

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Cristiane Tarouco Folzke

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO DE ÁGUA PARA  
ABASTECIMENTO UTILIZANDO QUITOSANA**

FLORIANÓPOLIS, 2013



# **ESTUDO DA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO UTILIZANDO QUITOSANA**

Cristiane Tarouco Folzke

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Ángeles Lobo Récio  
Co-Orientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis, abril de 2013.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Folzke, Cristiane Tarouco  
ESTUDO DA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO DE ÁGUA PARA  
ABASTECIMENTO UTILIZANDO QUITOSANA / Cristiane Tarouco  
Folzke ; orientadora, Maria Angeles Lobo Recio ; co-  
orientador, Flavio Rubens Lapolli. - Florianópolis, SC,  
2013.  
138 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de água. 3.  
remoção de metais. 4. biopolímero quitosana. I. Lobo Recio,  
Maria Angeles. II. Lapolli, Flavio Rubens. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Folha de Assinatura Banca.



## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Maria Angeles, pela imensa ajuda, incentivo, confiança e valiosas contribuições que com certeza fizeram a diferença na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Flávio, pela boa vontade em sempre ajudar, facilitando as atividades rotineiras desta pesquisa.

Aos amigos que encontrei no LaRA, cada qual em sua singularidade, ajudaram a enriquecer não só minha pesquisa, mas minha vida através de lições que só aprendemos com intenso convívio.

À minha família pelo amor, compreensão e momentos de alegria.

Aos meus queridos amigos de toda vida.

À CAPES pela bolsa de pesquisa e a FAPESC pelo financiamento desta pesquisa.

À Eng. Susana do SAMAE de Araranguá pela sempre cordialidade e disponibilidade nas coletas de água de poço.

Aos Professores e membros de minha banca Ana Lucia Mercê, Fernando Santana, William Matias e Mauricio Sens pelas contribuições.

E por fim, porém não menos importante, ao Matias.



## RESUMO

Este estudo teve como objetivo principal remover o íon metálico  $\text{Al}^{3+}$  presente em água de abastecimento utilizando o biopolímero quitosana como material adsorvente. A Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelece que a concentração máxima admitida deste íon na água potável é 0,2 mg/L. No entanto, na região carbonífera de Santa Catarina foram identificados diversos pontos onde a água subterrânea apresenta valores superiores ao estabelecido por esta Portaria referente ao parâmetro  $\text{Al}^{3+}$ . Este fato torna-se preocupante à medida que estudos associam a ingestão de alumínio a males neurológicos, podendo ser um fator desencadeante da doença de Alzheimer. Visando remover  $\text{Al}^{3+}$  da água destinada ao consumo humano foram realizados estudos de adsorção com solução sintética e água natural de poço artesiano utilizando o biopolímero quitosana. A quitosana é um material abundante, atóxico e biodegradável, sendo amplamente utilizada em estudos de remoção de metais devido à sua propriedade adsorvente e capacidade para formar complexos com íons metálicos de transição devido à presença de grupos amino em sua estrutura. Para realização dos estudos utilizou-se água natural de poço artesiano coletada na cidade de Araranguá - SC, pertencente à bacia carbonífera do Estado. Neste local a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  encontra-se na faixa de 0,6 mg/L, valor este três vezes superior ao estabelecido pela legislação vigente. Inicialmente foram realizados ensaios preliminares, em batelada, de remoção com distintas soluções sintéticas contendo  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Estes ensaios demonstraram que a quitosana apresenta boa capacidade de remoção de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , embora para uma satisfatória remoção de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , seja requerido maior teor de quitosana comparada ao  $\text{Al}^{3+}$ . Já o íon metálico Mn não foi removido pela quitosana. A partir dos resultados preliminares de remoção, realizaram-se ensaios isotérmicos de adsorção de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , onde a partir dos resultados obtidos pode-se verificar que a remoção tanto de Al quanto de Fe pela quitosana apresenta um comportamento compatível ao modelo de isoterma de Sips, indicativo de um mecanismo de adsorção via fisiossorção a baixas concentrações e via quimiossorção a concentrações mais elevadas. Para este modelo as capacidades máximas de adsorção calculadas foram de 45,52 mg Al/g Quit e 12,30 mg Fe/g Quit. Avaliou-se também o mecanismo cinético que rege a adsorção de  $\text{Al}^{3+}$  pela quitosana, sendo o modelo que melhor descreve esta adsorção o modelo cinético de pseudo segunda-ordem, o qual sugere um mecanismo via quimiossorção. A partir destes ensaios de adsorção foram avaliados dois métodos distintos

de remoção de  $\text{Al}^{3+}$  através da técnica de Extração em Fase Sólida (EFS): i) Impregnação de um material suporte com quitosana, e ii) Colunas preenchidas com quitosana. A primeira técnica proposta foi efetuada através da impregnação com quitosana de um material suporte de não-tecido composto de viscose, polipropileno e poliéster. Após a impregnação deste material, o mesmo foi disposto em um tanque onde o ensaio foi conduzido em batelada até obtenção da saturação da quitosana. Realizou-se também um ensaio similar denominado de Branco, utilizando somente o material, sem a quitosana impregnada, no qual observou-se capacidade de adsorção associada ao material não-tecido. Realizaram-se três ensaios, dois com solução sintética e um com água de poço. Estes ensaios apresentaram bons resultados de remoção de  $\text{Al}^{3+}$  (26-30 mg  $\text{Al}^{3+}$ /g Quit). Após término do ensaio foram realizadas análises de MEV e EDX das fibras após saturação com  $\text{Al}^{3+}$  as quais demonstraram incrustações contendo alumínio sobre o filme de quitosana. Os ensaios realizados em coluna preenchida por quitosana foram conduzidos com solução sintética e água de poço, nas mesmas condições. Estes ensaios também apresentaram bons resultados de remoção, sendo as capacidades de adsorção obtidas de 37,76 e 15,23 mg  $\text{Al}^{3+}$ /g Quit, para solução sintética e água de poço, respectivamente. Realizaram-se, após término do ensaio, análises de MEV, EDX e FTIR. Observou-se que quando a quitosana está saturada de  $\text{Al}^{3+}$ , a espectroscopia FTIR sugere a formação de compostos de coordenação Al/Fe-Quit. Com este estudo pode-se verificar que em ambas as técnicas propostas observaram-se boa capacidade de remoção de  $\text{Al}^{3+}$  pela quitosana. Devido às propriedades atóxicas e biodegradáveis da quitosana, além de a sua abundância, este biomaterial é uma boa opção para a remoção de  $\text{Al}^{3+}$  em águas para abastecimento que contenham baixas concentrações ( $\sim 0,6$  mg  $\text{Al}^{3+}$ /L) deste íon metálico.

**PALAVRAS CHAVE:** Água de abastecimento, alumínio, adsorção, quitosana.

## ABSTRACT

This dissertation aimed to remove the metal ion  $\text{Al}^{3+}$  present in the water supply using the biopolymer chitosan as adsorbent material. The Ordinance of the Ministry of Health N<sup>o</sup> 2.914/2011 states that the maximum concentration allowed of this ion in the water supply is 0,2 mg/L. However, in the coal exploring area of Santa Catarina several points were identified where the groundwater has values higher than the one established by this Ordinance, concerning parameters of  $\text{Al}^{3+}$ . This fact becomes worrying as research associates aluminum intake to neurological ailments, which may even trigger Alzheimer's disease. Aiming to remove Al, at low concentrations, adsorption studies were performed with synthetic solution and natural artesian water using the biopolymer chitosan. Chitosan is an abundant material, non-toxic and biodegradable, and it is widely used in studies of metal removal because of its adsorbent property and ability to form complexes with transition metal ions due to the presence of amino groups in its structure. For these studies natural artesian water was collected in the city of Araranguá-SC, which is part of the coal basin of the state, where the Al concentration is approximately 0.6 mg/L, a value three times higher than the one established by the current legislation. Preliminary removal assays were carried out in batches with different synthetic solutions containing Al, Fe and Mn. These trials showed that chitosan presents a good capacity to remove Fe and Al, though for a satisfactory removal of Fe a higher content of chitosan is required, compared to Al. Yet, the removal of Mn by chitosan did not happen. After the preliminary removal results, isothermal adsorption assays of Al and Fe were performed, where it could be verified that the removal of both Al and Fe by chitosan presents a model of behavior compatible to the one of Sips. For this model the maximum capacities of adsorption calculated were of 45.52 mg Al/g Quit, and 12,30 mg Fe/g Quit. The kinetic mechanism which reacts to the adsorption of chitosan by Al was also evaluated, and the model that best describes this adsorption is the kinetic model of the pseudo-second order, which suggests a mechanism via chemisorption. Based on these adsorption tests two different methods of removing Al using the technique of Solid Phase Extraction (SPE) were assessed: i) impregnating a support material with chitosan and ii) Columns filled with chitosan. The first proposed technique was performed by impregnating a support material consisting of non-woven viscose, polypropylene and polyester. After the impregnation of this material, it was arranged in a tank where the trial was conducted in batches. A

similar assay was performed, called White, using only the material, without the impregnated chitosan, in which it was observed an adsorption capacity associated with the non-woven material. Three tests were performed: two synthetic solution and one with well water. These tests showed good results of  $\text{Al}^{3+}$  removal (26 - 30 mg  $\text{Al}^{3+}$  / g Quit). After this assay, analysis were conducted concerning the SEM and EDX of the fibers after saturation with  $\text{Al}^{3+}$  which showed aluminum incrustations on the film containing chitosan. The tests with columns filled with chitosan were conducted with synthetic solution and well-water under the same conditions. These assays also showed good removal results, the adsorption capacities obtained were 37,76 and 15,23  $\text{Al}^{3+}$  mg/g Quit for synthetic solution and water well, respectively. Analyzes of SEM, EDX and IFTR were performed after the test. It was observed that when chitosan is saturated with Al, IFTR spectroscopy suggests the formation of coordination compounds Al-Quit, which evidences a chemisorption process. With this study it could be verified that both proposed techniques had a good capacity of removal of  $\text{Al}^{3+}$  by chitosan. Due to nontoxic and biodegradable properties of chitosan, and its abundance, this biomaterial is a good option for the removal of  $\text{Al}^{3+}$  in water supplies which contain low concentrations of this metal ion.

**KEY WORDS:** Water Supply, aluminium, adsorption, chitosan.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Especificação do alumínio em água pura (STUMM & MORGAN, 1996).....	10
Figura 2: Localização Bacia Carbonífera de SC (Fonte: <a href="http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA">www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA</a> ).....	14
Figura 3: Localização dos poços de monitoramento de estudo realizado na bacia carbonífera de SC (Fonte: <a href="http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA">www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA</a> ).....	16
Figura 4: Especificação do ferro em água (EDZWALD, 2011). ....	18
Figura 5: Estrutura Parcial: (a) celulose, (b) quitina, e (c) quitosana....	29
Figura 6: Reação de desacetilação alcalina da quitina para obtenção da quitosana. ....	30
Figura 7: Estrutura da Quitosana utilizada. Fonte: Aldrich.....	35
Figura 8: a) Material suporte a ser utilizado tal qual adquirido. b) Material Suporte apto para o processo de impregnação. ....	44
Figura 9: Esquematização do piloto de bancada da Técnica de Impregnação de Quitosana em Material Suporte. ....	45
Figura 10: Piloto de bancada da técnica proposta de EFS por impregnação de material suporte.....	46
Figura 11: Fases da EFS em coluna. Adaptado de Camel (2003). ....	48
Figura 12: Esquematização do Piloto de Bancada com a Técnica de Colunas Preenchidas com quitosana. ....	48
Figura 13: Piloto de bancada da técnica proposta de EFS através de colunas preenchidas com quitosana. ....	49
Figura 14: Espectro UV-Vis quitosana em diferentes pH's (Condições: Temperatura: 250C; Agitação: 200 rpm; Tempo de contato: 4 h; Teor de Quit: a) 0,1g/L e b) 0,8 g/L). ....	52
Figura 15: Remoção de Al, Fe e Mn pela quitosana (Condições: Temperatura: 25 <sup>0</sup> C; Agitação: 200 rpm; Tempo de contato: 24 h). ....	53
Figura 16: Linearizações dos modelos de isotermas de Langmuir (a), Freundlich (b), Sips (c) e Toth (d) para remoção de Al <sup>3+</sup> pela Quitosana (Condições: Concentração inicial 3,3 - 0,7mg/L Al <sup>3+</sup> ; 0,1 g QUIT/ L; Temperatura 25 <sup>0</sup> C; Agitação 200 rpm; Tempo de contato 24 hs).....	57
Figura 17: Modelos de Isotermas de Al <sup>3+</sup> utilizando Quitosana.....	60
Figura 18: Linearizações dos modelos de isotermas de Langmuir (a), Freundlich (b), Sips (c) e Toth (d) para remoção de Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> pela Quitosana (Condições: Concentração inicial 1,6 - 0,11 mg/L Fe; 0,8 g QUIT/L; Temperatura 25 <sup>0</sup> C; Agitação 200 rpm; Tempo de contato 24 h). ....	62

Figura 19 : Modelos de Isotermas de $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ utilizando a Quitosana como adsorvente. ....	63
Figura 20: Variação da razão da concentração de $Al^{3+}$ em função do tempo (Condições: 1) Teor de Quitosana: 0,1g/L; Co: 0,60 mg $Al^{3+}$ /L; 2) Teor de Quitosana: 0,1g/L; Co: 0,60mg $Al^{3+}$ /L; 3) Teor de Quitosana: 0,8g/L; Co: 0,60mg $Al^{3+}$ /L. Temperatura: 25°C. Agitação: 200rpm).....	65
Figura 21: Cinéticas de Pseudo Primeira-ordem, Pseudo Segunda-ordem e Difusão Intrapartícula (Condições: 1) Teor de Quitosana: 0,1g/L; Co: 0,68 mg $Al^{3+}$ /L; 2) Teor de Quitosana: 0,8g/L; Co: 0,62 mg $Al^{3+}$ /L; 3) Teor de Quitosana: 0,1g/L; Co: 0,60mg $Al^{3+}$ /L )......	67
Figura 22: Modelo de Pseudo Segunda-Ordem e dados experimentais cinéticos. ....	68
Figura 23: Primeira batelada ensaio utilizando 0,474 g de Quitosana e o branco.....	72
Figura 24: Realimentações do ensaio com solução sintética de $Al^{3+}$ utilizando 0,474 g de Quitosana.....	72
Figura 25: Primeira batelada ensaio com solução sintética de $Al^{3+}$ utilizando 0,947 g de Quitosana e branco. ....	74
Figura 26: Realimentações do ensaio com solução sintética de $Al^{3+}$ utilizando 0,947 g de Quitosana.....	74
Figura 27: Variação da concentração de $Al^{3+}$ em função do tempo para a primeira batelada do ensaio um e dois. ....	75
Figura 28: Ensaio utilizando água natural de poço - Branco. ....	76
Figura 29: Ensaio utilizando água de poço com material impregnado com Quitosana. ....	77
Figura 30: MEV realizado em :a) Fibra Pura e b) Fibra Impregnada com Quitosana, com magnificações de 50, 100 e 500 vezes. ....	79
Figura 31: Análise EDX Fibra pura e fibra impregnada. ....	80
Figura 32: MEV realizado nas fibras impregnadas com quitosana após saturação com Al, magnificações de 100, 500 e 2500 vezes, respectivamente.....	81
Figura 33: Análise EDX na fibra impregnada por quitosana após saturação. ....	82
Figura 34: MEV realizado nas fibras puras (branco) após saturação com Al, magnificações de 100 e 500 vezes, respectivamente. ....	83
Figura 35: Análise EDX na fibra pura (branco) após saturação de Al. ....	83
Figura 36: Concentração de Al em água de poço e solução sintética, após passagem pela coluna de Quit, durante o período de experimento. ....	85

Figura 37: Concentração de Fe em água de poço, após passagem pela coluna de Quit, durante o período de experimento.....	85
Figura 38: Imagem do ensaio em coluna ao longo do tempo, com solução sintética (à esquerda) e água de poço (à direita). ....	86
Figura 39: Curva de ruptura típica em experimentos em coluna (ZHOU <i>et al.</i> , 2004). ....	88
Figura 40: Curva de ruptura do ensaio utilizando solução sintética. ....	88
Figura 41: Curva de ruptura do ensaio utilizando água natural de poço. ....	89
Figura 42: MEV da quitosana pura, magnificações de 50 e 500 vezes, respectivamente. ....	91
Figura 43: Análise EDX da quitosana pura. ....	92
Figura 44: MEV da quitosana saturada de Al utilizando solução sintética, magnificações de 100 e 500 vezes, respectivamente .....	93
Figura 45: Análise EDX da quitosana após ensaio com solução sintética. ....	93
Figura 46: MEV da quitosana saturada de Al utilizando água de poço, magnificações de 100 e 500 vezes, respectivamente.....	94
Figura 47: Análise EDX da quitosana após ensaio com água de poço..	94
Figura 48: Espectro FTIR da quitosana pura e quitosana saturada de Al proveniente de solução sintética e água de poço. ....	96



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas da água subterrânea da bacia hidrográfica do rio Araranguá (Fonte: Adaptado Krebs, 2004). .....	14
Tabela 2: Resultados da 6ª campanha de amostragem de estudo realizado na bacia carbonífera de SC (Fonte: <a href="http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA">www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA</a> ).....	15
Tabela 3: Resultados da 7ª campanha de amostragem de estudo realizado na bacia carbonífera de SC (Fonte: <a href="http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA">www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA</a> ).....	16
Tabela 4: Principais diferenças entre os processos de sorção física e química.....	23
Tabela 5: Água utilizada em cada etapa da pesquisa.....	36
Tabela 6: Parâmetro analisado, método empregado e equipamento utilizado.....	37
Tabela 7: Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios em coluna... 49	49
Tabela 8: Monitoramento do pH (Condições: Temperatura: 25 <sup>0</sup> C; Agitação: 200 rpm; Tempo de contato: 24 h).....	55
Tabela 9: Dados isoterma de adsorção de Al <sup>3+</sup> . .....	56
Tabela 10: Parâmetros analisados para remoção de Al utilizando quitosana.. .....	58
Tabela 11: Dados da isoterma de adsorção de Fe.....	61
Tabela 12: Modelos de Isotermas e parâmetros analisados para remoção de Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> utilizando quitosana. ....	63
Tabela 13: Parâmetros analíticos da água de poço e VMP.....	64
Tabela 14: Parâmetros cinéticos calculados para o modelo de Pseudo Segunda-Ordem.....	69
Tabela 15: Parâmetros Cinéticos apresentados por Tarpani* (2012) e Septhum** (2007). .....	70
Tabela 16: Parâmetros obtidos nos experimentos em batelada. ....	71
Tabela 17: Parâmetros utilizados e resultados obtidos.....	78
Tabela 18: Capacidade de adsorção de cada ensaio realizado.....	90
Tabela 19: Bandas de absorção mais características dos espectros FTIR da quitosana e das amostras saturadas com Al <sup>3+</sup> (solução sintética) e Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> (água de poço).....	95



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

VMP- Valor Máximo Permitido  
ETA`s - Estações de Tratamento de Água  
EFS - Extração em Fase Sólida  
Quit - Quitosana  
DAM - Drenagem Ácida de Mina  
UF - Ultrafiltração  
NF - Nanofiltração  
OI - Osmose Inversa  
COD - Carbono Orgânico Total  
SS - Solução Sintética  
PAC - Policloreto de Alumínio  
UV Vis - Ultravioleta Visível  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
EDX - Energia Dispersiva de Raio-X  
FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier  
LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica  
 $R^2$  - Coeficiente de Correlação  
TPF - Tripolifosfato  
EABS - Soma Absoluta dos Erros  
ERSSQ - Somatória Quadrática dos Erros  
 $q_m$  - Capacidade máxima de adsorção  
 $q_e$  - Capacidade de adsorção no equilíbrio  
 $C_0$  - Concentração inicial  
 $C_t$  - Concentração no tempo  $t$



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
<b>3. JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>7</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>9</b>
4.1. ÍONS METÁLICOS Al, Fe E Mn EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO .....	9
4.1.1. Alumínio .....	9
4.1.2. Ferro e Manganês .....	17
4.2. REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS .....	20
4.2.1. Técnicas Convencionais .....	20
4.2.2. Técnicas não-convencionais .....	21
4.2.2.1. Processos de Membranas .....	21
4.2.2.2. Troca iônica .....	22
4.2.2.3. Adsorção .....	23
4.2.3. Adsorção via Quitosana .....	28
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	<b>35</b>
5.1. QUITOSANA .....	35
5.2. ÁGUA DE ESTUDO .....	36
5.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	37
5.4. ENSAIO DE SOLUBILIDADE DA QUITOSANA .....	39
5.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO .....	39
5.5.1. Ensaios Preliminares de Adsorção .....	39
5.5.2. Isoterma de Adsorção .....	40
5.5.3. Cinética de Adsorção .....	42
5.5. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS) .....	43
5.5.1. Impregnação de Quitosana em um Material Suporte .....	43
5.5.1.1. Técnica de Impregnação .....	43
5.5.1.2. Montagem do Piloto de Bancada .....	45
5.5.2. Colunas preenchidas com Quitosana .....	47
5.5.2.1. Montagem do Piloto de Bancada e Parâmetros Operacionais ..	48
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>51</b>
6.1. SOLUBILIDADE DA QUITOSANA .....	51
6.2. ENSAIOS PRELIMINARES DE REMOÇÃO .....	53
6.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	56
<b>6.4. ANÁLISE DA ÁGUA DE POÇO</b> .....	<b>64</b>
6.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	65

6.6. IMPREGNAÇÃO DE QUITOSANA EM UM MATERIAL SUPORTE.....	71
6.6.1. Ensaio Piloto em Batelada .....	71
6.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) .....	79
<b>6.7. COLUNA PREENCHIDA COM QUITOSANA.....</b>	<b>84</b>
6.7.1. Ensaio em Fluxo contínuo através de Colunas Preenchidas com Quitosana .....	84
6.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) .....	91
6.7.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	95
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>8. SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>101</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>103</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os diversos usos da água, pode-se considerar como o mais importante o uso destinado ao consumo humano. Para atender a este fim, a água deverá possuir características microbiológicas, físicas, químicas e radioativas que atendam ao padrão de potabilidade para não oferecer riscos à saúde, conforme estabelece a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

Comumente, a água para ser destinada ao consumo humano necessita de algum tipo de tratamento, estando as características da água de abastecimento intimamente relacionadas à qualidade da água do manancial de captação e às técnicas empregadas em seu tratamento.

Com relação às substâncias químicas presentes na água potável, merecem destaque os íons metálicos alumínio, ferro e manganês, cuja concentração máxima para estar em conformidade com o padrão de aceitação humana é de 0,2 mg/L de Al, 0,3 mg/L de Fe e 0,1 mg/L de Mn (BRASIL, 2011). Relaciona-se a presença de Ferro e Manganês na água potável principalmente ao elevado teor destes íons nos mananciais de captação. Já a presença de alumínio na água destinada ao consumo humano pode estar relacionada tanto com a presença deste íon na água bruta quanto com uso de coagulantes a base de alumínio, tais como polissulfato de alumínio e principalmente sulfato de alumínio, amplamente utilizado em Estações de Tratamento de Água (ETA's) do tipo convencional no Brasil.

A presença de Fe, frequentemente associada ao Mn, nos sistemas de abastecimento de água, pode conferir a água sabor e odor desagradáveis, além de provocar manchas nas roupas lavadas devido à precipitação destes metais no sistema de distribuição. Em adultos saudáveis, concentrações acima do VMP da Portaria 2.914/2011 para Fe e Mn, pouco afetam à saúde humana.

No entanto, a preocupação com a presença de alumínio na água destinada ao abastecimento humano é cada vez maior em virtude de estudos apontarem a ingestão de alumínio como um fator desencadeante de doenças neurológicas, tal como o mal de Alzheimer (FLATEN, 2001).

Estudos realizados no Canadá e na Austrália mostram que o consumo de água potável com mais de 0,1 mg/L de alumínio, nível este abaixo do VMP de acordo com os padrões de potabilidade adotados no Brasil, pode causar danos neurológicos, como perda de memória, e,

além também de causar a mortandade de peixes (BAIRD, 2002; LOBO-RECIO *et al*, 2011).

Existem registros da presença de concentração alumínio superior ao VMP pela Portaria nº 2.914/2011 em águas subterrâneas da região da bacia hidrográfica do rio Araranguá, sul do Estado de Santa Catarina (KREBS, 2004; TARPANI, 2012; LOBO-RECIO *et al*, 2013). Esta região possui intensa atividade mineradora que acaba por lançar efluentes ácidos no rio e, possivelmente, devido às características geológicas da região, essa acidez acaba por dissolver o  $Al^{3+}$  presente no solo e rochas, aumentando assim a concentração de  $Al^{3+}$  nas águas subterrâneas. Existem evidências de que famílias desta região utilizam como fonte de abastecimento, água subterrânea coletada de poço artesiano com, no mínimo, concentração de alumínio três vezes acima do VMP pela Portaria nº 2.914/2011 (TARPANI, 2012; LOBO-RECIO *et al*, 2013), estando assim sujeitas aos efeitos que a ingestão de alumínio pode causar à saúde humana.

Diante da problemática associada a ingestão de alumínio à saúde humana, muitas são as técnicas de tratamento empregadas visando sua remoção, podendo-se destacar atualmente o uso de materiais bioadsorventes, como o biopolímero quitosana.

A quitosana vem sendo utilizada com êxito em diversas áreas apresentando destaque na remoção de íons metálicos de efluentes, como agente floculante no tratamento de água e na área de biotecnologia. Nos estudos de remoção de íons metálicos de efluentes a quitosana destaca-se devido a suas propriedades adsorventes e a sua capacidade para formar complexos com íons metálicos de transição devido a presença de grupos amino em sua estrutura. Porém, apesar da quitosana ser amplamente utilizada na remoção de íons metálicos de efluentes, até o nosso conhecimento, não existem estudos de remoção por quitosana de metais nas concentrações baixas características de íons dissolvidos em águas de abastecimento.

A quitosana é um biopolímero do tipo amino polissacarídeo, derivado do processo de desacetilação da quitina. A quitina constitui a maior parte dos exoesqueletos dos insetos, crustáceos e parede celular de fungos, sendo um dos compostos orgânicos mais abundantes da natureza, depois da celulose. Por isso, considera-se a quitosana como um adsorvente natural, atóxico, biodegradável, obtido de fontes renováveis e de grande disponibilidade na natureza. Outra propriedade vantajosa da quitosana é sua versatilidade, pois ela é passível de modificações químicas e pode ser trabalhada em diversas formas, tais como gel, membranas e em solução.

