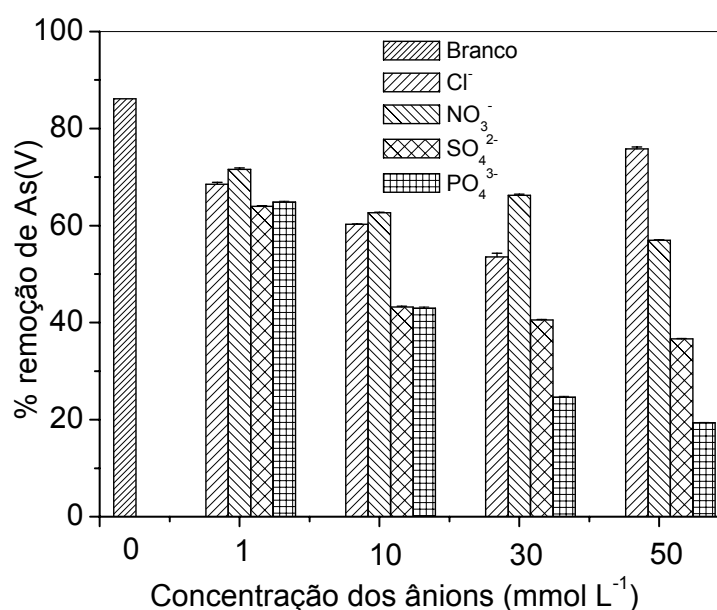


Figura 2.7 – Avaliação da competição de ânions na adsorção de As(V).
Condições: As(V) 1 mmol L⁻¹, tempo de contato 2 horas.

3.7 - Caracterização físico-química e aplicação em amostras de águas naturais

A avaliação do processo de adsorção de arsênio por QTS-Fe(III)-R em águas naturais, foi realizada pela especiação de arsênio em oito pontos de amostragem, sendo eles de minas, residência e rio coletadas nas cidades de Ouro Preto e Mariana, MG, seguida da aplicação do adsorvente nessas amostras (Tabela 2.5). Foram encontrados valores de concentrações para o arsênio total [As(III) e As(V)] nas minas B, C e F acima do permitido pela legislação do ministério da saúde, que é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. A água de torneira encontra-se com concentração de arsênio total 9 vezes mais alta que o máximo aceitável para águas naturais da Classe II destinada para o abastecimento, após tratamento convencional ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) (EPA, 2000; CONAMA, 2005).

Tabela 2.5 – Caracterização físico-química das amostras de águas naturais coletadas em Ouro Preto.

Localidades	Salinidade (mg L ⁻¹)	Eh (mv)	pH	Condutividade (µs cm ⁻¹)	Temperatura °C	Oxigênio dissolvido (mgL ⁻¹)	As(III) (µg L ⁻¹)	As(V) (µg L ⁻¹)
A	19,0	153,9	6,41	22,6	20,1	14,1	0,25 ± 0,006	2,58 ± 0,71
B	78,0	21,8	6,55	90,0	19,9	21,48	31,28 ± 0,87	164,61 ± 2,75
C	116,0	88,0	5,61	133,7	25,6	13,8	18,54 ± 0,20	120,67 ± 1,48
D	156,0	90,3	6,90	180,7	22,3	14,16	0,83 ± 0,007	7,90 ± 0,12
E	20,0	81,2	6,60	22,7	19,2	13,26	1,18 ± 0,26	5,56 ± 0,51
F	25,0	163,2	6,12	29,3	20,4	12,24	1,50 ± 0,05	12,27 ± 0,41
Ribeirão do Carmo	203,0	16,6	7,17	135,0	23,5	15,24	4,40 ± 0,03	22,86 ± 0,14
Residência	73,0	131,6	5,80	84,5	20,3	14,46	11,04 ± 0,34	79,94 ± 1,06

As amostras apresentaram os parâmetros potencial redox (Eh), temperatura, salinidade, condutividade e oxigênio dissolvido dentro dos limites estabelecidos para as normas de qualidade de águas utilizadas para consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000; EPA, 2000). Pela tabela 2.5, pode-se observar que as concentrações de As(V) são superiores às de As(III). Apesar de tais amostras águas apresentarem potencial redox relativamente baixo, elas possuem boas condições de aeração (oxigênio dissolvido), promovendo uma maior quantidade de espécies oxidadas frente às reduzidas.

Dependendo da origem da água foram encontradas diferentes concentrações de arsênio. Com a finalidade de avaliar a eficiência do processo adsorativo em amostras naturais, adicionaram-se 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) em cada amostra, sendo que na região do Quadrilátero Ferrífero já foram encontradas concentrações superiores a esta (MATSCHULLAT *et al.*, 2000). Os resultados são apresentados na tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Resultados da remoção de arsênio, pelo emprego das esferas de QTS-Fe(III)-R em amostras de águas coletadas em Ouro Preto.

Localidades	^a As(V) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^a C _{eq} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% remoção
A	1000,0	2,3	99,8
B	1000,0	8,4	99,3
C	1000,0	6,7	99,4
D	1000,0	3,4	99,7
E	1000,0	4,5	99,6
F	1000,0	5,2	99,5
Ribeirão do Carmo	1000,0	6,8	99,3
Residência	1000,0	6,3	99,4

^aCondições experimentais: tempo de contato 2 horas; temperatura = 25 °C; dosagem do adsorvente 5 g L⁻¹.

Pelos resultados obtidos pôde-se observar que a QTS-Fe(III)-R apresentou elevada eficiência na remoção de arsênio. A taxa de adsorção foi superior aos 99 %, considerando o arsênio adicionado e o que já estava presente nas amostras, dessa forma as amostras de águas contendo arsênio em concentrações acima de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ tornaram-se próprias para o consumo após processo de adsorção.

4 – CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção de As(V) pelas esferas de Quitosana-Fe(III)-R 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 $5,00 \text{ g L}^{-1}$. O pH escolhido foi 7,0 por ser o pH ótimo de adsorção e próximo ao encontrado em águas naturais. O estudo do tempo de adsorção de As(V) pelo adsorvente mostrou que o equilíbrio foi alcançado em 120 minutos.

A capacidade de adsorção máxima utilizando o modelo da Isoterma de Langmuir mostrou-se dependente da temperatura, devido ao fato do processo ser exotérmico com o aumento da temperatura a adsorção é desfavorecida. Dessa forma o maior valor da capacidade de adsorção foi de $27,6 \text{ mg g}^{-1}$ a 25°C . 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 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 fosfato, porém em concentrações muito superiores às normalmente encontrada em amostras de águas. Verificou-se também que o adsorvente QTS-Fe(III)-R pode ser regenerado com ácido cítrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Logo, o processo de adsorção/dessorção de arsênio apresentou-se como um

método adequado para ser utilizado no tratamento de águas de regiões contaminadas, principalmente se for utilizado em sistema de filtro na própria residência.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ARSÊNIO POR ESFERAS DE QUITOSANA-Fe(III)-RETICULADA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Resumo

O desenvolvimento deste trabalho experimental propõe um método eficiente de tratamento de águas contaminadas por arsênio. O processo é baseado na utilização de colunas de leito fixo recheadas com esferas de Quitosana-Ferro(III)-Reticulada, por onde é bombeada uma solução de As(V), através de uma bomba peristáltica em fluxo contínuo. 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 diminuição da vazão. Outro parâmetro que depende do tamanho da coluna e do fluxo da solução é o tempo de contato entre solução e o adsorvente (EBCT), mostrando ser proporcional ao tamanho do leito e à velocidade do fluido. A capacidade máxima de adsorção com a vazão de 2 mL min⁻¹ foi de 195,98 mg g⁻¹ e com 1 mL min⁻¹ foi de 116,42 mg g⁻¹. A capacidade de adsorção de As(V) foi influenciada pela presença do ânion fosfato, apresentando os valores de 58,96; 16,53 e 11,71 mg g⁻¹ para as concentrações de 1,0; 10,0 e 30,0 mmol L⁻¹ de PO₄³⁻. A porosidade calculada foi de 0,59. Os estudos de dessorção apresentaram remoção de 100 % para os ácidos cítrico e clorídrico nas concentrações de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹, de 240 e 150 minutos, 120 e 180 minutos respectivamente. A determinação dos parâmetros do modelo de Bohart e Adam mostraram uma boa capacidade de retenção de As(V), para o fluxo de 2 mL min⁻¹ a capacidade adsortiva por volume de leito (N₀) igual a 8787,58 mg L⁻¹, e a constante cinética (K) igual a 0,132 L mg⁻¹ h⁻¹ e com fluxo de 1 mL min⁻¹, N₀ foi de 6302,46 mg L⁻¹ e K igual a 0,214 L mg⁻¹ h⁻¹.

Palavras-chaves: Arsênio, Quitosana-Ferro(III)-Reticulada, coluna de leito fixo

EVALUATION OF ARSENIC REMOVAL BY CROSSLINKED CHITOSAN- Fe(III) IN A FIXED-BED COLUMN

Abstract

The development of this experimental study proposes an efficient method for the treatment of waters contaminated by arsenic. The process is based on the use of fixed bed columns filled with Chitosan-Fe(III) crosslinked spheres, which an As(V) solution is pumped by a continuous flow peristaltic pump.

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. Another parameter which depends on the size of the column is the contact time between solution and adsorbent (EBCT), which showed to be proportional to the bed size and velocity of the fluid. The maximum adsorption capacity with a flow of 2 mL min⁻¹ was 195.98 mg g⁻¹ and for 1 mL min⁻¹ was 116.42 mg g⁻¹. As(V) adsorption capacity was influenced by the presence of the phosphate anion presenting values of 58.96, 16.53 and 11.71 mg g⁻¹ for the concentrations of 1.0, 10.0 and 30.0 mmol L⁻¹ of PO₄³⁻. Porosity was calculated as 0.59. Desorption studies presented 100% removal for citric and hydrochloric acids at the concentrations of 0.01 and 0.1 mol L⁻¹ for 240 and 150 minutes, and 120 and 80 minutes, respectively. Determination of parameters for the Bohart and Adam model presented good As(V) retention capacity, with flow of 2 mL min⁻¹ the adsorptive capacity per volume of the bed, N₀ equal to 8787.58 mg L⁻¹ and the kinetic constant, K equal to 0.132 L mg⁻¹ h⁻¹, to the flow of 1 mL min⁻¹ N₀ were equal to 6302,46 mg L⁻¹ and K equal 0,214 L mg⁻¹ h⁻¹.