Tendo em vista as características da quitosana e estudos já realizados, torna-se promissora sua utilização como material adsorvente de íons metálicos presente em águas para abastecimento.

O enfoque principal desta pesquisa é o estudo da remoção de alumínio de águas destinadas ao consumo humano utilizando a quitosana, porém, considerando o potencial concorrente de remoção de Fe e Mn (também presentes em águas naturais) pela quitosana estes íons metálicos também serão estudados. Neste estudo irá se empregar a técnica de Extração em Fase Sólida (EFS) através de dois métodos distintos: i) Impregnação de um material suporte com quitosana, e ii) Colunas preenchidas com quitosana.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Estudar a remoção do íon metálico  $Al^{3+}$  presente em água destinada para abastecimento utilizando o bipolímero quitosana (Quit) como material adsorvente.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar estudos isotérmicos em solução sintética de adsorção de alumínio pela quitosana;
- Realizar estudos cinéticos, em solução sintética e água de poço, da adsorção de alumínio pela quitosana;
- Estudar a influência sobre a remoção de alumínio pela quitosana da presença nas águas de espécies potencialmente concorrentes, tais como ferro e manganês;
- Avaliar duas técnicas de remoção de alumínio por meio de Extração em Fase Sólida (EFS): Impregnação de Material Suporte e Colunas preenchidas com Quitosana, através de experimentos em escala laboratorial;



### 3. JUSTIFICATIVA

A água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade, visando não oferecer riscos à saúde. No entanto, em alguns casos, a água para distribuição pode conter teores maiores do que estabelecido pela legislação. Dentre os parâmetros avaliados no presente estudo destaca-se o Al, cujo VMP é 0,2 mg/L; porém estudaram-se também Fe e Mn, cujos VMP são de, 0,3 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente, segundo a Portaria 2.924/2011 do Ministério da Saúde.

Técnicas que visam à remoção dos íons metálicos Al, Fe e Mn nas águas de abastecimento humano devem ser estudadas primeiramente em escala laboratorial, a fim de posteriormente tornar viável seu emprego em escala real em ETA's, visando minimizar os problemas, tanto de saúde, quanto operacionais, que a presença destes íons na água de abastecimento podem causar. Diante deste contexto, a utilização de material biodegradável, atóxico e abundante, como é a quitosana, apresenta-se realmente promissora.

Estudos de remoção de metais em águas para abastecimento utilizando materiais adsorventes vêm sendo realizados pelo núcleo do Laboratório de Reuso da Água- LaRA, do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Foram realizadas pesquisas utilizando materiais adsorventes como carvão ativado e zeólitas para remoção de Fe e Mn de água para abastecimento apresentado resultados positivos de remoção dos presentes íons (VISTUBA, 2010), além de pesquisa que avaliou a remoção de alumínio residual da água de abastecimento através de tratamento com carboximetilcelulose e quitina (TARPANI, 2012). Logo, o presente trabalho insere-se na contextualização de trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa do LaRA.

Desta forma, o presente estudo dá continuidade às pesquisas já realizadas, as quais apresentam relevância de caráter social e de saúde pública, isto é, a melhoria da qualidade da água distribuída à população, assim como atendimento aos padrões de potabilidade exigidos pela portaria vigente.



## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1. ÍONS METÁLICOS Al, Fe E Mn EM ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO

#### 4.1.1. Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante correspondendo a 8% da crosta terrestre. No meio ambiente ele ocorre naturalmente na forma de silicatos, óxidos e hidróxidos. Dentre os vários usos deste metal, pode-se destacar sua utilização na indústria automobilística e aeronáutica, utensílios domésticos, construção civil, indústria farmacêutica e cosmética, etc; sendo os sais de alumínio amplamente utilizados no Brasil como coagulante em Estações de Tratamento de Água - ETA's (LOBO-RECIO *et al*, 2011; CETESB, 2010).

O alumínio ocorre naturalmente em águas subterrâneas e superficiais por fazer parte da composição das rochas e do solo. Sua concentração em ambientes naturais varia em função de fatores físicos, químicos e geológicos. Ele encontra-se fortemente ligado a minerais insolúveis como caolinita ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ) e bauxita ( $\text{AlOOH}$ ), mas através da chuva ácida tem-se recentemente a introdução de formas solúveis de alumínio no meio ambiente (HARRIS, 1999).

Em águas naturais, com pH próximo da neutralidade, geralmente o alumínio encontra-se presente em baixas concentrações, entre 0,001-0,05 mg/L. No entanto, em águas mais ácidas a concentração de alumínio eleva-se, podendo chegar a 90 mg/L em águas extremamente acidificadas afetadas por drenagem ácida de mineração (CETESB, 2010). Portanto, a concentração de alumínio varia em função do pH do meio. Por exemplo, em águas naturais, com pH entre 6 e 9, o alumínio presente nas rochas e no solo em contato com a água não se dissolve, entretanto, em regiões onde ocorrem chuvas ácidas, a água de alguns rios e lagos possui como consequência das mesmas um pH baixo, fazendo com que o alumínio presente nas rochas e no solo se dissolva (BAIRD, 2002).

Portanto, a forma ou espécie química que o alumínio pode assumir é dependente do pH do meio. Por exemplo, em água pura o cátion  $\text{Al}^{3+}$  é predominante em pH abaixo de 4. Em valores de pH entre 5 e 6, predomina a espécie  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , em pH próximo de 6 o alumínio

atinge a solubilidade mínima, formando o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . A espécie solúvel aluminato,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , é predominante em pH acima de 9, sendo a única espécie presente em pH acima de 10, conforme apresentado na Figura 1.

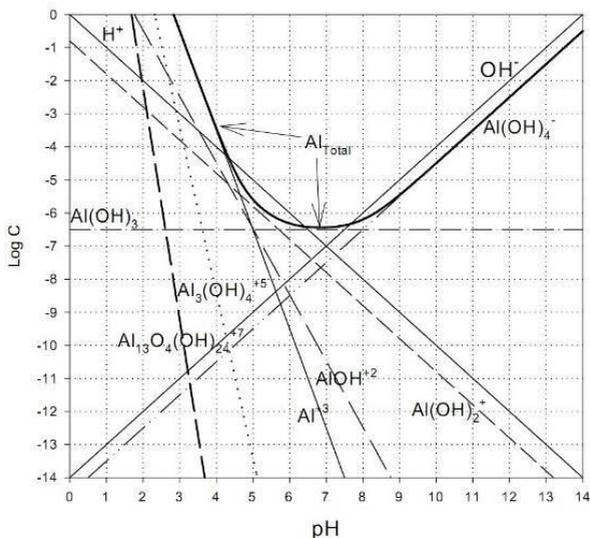


Figura 1: Especificação do alumínio em água pura (STUMM & MORGAN, 1996).

O homem está exposto ao alumínio naturalmente, através do contato direto com solo, poeira no ar, ou, ainda, pela ingestão de comida e água. A absorção de alumínio no organismo varia de acordo com os níveis de contato ao qual o homem é exposto, no entanto, independente da forma de contato, o alumínio é pouco absorvido pelo organismo, sendo mais do que 95% rapidamente eliminado (LOBO-RECIO *et al* 2011). No corpo humano, o alumínio é excretado pela urina, mas parte pode se acumular nos ossos e no cérebro. Ao ser ingerido pelo ser humano, ele é transportado pelo sangue através da proteína transferrina, em substituição do ferro. Por outro lado, em presença de Al, o ATP liga-se a ele ao invés de se ligar ao Mg. Logo, o transporte de Fe e as funções da ATP ficam prejudicados na presença de alumínio (EXLEY, 2009). O consumo médio de Al na dieta humana é cerca de 20 mg/dia. Estima-se que a ingestão de água potável representa uma pequena fração deste total consumido diariamente (EDZWALD, 2011).

A concentração máxima admitida de alumínio presente na água de abastecimento é 0,2 mg/L, tanto no Brasil quanto na União Européia. No entanto, deve-se ressaltar que a definição deste valor foi feita

visando evitar o acúmulo deste metal em redes de abastecimento, não sendo levados em consideração os possíveis danos à saúde que esta concentração de alumínio pode causar. Estudos mostram que esta concentração é suficiente para matar salmões em 48 horas de exposição (EXLEY, 2009). Ainda, de acordo com Harris (1999), uma concentração de 0,13 mg/L de alumínio já é capaz de matar peixes e, concentrações altas de alumínio podem causar demência, amolecimento dos ossos e anemia.

Durante muitos anos acreditou-se que o alumínio era inerte no organismo humano, porém, existem cada vez mais evidências de que a ingestão de Al é prejudicial à saúde. Estudos realizados no Canadá e na Austrália mostram que o consumo de água potável com mais de 0,1 mg/L de alumínio, nível este abaixo do VMP de acordo com os padrões de potabilidade adotados no Brasil, pode causar danos neurológicos, como perda de memória, e, talvez um pequeno aumento na incidência da doença de Alzheimer, além também de causar a mortandade de peixes (BAIRD, 2002; LOBO-RECIO *et al*, 2011).

Apesar de que vários estudos evidenciaram a ligação entre o alumínio presente na água e múltiplas doenças neurológicas, o mecanismo pelo qual o alumínio exerce os seus efeitos tóxicos no cérebro ainda não é completamente compreendido (ROSALINO, 2011).

Os estudos atribuem a ingestão de Al a doenças neurológicas devido a sua neurotoxicidade evidenciada pela presença de alumínio no sistema nervoso central, haja vista que ele pode facilmente ultrapassar a barreira hematoencefálica alterando o fluxo de moléculas e íons dentro e fora do cérebro acarretando no processo de inflamação dos neurônios (BONDY, 2010). Além de doenças neurológicas, à ingestão de Al também está associada também a doenças nos rins (MAHIEU, MILLEN, ELÍAS, 2001).

Estudos apontam o desenvolvimento de nefrotoxicidade em ratos submetidos ingestão de dosagens diárias de Al. Os animais desenvolveram intoxicação crônica, além de uma série de alterações renais que comprometeram seu sistema metabólico, acarretando significativa perda de peso (MAHIEU, MILLEN, ELÍAS, 2001)

Vota *et al* (2012) realizaram estudo recente visando entender melhor os mecanismos pelos quais o Al afeta os eritrócitos humanos. Foram analisadas alterações morfológicas e bioquímicas após tratamento de longo prazo usando um modelo *in vitro*. Os resultados demonstraram o aparecimento de eritrócitos com formas anormais sugerindo a interação do metal com a superfície da célula, pois grandes quantidades de Al estavam ligados à membrana celular. A incubação de

longo prazo de eritrócitos humanos com Al induziu sinais de morte prematura dos eritrócitos (eryptosis), tais como externalização de fosfatidilserina e o aumento da concentração de cálcio intracelular.

Exley (2012) ressalta que não existem dados quantitativos fortes para descrever a química de coordenação do alumínio em relação a doenças neurodegenerativas humanas. A falta de dados quantitativos para descrever suas interações biomoleculares merece à atenção para novos estudos.

Em virtude de estudos relacionarem a ingestão de alumínio a diversas doenças, sua presença em águas destinadas ao consumo humano torna-se cada vez mais preocupante.

Considera-se que a presença de alumínio na água destinada ao abastecimento público pode ser de origem natural, devido às características da água bruta utilizada para captação, ou sintética, devido à utilização recorrente de coagulantes à base de sais de alumínio no tratamento com a finalidade de remover a matéria coloidal. Em muitos casos, a água precisa passar por algum tipo de tratamento para estar apta ao consumo humano, variando o tipo de tratamento em função da qualidade da água a ser tratada. As tecnologias de tratamento da água podem ser enquadradas em dois grupos: com coagulação química e sem coagulação química, dependendo da qualidade da água bruta (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). No Brasil, comumente utiliza-se o tratamento convencional, que compreende as etapas coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção, utilizando-se usualmente como coagulante o sulfato de alumínio e o cloreto férrico (LIBANIO, 2008).

O Sulfato de Alumínio ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ) é um dos coagulantes mais utilizados no tratamento de água potável, pois ele é barato, fácil de manejar e transportar, além de ser encontrado em diversas regiões do Brasil (SPINELLI, 2001). Porém, se seu uso não for bem monitorado ele pode deixar um residual de alumínio na água devido à variação da solubilidade dos sais de alumínio em função do pH, tornando-se solúvel em pH ácido. Se não houver um cuidadoso monitoramento do pH e da dosagem de coagulantes nas ETA's, a água potável pode apresentar um residual de alumínio em concentração maior do que a água bruta, ou ainda, sendo muitas vezes até mesmo superior ao Valor Máximo Permitido (VMP) de 0,2 mg/L de acordo com o padrão de potabilidade estabelecido no Brasil (BRASIL, 2011).

As doses médias de sulfato de alumínio adicionadas como coagulante na água encontram-se na faixa de 25 a 35 mg/L, de acordo com Ricther e Netto (2003). No entanto, segundo Libânio (2008), a

dosagem usual de Sulfato de Alumínio em ETA's do tipo convencional está em torno de 10-60 mg/L. A dosagem de coagulante, neste caso sulfato de alumínio, varia de acordo com a qualidade da água bruta.

Pesquisa realizada nos Estados Unidos detectou concentrações de alumínio entre 0,01- 1,3 mg/L na água após tratamento utilizando sulfato de alumínio como coagulante (CETESB, 2010). No Brasil, estudo demonstrou concentrações acima do VMP de alumínio em praticamente todas as amostras de um monitoramento realizado por 13 meses, chegando a concentração de até 1,5 mg/L, em um reservatório para abastecimento de João Pessoa, Paraíba (FIGUEIREDO, 2004).

O alumínio pode estar presente em águas subterrâneas naturalmente, conforme já mencionado. Principalmente em regiões onde há intensa atividade mineradora o alumínio pode atingir as águas subterrâneas em decorrência da poluição hídrica nestes locais que acaba por afetar o pH do meio e como consequência a solubilidade dos metais presentes nestas águas. A Resolução CONAMA nº 396/2008 que *“Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências”* também estabelece o valor máximo de Al presente em águas subterrâneas para consumo humano de 0,2 mg/L.

A região carbonífera de Santa Catarina possui índice expressivo de poluição hídrica superficial e subterrânea relacionada à drenagem ácida de mina (DAM). Nesta região existem, ainda, contaminações naturais do meio ambiente por metais pesados, pois as diversas assembleias de rochas possuem metais em suas constituições, além do que, existem as concentrações anômalas de diversos minerais, que constituem as jazidas. A problemática é intensificada ainda, pois, ao longo do tempo a lixiviação natural físico-química carrega esses metais para o solo e para os mananciais superficiais e subterrâneos (AMARAL; KREBS, 2010). Na Figura 2 encontra-se mapa com a localização da bacia carbonífera e as bacias hidrográficas pertencentes a esta região.

Krebs (2004) realizou intenso estudo sobre as águas subterrâneas localizadas na região da bacia hidrográfica do rio Araranguá, local onde há intensa atividade mineradora. Em análises físico-químicas realizadas em diversos poços da região, pôde-se verificar que em vários pontos o pH da água encontrava-se ácido, além de ser verificada elevada concentração de alumínio, ferro e manganês, conforme apresentado na Tabela 1.

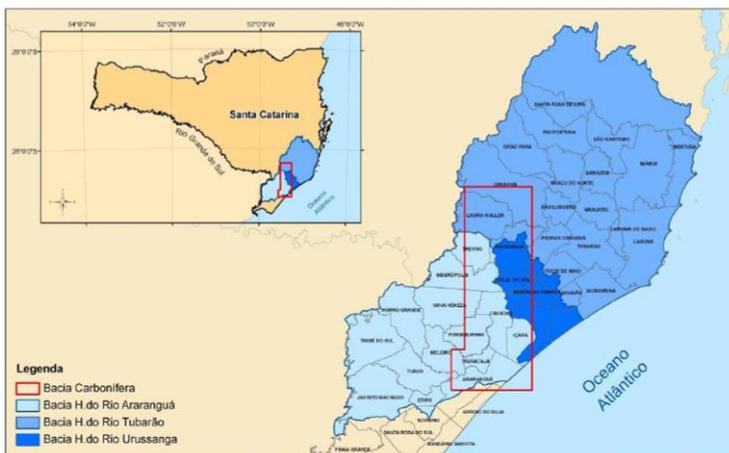


Figura 2: Localização Bacia Carbonífera de SC (Fonte: [www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA](http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA)).

Tabela 1: Características físico-químicas da água subterrânea da bacia hidrográfica do rio Araranguá (Fonte: Adaptado Krebs, 2004).

Município	RESULTADOS DE ANÁLISES - LEQUES ALUVIAIS						
	Padrão de Potabilidade *	Araranguá		Ermo		Forquilha	
Parâmetros		PE 316 AE	PE 212 ER	PE 216 ER	PE 147 FQ	PE 150 FQ	PE 155 FQ
pH	6,0 a 9,5	5,5	7,2	6,3	4,3	4,7	5,5
Condutividade (m.S.cm-1)	—	152	419	183	62	189	90
Temperatura (° C)	—	20,1	20,2	20,1	19,3	19,6	20,1
Manganês (mg/L)	0,1	ND *	ND	0,05	0,02	0,06	0,02
Alcalinidade Total (mg./L CaCO3)	—	32	120	95	2	7	11
Alumínio (mg/L)	0,2	ND	ND	0,5	ND	0,5	0,6
Ferro Total (mg/L)	0,3	0,03	0,03	0,72	0,08	0,05	0,21
Município	RESULTADOS DE ANÁLISES - LEQUES ALUVIAIS						
	Padrão de Potabilidade	Marajá			Meleiro		
Parâmetros		PE 167 MA	PO 16 MA	PE 109 ME	PE 139 ME	PE 143 ME	PE 175 ME
pH	6,0 a 9,5	3,8	3,9	4,4	5,5	4,6	5
Condutividade (m.S.cm-1)	—	261	49	196	40	54	71
Temperatura (° C)	—	19,8	21,9	20,5	18,8	17,1	19,8
Manganês (mg/L)	0,1	0,13	0,02	0,1	ND	0,02	0,02
Alcalinidade Total (mg./L CaCO3)	—	ND	ND	2	15	4	11
Alumínio (mg/L)	0,2	2,8	ND	0,4	0,2	0,3	ND
Ferro Total (mg/L)	0,3	0,03	0,06				
Município	RESULTADOS DE ANÁLISES - LEQUES ALUVIAIS						
	Padrão de Potabilidade	Morro Grande		Nova Veneza		Turvo	
Parâmetros		PE 192 MG	PO 02 MG	PE 02	PE 54	PE 56	PE 198
pH	6,0 a 9,5	6,1	6,2	6,3	5,3	7,1	5,4
Condutividade (m.S.cm-1)	—	100	337	177	51	39	174
Temperatura (° C)	—	17,7	21,5	18,9	18,9	18,5	21,1
Manganês (mg/L)	0,1		0,19	0,1	0,02	0,07	0,06
Alcalinidade Total (mg./L CaCO3)	—	155	25	92	15	22	11
Alumínio (mg/L)	0,2	ND	ND		0,4	0,2	0,3
Ferro Total (mg/L)	0,3	0,1	8,5		0,22	0,17	0,15

\* Portaria do Ministério da Saúde N° 1469/2000

\*\* ND - Não Detectado

Segundo Krebs (2004) os solos da bacia hidrográfica do rio Araranguá geralmente apresentam alta fertilidade natural (associada à decomposição química dos basaltos), baixa profundidade e alta saturação de alumínio. Considera-se que nesta região a poluição hídrica está associada à percolação da água da chuva através dos rejeitos da mineração que podem alcançar os corpos hídricos superficiais e/ou subterrâneos.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, pode-se verificar que as concentrações de alumínio, seguida de ferro, são parâmetros limitantes para utilização destas águas para fins potáveis. O alumínio apresentou valores elevados em amostras coletadas em poços escavados de Ermo, Forquilha, Marajá, Meleiro, Nova Veneza e Turvo - cidades pertencentes à bacia hidrográfica do rio Araranguá. Ressalta-se que em Marajá o valor obtido de 2,8 mg/L representa uma concentração superior a 10 vezes o VMP pela Portaria 2.914/2011.

Outro trabalho, ainda mais preocupante, que apresenta análise da água subterrânea da bacia carbonífera de Santa Catarina está inserido no “6º Relatório de Indicadores Ambientais do Processo de Cumprimento da Sentença Nº. 2000.72.04.002543-9 (Ação Civil Pública nº. 93.8000.533-4) elaborado no âmbito do Grupo Técnico de Assessoramento à Execução da Sentença (GTA)”. Este estudo demonstra também alto índice de contaminação das águas subterrâneas da região, incluindo elevadíssima concentração de alumínio em vários pontos da amostragem (CRICIÚMA, 2012).

Estão apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente, os resultados das 6ª e 7ª campanhas de monitoramento das águas subterrâneas da bacia carbonífera, que incluiu a amostragem de 16 poços executada no mês de abril de 2011. Na Figura 3 apresenta-se a localização de tais poços.

Tabela 2: Resultados da 6ª campanha de amostragem de estudo realizado na bacia carbonífera de SC (Fonte: [www.jfsc.ius.br/acpdocarvao/2012/GTA](http://www.jfsc.ius.br/acpdocarvao/2012/GTA)).

Poço	pH	Cond. µS/cm <sup>+</sup>	Acidez CaCO <sub>3</sub> /mg/l	Alc. Total	Na	K	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	Cl	Fe	Mn	Al
PMLAAR-01	4,73	24	77,44	2,45	n.d.	3,78	2,42	0,88	11,89	8,67	0,98	0,07	0,18
PMLAAR-02	6,61	306	19,49	49,56	5,25	1,05	24,70	13,20	106,60	8,99	3,12	0,05	0,29
PMLAAR-03	7,01	208	15,67	103,00	n.d.	1,27	31,30	9,35	1,49	6,16	4,17	0,31	0,03
PMLAAR-04	5,82	2.164	179,62	41,20	49,50	6,99	271,00	132,00	1321,60	13,68	72,80	5,30	n.d.
PMAPAR-01	7,71	452	23,20	240,20	1,62	1,56	48,30	16,60	15,23	2,92	1,12	0,74	0,06
PMAPAR-02	6,24	100	36,71	44,10	n.d.	0,71	14,90	1,26	4,78	3,20	0,67	0,34	0,79
PMAPAR-03	5,40	135	46,81	17,53	n.d.	0,63	4,65	0,49	1,98	2,22	0,06	0,07	n.d.
PMAPUR-01	7,20	246	10,41	103,94	23,00	2,53	18,30	3,49	7,90	14,58	4,05	0,15	n.d.
PMAPUR-03	5,95	144	26,19	32,96	n.d.	4,81	13,50	3,34	48,33	4,79	0,98	0,16	8,95
PMAPUR-04	7,71	348	6,39	125,46	4,82	8,47	76,70	5,47	55,74	10,11	0,59	0,09	0,39
PMAPUR-05	7,48	255	7,04	122,41	10,7	3,65	25,10	4,36	5,11	9,14	0,16	0,14	0,25
PMLAUR-01	7,88	326	4,23	174,81	43,40	2,46	21,70	2,29	1,22	6,02	0,19	0,05	0,26
PMLAUR-02	7,85	205	2,89	84,22	24,00	8,08	12,40	1,83	3,01	15,36	5,12	0,11	0,98
PMAPT8-01	5,73	125	7,53	52,36	n.d.	1,48	11,40	4,03	3,48	4,81	115,00	2,26	1,70
PMFLT8-10	4,96	5.521	84,14	12,08	931,00	33,10	122,00	79,90	402,13	2.066,35	72,10	1,82	0,23
PMFLT8-09	5,09	71	19,90	4,19	n.d.	3,53	2,24	1,16	2,14	12,99	0,34	0,06	0,34

Alc. = Alcalinidade

Tabela 3: Resultados da 7ª campanha de amostragem de estudo realizado na bacia carbonífera de SC (Fonte: [www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA](http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA)).

Poço	pH	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}^2$	Acidez $\text{CaCO}_3/\text{mg/l}$	Alc. Total	Na	K	Ca	Mg	SO <sub>4</sub> $\text{mg/l}$	Cl	Fe	Mn	Al
PMLAAR-01	4,96	83	297,00	2,99	4,49	2,68	5,81	2,38	9,99	7,21	1,90	0,05	0,37
PMLAAR-02	6,49	217	31,81	72,33	16,40	1,81	34,70	17,40	91,81	10,10	8,03	0,98	0,12
PMLAAR-03	7,11	200	9,57	96,07	6,96	1,36	23,70	9,98	n.d.	5,87	7,52	0,30	0,12
PMLAAR-04	3,38	2.359	66,40	0,00	58,10	12,90	334,00	140,00	1.452,73	13,54	74,50	5,07	0,26
PMAPAR-01	6,76	65	39,73	247,18	136,00	5,34	155,00	19,50	466,16	3,46	1,23	0,91	0,23
PMAPAR-02	6,76	160	14,93	72,18	0,06	1,09	32,50	2,99	5,35	3,26	1,65	0,92	0,59
PMAPAR-03	5,73	36	21,63	20,51	0,86	0,55	6,07	1,71	2,31	3,34	0,46	0,11	0,35
PMAPUR-01	8,05	341	1,57	176,16	48,80	2,38	26,00	3,45	1,21	5,35	0,54	0,03	0,07
PMAPUR-03	4,33	70	46,49	0,00	n.d.	0,24	4,04	1,57	17,09	3,60	0,94	0,04	2,46
PMAPUR-04	7,80	318	4,42	120,71	8,98	3,19	48,70	10,30	24,29	9,99	1,00	0,13	0,09
PMAPUR-05	7,56	275	8,49	127,27	18,10	2,28	29,60	5,57	4,91	8,38	0,27	0,11	0,99
PMLAUR-01	7,19	259	11,65	28,80	2,69	21,40	4,51	6,97	13,16	14,63	0,12	1,38	1,38
PMLAUR-02	7,27	196	73,90	74,24	23,20	9,55	18,20	4,83	2,27	13,47	11,40	0,19	1,86
PMAPTb-01	6,20	107	48,94	46,12	0,48	1,71	10,40	4,11	0,76	3,91	77,20	1,40	0,50
PMFLTB-09	6,08	72	11,89	13,44	5,16	4,47	3,78	2,00	2,12	11,85	3,15	0,04	0,13
PMFLTB-10	5,44	7.739	36,96	22,35	1.290,00	56,3	241,00	108,00	586,92	2.085,62	19,30	1,63	0,12

Alc. = Alcalinidade

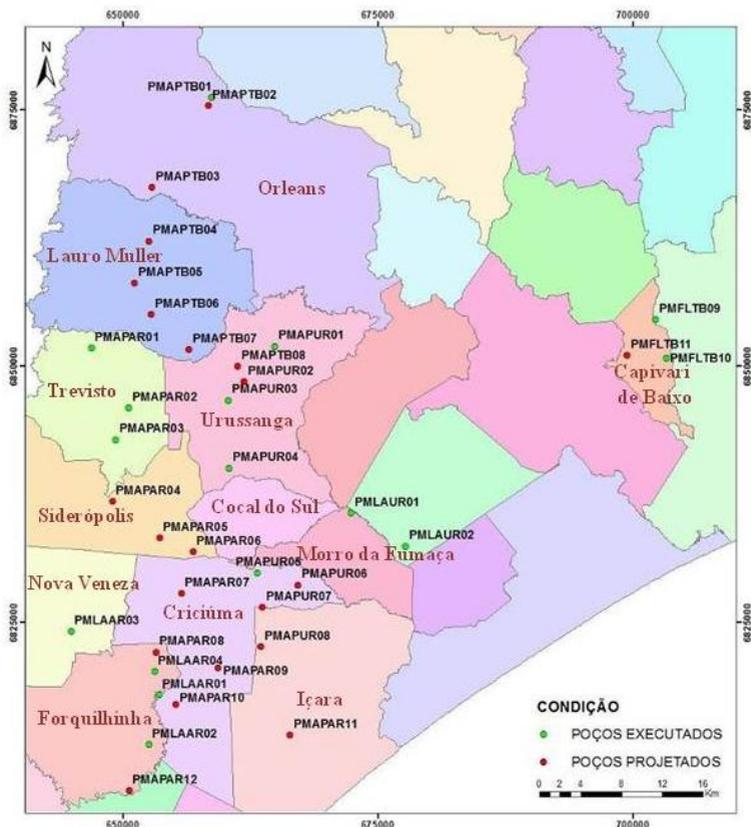


Figura 3: Localização dos poços de monitoramento de estudo realizado na bacia carbonífera de SC (Fonte: [www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA](http://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA)).

Os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3 demonstram que dos 16 pontos analisados na 6ª campanha, 10 apresentaram concentração de alumínio acima do VMP pela Portaria 2.914/2011, sendo obtido em um local concentração de 8,95 mg Al<sup>3+</sup>/L. Na 7ª campanha, 8 pontos apresentaram concentração de Al acima do VMP de potabilidade.

Em face da problemática associada à poluição dos recursos hídricos da bacia carbonífera foram realizados estes monitoramentos da qualidade dos recursos hídricos subterrâneos como parte integrante do Projeto de Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera do Sul Catarinense, que tem por objetivo avaliar a eficácia dos trabalhos de recuperação e controle ambiental, executados pela União e empresas envolvidas, por força da sentença proferida na ação civil pública (CRICIUMA, 2012).

A presença de Al<sup>3+</sup> em mananciais subterrâneos, que poderiam ser utilizados como fonte de abastecimento humano, já é conhecida. Portanto, estudos visando à remoção de alumínio em concentrações relativamente baixas são necessários diante dos riscos que a presença de alumínio na água de abastecimento pode causar a saúde humana.

#### 4.1.2. Ferro e Manganês

O ferro e manganês são constituintes naturais do solo e das rochas. O Fe por ser um elemento abundante, frequentemente é encontrado nas águas naturais, superficiais e subterrâneas, apresentando-se nas formas insolúvel (íon férrico Fe<sup>+3</sup>) e dissolvida (íon ferroso Fe<sup>+2</sup>).

Por outro lado, o manganês é bem menos abundante, estando sua ocorrência geralmente associada à presença de Fe. O Mn também se apresenta na forma dissolvida (Mn<sup>+2</sup>) e insolúvel (Mn<sup>+4</sup>), no entanto, por se apresentar mais estável na forma reduzida do que o Fe, sua oxidação é mais difícil, não sendo o processo de aeração suficiente para removê-lo nas ETA's (LIBÂNIO, 2008). Para que os compostos do manganês se precipitem é necessário que o pH da água seja elevado em torno de 9,5-10, possuindo o precipitado a princípio uma aparência leitosa e em seguida de cor castanho-escuro ou quase negra, característica de óxidos de manganês (IV) (DI BERNARDO, 1992).

Quando em ambientes com baixa concentração de oxigênio dissolvido, como águas subterrâneas de poços profundos, o Fe apresenta-se na forma dissolvida. Em condições de aerobiose, os íons ferrosos (Fe<sup>+2</sup>), que são solúveis, são convertidos a íons férricos (Fe<sup>+3</sup>) formando hidróxidos de ferro insolúveis, conforme apresentado na

Figura 4. Por isso, uma das técnicas usuais de remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  em ETA's, consiste em inserir uma etapa preliminar de aeração, onde ocorre a transformação do  $\text{Fe}^{+2}$  para  $\text{Fe}^{+3}$  que é removido por filtração (LIBÂNIO, 2008, VON SPERLING, 2005).

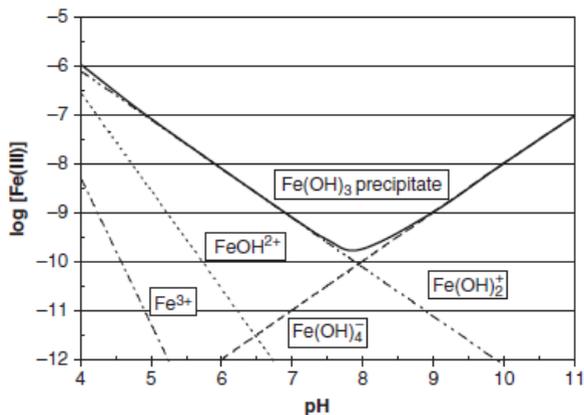
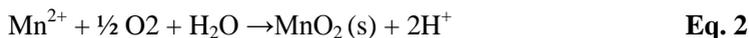
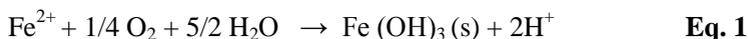


Figura 4: Especiação do ferro em água (EDZWALD, 2011).

A principal preocupação com níveis elevados de Fe e Mn dissolvidos na água é a formação de precipitados de hidróxido de ferro insolúvel ( $\text{Fe(OH)}_3$ ) e dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) quando as formas reduzidas dos metais são oxidadas. As Equações 1 e 2 mostram a oxidação do Fe e Mn e a formação do composto precipitado.



Então, em águas de abastecimento, a presença de ferro, geralmente associado ao manganês, dependendo das concentrações pode conferir uma coloração amarelada e turva à água, acarretando ainda um sabor amargo e adstringente. Devido a essas características, a presença de Fe na água tem pouco significado sanitário, sendo os maiores problemas associados à produção de manchas em roupas e aparelhos sanitários (LIBÂNIO, 2008; VON SPERLING, 2005).

Ainda, de acordo com Weigert (1997) grande parte dos sistemas de abastecimento de água no Brasil apresentam problemas conhecidos por “água vermelha” ou “água suja” na rede de distribuição, associado

ao elevado grau de incrustações nas tubulações. Estes problemas estão intimamente ligados à presença de metais, principalmente o Fe e Mn na água produzida, resultando em pós-precipitação destes metais na rede de abastecimento.

A Portaria do Ministério da Saúde N<sup>o</sup> 2.914/2011 estabelece como Valor Máximo Permitido (VMP) de Fe e Mn em água destinada para consumo humano, 0,3 e 0,1 mg/L, respectivamente. Apesar do pouco significado sanitário que a presença destes íons metálicos pode conferir à água, elevadas concentrações de ferro e manganês em mananciais de água para o abastecimento público, dificultam a operação de ETA's (MARTINS, VON SPERLING, 1997).

Apesar dos inconvenientes operacionais causados pela presença de Fe nos sistemas de abastecimento, este metal é de suma importância para o metabolismo humano. A exigência nutricional de ferro na dieta humana é de 10-12 mg/dia (homem em idade adulta e saudável), portanto é improvável o surgimento de problemas de saúde a adultos saudáveis advindo do consumo de água potável contendo o VMP de Fe que estabelece a legislação vigente. No entanto, em indivíduos geneticamente susceptíveis à hemocromatose, o Fe em excesso pode acumular-se no corpo podendo gerar problemas no fígado, no pâncreas e no coração, após exposição elevada e em longo prazo. Cerca de 1 pessoa em cada 20 apresenta potencial risco a essa condição, embora a incidência real seja muito mais baixa (EDZWALD, 2011).

O manganês é geralmente considerado não tóxico por via oral, embora estudos epidemiológicos realizados em humanos de seu potencial neurotóxico através de exposição oral não sejam conclusivos. Já a exposição por inalação ocupacional pode levar ao manganismo, uma doença irreversível neurotóxica com sintomas semelhantes aos da doença de Parkinson (EDZWALD, 2011).

## 4.2. REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

### 4.2.1. Técnicas Convencionais

Dentre as técnicas convencionais de remoção de metais podem-se destacar as de precipitação e oxidação.

A técnica mais usual, a precipitação química, é regida pelos princípios químicos de solubilidade dos metais. A precipitação química consiste na adição de reagentes químicos para alterar o estado físico dos sólidos dissolvidos (ou seja, converter o íon metálico solubilizado em uma espécie insolúvel) e facilitar sua remoção por sedimentação e filtração (LOBO-RECIO *et al*, 2011). Alguns exemplos de reações de precipitação são: metais submetidos à precipitação através da coagulação, abrandamento para remover Ca e Mg, e precipitação do ferro férrico e manganês oxidado em processos de tratamento e nos sistemas de distribuição (EDZWALD, 2000).

Como as tecnologias convencionais de tratamento de água potável (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) muitas vezes não são eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas, o processo mais efetivo para remoção de compostos de ferro e manganês solúveis é a oxidação e posterior filtração. A oxidação pode ser realizada por processo de aeração e a filtração por um filtro de areia e/ou carvão (MADEIRA, 2003).

Segundo Sampaio (1995) as etapas de coagulação-floculação, quando realizadas com dosagens ótimas de coagulantes e o respectivo pH adequado para coagulação, removem concentrações elevadas de Fe, porém não removem eficientemente o Mn. Utilizando-se permanganato de potássio como agente de pré-tratamento da água, consegue-se excelente remoção de Mn.

Os íons metálicos  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  dissolvidos na água comumente são removidos da água através da utilização de oxidantes fortes (permanganato de potássio, cloro, hipoclorito de sódio, ozônio, etc) que irão formar compostos insolúveis de  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  que podem então ser removidos por decantação e/ou filtração. No entanto, o uso dos oxidantes halogenados pode formar compostos nocivos à saúde, a exemplo dos trihalometanos, compostos potencialmente cancerígenos (ROCCARO *et al*, 2007).

Dentre os sistemas simplificados de tratamento de água, pode-se considerar que a filtração lenta remove largamente os íons metálicos de Fe e Mn, e remove de 30-90% de metais pesados (VISSCHER, 1990).

## 4.2.2. Técnicas não-convencionais

Dentre as técnicas não-convencionais de remoção de metais da água destacam-se: processos de membrana, troca iônica e a adsorção.

### 4.2.2.1. Processos de Membranas

Membranas são barreiras semipermeáveis de separação física entre duas fases utilizadas em processos de separação seletiva dos componentes de misturas químicas ou físicas. Com relação à filtração por membranas por ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), pode-se citar que as principais diferenças entre os processos são com relação à: natureza da força motriz; tamanho dos poros; mecanismo de separação e material das membranas. A escolha do processo adequado de membranas depende da qualidade da água desejada e dos compostos a serem eliminados no tratamento (METCALF e EDDY, 2003). A nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) podem ser usadas para remoção de contaminantes inorgânicos em águas, sendo grande parte das membranas de NF eficientes na remoção de íons bivalentes e as membranas de OI de íons monovalentes. Estudo realizado com diferentes tipos de membranas de NF visando a retenção de metais apresentou valores acima de 90% de retenção de íons multivalentes e aproximadamente 60-70% de íons monovalentes (SCHAEP *et al.*, (1998), *apud* HILAL *et al* 2004). As membranas de UF não são adequadas para remoção de íons metálicos devido ao pequeno tamanho dos poros; a não ser que estes se encontrem complexados, formando assim moléculas maiores capazes de serem retidas pela membrana. Contudo, as técnicas de eletrodialise são cada vez mais utilizadas. Este processo baseia-se na difusão seletiva de íons devido à aplicação de potencial elétrico através de uma membrana contendo grupos iônicos fixos (BASTOS, 2005).

No entanto, no Brasil, os sistemas de separação por membranas ainda são pouco considerados no tratamento de água para abastecimento público devido ao fato de se considerar elevados os custos de implantação desta tecnologia. Contudo, deve-se realizar um macro estudo dos custos envolvidos no processo para se comprovar a viabilidade econômica do mesmo (MIERZWA *et al.*, 2008).

#### 4.2.2.2. Troca iônica

A remoção de metais por troca iônica consiste em um processo unitário no qual determinados íons de uma dada espécie contidos em um material insolúvel de troca (resinas trocadoras de íons) são substituídos por outros íons presentes em uma solução. As resinas de troca iônica são capazes de adsorver cátions e ânions da água ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc), que muitas vezes são substituídos pelos íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), que irão reagir entre si para formar uma molécula de água. Quando atingida a capacidade máxima de retenção de íons, pode-se efetuar a regeneração da resina, que consiste na passagem de uma solução adequada, ácida ou básica, com uma concentração suficientemente elevada para deslocar os cátions e ânions retidos na resina. A quantidade de regenerante é dependente do tipo de resina a ser regenerada (MIERZWA, 2002).

Em tratamento de água a troca iônica é utilizada na remoção de íons  $\text{Ca(II)}$  e  $\text{Mg(II)}$  de águas duras (CHUANG *et al*, 2005). No entanto, em águas muito duras, devido à capacidade limitada das resinas de troca iônica, o processo de tratamento poderá resultar na necessidade de utilização de grande quantidade de resinas, ou, regenerações bastante frequentes (MIERZWA, 2002).

Dentre as resinas utilizadas, merece destaque as zeólitas, que são minerais formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , que possuem cavidades e canais regulares e de tamanho molecular. O desbalanceamento de cargas provocado pelo Al estrutural, que é trivalente, é compensado por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Esta condição confere às zeólitas a propriedade de troca iônica (DAL BOSCO, JIMENEZ, CARVALHO, 2004).

Inúmeros trabalhos vêm demonstrando que as zeólitas naturais apresentam alta seletividade por metais pesados em solução. De forma geral, observa-se que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica (SHINZATO, 2007). Nesta última, o íon a ser removido é trocado por outro previamente presente na resina, o qual passa para a solução. Na adsorção não existe troca, o íon a remover fica depositado sobre a superfície do adsorvente, mas componente nenhum do adsorvente passa para a solução.

### 4.2.2.3. Adsorção

A adsorção líquido-sólido é um processo de acumulação de substâncias que estão em solução sobre uma superfície adequada de um sólido. A adsorção pode ser física ou química.

A adsorção física (fisissorção) ocorre através de interações de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, sendo estas interações de longo alcance, mas fracas. A entalpia da adsorção física geralmente é baixa, por este motivo não ocorre o rompimento da ligação química, e a molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície. Já na adsorção química (quimissorção) a ligação entre os átomos ou moléculas na superfície do adsorvente se dá através de ligações químicas (geralmente covalentes), sendo a entalpia de adsorção química muito maior do que a física (ATKINS, 2004).

Na Tabela 4 estão apresentadas as principais diferenças entre os processos de sorção físico e químico.

Tabela 4: Principais diferenças entre os processos de sorção física e química.

<b>Sorção Física</b>	<b>Sorção Química</b>
Forças físicas de atração fracas (forças de Van der Waals);	Forças químicas ou ligações;
Formação de multicamadas ou monocamadas;	Formação de monocamadas;
Sem dissociação da espécie retida;	Pode haver dissociação da espécie retida;
Não específica;	Específica;
Energia de ativação não envolvida;	Pode envolver energia de ativação;
Rápida, reversível;	Pode ser lenta e irreversível;
Importante a temperaturas mais baixas;	Ocorre mesmo a temperaturas elevadas;
Eficiência do processo depende mais da natureza do sorvato que do material adsorvente;	Eficiência do processo depende tanto da natureza do sorvato quanto do material sorvente;
Baixo calor de sorção.	Elevado calor de sorção.

O adsorvente mais usado em tratamento de água é o carvão ativado devido a suas propriedades adsorptivas: área superficial extensa, estrutura micro-porosa, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial (LOBO-RECIO *et al*, 2011). Mas apesar do carvão ativado ser o material adsorvente mais utilizado, recentemente tem-se dado grande importância para utilização de materiais bioadsorventes, em virtude do alto custo atribuído ao carvão ativado (FAGUNDES, 2007). O carvão ativado foi um dos primeiros materiais adsorventes a ser utilizado para remoção de metais pesados e corantes de efluentes de indústrias têxteis (PAULINO, 2008).

O processo de adsorção tem sido amplamente utilizado no tratamento de águas e efluentes, podendo-se destacar também a utilização de zeólitas (VISTUBA, 2010; OLIVEIRA, RUBIO, 2006).

Estudo de adsorção dos íons metálicos Fe e Mn presentes em águas para abastecimento por distintos materiais adsorventes (carvão adsorvente e zeólita) mostraram-se eficientes na remoção de Fe e Mn em concentrações baixas (0,1–1,0 mg/L), sendo os melhores resultados atribuídos à zeólita (VISTUBA, 2010).

Além da utilização de materiais adsorventes usuais como carvão ativado e zeólitas para remoção de metais, existem cada vez mais estudos que utilizam biopolímeros como material adsorvente, podendo-se destacar a quitina e quitosana (FRANCO *et al*, 2004; NAGH *et al*, 2005; SIMIONATO *et al*, 2006; LAUS *et al*, 2006; SEPTUM *et al*, 2007; TARPANI, 2012).

As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. Para avaliação dos mecanismos de adsorção, comumente utilizam-se modelos matemáticos, sendo aplicado no presente estudo os modelos de Isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth, descritos a seguir (FOO, HAMEED, 2010).

A quantidade adsorvida de metal,  $q$ , expressa em  $mg$  de metal adsorvido por grama de adsorvente, pode ser obtida a partir da relação entre a diferença entre as concentrações iniciais,  $C_o$ , e de equilíbrio,  $C_e$ , do metal em solução, pela massa do adsorvente  $m_{(g)}$ , multiplicado pelo volume de solução,  $V_{(L)}$  conforme apresentado na Equação 3.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq. 3}$$

O modelo de isoterma de Langmuir propõe uma superfície homogênea e sítios de adsorção da mesma energia para o material,

através da adsorção em monocamadas, compatível com o processo de quimiossorção sendo representado pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_m \times k_{ads} \times C_e}{1 + k_{ads} \times C_e} \quad \text{Eq.4}$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio, em  $mg/g$ ;  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção, em  $mg/g$ ;  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio, em  $mg/L$ . Através da linearização da Equação (4) é possível obter os valores de  $q_m$  e  $K_{ads}$  por meio da construção do gráfico  $(C_e/q)$  versus  $C_e$ . Esta linearização está apresentada na Equação 5.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_{ads} \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq.5}$$

O modelo de Isoterma de Freundlich baseia-se na idéia de que os íons metálicos são acumulados na superfície do adsorvente através de multicamadas, compatível com o processo de fisiossorção. O modelo de Freundlich é descrito pela Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde  $K_F$  é a constante de Freundlich, em  $L/mg$  e  $n$  é um parâmetro empírico. A constante de Freundlich ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  relaciona-se heterogeneidade da superfície, sendo inversamente proporcional ao parâmetro  $q_e$ . Através da linearização da Equação 6 obtêm-se os valores de  $K_f$  e  $n$ , por meio da construção do gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ . Esta linearização está apresentada na Equação 7.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad \text{Eq. 7}$$

O modelo de Isoterma de Sips é uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich e, portanto, não

obedece completamente a Lei de Henry. Em altas concentrações de adsorvato prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica do modelo Langmuir. A Isoterma de Sips esta representada na Equação 8.

$$q_e = \frac{q_m \times k_s \times C_e^m}{1 + k_s \times C_e^m} \quad \text{Eq.8}$$

Onde  $K_s$  é a constante de Sips, em  $L/mg$ ; e  $m$  é a medida da heterogeneidade superficial. Através da linearização da Equação 8 plota-se o gráfico  $\ln k_s/q_e$  versus  $\ln C_e$ , conforme apresentado na Equação 9.

$$m \ln(C_e) = -\ln(K_s / q_e) + \ln(k_s) \quad \text{Eq.9}$$

A Isoterma de Toth é uma modificação da equação de Langmuir com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. A equação fornece resultados melhores quando aplicada a adsorção em multicamadas. A isoterma de Toth é representada pela Equação 10.

$$q_e = \frac{k_t \times C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad \text{Eq.10}$$

Onde  $a_t$  é a constante, em  $mg/g$  e  $t$  é o expoente do modelo Toth. Através da linearização da Equação 10 constrói-se o gráfico  $\ln q_e/K_t$  versus  $\ln C_e$ . Esta linearização esta representada pela Equação 11.

$$\ln\left(\frac{q_e}{K_t}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_t + C_e) \quad \text{Eq.11}$$

O estudo dos mecanismos cinéticos que regem o processo de adsorção dos íons metálicos pela quitosana pode ser descrito através de modelos matemáticos denominados de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula (BENAVENTE, 2011; SEPTUM, 2007).

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem é um dos mais utilizados nos estudos dos processos de adsorção e considera que a velocidade de adsorção depende proporcionalmente do número de sítios ativos disponíveis (HO, 2006).

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem é representado pela Equação 12.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{10(K_1 t / 2,303)} \quad \text{Eq.12}$$

Onde  $k_1$  é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem, em  $\text{min}^{-1}$ ;  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$ , em  $\text{min}$ ,  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio e  $qt$  a quantidade adsorvida no tempo  $t$ , ambas em  $\text{mg adsorvato} / \text{g adsorvente}$ . A forma linearizada do modelo cinético de pseudo primeira-ordem está representado pela Equação 13. O gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  fornece os valores de  $k_1$  e  $q_e$ .

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad \text{Eq.13}$$

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem é baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio sendo um indicativo de processo de adsorção química. Este modelo é representado pela Equação 14.

$$q_t = q_e \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq.14}$$

Onde  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem, em  $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ ;  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio e  $qt$  a quantidade adsorvida no tempo  $t$ , ambas em  $\text{mg adsorvato} / \text{g adsorvente}$ . A forma linearizada do modelo de pseudo segunda-ordem é representada pela Equação 15. A partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$ , obtêm-se os valores de  $k_2$  e  $q_e$ .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad \text{Eq. 15}$$

Através dos dados obtidos pode-se calcular a velocidade inicial de adsorção,  $h$ , em  $(\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min})$  representada pela Equação 16.

$$h_i = k_2 \times q_e^2 \quad \text{Eq. 16}$$

O terceiro modelo a ser avaliado é o modelo cinético de difusão intrapartícula que consiste em um modelo simples no qual a velocidade de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva representada pela Equação 17.

$$q_t = k \times t^{1/2} + C \quad \text{Eq.17}$$

A partir da curva  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  a constante de velocidade de difusão intrapartícula  $k$  ( $mg/g \cdot min$ ) pode ser determinada; esse parâmetro engloba difusão efetiva, e as dimensões e as características físicas das partículas.

#### 4.2.3. Adsorção via Quitosana

A quitosana tem sido utilizada amplamente na indústria farmacêutica, e recentemente, vem se destacando também em estudos de remoção de íons metálicos, devido a sua propriedade adsorvente e sua capacidade para formar complexos com íons metálicos de transição devido à presença de grupos amino em sua estrutura (AZEVEDO *et al*, 2007; PILLAI *et al*, 2009).

A quitosana é o derivado mais importante da quitina, sendo este um polissacarídeo natural, atóxico e biodegradável, encontrado em muitas espécies de animais marinhos. A obtenção comercial da quitina se dá principalmente a partir do exoesqueleto de crustáceos, sendo considerado um resíduo abundante no meio ambiente, através do descarte do processamento de alimentos como camarão, lagosta e caranguejos (SPINELLI, 2001; GUINESI, ESTEVES, CAVALHEIRO, 2007). A quitosana apresenta sua estrutura molecular quimicamente similar a da celulose, diferindo no grupo funcional, sendo o grupo hidroxila (OH) para a celulose e o grupo amino ( $NH_2$ ) para a quitosana (AZEVEDO *et al*, 2007), conforme apresentado na Figura 5.

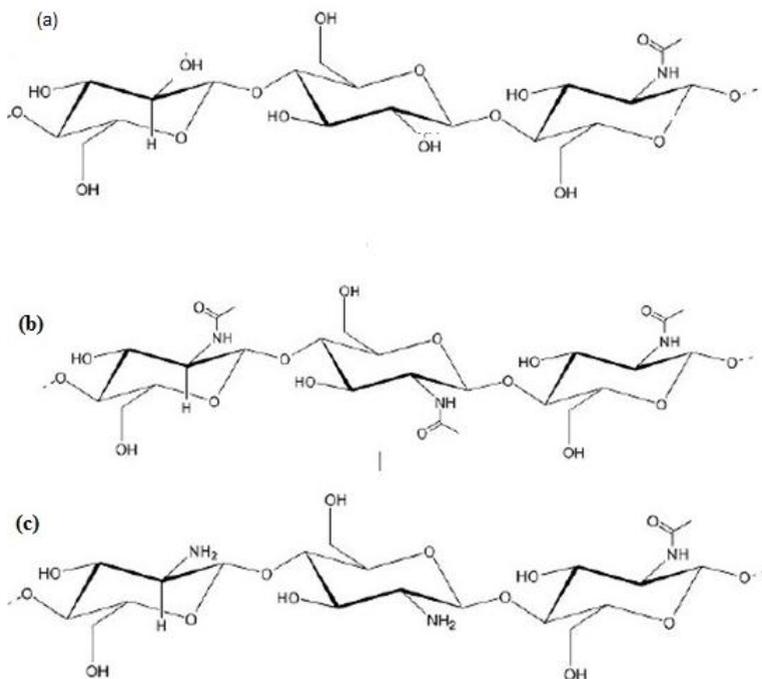


Figura 5: Estrutura Parcial: (a) celulose, (b) quitina, e (c) quitosana

A transformação da quitina em quitosana se dá por desacetilação da primeira por tratamento em meio básico a temperatura elevada, formando-se grupos amino susceptíveis de se ligar a íons metálicos (HERNÁNDEZ *et al.*, 2008). Pode-se destacar como os principais fatores que afetam a eficiência da desacetilação e as características das quitosanas obtidas: a) temperatura e tempo de reação; b) concentração da solução de álcali e adição de diluente (álcoois de cadeia curta e cetonas são empregados); c) razão quitina/álcali; d) tamanho das partículas de quitina; e) atmosfera da reação e presença de agentes que evitem a despolimerização (ROBERTS, 1992; GOOSEM, 1996; SOLOMONS, 1996; *apud* SIGNINI, CAMPANA, 2001). Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupos acetamida (-NHCOCH<sub>3</sub>) são transformados parcialmente em grupos amino (-NH<sub>2</sub>) ao longo da cadeia polimérica, Figura 6.