Keywords: Arsenic, Crosslinked Chitosan-Iron(III), fixed bed column

1 - INTRODUÇÃO

A exploração dos recursos naturais é um fato marcante na história da humanidade. Desde a antiguidade o homem utilizava-se metais para cunhar moedas e utensílios de trabalho ou de uso doméstico.

À medida que o progresso tecnológico foi se consolidando na sociedade, surgiu a necessidade de explorar cada vez mais os recursos do meio ambiente como uma forma de suprir a demanda imposta pelo modelo econômico-social vigente. Os metais preciosos são os principais quando se trata de exploração de cunho econômico. Sua retirada do solo promove uma série de impactos ambientais diretos e indiretos, que de alguma forma atingem o homem, como parte do meio ambiente.

O processo de exploração do ouro, por exemplo, dependendo da litologia da região, pode tornar-se um agravante na contaminação ambiental. O ouro pode estar associado a minerais como arsenopirita (FeAsS), os quais, a partir da exposição às intempéries ambientais, podem sofrer processos de oxidação liberando arsênio e oxianions de enxofre, que provocam drenagem ácida pela formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (BORGES, 2002). Para remoção de íons contaminantes de soluções aquosas, são empregados métodos como precipitação, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose, troca iônica e adsorção (BORBA, 2006).

Um dos métodos mais utilizados para a remoção de poluentes de águas residuárias e soluções aquosas é a adsorção em sólidos adsorventes porosos (CHOY & MCKAY, 2005). A adsorção e troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas, além disso, os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela legislação para a concentração do efluente ou águas para consumo humano (KO *et al.*, 2001).

O processo de tratamento de águas naturais e residuárias pode ser realizado em sistemas de batelada sob agitação, ou por meio de fluxo contínuo

em filtros. Em escala laboratorial, os sistemas de fluxo contínuo são estudados em colunas de leito fixo, as quais são réplicas dos filtros industriais.

Em escala industrial, os sistemas dinâmicos de tratamento de águas e efluentes baseados na adsorção apresentam a vantagem da regeneração do produto utilizado na filtração. Após a saturação da coluna ou do filtro, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas.

A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais, apropriadas para processos convencionais de recuperação dos mesmos (KRATOCHVIL *et al.*, 1998).

O projeto de uma coluna de leito fixo é um tanto complexo, verificando-se assim a importância dos modelos matemáticos no projeto de processos químicos, pois estes reduzem os custos de implantação de tais operações (BORBA, 2006).

No estudo de adsorção em coluna, são empregados alguns modelos matemáticos que visam à determinação de parâmetros importantes a serem avaliados para implantação do projeto em escala industrial. Os modelos matemáticos são utilizados para representar as curvas de ruptura, as quais abrangem os parâmetros tempo (t), concentração inicial do íon em solução (C_0) e a concentração do íon no instante t (C).

Diante da vantagem do processo de adsorção no que diz respeito ao tratamento de efluentes e de águas naturais, a busca de novos materiais que possam ser empregados com esta finalidade vem se tornando alvo de pesquisas.

Dentre os vários contaminantes de águas naturais e residuárias, destaca-se o arsênio, pela sua toxicidade e potencialidade de causar doenças como o câncer.

Neste trabalho foi utilizado o biopolímero quitosana, a qual passou por processos químicos de reticulação e complexação com íon Fe(III) com a finalidade de obter o polímero derivado Quitosana-Ferro(III)-Reticulada (QTS-Fe(III)-R) na forma de esferas. As esferas do material polimérico foram

empregadas na construção de uma coluna de leito fixo, sendo utilizada na adsorção de As(V).

Avaliaram-se neste trabalho curvas de rupturas, fenômenos de dessorção e a competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em colunas de leito fixo preenchidas com esferas de QTS-Fe(III)-R.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Montagem do sistema de adsorção em coluna de leito fixo

O sistema foi montado de acordo com a figura 3.1, utilizando-se um tubo de vidro de 0,5 cm de diâmetro interno, o qual foi preenchido com esferas de Quitosana-Fe(III)-Reticulada de aproximadamente 1 mm de diâmetro. Nas partes inferior e superior foi colocada lã de vidro, com a finalidade de fixar o material adsorvente.

A coluna foi conectada a uma bomba peristáltica, marca Gilson[®], por meio de tubos de polietileno de 0,7 mm de diâmetro, os quais eram colocados em contato com uma solução de As(V). A etapa anterior à adsorção foi preencher a coluna com água deionizada (Milli-Q[®]), de modo a evitar a formação de bolhas, as quais provocariam escoamento bifásico do fluido prejudicando a uniformidade do contato entre adsorvente e adsorvato.

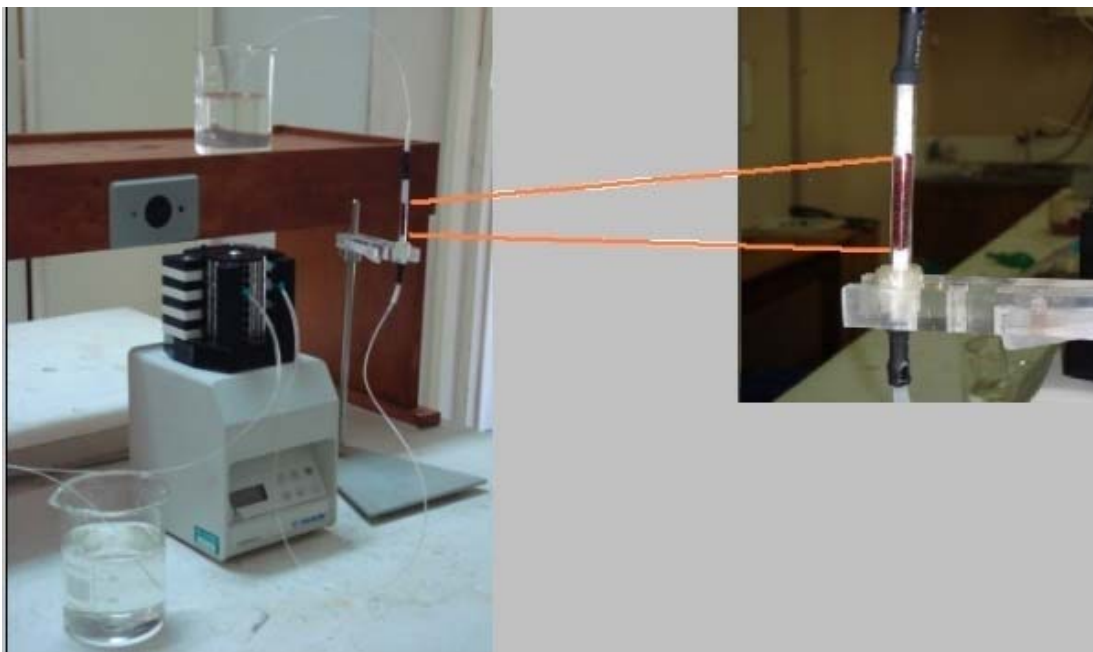


Figura 3.1 – Montagem do sistema de adsorção de arsênio em coluna de leito fixo preenchida com esferas de QTS-Fe(III)-R.

2.2 - Determinação de curvas de ruptura

As curvas de ruptura foram construídas a partir dos dados obtidos pela adsorção em coluna de leito fixo. Uma solução de As(V) na concentração de 75 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 e 2 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 fluxo de 2 mL min^{-1} com alturas do leito de $2,0$; $3,0$; $4,0$ e 5 cm , e com fluxo de 1 mL min^{-1} , foi realizado experimento somente com a coluna com alturas de 2 e $3,0 \text{ cm}$, devido ao longo tempo necessário para a sua saturação.

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 5% da concentração inicial.

As amostras eram coletadas em intervalos de tempo pré-determinado durante 6 horas de experimento e em seguida era lida a concentração de As total por EAA-GH.

2.3 - Avaliação da competição do fosfato com As(V) pelos sítios de adsorção das esferas de QTS-Fe(III)-R

A competição de ânions no sistema de leito fixo foi realizada a partir dos resultados obtidos no sistema estático. Dessa forma foi avaliada a capacidade de adsorção do As(V) pelas esferas de QTS-Fe(III)-R na presença de PO_4^{3-} , preparando-se soluções mistas contendo As(V) a 1 mmol L^{-1} e PO_4^{3-} nas concentrações de 1,00; 10,00 e 30,00 mmol L^{-1} . O valor de pH foi ajustado para 7,0 e o fluxo da solução foi de 2 mL min^{-1} .

Esta etapa do experimento foi conduzida durante 4 horas, sendo que a cada intervalo de tempo eram retiradas alíquotas e determinada a concentração de arsênio total por EAA-GH.

2.4 - Dessorção de arsênio das esferas de QTS-Fe(III)-R

O processo de remoção de arsênio do adsorvente pelo método dinâmico foi realizado baseando-se nos resultados obtidos pelo estudo da adsorção empregando o sistema de batelada. Utilizaram-se como eluentes soluções de ácido cítrico e clorídrico nas concentrações de 0,01 e 0,1 mol L^{-1} .

Para este estudo foi utilizada uma vazão de 2 mL min^{-1} , com uma altura da coluna de 3 cm. A concentração de As total na saída da coluna foi monitorada durante 6 horas de experimento, a cada intervalo de tempo eram retiradas alíquotas sendo a concentração de arsênio determinada por EAA-GH.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - 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. A avaliação das curvas de ruptura é realizada plotando-se um gráfico, que relaciona a porcentagem da concentração normalizada, definida como sendo a razão entre a concentração de saída e de entrada do íon ($C/C_0 \times 100$) em função do tempo.

Neste procedimento considera-se o efeito de dispersão e transferência de massa até a completa saturação do adsorvente (VASQUES, 2008). Foram estudadas as curvas de ruptura, para as alturas de leito de 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 cm adotando-se um fluxo de 1 e 2 mL min⁻¹. As características das curvas de ruptura e os dados do tempo de saturação e de quebra de eficiência estão dispostos na figura 3.2 e tabela 3.1 respectivamente.

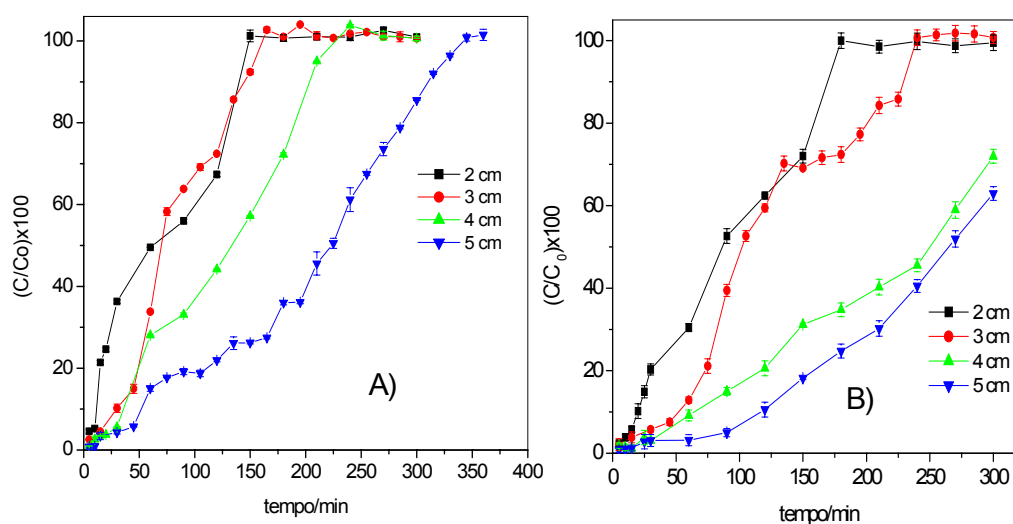


Figura 3.2 – Avaliação da altura do leito na adsorção de As(V) em fluxo contínuo: As(V) a 75 mg L⁻¹, pH = 7,0; A) vazão de 2 mL min⁻¹, B) vazão de 1 mL min⁻¹.

Tabela 3.1 – Parâmetros das colunas estudadas com a variação da altura do leito e vazão fixa, de 1 e 2 mL min⁻¹.

Vazão de 2 mL min ⁻¹				
Altura da coluna (cm)	2	3	4	5
Tempo de saturação (min)	150	165	240	345
Tempo de quebra de eficiência (min)	10	20	30	45
Vazão de 1 mL min ⁻¹				
Altura da coluna (cm)	2	3	4	5
Tempo de saturação (min)	180	240		
Tempo de quebra de eficiência (min)	20	45	55	70

De acordo com os dados obtidos, pode-se observar que o tempo de saturação da coluna e de quebra de eficiência calculado para 5% da concentração inicial, aumenta com tamanho do leito. 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.

3.2 - Determinação do tempo de contato e da porosidade do leito

A capacidade de adsorção em sistemas de leito fixo é dependente do contato entre a solução e o adsorvente e dos poros da coluna gerado pelo empacotamento do sólido.

Foi calculado o EBCT “Empty Bed Contact Time” para as colunas descritas no item 3.1. Segundo FAGUNDES (2007), EBCT é definido como sendo o tempo necessário para que toda solução entre em contato com o material adsorvente. Os valores de EBCT foram obtidos pela equação 1.11.

Os dados relativos ao tempo de contato estão apresentados na tabela 3.2. Pode-se observar que ocorre um aumento do tempo de contato com a altura da coluna, devido ao fato da maior distância a ser percorrida pela zona frontal do fluido até o final do leito. A vazão também exerce influência no tempo

de contato entre a solução e o adsorvente. À medida que diminui o fluxo da solução pelo leito, aumenta-se o tempo de contato entre o fluido e o sólido adsorvente.

A porosidade do leito foi calculada de acordo com a equação 1.13, obtendo-se um valor de 0,59, sendo esta a fração de espaços vazios na coluna.

Comparando-se o valor da porosidade para coluna preenchida com as esferas de QTS-Fe(III)-R com valores encontrado para adsorventes em pó, pode-se notar que a forma física do material é fator determinante na porosidade do leito. No trabalho de VEIT (2008), o valor calculado foi de 0,88 ao utilizar a alga *Sargassum filipendula*. O bioadsorvente utilizado apresentava diâmetro de 2,6 mm, maior que as esferas de QTS-Fe(III)-R, que apresentavam 1 mm de diâmetro. Dessa forma, o valor da porosidade obtida pelo empacotamento da alga na coluna é maior, ou seja, maior é a fração de espaços vazios.

A utilização do adsorvente na forma de esferas apresenta a vantagem de evitar o entupimento da coluna.

Tabela 3.2 – Avaliação do tempo de contato da solução de As(V) com o adsorvente para diferentes alturas de leito

2 mL min ⁻¹		1 mL min ⁻¹	
Altura da coluna (cm)	EBCT (min)	Altura da coluna (cm)	EBCT (min)
2	0,1964	2	0,3928
3	0,2946	3	0,5892
4	0,3927	4	0,7850
5	0,4909	5	0,9813

3.3 - 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. Para uma vazão de 2 mL min⁻¹ determinou-se a capacidade máxima de adsorção para as colunas de 2, 3, 4 e 5 cm, e para o fluxo de 1 mL min⁻¹ somente para altura do leito de 2 e 3 cm. 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. Dessa forma a capacidade de adsorção máxima para o fluxo de 1 mL min⁻¹ foi calculada para as alturas de 2 e 3 cm devido ao longo tempo de saturação que seria obtido para as colunas de 4 e 5 cm de altura. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 1.12, resolvendo-se a integral numericamente. Os resultados são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Avaliação da capacidade de adsorção das colunas estudadas. Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹; pH 7,0.

Altura (cm)	Vazão 1 mL min ⁻¹		Vazão 2 mL min ⁻¹			
	2	3	2	3	4	5
Q (mg/g)	87,85	116,42	62,69	90,34	118,56	195,98

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, fato relacionado à maior massa de adsorvente na coluna.

Comparando-se a capacidade de adsorção para as alturas de 2 e 3 cm nas vazões de 1 e 2 mL min⁻¹, observou-se que, para menor vazão, a capacidade de adsorção também é maior.

COSTODES-TATY *et al.* (2005), realizaram estudos de adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente resíduos de *Pinus*

sylvestris, e também observaram a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da vazão do fluido. Segundo estes autores, quando o processo é controlado pela difusão intrapartícula, o aumento da taxa de fluxo conduz a uma baixa capacidade de sorção do leito. Quando a taxa de fluxo diminui, o tempo de contato na coluna é maior, e a difusão intrapartícula torna-se mais efetiva, pois os íons metálicos têm mais tempo para difundir entre as partículas do adsorvente e uma maior capacidade de adsorção é obtida.

3.4 - Efeito da competição do ânion fosfato na adsorção de As(V) pelo método dinâmico

A capacidade de adsorção de As(V) pelas esferas de QTS-Fe(III)-R em coluna de leito fixo foi avaliada de acordo com os resultados obtidos em sistema de batelada, observando-se maior interferência na adsorção de As(V) pelo íon fosfato. Dessa forma realizaram-se os ensaios para as concentrações de 1,0; 10,0 e 30,0 mmol L⁻¹, utilizando-se o sal KH₂PO₄, e As(V) na concentração de 1 mmol L⁻¹.

O sistema foi mantido sob fluxo contínuo de 2 mL min⁻¹ em uma coluna de 3 cm de comprimento. A cada intervalo de tempo eram retiradas alíquotas da solução no final da coluna, durante 5 horas de experimento.

Os perfis das curvas de ruptura são mostrados na figura 3.4. Para as concentrações acima de 1 mmol L⁻¹ observa-se uma mudança nos patamares das curvas em relação ao tempo de quebra de eficiência e de saturação em relação à curva obtida somente para adsorção de As(V).

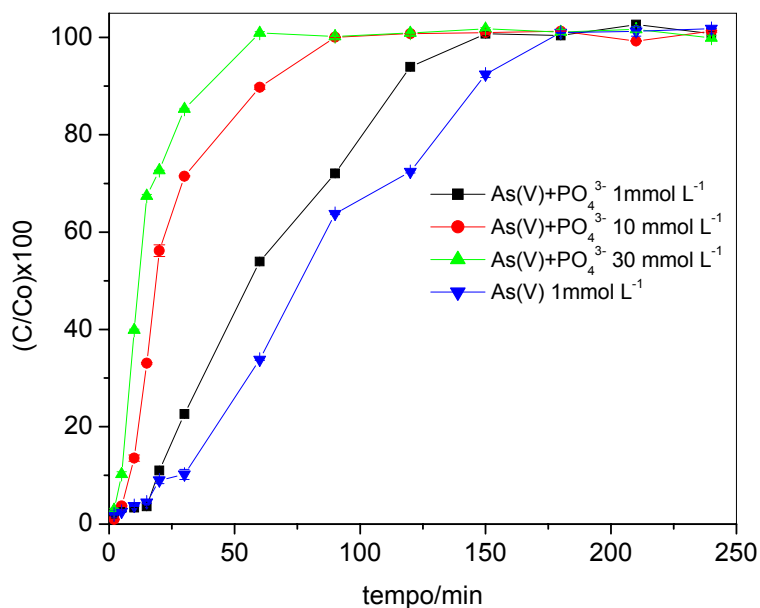


Figura 3.3 – Avaliação dos perfis das curvas de ruptura na competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, vazão constante de 2 mL min⁻¹ e altura de leito de 3 cm.

Pode-se observar através da tabela 3.3 que ocorre uma diminuição no tempo de quebra de eficiência calculado para 5 % da concentração inicial, bem como para a saturação. Dessa forma fica evidente que o fosfato, em concentrações superiores a 1 mmol L⁻¹ compete de forma significativa pelos sítios de adsorção com o As(V). O mesmo comportamento foi observado nos estudos pelo método de batelada.

Em relação à capacidade máxima de adsorção calculada pela equação 11, pode-se observar uma diminuição de 7,61% da capacidade de adsorção na presença de PO₄³⁻ na concentração de 1 mmol L⁻¹. Entretanto para concentrações de 10 e 30 mmol L⁻¹ houve um decaimento de 73,95 % e 81,49 % respectivamente na capacidade de adsorção de As(V) pelas esferas de QTS-Fe(III)-R.