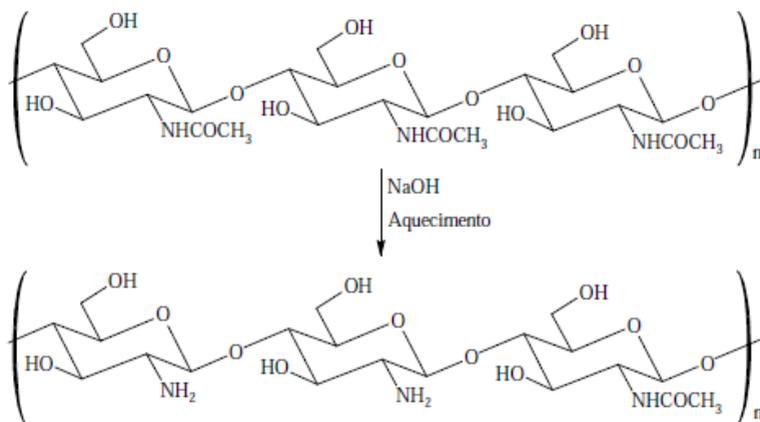


Figura 6: Reação de desacetilação alcalina da quitina para obtenção da quitosana.

Quitina e quitosana são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β(1→4). Entretanto elas diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade. A quitina é insolúvel na maioria dos solventes testados, já a quitosana apresenta-se insolúvel em água pura, bases, álcool e acetona, sendo solúvel em grande parte dos ácidos orgânicos como, por exemplo, os ácidos acético e fórmico e também ácidos inorgânicos como o HCl (SIGNINI, CAMPANA, 2001; SPINELLI, 2001; JANEGITZ *et al.*, 2007). Laranjeira e Favere (2009) atribuem a capacidade da quitosana ser facilmente dissolvida em soluções de ácidos fracos diluídos à protonação de seus grupos amino, sendo o ácido acético o solvente mais empregado.

Ainda, de acordo com Azevedo *et al.* (2007), a solubilidade da quitosana é um parâmetro de difícil controle, pois está intimamente relacionada com o grau de desacetilação, concentração iônica, pH, natureza do ácido utilizado para protonação e a distribuição dos grupos acetila ao longo da cadeia, além das condições de extração e secagem do polissacarídeo. Portanto, a solubilidade da quitosana é um parâmetro importante na concepção de modos experimentais de adsorção, pois a adsorção de cátions metálicos geralmente ocorre a pH próximo do neutro e a dessorção é geralmente efetuada por contato com solução ácida (GUIBAL, 2004).

Devido a sua característica de se solubilizar em meio aquoso ácido, a quitosana pode ser utilizada como agente impregnante de materiais fibrosos como papel, tecidos e não tecidos que podem então atuar como suportes com capacidade de adsorção (MATSUI, 2001).

De acordo com Janegitz *et al* (2007), a capacidade de adsorção da quitosana varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, grau de desacetilação e quantidade de grupos amino presentes em sua estrutura.

A capacidade da quitosana para ligar-se a íons metálicos é devido a: i) hidrofiliabilidade alta devido ao grande número de grupos hidroxila que possui, ii) grande número de grupos amino quimicamente ativos, e iii) estrutura flexível da cadeia polimérica, que faz com que seja compatível com a adsorção quelante de íons metálicos (HERNANDEZ *et al.*, 2008). A quitosana possui capacidade de formar complexos com íons de metais de transição, sendo seu poder quelante para diversos cátions metálicos da ordem de 5 a 6 vezes maior que a quitina (JANEGITZ *et al*, 2007).

Em geral a quitosana apresenta alta capacidade adsorviva, dependente de algumas características, tais como tipo de polissacarídeo original e grau de desacetilação. No entanto, a eficiência na adsorção depende também das características físico-químicas como porosidade, área superficial e tamanho das partículas do adsorvente. Pode-se citar como uma desvantagem da quitosana ser, em geral, não porosa e, conseqüentemente, possuir baixa área superficial (CHAVES, 2009).

Estudos de remoção de íons metálicos em águas residuárias pela quitosana têm sido comumente realizados apresentando bons resultados de remoção destes metais (LARANJEIRA, FAVERE 2006; GUINESSE *et al* 2007; JANEGITZ *et al* 2007; SEPTHUM *et al* 2007). Pode-se perceber que a quitosana apresenta-se como um bom material adsorvente de íons metálicos em águas residuárias com elevada concentração de metal. No entanto, estudos de remoção de íons metálicos em baixas concentrações, típicas de águas para abastecimento, ainda são escassos.

Em água de abastecimento estudos apresentam a quitosana como um bom agente coagulante (SPINELLI, 2001; CARVALHO, 2008). Estudo realizado comparando a utilização de PAC (Policloreto de Alumínio) e quitosana como coagulante em ETA's demonstrou que a utilização da quitosana apresentou percentuais superiores de remoção de COD (Carbono Orgânico Total), SS (Sólidos Suspensos) e  $Al^{3+}$ , além de apresentar redução nos custos, atribuindo à utilização da quitosana como

agente coagulante no tratamento de água convencional benefícios ambientais e econômicos (ZENG, *et al* 2008).

Franco *et al* (2004) avaliou a aplicação de quitina e quitosana, extraídas a partir da massa micelial de *Cunninghamella elegans*, na remoção de metais pesados como cobre, chumbo e ferro preparados em solução aquosa. Os resultados obtidos demonstram que a *C. elegans* pode ser considerada como uma fonte atrativa de quitina e quitosana, apresentando grande potencial de bioadsorção de metais pesados presentes em ambientes poluídos.

Janegitz *et al* (2007) avaliou a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Hg}^{+2}$  através da co-precipitação destes cátions empregando quitosana dissolvida e comparando o experimento com a técnica de colunas empacotadas com quitosana. Ambas as técnicas foram eficazes na remoção dos íons metálicos, no entanto, a quitosana previamente solubilizada em meio ácido e, posteriormente precipitada com o cátion metálico em meio básico, apresentou um rendimento superior à quitosana sólida empacotada em coluna.

Guinnesse *et al* (2007) avaliando a adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico verificou elevado potencial de remoção deste metal pela quitosana.

Paulino *et al* (2008) realizou estudo utilizando colunas empacotadas com quitosana, obtida da crisálida do bicho da seda, para remoção de íons de efluentes industriais de fábricas de baterias, sendo obtido ao final do experimento uma remoção seletiva dos íons metálicos  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

Tarpani (2012) realizou estudos em batelada e em contínuo utilizando quitina para remoção de  $\text{Al}^{+3}$  presente em água de poço artesiano. Os ensaios em fluxo contínuo através de passagem de água de poço contendo 0,8 mg  $\text{Al}^{+3}/\text{L}$  por meio de coluna preenchida com quitina compactada demonstraram resultados promissores.

A quitosana também tem sido utilizada com sucesso, por exemplo, na remoção de alumínio de efluentes da indústria têxtil (SIMIONATO *et al*, 2006).

Percebe-se que dentre as técnicas de remoção de metais utilizando a quitosana a técnica através de colunas preenchidas com quitosana é a mais utilizada (MUZZARELLI, ROCHETTI 1974; JANEGITZ *et al.*, 2007; FAGUNDES, 2007; PAULINO *et al*, 2008). No entanto outras técnicas podem apresentar-se eficazes, como a técnica que utiliza a quitosana como um agente impregnante em um material suporte apropriado, como por exemplo, materiais não-tecidos.

Materiais têxteis não-tecidos (non-wovens) têm sido utilizados com sucesso como material suporte devido ao seu alto poder adsorvente associado ao baixo custo. Os materiais não-tecidos mais utilizados são compostos de polipropileno e poli(tereftalato de etileno)- PET, sendo ainda, utilizada amplamente a viscose como fibra natural para introduzir ao material um caráter hidrofílico e adsorvente (MATSUI, 2001).

Estudo realizado por Weltrowski *et al* (1994) *apud* Matsui (2001) apresentou grande eficiência na adsorção de compostos organoclorados utilizando não-tecidos impregnados com quitosana reticulada. Thomé *et al* (1996) *apud* Matsui (2001) utilizando o filtro desenvolvido por Weltrowski *et al* (1994) avaliou a eficiência de um filtro reativo não-tecido com quitosana reticulada (filtro K8WOT) para remover PCB (bifenila policlorada) de água contaminada.

Matsui (2001) realizou estudo detalhado das características estruturais do material suporte não-tecido, nível de impregnação, características da quitosana e do suporte quanto a sua morfologia e propriedades físico-químicas e mecânicas. Este estudo apresentou resultados promissores na utilização de material não-tecido constituído de fibras de viscose/polipropileno impregnado com quitosana visando a adsorção/retenção de compostos organoclorados de alta toxicidade (pentaclorofenol (PCP) e bifenilas policloradas (PCBs)).



## 5. METODOLOGIA

Os estudos foram realizados no Laboratório de Reuso das Águas (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A parte experimental da presente pesquisa dividiu-se em:

- Ensaio de solubilidade da Quitosana;
- Ensaios preliminares de remoção de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , e  $\text{Mn}^{2+}$ , utilizando quitosana;
- Ensaios de adsorção utilizando quitosana, através de estudos isotérmicos de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ , e cinéticos de  $\text{Al}^{3+}$ ;
- Ensaios realizados em batelada, através da impregnação com quitosana de um material suporte submerso em um tanque, e;
- Ensaios em fluxo contínuo, através de coluna preenchida com quitosana.

### 5.1. QUITOSANA

Foi adquirida para os experimentos quitosana em flocos ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$ ) de peso molecular médio e grau de desacetilação entre 75-85%, de procedência da Aldrich Chemical Company (Figura 7).

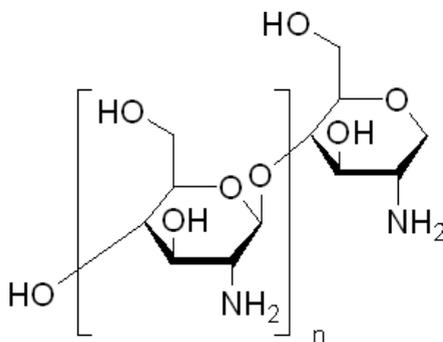


Figura 7: Estrutura da Quitosana utilizada. Fonte: Aldrich.

## 5.2. ÁGUA DE ESTUDO

Para a realização dos estudos utilizaram-se soluções sintéticas (SS) de alumínio, preparadas por diluição de uma solução estoque de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada, e água natural proveniente de poço artesiano com concentração de alumínio superior ao VMP pela Portaria <sup>0</sup> 2.914/2011.

Foram realizados também ensaios preliminares visando a remoção de  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  com quitosana. Para tanto, utilizaram-se distintas soluções sintéticas (SS) preparadas por diluição de uma solução estoque de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e, separadamente, de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em água deionizada.

Para melhor visualização apresenta-se na Tabela 5 a Água utilizada em cada etapa da pesquisa.

Tabela 5: Água utilizada em cada etapa da pesquisa.

<b>Etapa da Pesquisa</b>	<b>Água Utilizada</b>
Ensaio Preliminares de Remoção	Soluções Sintéticas ( $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ e $\text{Mn}^{2+}$ )
Ensaio Isotérmicos	Soluções Sintéticas ( $\text{Al}^{3+}$ e $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ )
Ensaio Cinéticos	Solução Sintética ( $\text{Al}^{3+}$ ) e Água de Poço
Quit impregnada em material suporte	Solução Sintética ( $\text{Al}^{3+}$ ) e Água de Poço
Coluna preenchida com quitosana	Solução Sintética ( $\text{Al}^{3+}$ ) e Água de Poço

A água de poço artesiano foi coletada no município de Araranguá- SC, pertencente à bacia hidrográfica do rio Araranguá. Conforme apresentado nas Tabelas 1, 2 e 3 foram identificadas altas concentrações de alumínio em diversos pontos desta bacia hidrográfica (KREBS, 2004; CRICIÚMA, 2012).

O local de coleta da água é um poço artesiano com concentração de  $\text{Al}^{3+}$  de 0,6 mg/L (no momento da coleta), utilizado como fonte de abastecimento de água de uma família. Esta mesma água de poço já foi objeto de estudo de Tarpani (2012) no qual avaliou-se a remoção de  $\text{Al}^{3+}$  utilizando quitina como material adsorvente.

### 5.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os principais parâmetros analisados na presente pesquisa bem como as técnicas analíticas utilizadas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetro analisado, método empregado e equipamento utilizado.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Equipamento</b>
Al <sup>3+</sup> (mg/L)	Colorimétrico Aluminon; Faixa de detecção: 0,0-0,8mg/L; $\lambda = 522 \text{ nm}$	Espectofotômetro HACH -DR/4000U
Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	Colorimétrico Ferrozine; Faixa de detecção: 0,0-1,3 mg/L; $\lambda = 562 \text{ nm}$	Espectofotômetro HACH -DR/4000U
Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	Colorimétrico PAN Faixa de detecção: 0,0-0,7 mg/L; $\lambda = 560 \text{ nm}$	Espectofotômetro HACH -DR/4000U
pH	Potenciométrico	pHmetro/ Thermo scientific Orion 3 stars
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	Platinum-cobalt APHA; Faixa de detecção: 0 a 500 unidades; $\lambda = 455 \text{ nm}$	Espectofotômetro HACH -DR/4000U
Turbidez	Nefelometria	Turbidímetro HACH; modelo: 2100P
COD (mg/L)	Combustão por oxidação catalítica	Shimadzu, modelo TOC-LCSH
Sílica (mg/L)	Colorimétrico Heteropoly Blue; Faixa de detecção: 0,0-1,6 mg/L; $\lambda = 815 \text{ nm}$	Espectofotômetro HACH -DR/4000U
Dureza (mg/L)	Titulométrico EDTA Faixa de detecção: 0,0- 25000mg/L CaCO <sub>3</sub>	-----
Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ )	Condutância entre dois eletrodos inertes	Condutímetro Digital/ Instrutherm CDR- 870
Absorbância UV	200-400 nm	Espectofotômetro UV- Vis Varian Cary- 1E

As técnicas de rotina de análise de qualidade da água foram efetuadas seguindo as indicações do Standard Methods (APHA, 2005). Todas as análises físico-químicas foram realizadas em replicata.

Foram realizadas também análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar as características morfológicas da quitosana antes e após os tratamentos e identificar os compostos presentes nas amostras.

As análises de MEV e EDX foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram analisadas em um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio, que permite magnificações de 25x a 300000x, modelo JEOL JSM-6390 LV, que possui ainda sistema de espectrometria por dispersão de energia para análise de raios-x (EDX). Para a realização de MEV as amostras foram previamente cobertas com ouro em pó (gold-sputtering deposition).

As análises de infravermelho (FTIR) foram realizadas na Central de Análises, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho modelo FTLA 2000 da marca ABB.

#### 5.4. ENSAIO DE SOLUBILIDADE DA QUITOSANA

Para verificação da solubilidade da quitosana utilizada foram efetuados testes em meio ácido. Em erlemmeyers individuais adicionou-se um teor de quitosana de 0,1g/L e 0,8g/L a soluções de água destilada e ácido acético glacial com pH de: 1,5; 2,5 e 4. Também se realizou o procedimento com água da rede de abastecimento, com pH 6,5. Os ensaios foram realizados em um banho termostático sob agitação e temperatura constante (25<sup>0</sup>C). Após um tempo de contato de 4h as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm de diâmetro de poro e registraram-se os espectros UV para verificação da solubilidade da quitosana, comprovada através da presença ou não de quitosana na amostra.

Utilizou-se como método analítico a espectroscopia na região do ultravioleta (UV) por este método ser bastante utilizado para determinações analíticas em diversas áreas, incluindo a determinação de compostos orgânicos, como por exemplo, a quitosana. O modelo do aparelho utilizado está apresentado na Tabela 5.

O banho-maria com agitação utilizado era da marca Dubnoff modelo 252, com capacidade para 10 frascos simultaneamente. Este equipamento também foi utilizado nos ensaios preliminares de remoção, isotérmicos e cinéticos.

O laboratório LaRA- local de realização da pesquisa- possui dois destes equipamentos, e quando necessário realizaram-se ensaios com a utilização simultânea dos mesmos.

#### 5.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção realizados foram divididos em: ensaios preliminares de adsorção de Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>; ensaios isotérmicos de Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> e ensaios cinéticos de Al<sup>3+</sup>.

Os dados obtidos dos ensaios isotérmicos e cinéticos foram avaliados através de distintos modelos matemáticos.

##### 5.5.1. Ensaios Preliminares de Adsorção

Realizaram-se ensaios preliminares de adsorção de Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> para verificar se ocorre a remoção destes metais

utilizando a quitosana como material adsorvente dos mesmos. Pretendeu-se também verificar a possível competitividade destes íons na remoção de  $\text{Al}^{3+}$  quando utilizada água natural de poço artesiano. A partir dos resultados obtidos neste ensaio preliminar optou-se pela realização, ou não, de estudo isotérmico e cinético com os íons Fe e Mn, bem como a verificação destes parâmetros durante os experimentos de Extração em Fase Sólida, seja em batelada ou em fluxo constante.

Realizaram-se testes de remoção destes íons metálicos em soluções sintéticas contendo 1,5 mg/L de  $\text{Al}^{3+}$ ; 1,6 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e 1,5 mg/L de  $\text{Mn}^{2+}$ , preparadas com  $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , e água deionizada conforme já apresentado no item 5.2. A partir destas soluções colocou-se separadamente em erlenmeyers individuais as distintas soluções em contato com teores de quitosana (0,1g/L; 0,2 g/L; 0,5 g/L; 0,8g/L). Os testes foram realizados em replicata. Estes erlenmeyers foram colocados em banho termostático com agitação a 200 rpm durante 24h mantendo-se a temperatura constante a 25°C. Após este período, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ ) e então se procedeu à determinação do metal remanescente no filtrado.

Através destes ensaios pretendeu-se também verificar a quantidade necessária de quitosana a ser utilizada nos experimentos isotérmicos e cinéticos.

### 5.5.2. Isoterma de Adsorção

Para a realização dos experimentos isotérmicos de adsorção foi preparada uma solução mãe com concentração de 3,3 mg/L de  $\text{Al}^{3+}$  e a partir desta solução procedeu-se aos ensaios em replicata. Foram preparadas por diluição 9 soluções por ensaio, com concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  variando de 0,70 – 3,3 mg/L, e um branco. O branco serviu de controle, colocou-se simplesmente a solução com íon metálico sob a mesma agitação e temperatura do ensaio, no entanto sem utilizar quitosana. Não houve correção do pH, no entanto, o pH da solução mãe foi monitorado antes e após o ensaio.

Inicialmente realizaram-se ensaios com concentração de  $\text{Al}^{3+}$  variando de 0,1- 1,5 mg/L, porém em função da dificuldade em se avaliar os resultados, gerados pela baixa concentração de  $\text{Al}^{3+}$  ocorrendo erros sistemáticos nas análises optou-se por realizar o experimento com concentração de  $\text{Al}^{3+}$  em torno de 3 mg/L.

Em erlenmeyers individuais de polipropileno foram adicionados 200 mL de amostra de solução sintética com concentração do metal conhecida e, então, adicionou-se uma quantidade de 0,02g de quitosana. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados em banho termostático com agitação a 200 rpm durante 24h mantendo-se a temperatura constante a 25°C. Após este período, as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45 µm) e então se procedeu à determinação do metal remanescente no filtrado.

Os resultados obtidos neste ensaio são referentes a concentração final de  $Al^{3+}$ , após contato com quitosana durante um determinado tempo, analisando amostras com diferentes concentrações iniciais,  $C_0$ , sendo que a partir destes resultados pode-se avaliar o perfil isotérmico de remoção do  $Al^{3+}$  pela quitosana.

Os ensaios isotérmicos com  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  foram conduzidos de maneira similar ao ensaio com  $Al^{3+}$ . As concentrações das soluções variaram de 0,10 - 1,6 mg Fe/L, sendo utilizado um teor de 0,8 g Quit/L. Ou seja, a partir da solução mãe com concentração de 1,6 mg Fe/L prepararam-se 9 soluções por diluição, com concentração de Fe variando de 0,10- 1,6 mg Fe/L. A partir destas soluções adicionou-se 0,16 g de quitosana em cada erlemmeyer. Após, os erlemmeyers foram conduzidos ao banho termostático.

Os resultados dos parâmetros a serem analisados nos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich e Langmuir foram obtidos através de regressão linear, enquanto que nos modelos de Sips e Toth foram obtidos através de regressão não linear, onde através da utilização da forma original da equação calculam-se os parâmetros de interesse visando maximizar o coeficiente de correlação. Calculou-se a regressão através do add-in Solver do Microsoft Excel®2007 (TARPANI, 2012).

Para determinar o modelo que melhor descreve os dados experimentais foi utilizado o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido através da linearização desses modelos e, para os modelos de Freundlich, Sips e Toth, a somatória quadrática dos erros (ERRSQ), e a soma absoluta dos erros (EABS), representadas pelas Equações 18 e 19.

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ exp.}} - q_{e \text{ calc.}})_i^2 \quad \text{Eq.18}$$

$$EABS = \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ Cal.}} - q_{e \text{ exp.}})_i \quad \text{Eq.19}$$

### 5.5.3. Cinética de Adsorção

Realizaram-se ensaios com solução sintética e água natural de poço artesiano. Efetuaram-se dois ensaios com teor de quitosana de 0,1 g/L, um com solução sintética e outro com água de poço, ambos ensaios com concentração de  $Al^{3+}$  inicial em torno de 0,6 mg/L. Um terceiro ensaio foi realizado com água de poço, porém com teor de quitosana de 0,8 g/L.

Nos ensaios com teor de quitosana de 0,1 g/L procedeu-se através da adição de 0,02 g de quitosana, em erlenmeyers individuais, adicionando-se em seguida 200 mL de solução sintética, ou água de poço, dependendo do ensaio. Para o ensaio com teor de 0,8 g Quit/L adicionou-se 0,16 g de quitosana em cada erlenmeyer e em seguida adicionou-se 200 mL de água natural de poço artesiano. Após preparação das amostras, as mesmas foram então colocadas no banho termostático à temperatura de 25 °C, e agitação de 200 rpm, e a partir de intervalos de tempo pré-definidos, realizou-se a filtração de cada amostra em membrana de acetato de celulose (porosidade de 0,45  $\mu$ m) para a posterior determinação da concentração remanescentes de  $Al^{3+}$ .

A partir dos resultados obtidos da variação da remoção de  $Al^{3+}$  ao longo do tempo, verificou-se o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção, através da aplicação dos dados aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. A validade desses modelos foi interpretada através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido através dos gráficos da linearidade destes modelos (BENAVENTE, 2011; SEPTUM, 2007).

## 5.5. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS)

A Extração em Fase Sólida (EFS) é uma técnica utilizada para remover substâncias presentes em uma solução. O princípio do método consiste na retenção em uma fase sólida de um composto em solução devido à forte interação entre o composto dissolvido na fase líquida e o adsorvente na fase sólida (livre ou associado a uma matriz suporte).

No presente estudo pretende-se analisar duas técnicas distintas de Extração em Fase Sólida: por impregnação da quitosana em um material suporte e através de colunas preenchidas com quitosana. Pretende-se avaliar qual técnica fornece os melhores resultados na remoção de íons metálicos de águas para abastecimento.

### 5.5.1. Impregnação de Quitosana em um Material Suporte

Na EFS através da técnica de impregnação de um material suporte, alguns dos grupos funcionais do adsorvente são imobilizados em um suporte sólido, aumentando a eficiência da extração dos metais devido à maior área de contato com a solução. Ou seja, o íon metálico fica retido diretamente sobre a matriz, podendo ser removido juntamente com o suporte, simplesmente por retirada do mesmo da água (VANLOOT *et al*, 2007).

O princípio da técnica proposta consiste em impregnar com quitosana um material suporte (matriz), neste caso um não-tecido (nonwoven) de copolímero viscosa-polipropileno, e então, se fixará esta matriz em um tanque que irá conter a água contendo  $Al^{3+}$ .

#### 5.5.1.1. Técnica de Impregnação

A metodologia da impregnação de material suporte apresentada nesta pesquisa será similar à realizada por Matsui (2001).

Para a preparação dos suportes adsorventes é necessário que a quitosana esteja na forma solúvel. Portanto, inicialmente preparou-se uma solução de quitosana através da adição de uma quantidade pré-fixada de 1% (m/m) de quitosana em solução aquosa de ácido acético 1% (v/v) sob agitação constante durante 12h a temperatura de 40°C. Por fim, a solução foi filtrada para remover possíveis impurezas insolúveis.

O material suporte não-tecido de copolímero é composto por 70% de viscosa, 25% de polipropileno, e ainda 5% de poliéster. Este material

apresenta as vantagens de ser resistente à água e possuir alta capacidade de adsorção e baixo custo, sendo amplamente comercializado como material de limpeza de uso doméstico.

O material adquirido vem cortado em tiras de aproximadamente 25 cm de comprimento, 2 cm de largura e 0,1cm de espessura. Para o experimento o material foi cortado ao meio para se obter uma altura compatível com o volume do tanque utilizado. Na Figura 8 (a) apresenta-se o material tal qual adquirido e na Figura 8 (b) o material já cortado e apto para o processo de impregnação.