Nas esferas de QTS-Fe(III)-R o processo adsorptivo é realizado predominantemente pelo íon Fe(III) presente na estrutura do complexo. O

fosfato tem grande afinidade pelo Fe(III), uma vez que, segundo a teoria ácido-base de Pearson, o íon Fe(III) tem características de ácido duro e o ânion PO_4^{3-} tem características de base dura. Este fato pode ser observado pela constante de equilíbrio do complexo $[\text{Fe}(\text{HPO})]^+$, que é de 8,3 (FAGUNDES *et al.*, 2001).

Tabela 3.4 – Avaliação da competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, As(V) a 1 mmol L^{-1} , altura do leito 3 cm, vazão 2 mL min^{-1} .

Concentrações de PO_4^{3-} (mmol L^{-1})	1,0	10,0	30,0
Quebra de eficiência a 5% (min)	20	7	4
Saturação (min)	150	90	60
Capacidade de adsorção (mg g^{-1})	83,47	23,53	16,72

No trabalho de IOANNIS *et al.* (2002), foi estudado a adsorção de arsênio em coluna de leito fixo por óxido de ferro, avaliando a competição do ânion fosfato, observou-se que para concentrações acima de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, ocorreu inibição significativa na remoção de arsênio. Dessa forma, o complexo de QTS-Fe(III)-R na forma de esferas apresenta-se mais seletivo na remoção de arsênio de águas, sendo que, para concentrações de fosfato acima de 1 mmol L^{-1} verificou-se uma interferência significativa na remoção de arsênio.

3.5 - Estudo da dessorção de As(V)

Os estudos de dessorção de As(V) pelo método dinâmico foram realizados com a finalidade de avaliar a reversibilidade do processo adsorptivo. Inicialmente promoveu-se a saturação do leito constituído por 3 cm de adsorvente, com solução de As(V) na concentração de 75 mg L^{-1} . Em seguida as esferas de QTS-Fe(III)-R foram lavadas com água deionizada (Milli-Q[®]) para retirar o excesso de arsênio não adsorvido, este procedimento foi realizado em quatro colunas que tinham as mesmas características. Após a etapa de saturação do adsorvente com As(V), realizou-se a eluição da coluna com as

soluções dessorvedoras constituídas de ácido cítrico e clorídrico nas concentrações de 0,1 e 0,01 mol L⁻¹ aplicando-se uma vazão de 2 mL min⁻¹.

As figuras 3.4 e 3.5 indicam os resultados de dessorção obtidos para as condições supracitadas. A dessorção completa da coluna pelo ácido cítrico nas concentrações de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ foi de 240 e 150 minutos respectivamente.

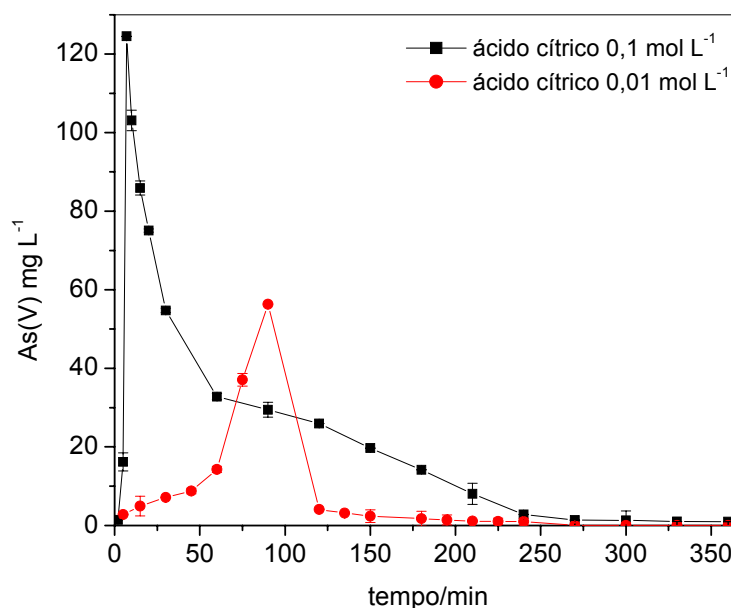


Figura 3.4 – Avaliação da dessorção de As(V) utilizando como eluente ácido cítrico nas concentrações de 0,1 e 0,01 mol L⁻¹, em coluna de leito fixo de 3 cm de altura, vazão de 2 mL min⁻¹ e concentração fixa de As(V) de 75 mg L⁻¹.

Para o ácido clorídrico (figura 3.5) obteve-se também uma completa recuperação do adsorvente. Aplicando-se as concentrações de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ conseguiu-se uma dessorção de 100 % em 120 e 180 minutos, respectivamente.

A dessorção promovida pelo tratamento com ácido cítrico e clorídrico mostrou grande eficiência, uma vez o leito contendo adsorvente pode ser recuperado em intervalo de tempo inferior ao de saturação.

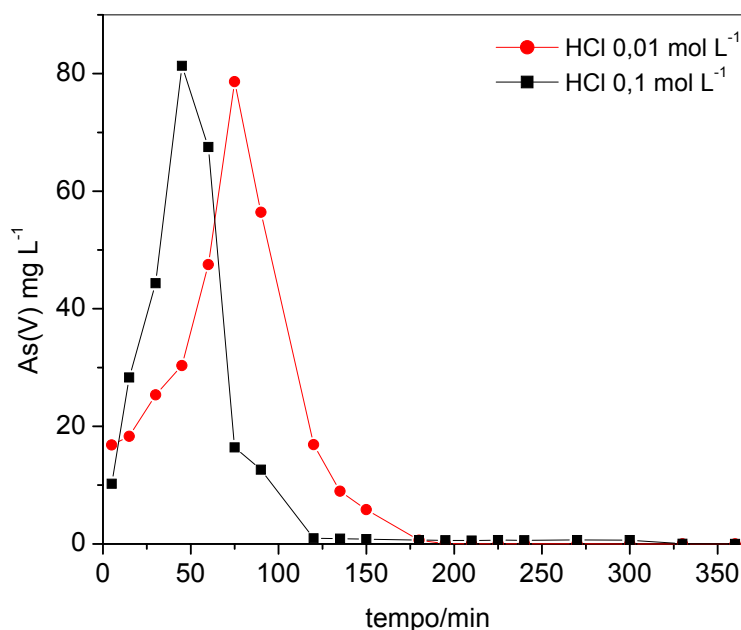


Figura 3.5 – Avaliação da dessorção de As(V) do adsorvente saturado, utilizando como eluente ácido clorídrico nas concentrações de 0,1 e 0,01 mol L⁻¹, em coluna de leito fixo de 3 cm de altura, vazão de 2 mL min⁻¹ e concentração fixa de As(V) de 75 mg L⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que, para ambos os ácidos utilizados, os tempos de recuperação do adsorvente são diferentes, sendo que o ácido clorídrico apresentou o menor tempo. Em relação às concentrações empregadas, nota-se que a diferença em relação à capacidade dessorvedora se faz presente basicamente nos instantes iniciais. Dessa forma com a concentração de 0,1 mol L⁻¹, a quantidade de arsênio removido das esferas de QTS-Fe(III)-R é maior quando comparada à concentração de 0,01 mol L⁻¹. Observou-se ainda que, para os dois eluentes empregados na concentração de 0,1 mol L⁻¹, houve uma redução do tempo de recuperação da coluna.

A técnica do uso de coluna permite a realização de procedimentos de extração, separação seletiva e pré-concentração de íons metálicos de matrizes

aquosas, bem como a possibilidade da utilização de grandes volumes de amostra, sendo dessa forma viável para utilização em escala industrial.

3.6 – Determinação dos parâmetros do modelo de Bohart e Adam

O modelo de Bohart e Adam 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). A partir da aplicação da equação 1.16, determinam-se os parâmetros N_0 (capacidade adsortiva por volume de leite) e K (constante da taxa de adsorção).

Para a determinação dos parâmetros N_0 e K , foi realizado um estudo com diferentes tamanhos de leite 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. Dessa forma foram avaliados os efeitos das variáveis tempo e comprimento de leite. Na figura 3.6 é apresentada a regressão obtida com os dados experimentais.

Através da regressão apresentada na figura 3.6, adotando uma velocidade de escoamento da solução pela coluna de $10,19 \text{ cm min}^{-1}$ com a vazão de 2 mL min^{-1} e $5,092$ para a vazão de 1 mL min^{-1} calculada pela equação 1.14 e aplicando a equação 1.16, obtiveram-se os valores de $N_0 = 8787,58 \text{ mg L}^{-1}$ e $K = 0,0022 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ou $0,132 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para a coluna trabalhando com um fluxo de 2 mL min^{-1} . Aplicando-se uma vazão de 1 mL min^{-1} obteve-se os seguintes valores dos parâmetros $N_0 = 6302,46 \text{ mg L}^{-1}$ e $K = 0,0036 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ou $0,214 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. O valor do comprimento de leite crítico D_0 , foi calculado igualando-se a equação 1.16 a zero. Desse modo (D_0), foi igual a $1,55 \text{ cm}$, ou seja, para que no tempo “zero” $t_b = 0 \text{ min}$, não fosse detectada concentração de arsênio superior à de quebra de eficiência calculada a 5 % da inicial na saída da coluna, é necessária uma altura de leite igual a D_0 . Esses dados demonstram uma alta capacidade de retenção do arsênio em

colunas preenchidas com esferas de QTS-Fe(III)-R. MAITI *et al.* (2008), estudaram a adsorção de As(V) por laterite (solo rico em ferro e alumínio) em colunas de leito fixo, utilizando-se uma vazão de 3 mL min^{-1} , concentração inicial de As(V) de 1 mg L^{-1} . Eles obtiveram os seguintes resultados para os parâmetros, $N_0 = 177,25 \text{ mg L}^{-1}$ e $K = 0,0524 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, dessa forma as esferas de QTS-Fe(III)-R apresentaram uma melhor capacidade de retenção de As(V) por volume de leito bem como uma maior constante cinética para o processo de adsorção. Quanto maiores os valores de N_0 e K , mais específica é 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 conseqüentemente com a natureza do sítio de adsorção (DEBNATH *et al.*, 2010). Neste trabalho, utilizou-se o $\text{pH} = 7,0$, sendo que neste valor o arsênio apresenta-se na forma de oxiânion carregado negativamente; portanto, a interação com o íon férrico complexado na estrutura do adsorvente é favorecida.

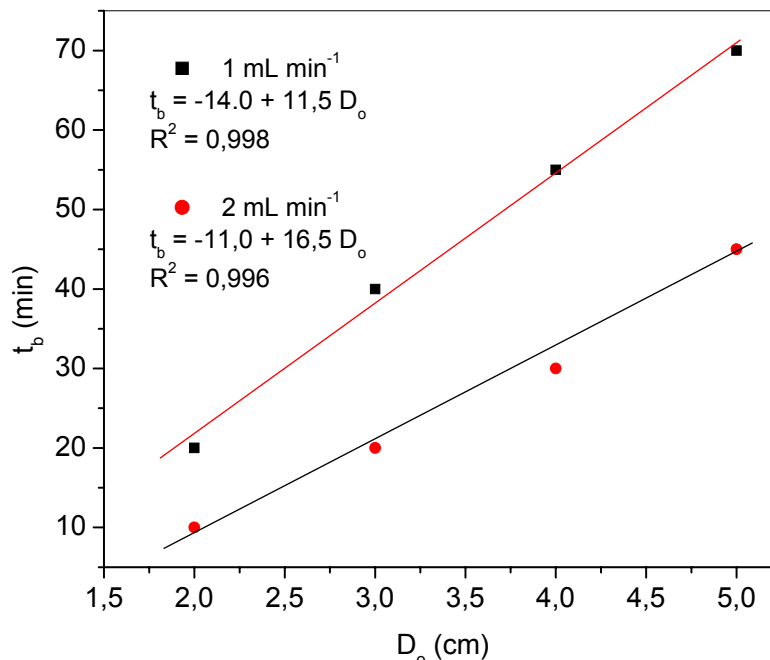


Figura 3.6 – Avaliação da relação entre altura do leito (D_0) e o tempo de serviço (t_b) da coluna; $\text{pH} = 7,0$; As(V) a 75 mg L^{-1} , vazão de 1 e 2 mL min^{-1} .

4 – CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos para as curvas de ruptura estudadas neste experimento, 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 vazão de 1 mL min^{-1} o maior valor para o tempo de ruptura e de saturação foram para coluna de 3 cm, sendo de 45 e 240 minutos respectivamente. Adotando-se a vazão de 2 mL min^{-1} , os maiores valores dos tempos de ruptura e saturação foram de 45 e 345 minutos respectivamente para uma altura de leito de 5 cm.

A fração de espaços vazios da coluna, preenchida com esferas de QTS-Fe(III)-R, representada pela porosidade, foi de 0,59. O tempo de contato entre a solução e o adsorvente (EBCT), apresentou o maior valor (0,4909 minutos), para a coluna de 5 cm utilizando a vazão de 2 mL min^{-1} .

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 adsorptiva de As(V) pelas esferas, $195,00 \text{ mg g}^{-1}$.

A avaliação da competição do ânion fosfato na adsorção de As(V) foi realizada com uma coluna de 3 cm de altura e vazão de 2 mL min^{-1} . Observou-se que a presença do íon fosfato (PO_4^{3-}) interferiu na adsorção de arsênio no sistema dinâmico, havendo uma diminuição nos tempos de ruptura e de saturação, bem como na capacidade de adsorção de As(V) pela coluna.

Utilizando os ácidos clorídrico e cítrico, obteve-se a completa recuperação do leito, sendo que seu comportamento na dessorção foi semelhante.

Aplicando-se o modelo de adsorção de Bohart e Adam para o fluxo de 2 mL min^{-1} obtiveram-se os valores para os parâmetros de capacidade adsorptiva por volume do leito: $N_0 = 8787,58 \text{ mg L}^{-1}$, constante cinética $K = 0,0022 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ou $0,132 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e para o fluxo de 1 mL min^{-1} $N_0 = 6302,46 \text{ mg L}^{-1}$ e $K = 0,0036 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ou $0,214 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e valor de comprimento de leito

crítico (D_0) igual a 1,55 cm. Dessa forma a coluna preenchida com esferas de QTS-Fe(III)-R apresentou uma boa capacidade de retenção de As(V).

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS E DO MATERIAL ADSORVENTE

1 - Determinação da concentração dos ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-}

Os ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} são normalmente encontrados em amostras de águas naturais, sendo resultantes da dissolução de minerais.

Os íons cloretos são advindos da dissolução de sais. Um aumento no teor de cloretos na água é indicador de uma possível poluição por esgotos (através de excreção de cloreto pela urina) ou por despejos industriais, acelerando os processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar o sabor da água.

As análises realizadas nas amostras de águas (tabela 4.1) indicaram que a concentração de cloreto está de acordo com os valores estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA para águas de classe 1 – (águas doces) destinadas para o consumo humano. Entretanto, a amostra coletada no Ribeirão do Carmo apresentou a maior concentração de Cl^- devido ao lançamento de esgotos.

O fósforo é originado naturalmente da dissolução reductiva de compostos do solo e da decomposição da matéria orgânica. O aporte antropogênico é oriundo dos despejos domésticos e industriais, detergentes, excrementos de animais e fertilizantes. A presença de fósforo nos corpos d'água desencadeia o desenvolvimento de algas ou de plantas aquáticas indesejáveis, principalmente em reservatórios ou corpos d'água lântica, podendo conduzir ao processo de eutrofização.

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 está relacionado à litologia da região que apresenta solos ricos em minério de ferro.

Tabela 4.1 – Concentração dos ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} nas amostras de águas naturais.

Amostras	$^a\text{Cl}^-$ (mg L^{-1})	$^a\text{NO}_3^-$ (mg L^{-1})	$^a\text{PO}_4^{3-}$ (mg L^{-1})
A	4,96 ± 0,05	0,3 ± 0,00	0,21 ± 0,01
B	9,26 ± 0,35	3,7 ± 0,00	0,11 ± 0,02
C	14,57 ± 0,65	6,1 ± 0,00	0,12 ± 0,04
D	16,57 ± 0,35	6,5 ± 0,05	0,33 ± 0,02
E	5,01 ± 0,00	0,4 ± 0,00	0,34 ± 0,03
F	4,31 ± 0,10	0,3 ± 0,00	0,24 ± 0,01
Residência	11,51 ± 0,40	4,2 ± 0,00	0,29 ± 0,003
Ribeirão do Carmo	29,78 ± 0,25	2,5 ± 0,00	0,40 ± 0,03

^aValor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

O Fe^{3+} nesses tipos de solos pode estar ligado a fosfatos. Como se trata de solos que passaram por intenso processo de intemperismo, certamente são solos ácidos. 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. A maior concentração encontrada no Ribeirão do Carmo deve-se à contribuição antrópica, como presença de esgotos domésticos e lixiviação de fertilizantes aplicados em culturas da região.

A presença de nitrato acima de 5 mg L^{-1} pode ser proveniente de 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 minas C e D apresentaram concentrações superiores às permitidas pela resolução 357/05 do CONAMA, sendo os valores de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $6,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

2 – Determinação da concentração de metais

Para análise dos metais Ca, Cu, Na, Zn, Al, Mg e Fe, adicionaram-se 45 mL da amostra de água e 5 mL de HNO₃ 65 % em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na tabela 4.2 (MILESTONE, 2002).

Tabela 4.2 - Programação do forno de microondas industrial

Étapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°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-se um espectrômetro de absorção atômica, marca VARIAN, modelo SpectrAA-200.

As análises de metais dos pontos de coletas estão apresentadas na tabela 4.3. De modo geral os metais apresentam-se dentro dos limites permitidos pela resolução 357/05 do CONAMA, para águas da classe 1 destinada ao consumo humano. Entretanto a concentração de ferro em alguns locais apresentou valores superiores aos determinados pela legislação ambiental, que 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 4.3 - Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

Amostras	^a Concentrações (mg L ⁻¹)						
	Ca	Cu	Mg	Na	Zn	Fe	Al
A	19,59 ± 0,85	<LD ^b	3,06 ± 0,055	14,48 ± 0,02	1,35 ± 0,03	0,09 ± 0,003	<LD ^b
B	26,56 ± 0,88	<LD ^b	5,44 ± 1,11	19,85 ± 0,08	2,19 ± 0,49	0,1 ± 0,007	<LD ^b
C	35,67 ± 0,27	<LD ^b	3,98 ± 0,26	27,74 ± 0,03	1,39 ± 0,38	0,04 ± 0,0035	<LD ^b
D	31,75 ± 0,01	<LD ^b	5,35 ± 0,1	28,73 ± 0,01	1,54 ± 0,11	0,36 ± 0,006	<LD ^b
E	36,38 ± 0,19	<LD ^b	2,84 ± 0,09	16,15 ± 0,04	2,31 ± 0,63	0,09 ± 0,01	<LD ^b
F	26,83 ± 0,08	<LD ^b	3,19 ± 0,08	18,73 ± 0,03	2,00 ± 0,02	0,19 ± 0,1	<LD ^b
Residência	21,85 ± 0,06	<LD ^b	3,32 ± 0,06	21,97 ± 0,05	1,35 ± 0,08	0,03 ± 0,001	<LD ^b
Ribeirão do Carmo	29,41 ± 0,02	<LD ^b	6,25 ± 0,33	68,84 ± 0,14	1,16 ± 0,35	0,49 ± 0,004	9,53 ± 0,05

^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão; ^b valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

3 – Caracterização do material adsorvente

3.1 – Difração de Raios-X

Foram realizadas as análises de Raios-X das amostras de Quitosana comercial Aldrich, Quitosana Reticulada e da Quitosana Reticulada e complexada com Fe(III). Os difratogramas estão apresentados na figura 1. As análises foram realizadas em um X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Ni e radiação Co - α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de $10\text{-}80^\circ$ (2θ).

As informações geradas em um difratograma são decorrentes de fenômenos físicos pela incidência de radiação na rede cristalina, os quais não danificam a estrutura do material. A partir disso, têm-se várias interferências construtivas e destrutivas, que permitem identificar a estrutura cristalina do material analisado.