Figura 8: a) Material suporte a ser utilizado tal qual adquirido. b) Material Suporte apto para o processo de impregnação.

O processo de impregnação do material suporte não-tecido com quitosana foi realizado conforme descrito a seguir (MATSUI, 2001):

1) Realizou-se a lavagem prévia do material através de sua imersão por 1 hora em água destilada à temperatura ambiente seguindo-se a lavagem em água destilada corrente com posterior secagem por 24h em estufa à 55°C. Este tratamento de lavagem anterior ao processo de impregnação tem como finalidade eliminar todo e qualquer resíduo particulado ou presença de substância química proveniente do processo de fabricação do material não-tecido.

2) Após a lavagem e secagem o material foi colocado em dessecador contendo sílica gel como agente adstringente onde permaneceu por aproximadamente 4h para permitir seu resfriamento em ambiente com ausência total de umidade, sendo as tiras posteriormente pesadas.

3) Após a pesagem o material foi imerso em solução aquosa de quitosana (descrita no item 5.5.2.1) durante 1 hora. Em seguida as tiras foram removidas da solução de quitosana e o excesso de quitosana eliminado por calandragem manual utilizando bastões de vidro. O material não-tecido impregnado foi novamente colocado em estufa

durante 24h à 55°C para secagem. Após secagem novamente as tiras foram conduzidas a um dessecador.

5) Por fim as tiras já impregnadas foram pesadas e calculou-se o percentual de impregnação pela Equação 20.

$$\% \text{ de impregnação} = \frac{\text{massa}_{\text{final}} - \text{massa}_{\text{inicial}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Eq. 20}$$

### 5.5.1.2. Montagem do Piloto de Bancada

Para a realização dos experimentos de EFS através da técnica de impregnação de material suporte foram confeccionados dois pilotos de bancada, conforme representado na Figura 9. Cada piloto constitui-se de um reservatório confeccionado em acrílico nas dimensões 12x12x20 cm com 4 mm de espessura.

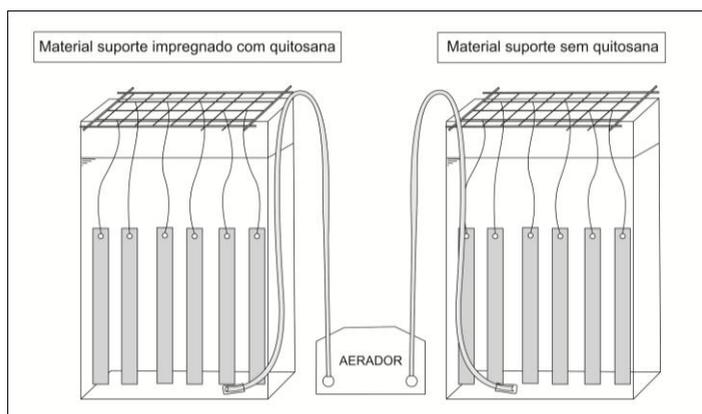


Figura 9: Esquematização do piloto de bancada da Técnica de Impregnação de Quitosana em Material Suporte.

Confeccionou-se um suporte com palitos de madeira e uma malha plástica, onde com o auxílio de uma linha, prenderam-se as tiras impregnadas, formando assim uma matriz de fácil remoção e simples manuseio, conforme se visualiza na Figura 10 (a). Após a montagem da matriz, a mesma foi acoplada na base superior do reservatório, conforme Figura 10 (b). Para circulação da água a ser tratada utilizou-se um aerador, Big Air Super pump modelo A320, fixado nas extremidades internas do tanque.

Simultaneamente aos ensaios de adsorção dos íons metálicos na quitosana impregnada no material suporte, realizaram-se também ensaios similares em paralelo utilizando somente o material não-tecido, afim de verificar a adsorção do material utilizado sem o processo de impregnação com quitosana, sendo este ensaio denominado de “Branco”. O conjunto experimental está apresentado na Figura 10 (c).

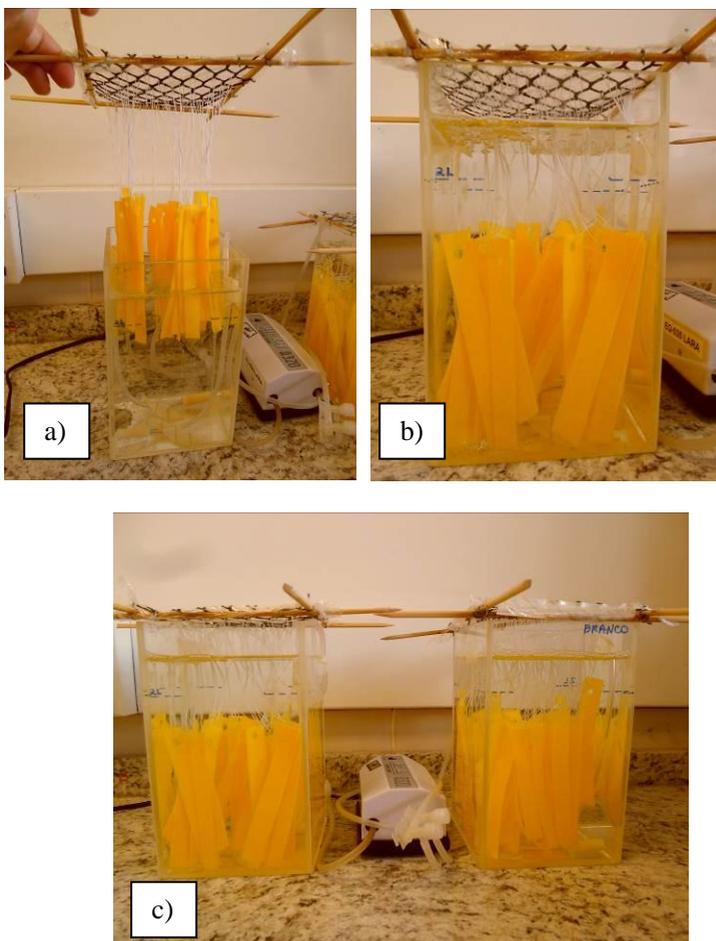


Figura 10: Piloto de bancada da técnica proposta de EFS por impregnação de material suporte.

Para os experimentos em bancada utilizou-se primeiramente solução sintética contendo  $Al^{3+}$  com concentração média de 1,5 mg/L, e

posteriormente, água natural de um poço com concentração média de 0,6 mg Al/L. O experimento foi realizado em batelada, onde realimentou-se o tanque até a obtenção da saturação da quitosana. O volume inicial utilizado foi em média 2,3 litros.

Realizaram-se dois ensaios com solução sintética variando a quantidade de tiras a serem impregnadas, com o objetivo de verificar a influência da variação da massa de quitosana na capacidade máxima de adsorção de alumínio pela quitosana na técnica proposta.

Realizou-se estudo da morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) do suporte impregnado e não-impregnado e, após o ensaio de adsorção, do suporte impregnado e saturado de Al e do Branco saturado de alumínio.

### **5.5.2. Colunas preenchidas com Quitosana**

A técnica de EFS através de colunas utilizando quitosana como material adsorvente vem sendo realizada com sucesso para remoção de íons metálicos (MUZZARELLI, ROCHETTI, 1974; JANEGITZ *et al* 2007; FAGUNDES, 2007). A técnica consiste basicamente na alimentação de uma coluna, que irá conter o material adsorvente, com solução contendo os íons que se deseja remover, através de um fluxo descendente.

A metodologia proposta na presente pesquisa é similar à descrita por Camel (2003), sendo as duas principais etapas descritas a seguir:

1) O material adsorvente foi acondicionado na coluna utilizando água destilada. Seguidamente, passou-se uma quantidade de água destilada na coluna para remover possíveis impurezas contidas no adsorvente, além de remover o ar presente na coluna.

2) Posteriormente, eliminou-se a água destilada (sem contudo deixar secar a quitosana) e começou-se o experimento com a amostra de água a ser tratada sendo percolada através do adsorvente. Nesta etapa os adsorvatos são concentrados no material adsorvente. Na Figura 11 podem-se visualizar as duas etapas descritas.

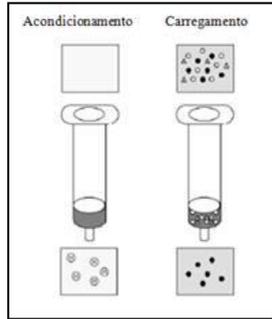


Figura 11: Fases da EFS em coluna. Adaptado de Camel (2003).

### 5.5.2.1. Montagem do Piloto de Bancada e Parâmetros Operacionais

Foram realizados nas mesmas condições dois experimentos em coluna, no entanto um com água de poço e outro com solução sintética.

Os experimentos foram conduzidos utilizando uma bureta de vidro com 1,2 cm de diâmetro preenchida com 0,2g de quitosana. Para manter o fluxo constante descendente durante os ensaios utilizou-se uma bomba peristáltica da Marca Watson Marlow, modelo: 505s. Na Figura 12 está representado o piloto utilizado na técnica proposta.

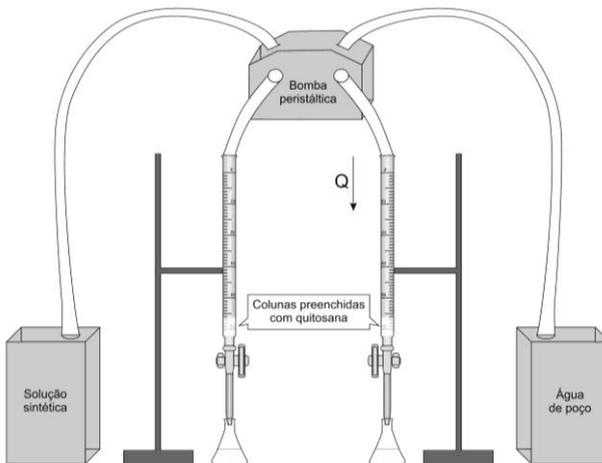


Figura 12: Esquematização do Piloto de Bancada com a Técnica de Colunas Preenchidas com quitosana.

Na Figura 13 pode-se visualizar o piloto montado e na Tabela 7 os parâmetros operacionais utilizados.

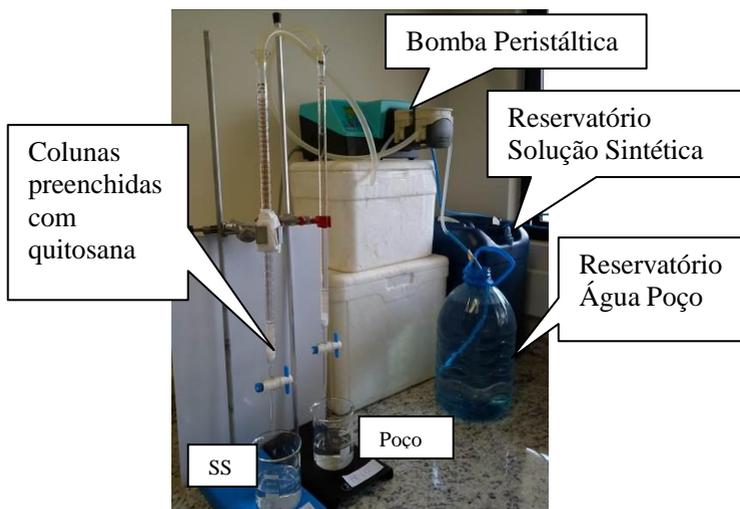


Figura 13: Piloto de bancada da técnica proposta de EFS através de colunas preenchidas com quitosana.

Tabela 7: Parâmetros operacionais utilizados nos ensaios em coluna.

Parâmetros Operacionais	Água Poço e Solução Sintética
Fluxo (mL /min )	10
Massa Quitosana (g)	0,2
Altura Quitosana (cm)	4,2
Volume Quitosana (cm <sup>3</sup> )	4,75
Tempo de Detenção Hidráulica (min)	0,475

Em intervalos de tempo determinados foram tomadas alíquotas da água que saía da coluna e analisado seu teor em Al<sup>3+</sup>. Os ensaios foram efetuados até a quitosana não remover mais alumínio.

Após o término do ensaio em coluna realizou-se estudo da morfologia através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) da quitosana pura, e da quitosana saturada de Al proveniente de solução sintética, e água de poço, separadamente. Estas três amostras também foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. SOLUBILIDADE DA QUITOSANA

A verificação da solubilidade da quitosana em soluções ácidas de ácido acético foi realizada através do registro do espectro ultravioleta visível das soluções. Utilizaram-se teores distintos de quitosana de 0,1 g/L e 0,8 g/L, para verificar sua influência na solubilidade.

A Figura 14 (a) e (b) apresenta os registros do espectro UV da quitosana em diferentes pH's. Os resultados demonstraram que a absorvância no espectro UV foi praticamente a mesma para os distintos teores de quitosana utilizados. Em pH igual a 4 a quitosana apresentou-se ainda insolúvel, uma vez que não houve registro de absorvância. Nos pH's de 1,5 e 2,5 a quitosana apresentou-se solúvel no meio, sendo uma maior banda de absorção registrada em pH de 1,5.

Nos ensaios utilizando água do sistema de distribuição (torneira) houve um pequeno aumento na absorvância, se comparado com a solução de ácido acético a pH=4 e o branco (água deionizada sem quitosana), podendo esta absorvância estar relacionada com outros compostos presentes na água, e não com a quitosana solúvel.

Os testes preliminares demonstraram que a quitosana em meio ácido orgânico apresenta-se solúvel, conforme apresentado em diversas bibliografias. Em pH igual ou maior do que 4 a quitosana apresenta-se insolúvel. Esta verificação é importante uma vez que iremos trabalhar com pH próximo a neutralidade e não deseja-se que a quitosana esteja solúvel na água a ser tratada. Deve-se destacar a variação do teor de quitosana não influenciou na solubilidade da mesma nas condições analisadas.

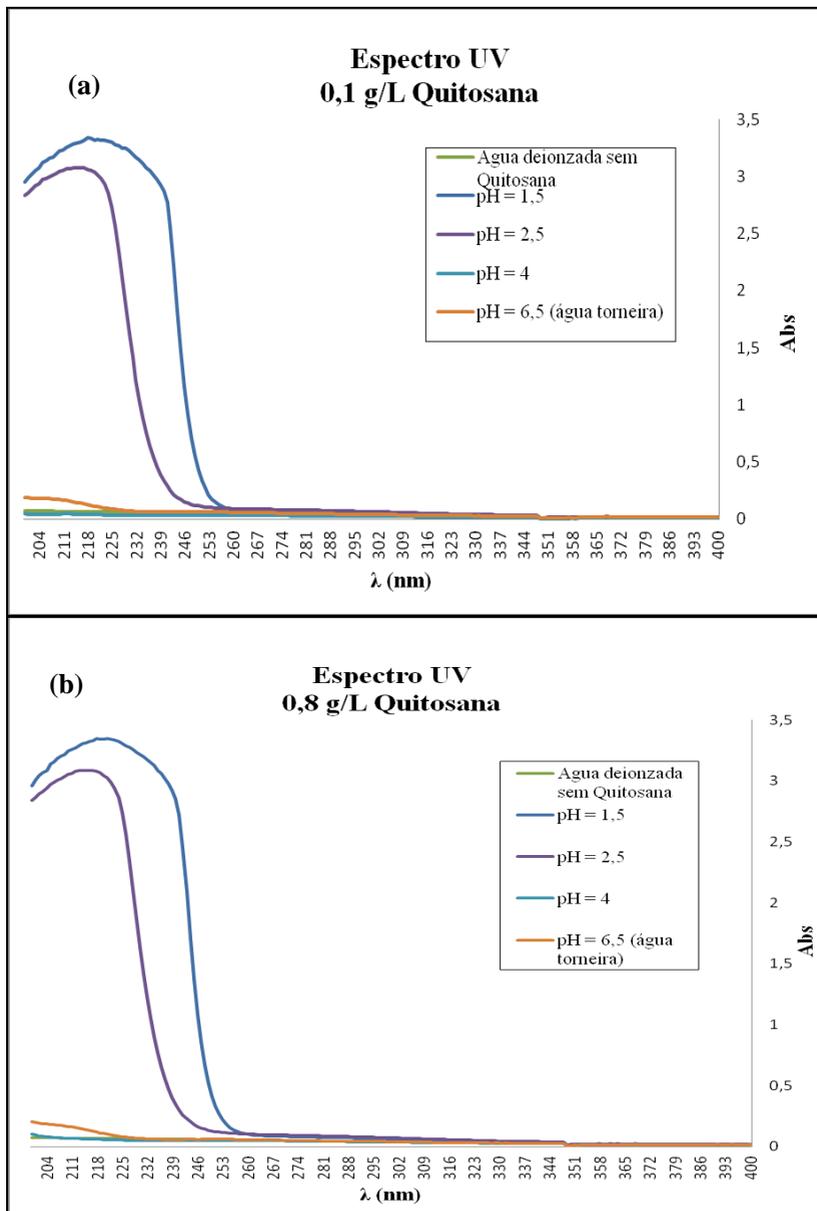


Figura 14: Espectro UV-Vis quitosana em diferentes pH's (Condições: Temperatura: 250C; Agitação: 200 rpm; Tempo de contato: 4 h; Teor de Quit: a) 0,1g/L e b) 0,8 g/L).

## 6.2. ENSAIOS PRELIMINARES DE REMOÇÃO

Realizaram-se ensaios preliminares de remoção de Al, Fe e Mn para verificar a possível influência dos dois últimos na remoção de Al quando utilizada água natural. Através destes ensaios pôde-se verificar a quantidade necessária de quitosana a ser utilizada nos experimentos isotérmicos e cinéticos.

Os resultados dos testes de remoção dos íons metálicos de soluções sintéticas distintas contendo 1,5 mg/L de  $Al^{3+}$ ; 1,6 mg/L de Fe e 1,5 mg/L de Mn, com distintos teores de quitosana (0,1g/L; 0,2 g/L; 0,5 g/L; 0,8g/L) encontram-se representados na Figura 15.

Os resultados demonstraram uma ótima eficiência de remoção do íon Al com diferentes teores de quitosana, sendo obtida uma remoção variando de 82% a 97% dependendo do teor utilizado. Utilizando um teor de 0,8 g QUIT/L obteve-se remoção superior a 97%. Com o teor de 0,2 g QUIT/L obteve-se quase 90% de remoção. Em estudo similar, Septhum *et al* (2007) utilizando uma solução sintética de alumínio e um teor de quitosana de 0,2g/L à temperatura de 30<sup>0</sup>C obteve remoção total do Al nas condições analisadas.

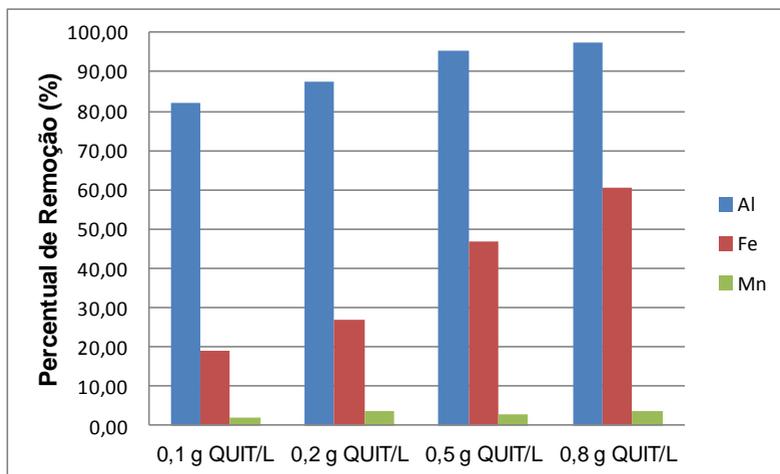


Figura 15: Remoção de Al, Fe e Mn pela quitosana (Condições: Temperatura: 25<sup>0</sup>C; Agitação: 200 rpm; Tempo de contato: 24 h).

Definiu-se para os ensaios isotérmicos de remoção de alumínio a utilização do teor de 0,1 g/L de quitosana, pois utilizando este teor de quitosana em soluções contendo concentração de alumínio menor do

que 1mg/L, tem-se uma concentração remanescente deste íon mensurável embora menor do que estabelece a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

A remoção de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  só foi satisfatória com o teor de quitosana de 0,8 g/L, apresentando praticamente 60% de remoção de ferro, sendo este o teor de quitosana decidido para os ensaios isotérmicos. Já nos ensaios com manganês, pôde-se observar que praticamente não houve remoção do mesmo nas condições analisadas, não sendo possível realizar o ensaio de isoterma do Mn pela quitosana.

Os grupos hidroxila e amina da quitosana não são eficientes na complexação do Mn; no entanto, em estudos utilizando quitosana reticulada com tripolifosfato (TPF) removeu-se satisfatoriamente Fe (III) e Mn (II) de efluente da mineração, sendo a remoção do manganês atribuída à complexação dos íons Mn (II) com os grupos hidroxila do TPF ligados ionicamente na quitosana, haja vista que o grau de reticulação foi elevado (LAUS *et al*, 2006).

A maior remoção de  $\text{Al}^{3+}$ , seguida do  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e por fim do Mn, podem estar relacionadas com a estabilidade dos possíveis complexos formados entre os íons e os ligantes OH ou  $\text{NH}_2$  da quitosana. Na literatura apresentam-se valores de constantes de formação dos íons metálicos Al, Fe e Mn utilizando diferentes ligantes (MERCÊ *et al* 2001, LOMBARDI, MERCÊ, 2003; HERNANDEZ *et al* 2008), sendo:  $K_f(\text{Al}) > K_f(\text{Fe}) > K_f(\text{Mn})$ . Logo, as constantes de formação vêm a confirmar as remoções apresentadas na Figura 15, uma vez que quanto maior a constante de formação (ou constante de estabilidade) maior a interação metal-ligante facilitando o processo de adsorção (Ver **ANEXO**, estudos sobre as Constantes de Formação apresentados por MERCÊ *et al* 2001, LOMBARDI, MERCÊ, 2003; HERNANDEZ *et al* 2008).

A interação entre os grupos funcionais da quitosana e os íons metálicos pode ser intermediada pela formação de complexos de esfera externa ou interna. Nos complexos de esfera interna ocorrem ligações covalentes coordenadas, sendo que apenas o ligante contribui com elétrons para estabelecer a ligação: o par de elétrons disponível do ligante ocupa um orbital vazio do íon metálico. Nos complexos de esfera externa os íons se aproximam em função de atração eletrostática, formando associações relativamente fracas, sem transferência de pares de elétrons (SHRIVER, ATKINS, 2008).

Em estudo realizado por McBride (1994) sobre a complexação de metais pela matéria orgânica, o autor sugere que o Mn, quando comparado a outros cátions divalentes, apresenta um baixo potencial de

complexação, sugerindo que a complexação do Mn pela matéria orgânica ocorre através da formação de complexos de esfera externa. Através desta análise pode-se considerar baixa a afinidade do Mn pela quitosana considerando que ocorre entre eles a formação de complexos de esfera externa, ou seja, ligações fracas que dificultam o processo de adsorção.

Nos ensaios de remoção o pH foi monitorado, conforme apresentado na Tabela 8. A solução sintética de  $Al^{3+}$  antes do ensaio possuía um pH= 5,20 sendo observado durante os experimentos um aumento de pH até 5,56- 6,30 nas soluções após o tratamento, aumento devido à remoção do  $Al^{3+}$ , que possui características de ácido de Lewis. Já o pH das soluções de Fe e Mn não sofreu muita alteração, possuindo pH inicial de 6,62 e 6,36, respectivamente.

Tabela 8: Monitoramento do pH (Condições: Temperatura: 25<sup>0</sup>C; Agitação: 200 rpm; Tempo de contato: 24 h).

Teor Quitosana	pH <sub>i</sub> - pH <sub>f</sub> *		
	Al	Fe	Mn
0,1 g/L	5,2 - 5,56	6,62 - 6,60	6,36 - 6,32
0,2 g/L	5,2 - 5,77	6,62 - 6,71	6,36 - 6,34
0,5 g/L	5,2 - 6,20	6,62 - 6,75	6,36 - 6,32
0,8 g/L	5,2 - 6,32	6,62 - 6,82	6,36 - 6,40

\* pH inicial e pH final.

A ausência de bandas de absorção nos espectros UV das soluções de  $Al^{3+}$  e  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  antes e após o tratamento demonstra que a quitosana permanece insolúvel nestas faixas de pH, fato este interessante para a presente pesquisa cujo objetivo final é trabalhar com água para abastecimento, não sendo portanto desejável que a quitosana esteja solubilizada.

### 6.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os experimentos isotérmicos de adsorção de  $Al^{3+}$  foram realizados utilizando 0,1 g Quit/L. Realizou-se também a isoterma para o Fe em virtude deste íon possuir caráter concorrente na remoção de  $Al^{3+}$  de águas naturais, haja vista o poder de adsorção da quitosana pelo Fe. No entanto, devido à menor capacidade de adsorção associada ao  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  foi necessária a utilização de 0,8 g QUIT/L neste ensaio isotérmico.

Na Tabela 9 estão apresentados os dados de concentração inicial de Al,  $C_o$ , concentração no equilíbrio,  $C_e$ , desvio padrão e percentual de remoção

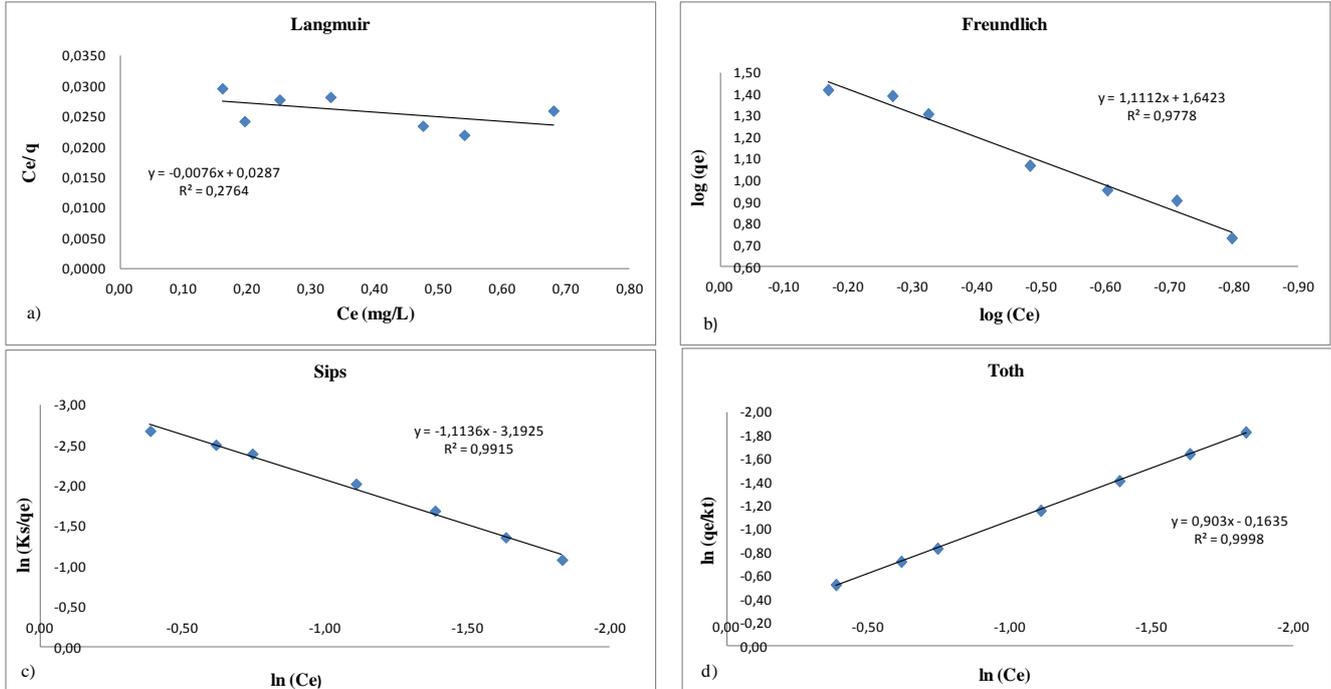
Tabela 9: Dados isoterma de adsorção de  $Al^{3+}$ .

$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	% Remoção
0,7	$0,16 \pm 0$	77,14
1	$0,2 \pm 0,021$	80,5
1,15	$0,25 \pm 0,014$	78,26
1,5	$0,33 \pm 0,014$	78
2,5	$0,48 \pm 0,021$	81
3	$0,54 \pm 0,014$	82
3,3	$0,68 \pm 0,057$	79,39

Para verificação do modelo de isoterma que mais se ajusta aos dados experimentais foi utilizado o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth complementado pela análise dos erros.

Na Figura 16 apresentam-se as linearizações das isotermas de adsorção do Al pela Quitosana aplicadas aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth.

Figura 16: Linearizações dos modelos de isotermas de Langmuir (a), Freundlich (b), Sips (c) e Toth (d) para remoção de  $Al^{3+}$  pela Quitosana (Condições: Concentração inicial 3,3 - 0,7mg/L  $Al^{3+}$ ; 0,1 g QUIT/ L; Temperatura 25<sup>o</sup>C; Agitação 200 rpm; Tempo de contato 24 hs).



Através da análise do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) do modelo Langmuir (0,27) apresentado na Figura 16 (a) percebe-se que a adsorção de Al, a baixas concentrações, pela quitosana não pode ser descrita puramente como um processo de adsorção química, conforme prevê o modelo de Langmuir. A linearização do modelo de Freundlich, Figura 16 (b), apresentou um  $R^2$  satisfatório de 0,97 podendo-se considerar um mecanismo de adsorção física proposto por este modelo.

Analisando a linearização dos modelos de Sips e Toth, apresentados na Figura 16 (c) e (d), o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é bastante similar 0,9915 e 0,9998 respectivamente, mostrando um ótimo ajuste dos dados experimentais e estes modelos.

Para a verificação do melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas utilizou-se também a análise dos erros através da soma absoluta dos erros (EABS) e somatória quadrática dos erros (ERSSQ) que estão apresentados na Tabela 10 juntamente com os dados experimentais dos modelos de Freundlich, Sips e Toth.

Tabela 10: Parâmetros analisados para remoção de Al utilizando quitosana..

<b>Freundlich</b>	$K_F = 43,88$
	$n = 0,9009$
	EABS = 8,6801
	ERSSQ = 15,2431
<b>Sips</b>	$R^2 = 0,9915$
	$q_m$ (mg/g) = 45,52
	$K_S = 1,8254$
	$m = 1,6293$
	EABS = 6,7524
	ERSSQ = 11,0856
<b>Toth</b>	$R^2 = 0,9998$
	$a_T$ (L/mg) = 0,8227
	$K_T$ (mg/g) = 44,1317
	EABS = 10,3114
	ERSSQ = 21,8115

Analisando os valores da soma absoluta dos erros e somatória quadrática dos erros, tem-se um menor erro (EABS e ERRSQ) associado ao modelo de Sips, podendo, portanto, a adsorção do  $Al^{3+}$  pela quitosana ser melhor descrita por este modelo, onde a baixas concentrações de adsorvato tem-se uma adsorção física, compatível com o modelo de Freundlich, e a altas concentrações uma adsorção química, compatível com o modelo de Langmuir. No entanto, nas condições analisadas os modelos de Freundlich e Toth não podem ser descartados.

Existem controvérsias na bibliografia sobre o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos experimentos de adsorção de Al(III) pela quitosana, sendo que em diferentes condições experimentais uns estudos propõem um ajuste ao modelo de Langmuir (SEPTHUM *et al*, 2007) e outros ao modelo de Freundlich (SIMIONATO *et al*, 2006). Isto pode ser devido ao fato de que a quitosana pode se comportar como adsorvente via fisiossorção por interações eletrostáticas, o que corresponderia ao modelo de Freundlich, ou como agente de complexação via quimiossorção, o que corresponderia ao modelo de Langmuir. Neste sentido, o resultado aqui apresentado de melhor ajuste ao modelo de Sips pode contribuir para entender melhor o comportamento da quitosana referente à remoção de alumínio. Assim, com concentrações muito baixas de Al(III), apenas interações físicas fracas ocorrem entre adsorvente e adsorvato, no entanto, com concentrações mais elevadas começam a aparecer interações mais fortes, de natureza química.

A capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) de Al pela quitosana, de acordo com o a isoterma de Sips, nas condições analisadas, é de 45,52 mg/g (Tabela 10). Na literatura, encontra-se valor da capacidade máxima de adsorção do Al pela quitosana bastante similar ao reportado neste estudo, na ordem de 45,45 mg/g, segundo o processo de adsorção descrito conforme a isoterma de Langmuir (SEPTHUM *et al*, 2007). O mencionado estudo utilizou concentração de Al variando de 5 - 40 mg/L, concentração praticamente 10 vezes superior a analisada na presente pesquisa, 0,7- 3,3 mg/L de Al. Estudo realizado por Simionato *et al* (2006) apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 21,3 mg Al/g QUIT, segundo o modelo de Freundlich (teor de 1g Quit/L, concentração de alumínio de 60 mg/L, pH=5 e temperatura de 20°C).

Lobo-Recio *et al* (2013) realizou estudo de adsorção de Al pela quitina e quitosana, sendo o modelo de isoterma melhor descrito em ambos experimentos como Sips. A capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) de Al pela quitina foi de 18,28 mg/g e para quitosana 23,57 mg/g. No ensaio com quitosana a concentração de  $Al^{3+}$  variou de 0,05- 1,5 mg/L,

sendo possivelmente a capacidade de adsorção relacionada com a quantidade de adsorvato presente, uma vez que este foi o único parâmetro que variou com relação a presente pesquisa.

Na Figura 17 apresentam-se as isotermas de Freundlich, Sips e Toth comparadas aos dados experimentais. Visualmente percebe-se um ajuste aos modelos apresentados, variando a quantidade adsorvida de acordo com a concentração de adsorvato na solução. No entanto, conforme já apresentado, pode-se considerar de acordo com o  $R^2$ , EABS e ERSSQ que a adsorção do  $Al^{3+}$  pela quitosana nas condições analisadas poderá ser melhor descrita pela modelo de Sips, seguida pelo modelo de Toth e Freundlich (Sips > Toth > Freundlich).

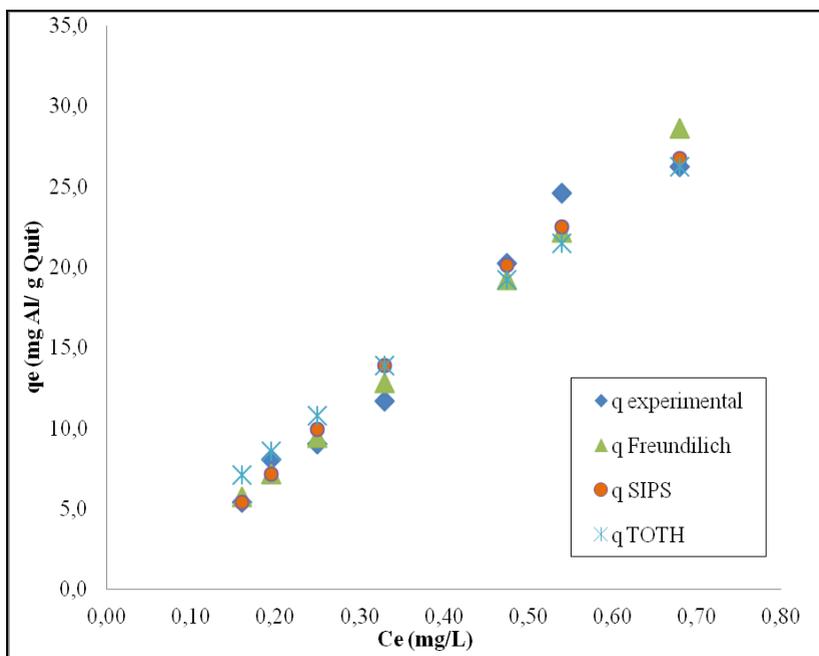


Figura 17: Modelos de Isotermas de  $Al^{3+}$  utilizando Quitosana.

De maneira similar à análise das isotermas de adsorção do  $Al^{3+}$  pela Quitosana, apresentam-se na Figura 18 as linearizações dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth das isotermas de adsorção do Fe pela quitosana (0,8g/L). Na Tabela 11 estão apresentados os dados de concentração inicial de Fe,  $C_0$ , concentração no equilíbrio,  $C_e$ , desvio padrão e percentual de remoção

Tabela 11: Dados da isoterma de adsorção de Fe.

$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	% Remoção
1,64	0,69±0,475	57,79
1,32	0,56 ± 0,378	57,5
1,1	0,52 ± 0,289	52,78
0,82	0,43 ± 0,197	48,11
0,55	0,29 ± 0,126	46,26
0,38	0,22 ± 0,082	42,65
0,22	0,14 ± 0,038	35,22
0,16	0,09 ± 0,036	44,65
0,11	0,06 ± 0,036	47,99

Na Tabela 12 apresentam-se os principais parâmetros associados aos modelos analisados.

A adsorção do  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  pela quitosana também é melhor descrita pelo modelo de isoterma de Sips, considerando o maior coeficiente de correlação ( $R^2=0,9683$ ) e menores erros (EABS e ERRSQ) associados a este modelo. As isotermas de Freundlich, Sips e Toth comparadas aos dados experimentais estão apresentadas na Figura 19.

O modelo de Sips apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 12,3 mg/g de ferro pela quitosana. Este valor está abaixo do reportado por Ngah *et al* (2005) que encontrou  $q_m= 64,1$  mg/g utilizando um teor de quitosana de 0,04 g/L e concentração do íon Fe (II) variando de 2-14 mg/L, em pH 5, condições experimentais muito diferentes às de nosso estudo.

Figura 18: Linearizações dos modelos de isothermas de Langmuir (a), Freundlich (b), Sips (c) e Toth (d) para remoção de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pela Quitosana (Condições: Concentração inicial 1,6 - 0,11 mg/L Fe; 0,8 g QUIT/L; Temperatura 25°C; Agitação 200 rpm; Tempo de contato 24 h).

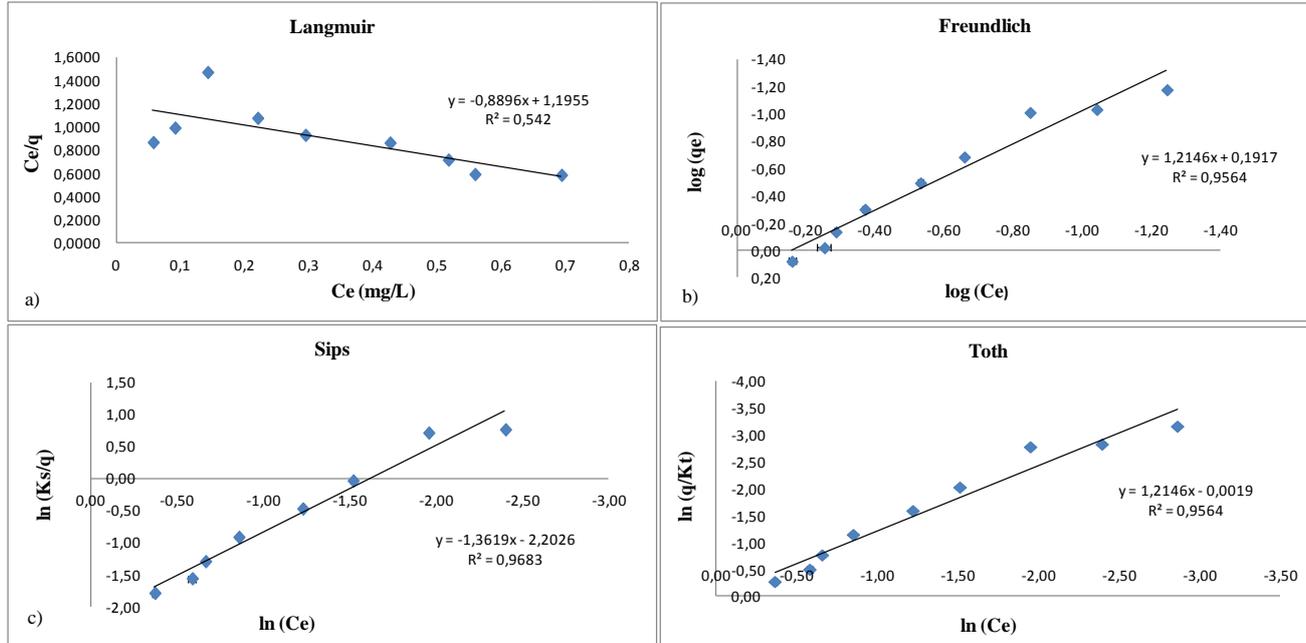


Tabela 12: Modelos de Isotermas e parâmetros analisados para remoção de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  utilizando quitosana.

<b>Freundlich</b>	$K_F= 1,55$
	$n= 0,82$
	$EABS= 0,602$
	$ERSSQ= 0,077$
<b>Sips</b>	$R^2= 0,968$
	$q_m \text{ (mg/g)}= 12,30$
	$K_S= 0,19$
	$m= 1,65$
	$EABS= 0,31$
	$ERSSQ= 0,017$
<b>Toth</b>	$R^2= 0,956$
	$a_T \text{ (L/mg)}= 82,38$
	$K_T \text{ (mg/g)}= 1,55$
	$EABS= 0,87$
	$ERSSQ= 0,103$

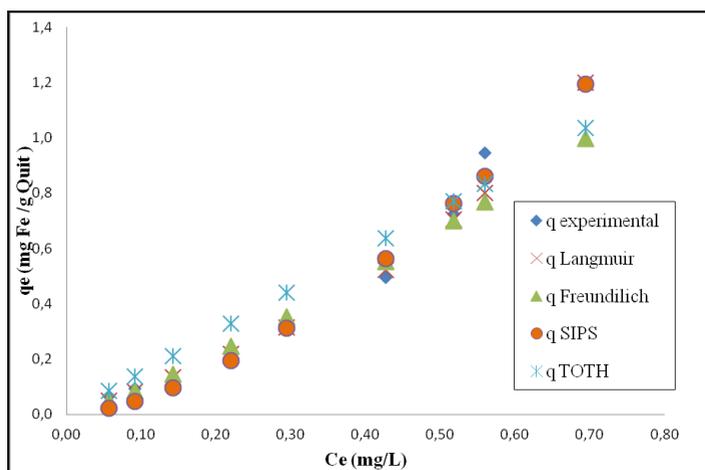


Figura 19 : Modelos de Isotermas de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  utilizando a Quitosana como adsorvente.

#### 6.4. ANÁLISE DA ÁGUA DE POÇO

Os experimentos a seguir utilizaram, além de solução sintética, água natural de poço artesiano, conforme já mencionado.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos analisados na água de poço estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros analíticos da água de poço e VMP.

<b>Parâmetro</b>	<b>VMP*</b>	<b>Resultado</b>
Al <sup>3+</sup> (mg/L)	0,2	0,6
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> (mg/L)	0,3	0,003
Mn <sup>2+</sup> (mg/L)	0,1	0,012
Sílica (mg/L)	----	9
pH	6-9,5	5,8
Cor aparente ( mg PtCo/L)	15	4
Turbidez (UT)	5	0,35
COD (mg/L)	----	1,921
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	500	30
Condutividade (µS/cm)	----	152,7

\* Valor Máximo Permitido. Portaria MS N° 2914/2011.

Conforme apresentado, o parâmetro Al<sup>3+</sup> apresentou concentração três vezes superior ao valor máximo permitido pelo Padrão de Potabilidade. Os demais parâmetros estão de acordo com a Portaria MS N° 2914/2011, salvo o pH que apresentou valor ligeiramente abaixo do VMP.

De acordo com os resultados de cor aparente e turbidez se confirma as características já observadas visualmente, de uma água límpida e cristalina.

A condutividade pode estar relacionada principalmente à presença de íons de alumínio, pois quanto mais íons de alta carga e pequeno tamanho presentes na água, maior a corrente elétrica que a água pode conduzir.

## 6.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Foram realizados experimentos cinéticos com solução sintética e com água natural proveniente de um poço artesiano, ambas com  $C_0 = 0,6 \text{ mg Al}^{3+}/\text{L}$ . Para a água natural proveniente de poço realizaram-se ensaios com teores de quitosana distintos,  $0,1 \text{ g Quit/L}$  e  $0,8 \text{ g Quit/L}$ , enquanto que para solução sintética utilizaram-se  $0,1 \text{ g Quit/L}$ . Na Figura 20 apresentam-se os valores da razão entre as concentrações a um tempo  $t$  e a inicial ( $C_t/C_0$ ) de  $\text{Al}^{3+}$  em função do tempo durante o processo de adsorção pela quitosana, onde  $C_t$  corresponde à concentração de  $\text{Al}^{3+}$  no tempo  $t$ , e  $C_0$  à concentração inicial.

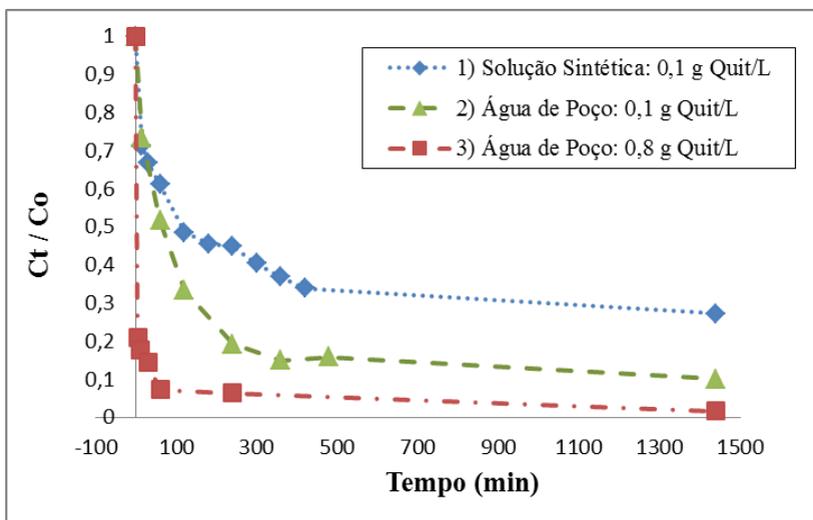


Figura 20: Variação da razão da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  em função do tempo (Condições: 1) Teor de Quitosana:  $0,1\text{g/L}$ ;  $C_0$ :  $0,60 \text{ mg Al}^{3+} /\text{L}$ ; 2) Teor de Quitosana:  $0,1\text{g/L}$ ;  $C_0$ :  $0,60\text{mg Al}^{3+} /\text{L}$ ; 3) Teor de Quitosana:  $0,8\text{g/L}$ ;  $C_0$ :  $0,60\text{mg Al}^{3+} /\text{L}$ . Temperatura:  $25^\circ\text{C}$ . Agitação:  $200\text{rpm}$ ).

Analisando as curvas da cinética de adsorção de  $\text{Al}^{3+}$  pela quitosana, observou-se que em 15 minutos de contato, a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  na solução sintética e na água de poço apresentaram uma redução bastante similar, de  $28,7\%$  e  $26,5\%$  respectivamente, utilizando uma dosagem de  $0,1\text{g/L}$  de quitosana. Utilizando  $0,8\text{g/L}$  de quitosana a remoção de  $\text{Al}^{3+}$  ocorreu mais rapidamente, reduzindo  $89\%$  de  $\text{Al}^{3+}$  presente na água de poço em apenas 15 minutos de contato. Estes

resultados são perfeitamente explicáveis, uma vez que estava disponível no meio aquoso 8 vezes mais biopolímero, logo, mais sítios ativos da quitosana estavam disponíveis para se ligarem ao metal presente nas amostras.

O ensaio com solução sintética apresentou 60% de remoção em 300 minutos, atingindo uma concentração de 0,28 mg/L, e em 1440 minutos obteve-se 82,4 % de remoção, com concentração de 0,12 mg/L, valor este abaixo do VMP pela Portaria 2.924/2001. O ensaio com água de poço utilizando 0,1 g/L de quitosana apresentou remoção superior a 80% em um período de 240 minutos, garantindo neste tempo uma água natural com concentração de  $Al^{3+}$  de 0,11mg/L abaixo do limite de potabilidade. Com dosagem de 0,8 g/L de quitosana a remoção máxima de  $Al^{3+}$  ocorreu em apenas 120 minutos, apresentando neste tempo 0,01mg/L de  $Al^{3+}$  remanescente, praticamente remoção total.

Apesar da água natural de poço possuir outras substâncias que poderiam ser concorrentes na remoção de  $Al^{3+}$ , ocupando também mais rapidamente os sítios ativos da quitosana, os ensaios demonstraram uma maior eficiência na remoção de  $Al^{3+}$  da água de poço do que da solução sintética, conforme se visualiza na Figura 20. Este fato pode ser associado à presença de substâncias húmicas na água que poderiam estar complexando o  $Al^{3+}$ , facilitando o processo de remoção pela quitosana.

De fato, a água de poço apresentou um teor de COD de 1, 921 mg/L e na solução sintética o carbono orgânico dissolvido estava logicamente ausente (Tabela 13). O fato da remoção de metais presentes em água natural ser superior à remoção em solução sintética também foi evidenciado por Vistuba (2010), em estudos cinéticos de remoção de Fe utilizando como materiais adsorventes um carvão adsorvente e zeólitas.

Para verificação do mecanismo cinético que rege o processo de adsorção do  $Al^{3+}$  pela quitosana, os dados cinéticos foram avaliados seguindo os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, representados pela linearidade dos gráficos  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$ ,  $(t/q_t)$  vs.  $t$  e  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ , respectivamente, como mostra a Figura 21.

No ensaio utilizando solução sintética, apesar dos modelos de Pseudo Primeira-Ordem e Difusão Intrapartícula apresentaram bons coeficientes de correlação, 0,96 e 0,97, respectivamente, os dados obtidos apresentaram um excelente ajuste ao modelo de Pseudo Segunda-Ordem, apresentando um  $R^2 = 0,9914$ .

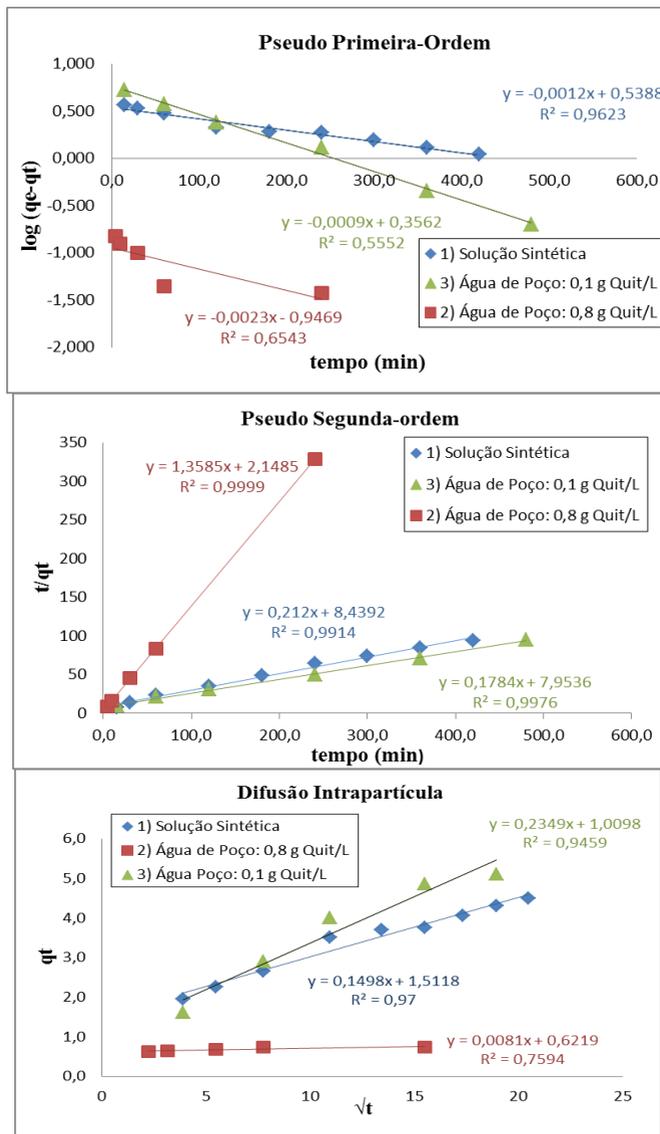


Figura 21: Cinéticas de Pseudo Primeira-ordem, Pseudo Segunda-ordem e Difusão Intrapartícula (Condições: 1) Teor de Quitosana: 0,1g/L; Co: 0,68 mg  $Al^{3+}$ /L; 2) Teor de Quitosana: 0,8g/L; Co: 0,62 mg  $Al^{3+}$ /L; 3) Teor de Quitosana: 0,1g/L; Co: 0,60mg  $Al^{3+}$ /L ).