No difratograma da figura 4.1, observam-se para a quitosana Adrich dois picos característicos de 2θ entre 10 e 25° . Os picos entre 9 e 13° são referentes à porção amorfa da estrutura da quitosana devido à presença aleatória de grupos amino (NH_2 -), e 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).

O difratograma da quitosana reticulada é muito semelhante ao da quitosana Aldrich apresentando os picos característicos na região de 2θ entre 10 e 25° . Observa-se porém uma diminuição da intensidade destes picos e um pequeno deslocamento em relação ao anterior, caracterizando uma perda de cristalinidade da quitosana. A perda de cristalinidade pela reticulação deve-se ao aumento de rigidez da cadeia polimérica devido à diminuição dos graus de liberdades do arranjo tridimensional da cadeia polimérica (JÚNIOR & MANSUR, 2008).

O difratograma da quitosana reticulada e complexada com Fe(III) apresentou-se índice de cristalinidade ainda menor que os anteriores. Segundo

PAULINO *et al.* (2008) e WEBSTER *et al.* (2007), 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 ou moléculas orgânicas.

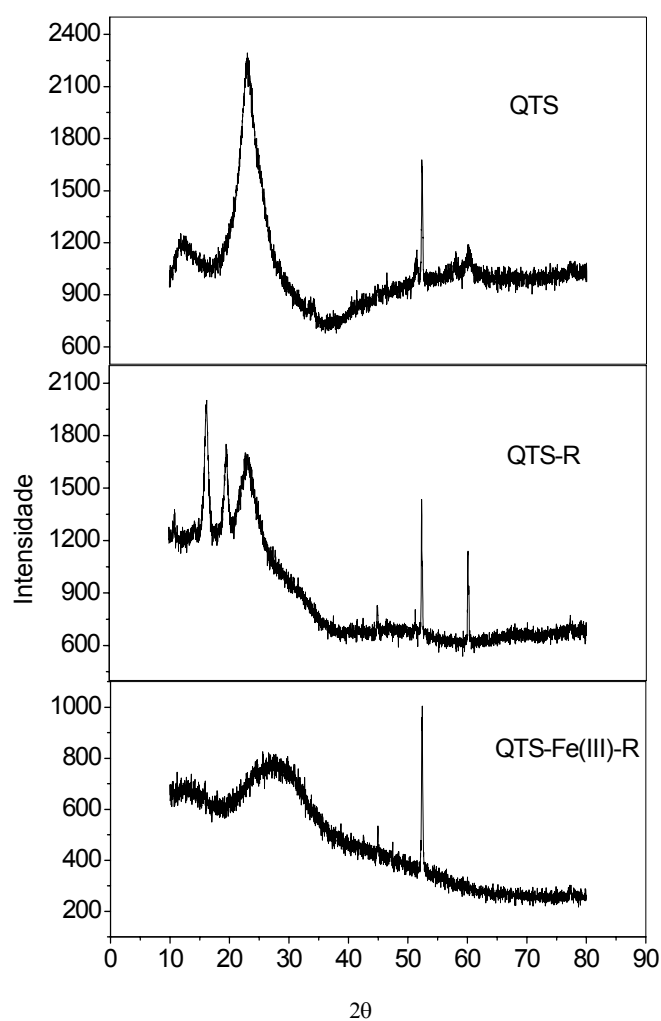


Figura 4.1 – Difrátogramas de raios-X das amostras da QTS (quitosana Aldrich), QTS-R (quitosana reticulada com glutaraldeído) e QTS-Fe(III)-R (quitosana reticulada e complexada com Fe(III))

3.2 – Análise por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de ressonância magnética foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury 300. Foi realizado a solubilização de 25 mg de amostras em 1 mL de HCl a 2 % em água deuterada.

O grau de desacetilação das amostras de quitosana pela técnica de RMN de ^1H de acordo com o espectro da figura 4.2. O grau de desacetilação foi determinado a partir da relação entre a intensidade dos núcleos hidrogênio da metila do grupo acetamido (A (CH_3) - área do pico na região de 1,9 ppm) e a intensidade do núcleo de hidrogênio da posição 2 do anel glicosamino (A (H-2) - área do pico na região de 3,0 ppm). Essas áreas foram escolhidas por estarem livres das influências do pico de DOH ($\delta = 3,8$ ppm). A formação de DOH é decorrente do equilíbrio apresentado na equação 4.1:

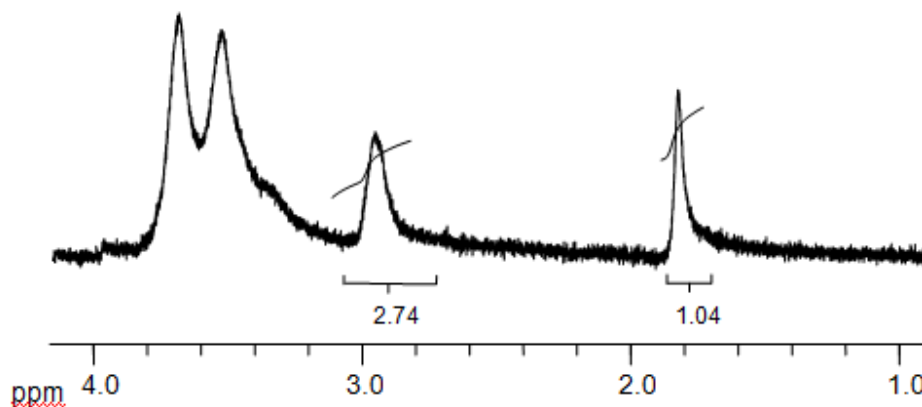


Figura 4.2 – Espectro de RMN de ^1H da quitosana Aldrich em HCl 2 % e D_2O

O grau de acetilação (% GA) e o grau de desacetilação (% GD) foram obtidos pelas equações 4.2 e 4.3, definidas a seguir (ALVARENGA, 2010).

$$\%GA = \frac{A_{CH_3}}{3 \cdot (A_{H-2})} \cdot 100$$

(4.2)

$$\%GD = 100 - \%GA \quad (4.3)$$

Aplicando as equações 4.2 e 4.3, obteve-se um valor do grau de desacetilação de 87,30 %, o qual é próximo ao valor encontrado por PEREIRA, (2008), de 88,5 %.

3.3 – Análise por espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para identificação de compostos químicos. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento de onda entre 4000 a 667 cm^{-1} . É a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares.

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,).

Os espectros apresentados na figura 4.3 apresentam bandas intensas na região de 3470 cm^{-1} em comum para os três materiais (QTS, QTS-R e QTS-Fe(III)-R) 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 %, este fato está coerente com os dados obtidos no espectro de RMN (figura 4.2), haja vista que

a quitina, polímero precursor da quitosana, apresenta em sua estrutura os grupos acetamida. A banda de deformação axial de -CN de grupos amino aparece em aproximadamente 1320 cm^{-1} .

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. Todas essas bandas identificadas até agora são comuns aos espectros dos três materiais analisados exceto as bandas de estiramento C=N em 1650 cm^{-1} . Ademais nos espectros da QTS-R e QTS-Fe(III)-R, porém não é possível distingui-la uma vez que ela está superposta a banda de estiramento N-H de amina primária comum aos três materiais. A formação da ligação C=N é devida a reação de reticulação entre a carbonila do aldeído e os grupos amino da quitosana promovendo o deslocamento do oxigênio da carbonila com a liberação de água e formação da ligação C=N. No espectro da QTS-Fe(III)-R, 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 QTS-Fe(III)-R em 1380 cm^{-1} , indicando a incorporação de ferro pela QTS (BORDINI, 2006).

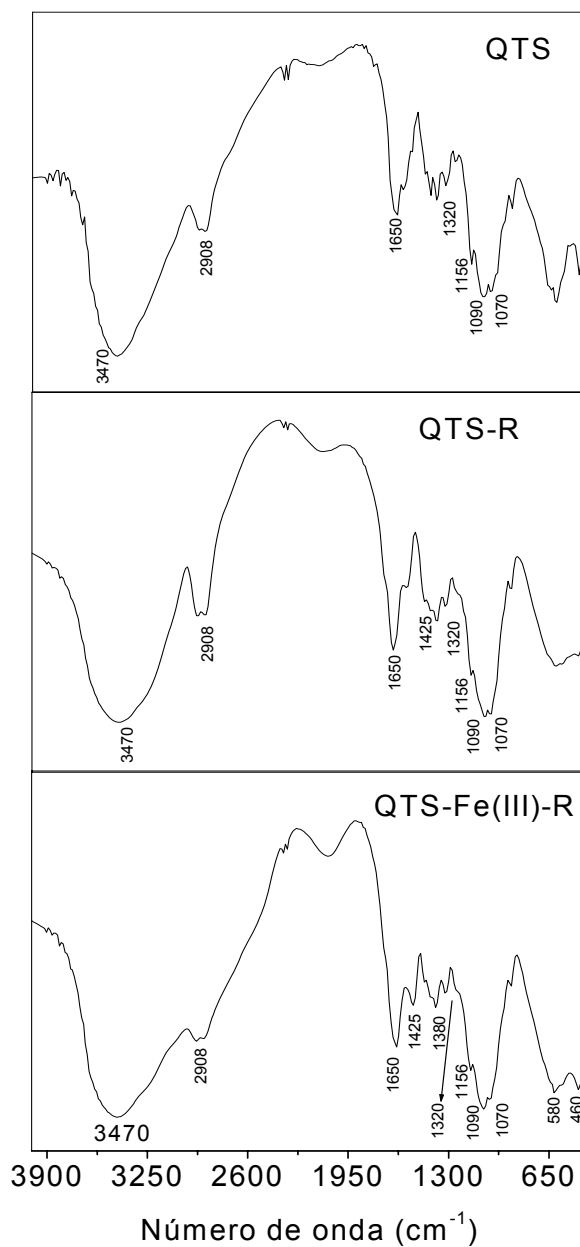


Figura 4.3 – Espectros na região do infravermelho: QTS (quitosana Aldrich), QTS-R (quitosana reticulada com glutaraldeído) e QTS-Fe(III)-R (quitosana reticulada e complexada com Fe(III))

3.4 – Análise da quantidade de ferro no complexo QTS-Fe(III)-R

A análise da quantidade de ferro nas esferas do polímero QTS-Fe-R, foi realizada por espectrometria de absorção atômica. Inicialmente as amostras foram maceradas até se obter um pó bem fino. Em seguida foram submetidas a uma digestão ácida em forno de microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na tabela 4.2 (MILESTONE, 2002). O valor encontrado foi de 6,45 mg g⁻¹ de ferro nas amostras.