Os ensaios utilizando Água de Poço, com distintos teores de quitosana, apresentaram um pior desempenho aos modelos de Pseudo Primeira-Ordem e Difusão Intrapartícula,  $R^2=0,65$  e  $R^2=0,55$ , respectivamente para 0,8 g Quit/L e,  $R^2=0,75$  e  $R^2=0,94$ , respectivamente, para 0,1 g Quit/ L, conforme se visualiza na Figura 21. Nestes ensaios os dados experimentais também ajustaram-se melhor ao modelo de Pseudo Segunda-Ordem, apresentando valores de  $R^2$  de 0,9976 e 0,9999 para 0,1 e 0,8 g/L de quitosana, respectivamente.

Através do melhor ajuste do coeficiente de correlação ( $R^2 > 0,99$ ), pode-se determinar que o processo cinético que rege a adsorção do  $Al^{3+}$  pela quitosana é descrito pelo modelo de pseudo segunda-ordem, para as três condições analisadas. O modelo pseudo segunda-ordem considera a adsorção química envolvendo forças de valências através de troca ou compartilhamento de elétrons entre o grupo amino da quitosana e o  $Al^{3+}$  (SEPTHUM *et al*, 2007). Portanto, este modelo cinético é coerente com o resultado dos estudos de isoterma de adsorção e sugere uma remoção de  $Al^{3+}$  pela quitosana via quimiossorção e/ou complexação.

A Figura 22 apresenta os dados experimentais cinéticos e o modelo de Pseudo Segunda-Ordem aplicado para os experimentos. Através deste gráfico pode-se visualizar o ótimo ajuste dos dados experimentais ao modelo aplicado.

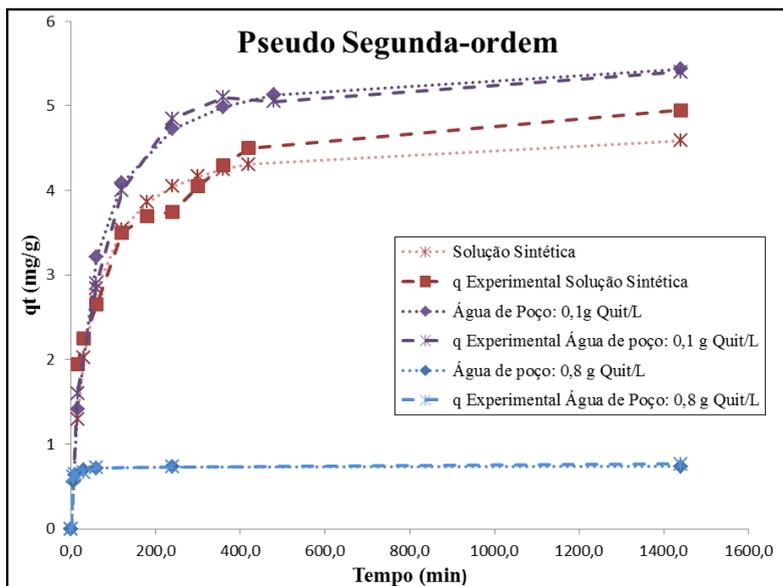


Figura 22: Modelo de Pseudo Segunda-Ordem e dados experimentais cinéticos.

Através das equações que regem o modelo cinético de Pseudo Segunda-ordem, calcularam-se os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros cinéticos calculados para o modelo de Pseudo Segunda-Ordem.

<b>Pseudo Segunda-Ordem</b>			
Parâmetros Cinéticos	Solução Sintética 0,1 g Qui/L	Água de Poço 0,1 g Quit/L	Água de Poço 0,8 g Quit/L
[Al] <sub>i</sub> (mg/L)	0,60	0,60	0,60
$k_2$ [ g/(mg*min)]	0,00533	0,0040	0,8500
$h$ [mg/(g*min)]	0,1186	0,1257	0,4654
$q_e$ calc.	4,71	5,6	0,76
$q_e$ exp.	4,9	5,3	0,73
E (%)	3,87	5,66	4,10

Dentre os parâmetros calculados, merece destaque a velocidade inicial de adsorção,  $h$ . Nas condições analisadas, percebe-se claramente que o teor de quitosana influencia diretamente na velocidade inicial, pois quanto mais sítios disponíveis de adsorvente, mais rapidamente irá ocorrer a adsorção do metal. Como pode-se observar na Tabela 15, utilizando um teor de quitosana de 0,8 g/L obteve-se uma velocidade inicial de 0,4654 [mg/(g\*min)]. Com um teor de quitosana de 0,1 g/L, a velocidade inicial diminuiu para 0,1186[mg/(g\*min)] para solução sintética e, 0,1257 [mg/(g\*min)] para água de poço.

O parâmetro constante de velocidade  $k_2$ , com teor de quitosana de 0,1 g/L apresentou valores semelhantes, 0,005 [g/(mg\*min)] para solução sintética e 0,004 [ g/(mg\*min)] para água de poço. Com a utilização de 0,8 g Quit/L o valor deste parâmetro aumentou drasticamente para 0,85[ g/(mg\*min)], evidenciando também a grande influência que a dosagem de adsorvente possui para a constante de velocidade.

O modelo cinético de adsorção de Al pela quitosana já foi estudado e descrito como sendo de Pseudo Segunda-ordem por Septhum *et al* (2007). Estudo realizado por Tarpani (2012) utilizando a quitina como material adsorvente para remover Al residual de Água de Poço, em condições similares às propostas nesta pesquisa, também descreveu o processo cinético de remoção como sendo de Pseudo Segunda-Ordem.

Na Tabela 15 apresentam-se os parâmetros cinéticos encontrados na literatura para o modelo de Pseudo segunda-ordem de remoção de  $Al^{3+}$  por quitina e quitosana utilizando solução sintética (TARPANI, 2012; SEPTUM, 2007). Pode-se observar que os valores de  $k_2$  no caso da quitosana são menores que os obtidos na presente pesquisa, devido provavelmente às maiores concentrações iniciais de alumínio utilizadas.

Tabela 15: Parâmetros Cinéticos apresentados por Tarpani\* (2012) e Septum\*\* (2007).

<b>Modelo Cinético de Pseudo Segunda-Ordem</b>				
Parâmetros Cinéticos	Quitina* 0,15 g/L	Quitosana** 0,2 g/L		
[Al] <sub>i</sub> (mg/L)	0,69	5,00	10,0	20,0
$k_2$ [ g/(mg*min)]	0,0082	0,00072	0,00022	0,000227
h [mg/(g*min)]	0,18	0,45	0,44	0,58

Através dos dados obtidos nos ensaios cinéticos de adsorção de  $Al^{3+}$  pela quitosana apresentarem coeficientes de correlação maiores que 0,99 para o modelo cinético de pseudo segunda-ordem e da capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) calculada a partir da equação do modelo concordar satisfatoriamente com o valor experimental, pode-se verificar que o processo de adsorção é regido por um mecanismo químico, sendo este comportamento já observado na adsorção de  $Al^{3+}$  por quitina e quitosana (SEPTUM *et al*, 2007; TARPANI, 2012; LOBO-RECIO *et al*, 2012).

Os resultados obtidos neste estudo vêm complementar os dados apresentados por Vistuba (2009) que apresenta a adequação de diversos estudos de adsorção de íons metálicos por materiais adsorventes como sendo de pseudo segunda-ordem e relaciona este fato ao comportamento de adsorção envolver forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre os cátions de metais de transição e o material adsorvente, caracterizando um processo regido pelo fenômeno de quimissorção.

## 6.6. IMPREGNAÇÃO DE QUITOSANA EM UM MATERIAL SUPORTE

### 6.6.1. Ensaio Piloto em Batelada

Foram realizados três experimentos em batelada utilizando a técnica de impregnação de material suporte. Os primeiros dois experimentos foram realizados com solução sintética, variando apenas a quantidade de quitosana, e o terceiro experimento foi realizado com água natural de poço artesiano, conforme dados da Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros obtidos nos experimentos em batelada.

Ensaio	Co média (mg Al <sup>3+</sup> /L)	Quit (g)	% Impregnação
1: Solução Sintética	1,5	0,474	4,57
2: Solução Sintética	1,5	0,947	6,06
3: Água de Poço	0,6	0,671	6,46

Para melhor visualização serão apresentados separadamente os resultados obtidos em cada ensaio.

Na Figura 23 e 24 estão apresentados os dados do ensaio 1 (um) utilizando solução sintética, material impregnado com 0,474 g de quitosana e o branco. Lembrando que simultaneamente ao ensaio utilizando a fibra impregnada com quitosana foi realizado ensaio com a mesma quantidade (em massa) de fibras puras (apenas lavadas com água destilada), denominado de branco.

Para análise dos resultados apresentam-se primeiramente os dados referentes à primeira batelada, Fig. 23, e posteriormente, os dados das bateladas seguintes, denominadas realimentações, até obtenção da saturação da quitosana.

Inicialmente coletaram-se amostras em intervalos de tempo curtos (1h; 2h; 4h; 6h; 8h; 10h e 12h) e, posteriormente em intervalos maiores, até obter-se praticamente a remoção total de Al no tanque utilizando material impregnado com quitosana, Fig. 23. Nas demais realimentações do tanque (Figura 24) as amostras foram coletadas em intervalos de tempo maiores, e cada realimentação teve duração aproximada de 48 h, perfazendo um total de aproximadamente 16 dias de experimento.

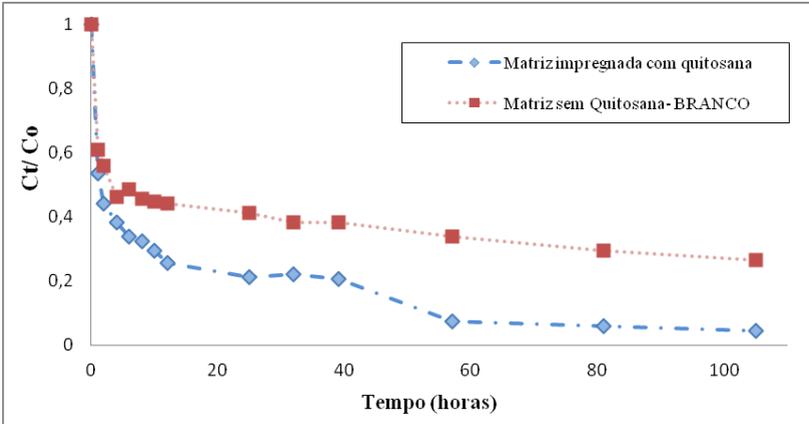


Figura 23: Primeira batelada ensaio utilizando 0,474 g de Quitosana e o branco.

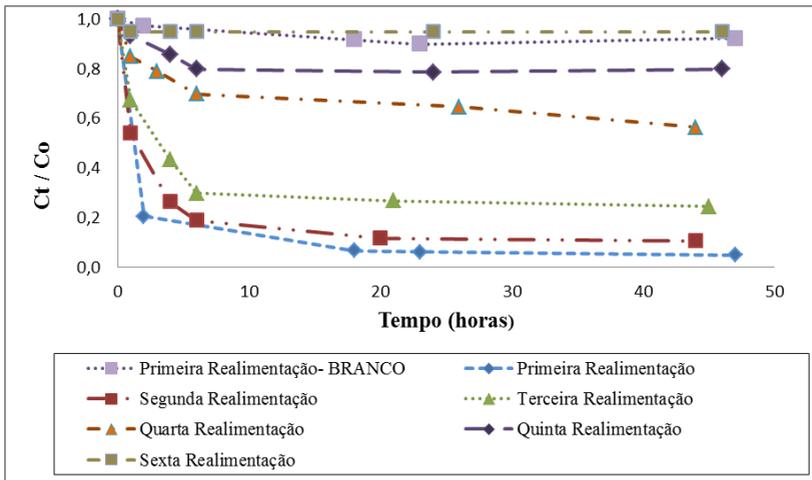


Figura 24: Realimentações do ensaio com solução sintética de  $Al^{3+}$  utilizando 0,474 g de Quitosana.

Foram necessárias sete bateladas para a quitosana atingir a saturação, e duas bateladas para o branco cessar a remoção de  $Al^{3+}$ .

Verificou-se que a realização de ensaio apenas utilizando o material não-tecido (branco) foi de extrema valia, uma vez que pôde-se verificar claramente o potencial adsorvente do material, Fig. 23. A característica adsorvente dos materiais não-tecidos ocorre principalmente devido a presença de viscoso (celulose regenerada) que

confere ao material um caráter fortemente hidrofílico e absorvente (MATSUI, 2001).

De acordo com a Figura 23 pode-se verificar que a remoção de  $Al^{3+}$  foi mais rápida inicialmente, e a partir de 20 h a remoção começou a tornar-se mais lenta. Em 12 h obteve-se remoção  $Al^{3+}$  em torno de 75% no experimento utilizando material impregnado com quitosana, e 55% no experimento com o branco. Ao término da primeira batelada, em 105 h, a concentração de  $Al^{3+}$  reduziu 95% e 73%, utilizando quitosana impregnada e branco, respectivamente.

A partir dos dados apresentados na Figura 23 pode-se sugerir que a remoção de  $Al^{3+}$  está associada primeiramente à capacidade de adsorção do material que foi utilizado como suporte (não-tecido de copolímero de viscose-polipropileno), e a medida que diminui este potencial de adsorção, a quitosana começa a adsorver o  $Al^{3+}$ . Verificou-se que no início do experimento o material suporte impregnado com quitosana demorou em ficar encharcado, e acredita-se que este tempo esta relacionado ao início da remoção de  $Al^{3+}$  por meio dos sítios ativos da quitosana.

Após a primeira batelada, os dois tanques foram realimentados com solução sintética. Após a primeira realimentação o branco já deixou de remover  $Al^{3+}$ , indicando a saturação do material adsorvente não-tecido. De acordo com a Figura 24 pode-se verificar claramente que na medida em que se realimenta o tanque com nova solução sintética diminui-se a capacidade de adsorção do material impregnado com quitosana em virtude da ocupação dos sítios ativos da quitosana por  $Al^{3+}$ , até se obter a saturação.

A partir dos dados obtidos neste primeiro ensaio calculou-se a capacidade de adsorção de  $Al^{3+}$  pela quitosana, através da razão entre a quantidade total removida de  $Al^{3+}$  experimentalmente e a massa de quitosana utilizada. A quantidade total de  $Al^{3+}$  removida foi obtida através de balanço de massa, ou seja, para cada batelada calculou-se a quantidade de  $Al^{3+}$  inicial e final, considerando o volume utilizado. Calculou-se também a quantidade de  $Al^{3+}$  removida pelo branco, a qual foi subtraída da quantidade removida no ensaio utilizando quitosana.

Para este primeiro ensaio a capacidade de adsorção calculada experimentalmente foi de 29,7 mg  $Al^{3+}$ /g Quit.

Após este primeiro experimento realizou-se de maneira similar um segundo ensaio variando a quantidade de quitosana utilizada através do aumento de fibras a serem impregnadas, sendo que após o processo de impregnação obteve-se 0,947 g de quitosana, praticamente o dobro

da quantidade utilizada no primeiro ensaio. Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados os resultados do ensaio 2 (dois).

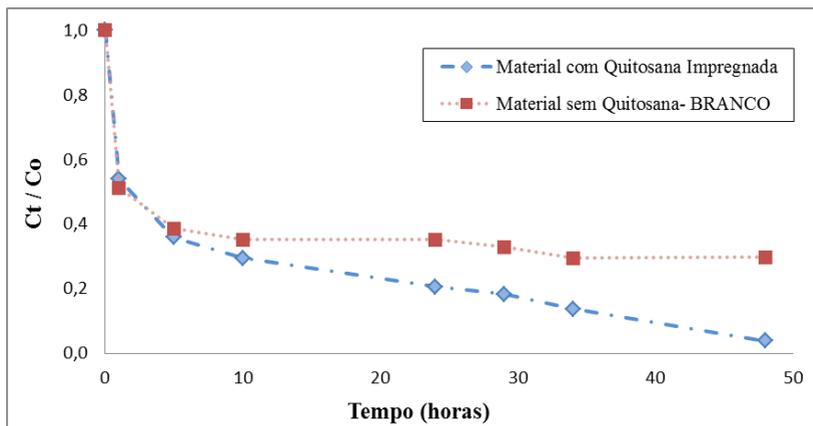


Figura 25: Primeira batelada ensaio com solução sintética de  $Al^{3+}$  utilizando 0,947 g de Quitosana e branco.

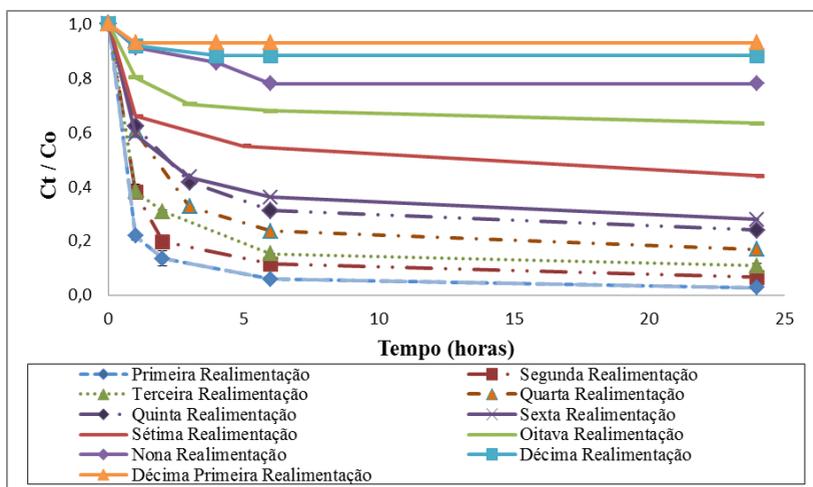


Figura 26: Realimentações do ensaio com solução sintética de  $Al^{3+}$  utilizando 0,947 g de Quitosana.

Neste segundo ensaio, em virtude do aumento da quantidade de quitosana pode-se observar que a remoção ocorreu mais rapidamente do que no primeiro ensaio, em 48 h obteve-se remoção  $Al^{3+}$  em torno de

96% no experimento utilizando material impregnado com quitosana, e 70% no experimento com o branco (Figura 25).

Neste segundo experimento foram necessárias onze bateladas até a quitosana obter a saturação, Fig. 26. Conforme era de se esperar a remoção de  $Al^{3+}$  pela quitosana é dependente da quantidade de adsorvente disponível, ou seja, a medida que dobrou-se a quantidade de quitosana, praticamente dobrou também a quantidade de  $Al^{3+}$  removido durante o ensaio. Para este segundo experimento a capacidade de adsorção obtida foi de 26,47 mg  $Al^{3+}$ /g Quit.

Na Figura 27 apresentam-se os dados da concentração de  $Al^{3+}$  em função do tempo da primeira batelada do ensaio 1 (um) e 2 (dois) realizados com solução sintética. Pode-se perceber que até 20 h a remoção foi bastante similar, mesmo com a diferença da quantidade de quitosana e quantidade de material não-tecido que inicialmente também promove a remoção de Al. Nesta primeira batelada a concentração de  $Al^{3+}$  diminuiu até 0,06 mg/L em 105h, e até 0,05 mg/L em 48h, no primeiro e segundo ensaio, respectivamente.

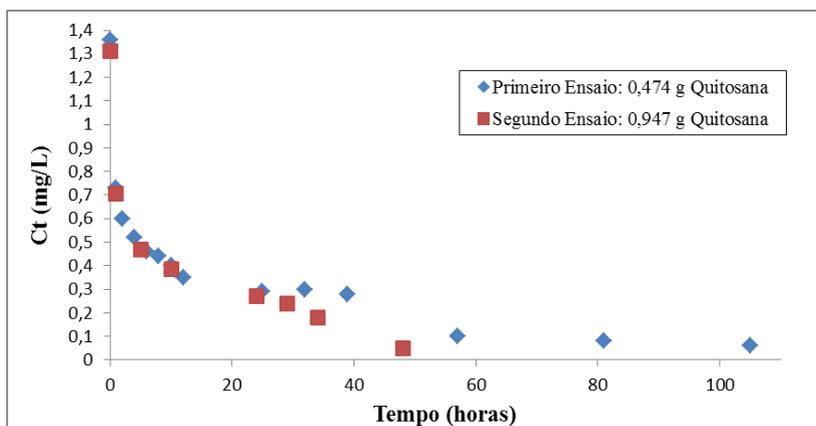


Figura 27: Variação da concentração de  $Al^{3+}$  em função do tempo para a primeira batelada do ensaio um e dois.

Após os dois ensaios anteriormente descritos com solução sintética, realizou-se o terceiro ensaio, porém desta vez utilizando água natural de poço artesiano. Em virtude da boa capacidade de adsorção observada nos ensaios anteriores, optou-se por realizar o ensaio com água natural com quantidade de quitosana similar ao primeiro ensaio, uma vez que a concentração de Al da água de poço encontrava-se igual a 0,6 mg/L e trabalhando com quantidade superior de quitosana o ensaio

iria requerer grande número de bateladas até se obter a saturação. No entanto, apesar de se trabalhar com quantidade de material não-tecido similar ao primeiro ensaio, neste ensaio o percentual de impregnação foi maior, acarretando em 0,671 g de quitosana impregnada ao material adsorvente. Ou seja, neste terceiro ensaio além de se trabalhar com água natural de poço artesiano, os parâmetros massa de quitosana e concentração inicial de  $Al^{3+}$  também variaram dos ensaios anteriores, conforme já apresentado na Tabela 16.

Os resultados do ensaio 3 (três) estão apresentados nas Figuras 28 e 29, entretanto, diferentemente dos ensaios anteriores, em virtude do grande número de bateladas que foi requerido neste ensaio, para melhor visualização os resultados estão apresentados separadamente para o tanque denominado branco, e o tanque utilizando quitosana impregnada na matriz.

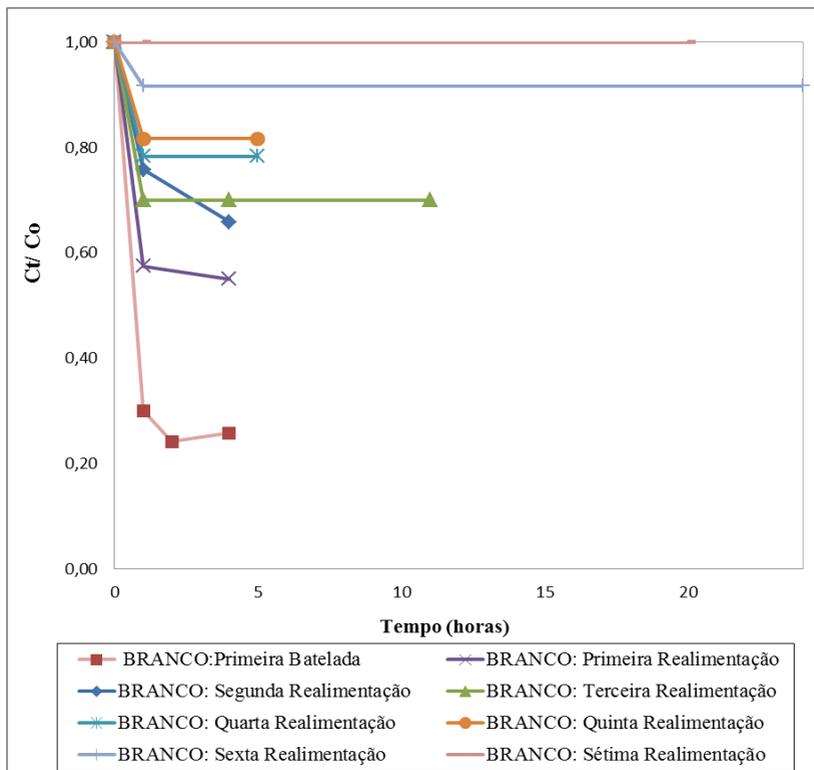


Figura 28: Ensaio utilizando água natural de poço - Branco.

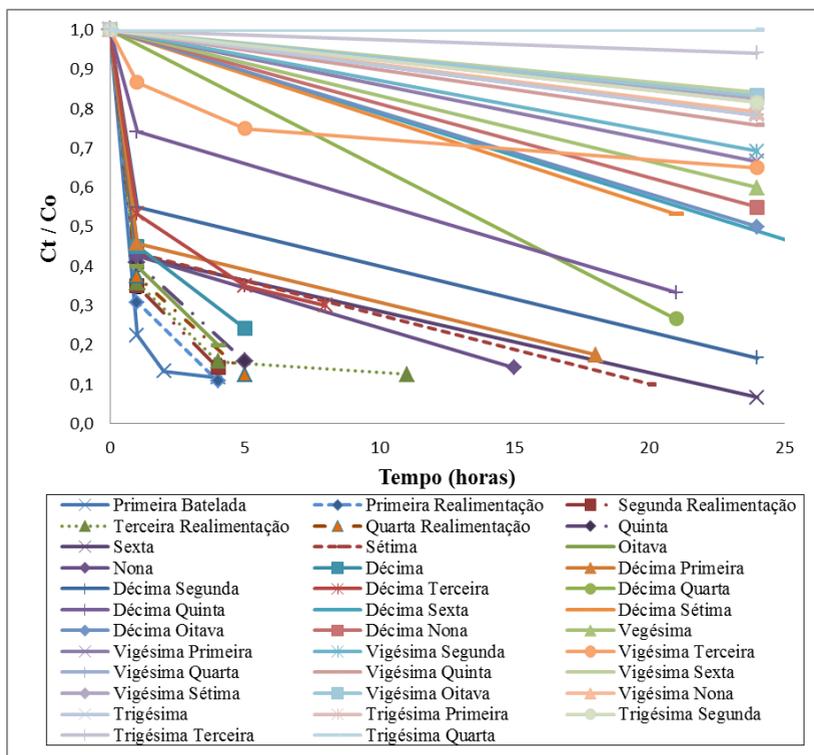


Figura 29: Ensaio utilizando água de poço com material impregnado com Quitosana.

Neste terceiro experimento, utilizando água natural de poço artesiano, foram necessárias 34 (trinta e quatro) bateladas para se obter a saturação da quitosana e 8 (oito) bateladas para saturar o material adsorvente (branco), Fig. 28 e 29.