4 - CONCLUSÃO

As amostras de águas apresentaram características químicas em geral, dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA, com exceção de alguns íons como Fe³⁺ e PO₄³⁻. Além disso, a concentração de arsênio em alguns pontos de coleta de amostra apresentou valores acima de 10 µg L⁻¹, conforme citado no item 3.7 do capítulo 2. A presença de alguns íons em excesso nas amostras de águas naturais está relacionada a litologia da região, como por exemplo, altas concentrações de ferro e fosfato decorrente da presença de minérios ricos em substâncias que contêm ferro, entre elas os fosfatos. Estes, por alterações físico-químicas do ambiente pode ser disponibilizados a solo por solubilização, vindo a contaminar as reservas de águas superficiais e subterrâneas.

A quitosana e seus derivados foram caracterizados por técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

A caracterização dos materiais apresentou concordância com os resultados presentes na literatura. A presença de ferro na estrutura do polímero utilizado como adsorvente (QTS-Fe(III)-R) foi observada por difração de raio-x através da diminuição da cristalinidade do material. Através da espectroscopia na região do infravermelho observou-se a presença de bandas características do ferro. Finalmente pela análise por espectrometria de absorção atômica do

material devidamente digerido com soluções ácidas, pôde-se determinar a presença de ferro no adsorvente na concentração de $6,45 \text{ mg g}^{-1}$.

CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, a utilização da quitosana na forma de esferas reticuladas e complexadas com íon férrico [QTS-Fe(III)-R] constituiu um método eficiente de tratamento de águas contaminadas com arsênio.

Alguns parâmetros avaliados no sistema de batelada, tais como capacidade de adsorção, cinética de adsorção, análise competitiva de ânions e dessorção por soluções ácidas, provaram ser fatores positivos para a aplicabilidade do material adsorvente em sistemas de tratamento de águas.

A incorporação do íon férrico na estrutura da quitosana é parte importante do mecanismo de adsorção de arsênio, tendo em vista sua grande afinidade por sítios de adsorção em materiais contendo este elemento. Foi notória a melhoria do processo de adsorção quando se incorporou ferro ao material adsorvente. De modo geral, se comparados com resultados da literatura, os óxidos de ferro apresentaram uma menor capacidade adsorvativa em relação às esferas de QTS-Fe(III)-R, provavelmente devido a uma melhor exposição dos sítios de adsorção na superfície do polímero, facilitando dessa forma a interação adsorvato-adsorvente, bem como podendo estimular interações com sítios de adsorção contendo grupos amino.

O processo de adsorção pelo método dinâmico em coluna de leito fixo foi realizado com o objetivo promissor, de desenvolver uma tecnologia viável e eficiente para aplicação contínua em sistemas de tratamento de águas. O emprego do adsorvente pode se dar em estações de tratamento de água ou em residências através de filtros, de modo a melhorar a qualidade de vida de pessoas que sofrem com problemas de contaminação de águas pelo arsênio e seus compostos.

Com a avaliação dos parâmetros que influenciam o processo de adsorção em colunas, pode-se mostrar que é possível aplicar esferas de QTS-Fe(III)-R em filtros. Os estudos foram realizados utilizando concentrações de arsênio superiores àquelas normalmente encontradas em amostras de águas.

Foi observada uma elevada capacidade de retenção do contaminante pelo material adsorvente.

Diante dos bons resultados apresentados no decorrer deste trabalho em relação à adsorção de arsênio pelas esferas de quitosana, sugere-se a intenção de explorar o material em tecnologia industrial. A aplicação em escala industrial carece ainda de alguns estudos que permitam avaliar o emprego da QTS-Fe(III)-R em filtros de sistemas de tratamento de águas, dentre os quais citam-se:

- Estudo da cinética de adsorção de arsênio na presença de íons comuns encontrados em águas naturais, tais como sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-);
- Estudo de isoterma multicomponentes na presença dos ânions supracitados, de modo a avaliar a capacidade de adsorção das esferas de QTS-Fe(III)-R;
- Utilização de quitosanas com diferentes graus de desacetilação e pureza analítica, de forma que seja avaliada a capacidade de adsorção, bem como a viabilidade econômica de aplicação de adsorventes distintos em escala industrial;
- Realização de análise dimensional da equação de Bohart e Adam, escrevendo-a na forma dos números adimensionais de Reynolds, Schmidt e outros. Dessa forma, será possível desenvolver uma equação que possa ser aplicada para qualquer situação real de aplicação do sistema de adsorção em coluna, permitindo assim a ampliação de escala do sistema. Este estudo é importante para fazer uma projeção do comportamento do sistema otimizado em escala industrial;
- Realização de estudo detalhado, com ajuda de engenheiros, sobre a viabilidade econômica do projeto e fabricação de filtros preenchidos com esferas de QTS-Fe(III)-R, para uma possível comercialização em maior escala.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*, 35, 223–240, **2004**.

ANDRADE R. P. Controle da Mobilidade Geoquímica do Arsênio em Ambientes de Drenagem Ácida de Mina. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, **2007**.

ALVARENGA, E. S.; OLIVEIRA, C. P.; BELLATO, C. R. An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan. *Carbohidrates Polimers*, 80, 155–1160, 2010.

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

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

BASÍLIO, M. S.; FRIESE, K.; LENA, J. C.; NALINI Jr, H. A.; ROESER, H. M. P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. *Química Nova*, 28, 822-828, 2005.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; GURNY, R. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *European Journal Pharmaceutics Biopharmaceutics* 57, 35, **2004**.

BHATTACHARYYA, K. G., SHARMA, A. Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and Pigments* 65, 51, **2005**.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil, 163 p. **2006**.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. Arsenic and water sediments in the Iron Quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30, 554, **2000**.

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.; CAVALCANTE, J.A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG) *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 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.

BORGES, A. M. Utilização do resíduo de camarão na adsorção de ânions. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 119 p. **2002**.

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**.

BORTOLETO, G. G., CADORE, S. Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Talanta*, 67, 169 – 174, **2005**.

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*, 42, 9921 – 9927, **2001**.

CAROLI, S. Element speciation in bioinorganic chemistry. John Wiley and Sons, USA, **1996**.

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**.

CHOY, K. K. H., MCKAY, G. Sorption of metals ions aqueous solution using bone char, *Environmental International*, 31, 845-854, **2005**.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Ed.1, São Paulo, Editora da USP, p.377, **1981**.

COSTODES-TATY, V. C., FAUDUET, H., PORTE, C., HO, Y. S., Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Harzadous Materials*, 123, 135-144, **2005**.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2005. *Resolução nº 357* de 17 de março de 2005. Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Poder Executivo, DF, 18 de Março de **2005**.

CUPERSCHMID, E. M., SILVA, K. M., CAMPOS, T. P. R. Arsênio na Prática Médica - Passado e Aplicações Futuras. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica. Salvador, Brasil, **2008**.

DAMBIES, L., GUIBAL, E., ROZE, A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 170, 19, **2000**.

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*, 49, 2031, **2010**.

DIZGE, N.; AYDINER, C. ; E. DEMIRBAS, M.; KOBYA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 150, 737, **2008**.

DREISBACH, Robert Hastings. "Manual de envenenamentos: diagnóstico, tratamento, traduzido e adaptado para condições brasileiras por Samuel Schvartsman". S.P., Atheneu, Editora da USP., **1975**.

EDWARDS, M. Chemistry of arsenic: removal during coagulation and Fe–Mn oxidation. Journal American Water Works Association. 86, 64, **1994**.

EPA; *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water*, US Environmental Protection Agency: Washington, D.C., **2000**.

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

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

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, 81 p., **2007**.

FERGUSON, J.F., GAVIS, J. A review of the arsenic cycle in natural waters. Water Research, 6, 1259, **1972**.

FOUREST, E. VOLESKY, B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. Applied Biochemistry Biotechnology, 61, 33, **1997**.

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

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 Research*, 37, 4945, **2003**.

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

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

HARRAKI, B. GUIRAUD, P. ROCHAT, M. H. ALARY, J. FAVIER, A. Interactions related to trace elements in parenteral nutrition. *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 70, 269, **1995**,.

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

HO, Y.S.; MACKAY, G.; "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*, 34, 451, **1999**.

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

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

IOANNIS, A.; KATSOYIANNIS, ANASTASIOS, I. Z. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*, 36, 5141, **2002**.

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**.

JUNIOR, E. S. C. Jr; MANSUR, H. S. M. Preparação e caracterização de blendas de Quitosana/poliálcool vinílico reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, 31, 1460-1466, **2008**.

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

KARTAL, S. N.; IMAMURA, Y. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. *Bioresurce Technology*, 96, 389, **2005**.

KLEINUBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo. Jul. 2006. 103p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, **2006**.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Research*, 35, 3886, **2001**.

KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent, *Environmental Science Technology*, 32, 2693, **1998**.

KUCHARSKI, J. V. L. A Toxicidade do arsênio em organismos aquáticos. Dissertação de Mestrado Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG) Rio Grande, RS, Brasil, **2006**.

LAGERGREN, S.; Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39., citado por: 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*, 35, 223, **2004**.

LOREDO, J.; ORDOÑEZ, A.; Alvarez, R. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñoz Cimero mercury-mining area (Austrias, Spain). *Journal of Hazardous Materials A*, 136, 455-467, **2006**.

MAITI, A. DASGUPTA, S. BASU, J. K. DE, S. Batch and Column Study: Adsorption of Arsenate Using Untreated Laterite as Adsorbent. *Industry Engineer Chemical Research*, 47, 1620, **2008**.

MARGUÍ, E.; SALVADÓ, V.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching test to evaluate metal mobility in mining wastes. *Analytica Chimica Acta*, 524, 151-159, **2004**.

MATSHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B. R.; GABRIO, T.; CHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, *Applied Geochemistry*, 15, 193, **2000**.

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.; TALBOTT, J. L.; STUCKI, J. W. Mineralogy and arsenic mobility in arsenic-rich Brazilian soils and sediments. *Journal of Soil and Sediments*, 6, 9-19, **2006**.

MENDES, G. Fotocatálise Heterogênea na Oxidação de Arsênio e sua Remoção de Amostras de Águas da Região do Quadrilátero Ferrífero – MG. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Brasil, **2007**.

MENG, X.; BANG, S.; KORFIATIS, G. P. Efects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, 34, 1255, **2000**.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº. 518 de 25 de março de 2004. Estabelecem os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providencias. Revoga a Portaria nº 1469, de 29 de dezembro de **2000**.

MILESTONE. “Cook-Book” do Forno de Microondas, modelo Ethos Plus, **2002**.

MONDAL, P.; MAJUMDER, C. B.; MOHANTY, B. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *Journal Hazardous Materials B*, 137, 454, **2006**.

MOREIRA, S. A. Adsorção de Íons Metálicos de Efluente Aquoso Usando Bagaço do Pedúnculo de Caju: Estudo de Batelada e Coluna de Leito Fixo.. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Brasil, 151 p. **2008**.

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, Brasi, 116.p, **2001**.

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

NGAH, W. 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, 96, 443, **2005**.

OLIVEIRA, A. F. Estudo da adsorção de As(III) em Gibbsita: Uma nova abordagem atraves dos cálculos do funcional de densidade. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, **2004**.

O'NEILL, P. *Arsenic. In: Heavy metals in soils*; Alloway, B.J. Ed.; John Wiley & Sons; New York. 83-99, **1993**.

ORÉFICE, R. L., M. M. PEREIRA, H. S. MANSUR, H. S. Biomateriais Fundamentos e Aplicações. Cultura Médica. **2006**.

Organização Mundial de Saúde (OMS), **1996**.

PARK, H.; MYUNG, N. V.; JUNG, H.; CHOI, H. Journal of Nanoparticle Research, 11, 1981–1989, **2009**.

PARTEY, F. K. Mechanism of Arsenic Sorption Onto Laterite Concretions. Doctoral Thesis requirements for the degree of doctor in geochemistry. Institute of Mining and Technology Department of Earth and Environmental Science. faculty of New Mexico Tech . Socorro, New Mexico, USA, **2008**.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescências de Raios-X por energia dispersiva. Química Nova, 28, 579-582, **2005**.

PAULINO, A. T., SANTOS, L. B.; NOZAKI, J. Removal of Pb(II), Cu(II), and Fe(III) from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. Reactive & Functional Polymers, 68, p. 634–642, **2008**.

PEREIRA, S. F. P.; FERREIRA, S. L. C.; COSTA, A. C. S.; SARAIVA, A. C. F.; SILVA, A. K.F. Determinação espectrofotométrica do arsênio em cabelo usando o método do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) e trietanolamina/CHCl₃ como solvente. Eclética Química, 27, 2, **2002**.

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

PRADELLA, J. G. C. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. 119 p. São Paulo, Brasil, **2006**.

ROSSIN, R. Especificação de arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 55 p., **2005**.

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*, 13, 242, **2003**.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 28, 189-196, **2004**.

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

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

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

VALLE, C. M. Especificação, quantificação, distribuição e comportamento redox do mercúrio em alguns solos da região de Manaus, AM. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, **2005**.

VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FIORI, S.; FÁVERE, V. T. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - Álcool Polivinílico. *Quím Nova*, 23, 12, **2000**.

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

VASCONCELOS, F. M.; CIMINELLI, V. S. T.; OLIVEIRA, R. P.; SILVA, R. J. Determinação da especiação química e potencial de mobilidade do arsênio em sítio de mineração. *Geoquímica Brasil*, 18, 115, **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, Brasil, 153 p., **2008**.

VASQUES, C. T. Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, **2007**.

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

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

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G. T.; GONSALVES, G. C. G. Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo. *Estudos tecnológicos*, 4, 88, **2008**.

ZAW, M.; EMETT, M. J.; Arsenic removal from water using advanced oxidation processes. *Toxicology Letters.*, 133, 113, **2002**.

ZOBRIST, J.; DOWDLE, P. R.; DAVIS, J. A.; OREMLAND, R. S. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environmental Science Technology*, 34, 4747-4753, **2000**.

ZOUBOULIS, A. I.; KYDROS, K. A; MATIS, K. A. Arsenic(III) and Arsenic(V) Removal from Solutions by Pyrite Fines. *Separation Science and Technology*, 28, 2449, **1993**.

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

WEBER, J.r. W. J.; MORRIS, J. C. *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon Press, NY, 231–266, **1962**.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. *J. Hazard. Mater.* 81, 166, **2001**.

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

Anexo I

REGRESSÕES LINEARES OBTIDAS PELA APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-SEGUNDA-ORDEM E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA APLICADOS À ADSORÇÃO DE As(III) E As(V) POR ESFERAS DE QTS-Fe(III)-R, (CAPÍTULO 2).

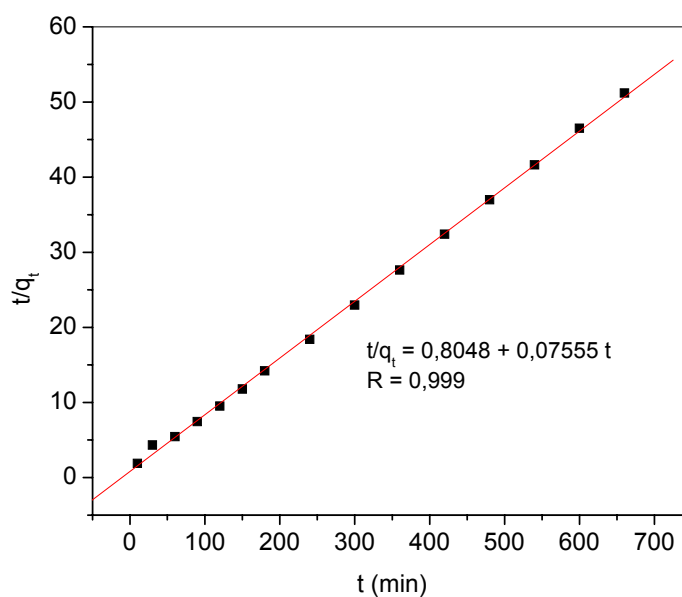


Figura A.1 – Regressão do modelo de pseudo-segunda-ordem aplicado à adsorção de As(V).

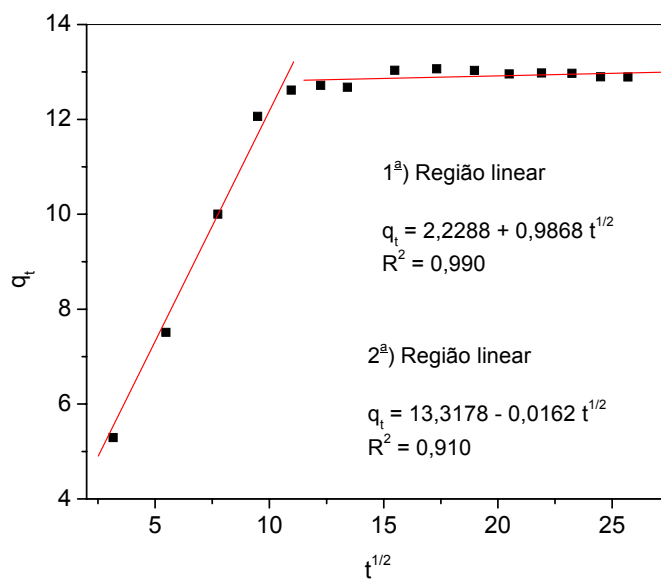


Figura A.2 – Regressão do modelo de difusão intrapartícula aplicado à adsorção de As(V).

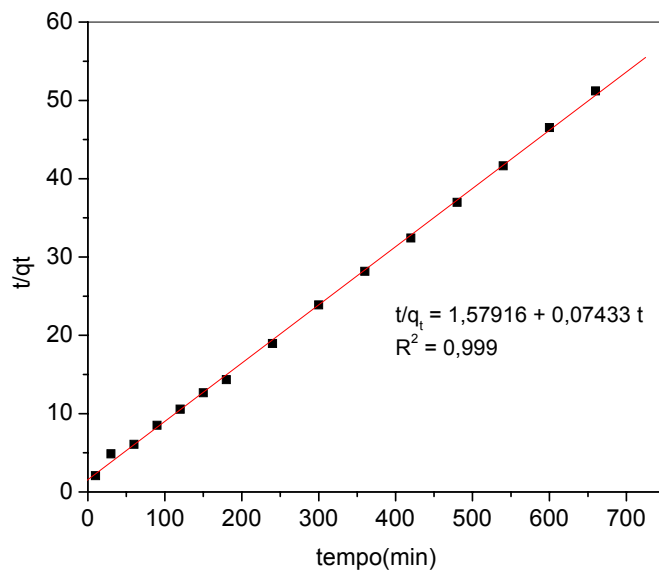


Figura A.3 – Regressão do modelo de pseudo-segunda-ordem aplicado à adsorção de As(III).

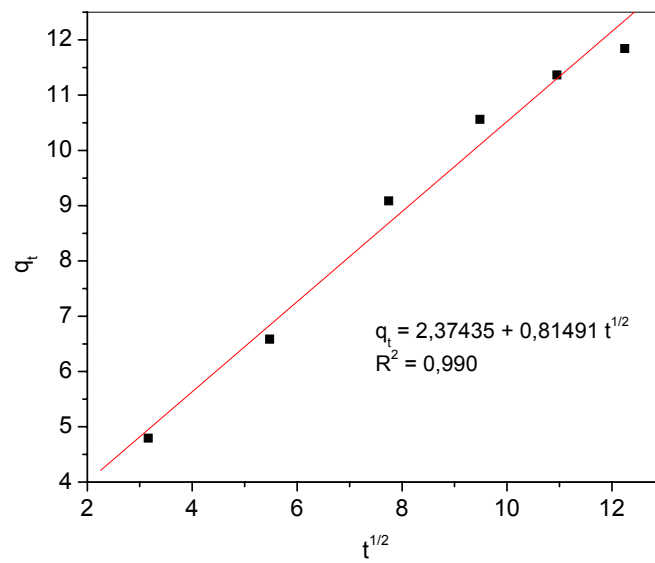


Figura A.4 – Regressão do modelo de difusão intrapartícula aplicado à adsorção de As(III).