Como o objetivo do ensaio era saturar a quitosana, o período das bateladas variou, até a sexta batelada o período foi de aproximadamente 5 h cada batelada, após a sexta batelada trabalhou-se com períodos maiores, sempre considerando um percentual de remoção de  $Al^{3+}$  satisfatório.

Da mesma forma que ocorreu nos dois primeiros ensaios, pôde-se observar remoção de  $Al^{3+}$  associada ao material não-tecido, diminuindo a remoção à medida em que se realimentava o tanque, Fig. 28.

No tanque utilizando material impregnado com quitosana pôde-se observar que o percentual de remoção muitas vezes não variava em

relação à batelada anterior, necessitando diversas realimentações até diminuir o percentual de remoção e, conseqüentemente, ir se aproximando à saturação da quitosana, Fig. 29.

Após a obtenção da saturação da quitosana, calculou-se a capacidade de adsorção da quitosana para este ensaio, sendo obtido o valor de 30,79 mg Al<sup>3+</sup>/g Quit. Para facilitar a análise, na Tabela 17 apresentam-se novamente os parâmetros utilizados e os resultados obtidos dos três ensaios.

Tabela 17: Parâmetros utilizados e resultados obtidos.

<b>Ensaio</b>	<b>C<sub>o</sub> média (mg Al /L)</b>	<b>Quit (g)</b>	<b>q<sub>ads</sub> (mg Al<sup>3+</sup>/g Quit)</b>
1: Solução Sintética	1,5	0,474	29,7
2: Solução Sintética	1,5	0,947	26,47
3: Água de Poço	0,6	0,671	30,79

As capacidades de adsorção obtidas nos 3 (três) ensaios podem ser consideradas similares, ocorrendo uma maior diferença no ensaio 2 (dois), onde trabalhou-se com as mesmas concentrações afluente de Al do ensaio 1 (um) mas variou-se a quantidade de quitosana utilizada.

Com relação ao ensaio 3 (três) pode-se observar que não ocorreu uma diminuição da capacidade de adsorção de Al<sup>3+</sup> pela quitosana, embora se estivesse trabalhando com água natural. Pelo contrário, a capacidade de adsorção foi levemente maior neste ensaio do que nos anteriores, fato que pode ser atribuído à formação de complexos de matéria orgânica e Al<sup>3+</sup> na superfície do material não-tecido impregnado com quitosana, ou, simplesmente, a erro experimental.

De acordo com Matsui (2001), um fator mais importante que a quantidade de quitosana na preparação dos suportes com material não-tecido pode ser o modo com que a mesma está distribuída entre os filamentos de viscosa e polipropileno, que é onde ocorre o processo de adsorção. Este fato deve também ser considerado para explicar as diferentes capacidades de adsorção obtidas nos ensaios utilizando a técnica de impregnação de material suporte apresentadas anteriormente, já que foram efetuadas várias impregnações.

### 6.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Foram realizadas análises de MEV e EDX do material não-tecido puro (apenas lavado com água destilada); do material não-tecido impregnado com quitosana; do material não-tecido denominado de branco, após o ensaio 1 (um) saturado de  $Al^{3+}$ ; e do material não-tecido impregnado com quitosana após o ensaio 1 (um) saturado de  $Al^{3+}$ .

Na Figura 30 apresentam-se as micrografias, realizadas em diferentes magnificações, do material não-tecido puro e do material impregnado com quitosana.

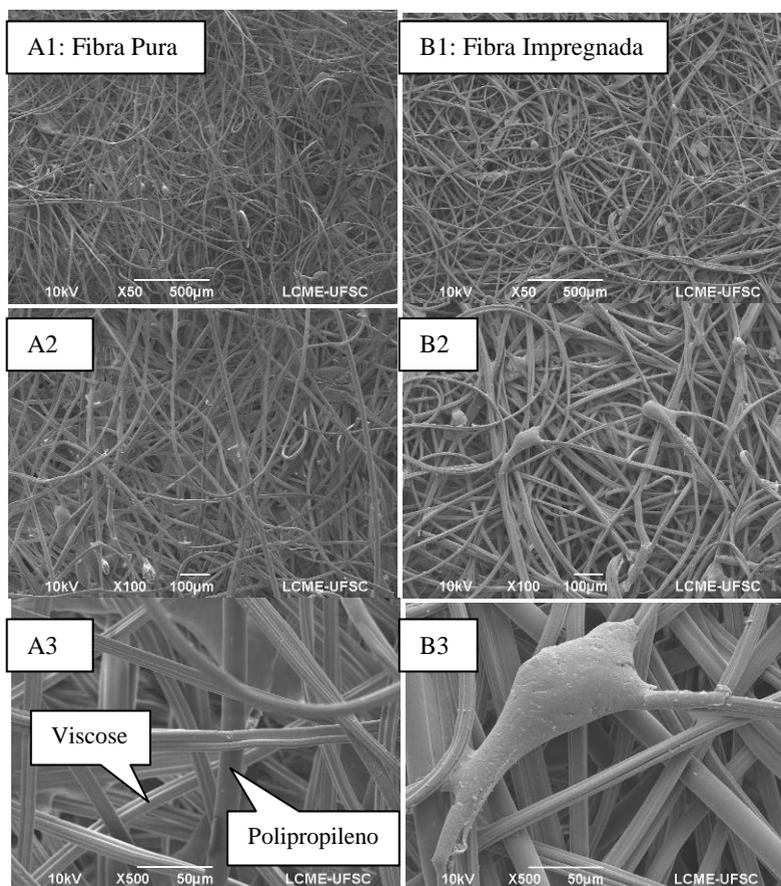


Figura 30: MEV realizado em :a) Fibra Pura e b) Fibra Impregnada com Quitosana, com magnificações de 50, 100 e 500 vezes.

Primeiramente, através da análise de MEV realizada no material não-tecido pode-se visualizar claramente o entrelaçamento ao acaso das fibras de viscose (estriadas) e polipropileno (lisas), Fig. 30 A3 e B3.

Através de uma análise comparativa entre as imagens de fibras puras e impregnadas, Fig. 30, pode-se observar que as fibras impregnadas apresentam aglomerados de quitosana entre os filamentos além de aparentemente ocorrer a formação de um filme de quitosana, o que corresponderia à técnica de impregnação efetuada.

Na Figura 30 apresenta-se as análises de EDX para estas duas amostras. As análises de EDX foram capazes de identificar os elementos presentes na superfície da amostra, no entanto, o recobrimento com ouro, necessário para a efetuação da análise, prejudicou a realização de uma análise quantitativa.

Através da EDX, Fig. 31, pode-se observar a presença de carbono e oxigênio na fibra pura, característico do material usado possuir viscose, polipropileno e poliéster em sua estrutura. Observa-se que a fibra impregnada possui ainda nitrogênio, característico do grupo amino presente na quitosana, confirmando assim a impregnação de quitosana no material.

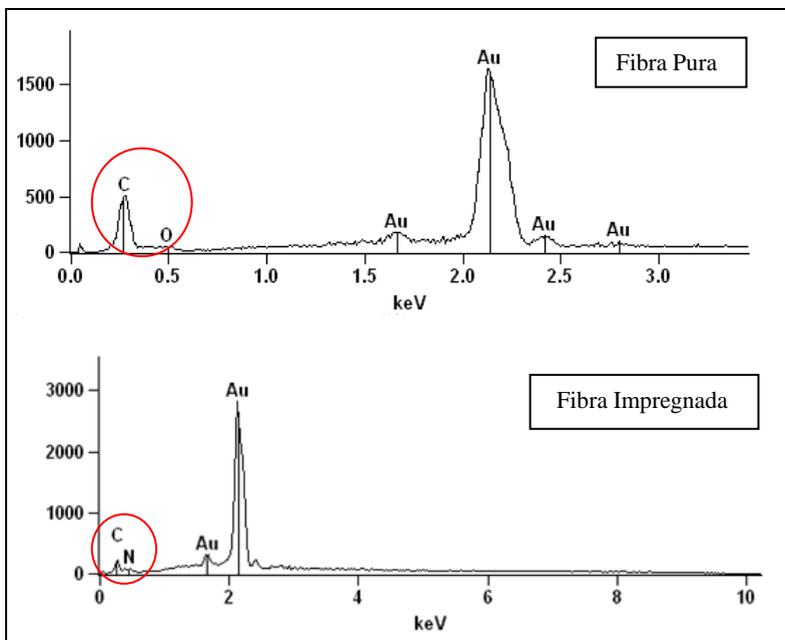


Figura 31: Análise EDX Fibra pura e fibra impregnada.

Na Figura 32 apresenta-se a análise MEV realizada nas fibras impregnadas com quitosana após a saturação com solução sintética de Al.

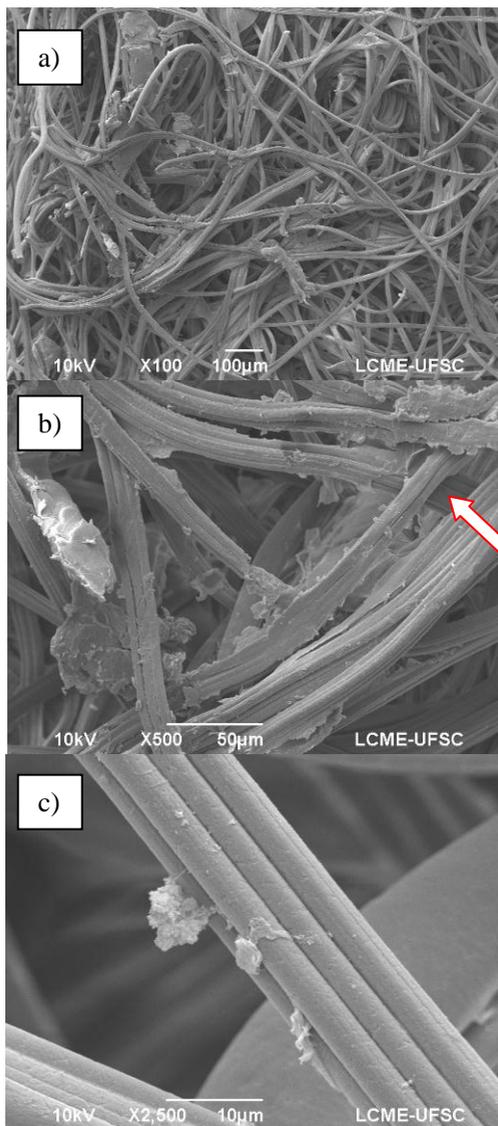


Figura 32: MEV realizado nas fibras impregnadas com quitosana após saturação com Al, magnificações de 100, 500 e 2500 vezes, respectivamente.

Através da análise microscópica realizada nas fibras impregnadas após a saturação com Al, pode-se verificar na Fig. 32 b), a ocorrência de um filme de quitosana sobre as fibras de viscose (estriadas), confirmando o sucesso do processo de impregnação. Além disso, o processo de adsorção ocorre mais facilmente onde o adsorvente está distribuído sobre grande área superficial formando este filme de quitosana que facilita o acesso aos sítios responsáveis pela adsorção.

Utilizando uma magnificação de 2500X, Fig. 32 (c), pode-se visualizar a formação de incrustações sobre as fibras de viscose, que podem estar associadas à presença de Al.

Na Figura 33 apresenta-se a análise EDX realizada na fibra impregnada após a saturação com Al, podendo-se observar, além da presença de carbono e oxigênio, a presença de Al, confirmando a remoção deste metal pela quitosana.

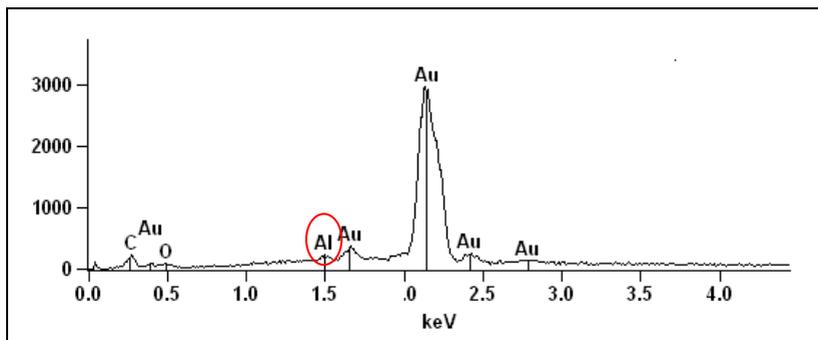


Figura 33: Análise EDX na fibra impregnada por quitosana após saturação.

Por fim, apresentam-se, na Figura 34 análise de MEV, e na Figura 35 análise de EDX, realizadas nas fibras puras após saturação com Al. Esta análise é importante uma vez que foi identificado nos ensaios realizados com o material não-tecido puro, denominado de branco, a remoção de Al.

Através das imagens, Fig.34, pode-se verificar que mesmo as fibras não impregnadas com quitosana apresentaram incrustações em sua superfície, sugerindo a adesão de Al na mesma.

A análise EDX, Fig. 35, também verificou a presença de Al na superfície do material não-tecido, confirmando o poder de adsorção do material, associado à presença de viscose.

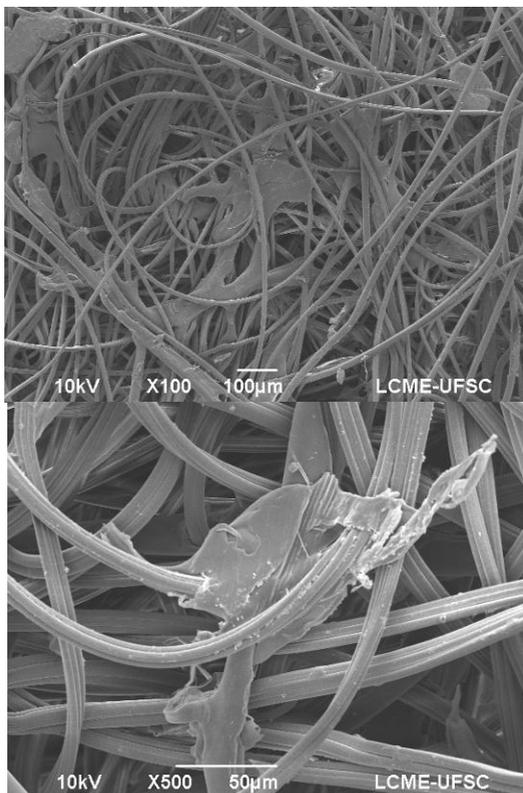


Figura 34: MEV realizado nas fibras puras (branco) após saturação com Al, magnificações de 100 e 500 vezes, respectivamente.

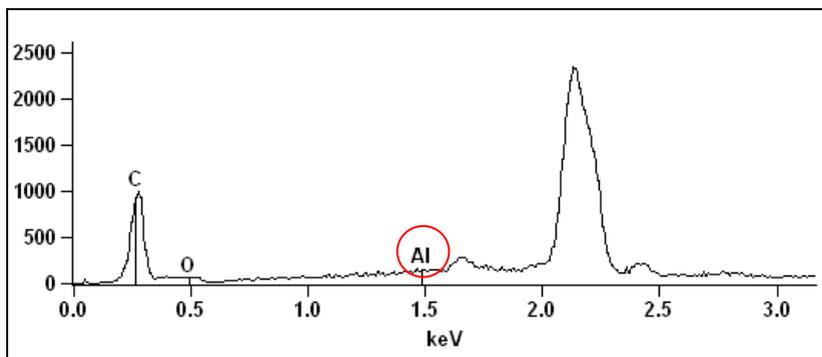


Figura 35: Análise EDX na fibra pura (branco) após saturação de Al.

## 6.7. COLUNA PREENCHIDA COM QUITOSANA

### 6.7.1. Ensaio em Fluxo contínuo através de Colunas Preenchidas com Quitosana

Foram efetuados ensaios simultâneos de remoção de  $Al^{3+}$ , em regime de fluxo constante e descendente, através de colunas preenchidas com quitosana, utilizando solução sintética e água de poço artesiano, nas mesmas condições de ensaio. Os parâmetros operacionais foram apresentados na Metodologia, na Tabela 7.

Optou-se por realizar o experimento nas mesmas condições, porém com solução sintética e água natural de poço, separadamente, para verificar a influência que as demais substâncias presentes em água natural poderiam exercer sobre a técnica proposta, afim de que, futuramente, se pudesse aplicar esta técnica em maior escala para tratamento de águas naturais com elevada concentração de  $Al^{3+}$ .

Primeiramente definiu-se um fluxo de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  e massa de quitosana de 0,2 g, em virtude da altura desejada de quitosana ser capaz de formar uma coluna, e do tempo do ensaio necessário para se atingir a saturação da quitosana não ser demasiadamente longo. Por isso, acabou-se trabalhando com um tempo de detenção hidráulica baixo (0,475 minutos). Obter a saturação da quitosana é de suma importância neste ensaio, pois através da saturação pode-se calcular empiricamente a quantidade máxima adsorvida de Al pela quitosana para a técnica proposta.

Em intervalos de tempo pré-determinados realizou-se, simultaneamente, em cada coluna, a coleta de amostras cujo volume era necessário para análise. Realizou-se análise de Al em ambos os ensaios, e analisou-se o Fe no ensaio utilizando a água de poço.

Nestas condições, obteve-se a saturação da coluna de quitosana em um período de: 1800 minutos (30 h) utilizando solução sintética e, 1260 minutos (21 h) utilizando água natural de poço, conforme apresentado na Figura 36.

Os resultados deste ensaio demonstram que, nas condições analisadas, garante-se água dentro do padrão de potabilidade, referente ao parâmetro Al, durante 660 min para água de poço e 420 para solução sintética (Fig. 36).

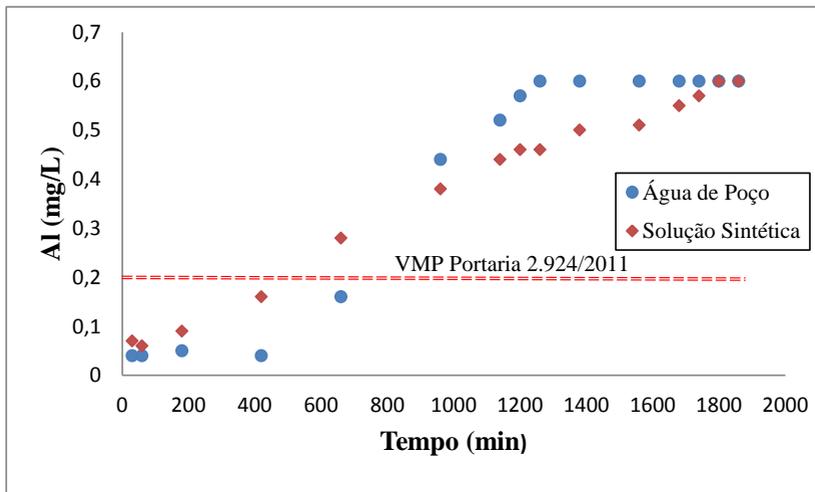


Figura 36: Concentração de Al em água de poço e solução sintética, após passagem pela coluna de Quit, durante o período de experimento.

O parâmetro Fe foi analisado, embora estivesse presente em baixa concentração,  $Fe_i = 0,003$  mg/L. Conforme apresentado na Figura 37, a quitosana parou de remover o Fe em um período compreendido entre 420 e 660 minutos de ensaio.

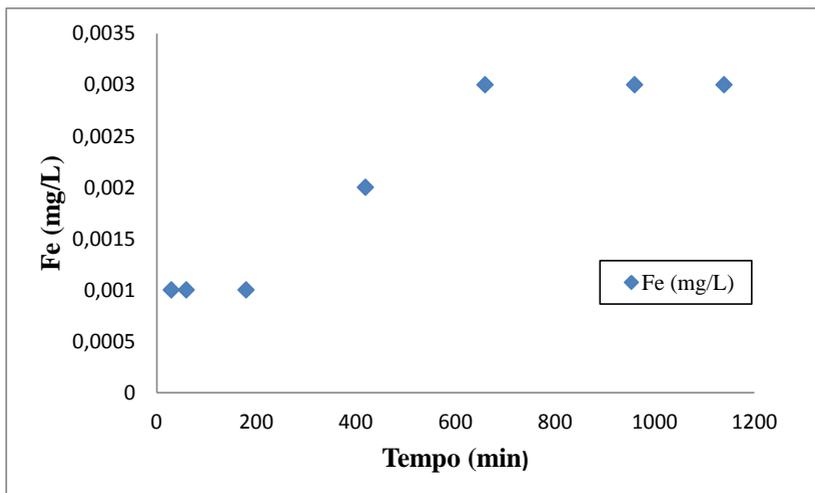


Figura 37: Concentração de Fe em água de poço, após passagem pela coluna de Quit, durante o período de experimento.

Durante os ensaios, pôde-se observar visualmente que a coluna alimentada com água de poço começou a adquirir coloração amarelada. Tal verificação começou a ocorrer a partir da primeira hora de experimento, aumentando a medida que se tratava maior volume de água, iniciando na parte superior da coluna, onde primeiramente a água entra em contato, até aumentar a coloração para amarelo alaranjado em toda extensão da coluna ao final do ensaio, quando ocorreu a saturação da quitosana, conforme visualiza-se na Figura 38. Esta coloração amarela é tentativamente atribuída à formação de espécies  $\text{Quit-Fe(II)}$ .

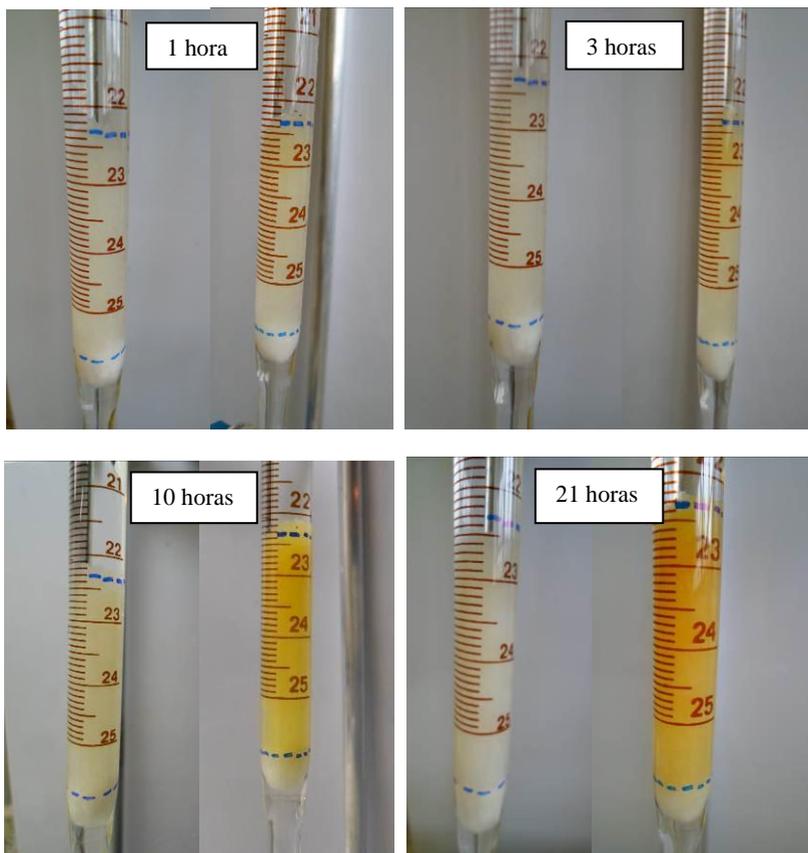


Figura 38: Imagem do ensaio em coluna ao longo do tempo, com solução sintética (à esquerda) e água de poço (à direita).

De acordo com os resultados apresentados, Fig. 34, verifica-se que inicialmente, até 960 minutos, a remoção de Al foi superior para água de poço do que para solução sintética. Esperava-se que o ensaio com solução sintética removesse mais rapidamente o Al, haja vista que este é o único elemento presente na amostra, enquanto que em água natural de poço encontram-se outras substâncias presentes, inclusive Fe. No entanto, apesar de ter-se buscado realizar os ensaios nas mesmas condições, o experimento pode ter possuído diferentes características relacionadas à disposição dos flocos de quitosana na coluna, ou também a presença de COD na água de poço facilitou a remoção de alumínio, como já comentado anteriormente.

Após o tempo de 960 minutos, a remoção de Al da solução sintética começou a ser superior do que da água de poço, ocasionando, conforme se esperava, a saturação com  $Al^{3+}$  da quitosana da coluna alimentada com água de poço em um tempo de 1260 minutos, e posteriormente, a saturação da coluna alimentada com solução sintética, em 1800 minutos. Ou seja, a coluna alimentada com solução sintética continuou removendo Al por um período superior, 9 h (540 min), comparada a coluna alimentada com água de poço. Este fato pode ser explicado ao considerar que no ensaio com água de poço a quitosana está removendo simultaneamente  $Al^{3+}$  e  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e, em consequência, o número de sítios de adsorção/coordenação disponíveis para o  $Al^{3+}$  é menor que no caso do ensaio com solução sintética.

Um dos parâmetros importantes para experimentos de adsorção utilizando colunas é obtido através do ponto de saturação. Através dos dados obtidos experimentalmente pode-se estabelecer uma curva de ruptura (*breakthrough curves*) de cada ensaio. A curva de ruptura típica, Figura 39, é traçada em termos da variação da concentração relativa  $C_t/C_0$ , em função do tempo, onde  $t_b$  é o tempo de avanço e  $t_e$  o tempo de saturação.

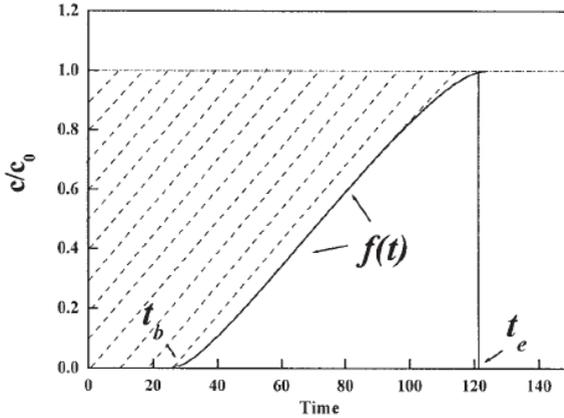


Figura 39: Curva de ruptura típica em experimentos em coluna (ZHOU *et al.*, 2004).

A curva de ruptura é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais, tais como concentração inicial de Al e do fluxo, além dos dados de equilíbrio do sistema considerado.

As Figuras 40 e 41 apresentam as curvas de ruptura obtidas nos ensaios, utilizando solução sintética e água natural de poço.

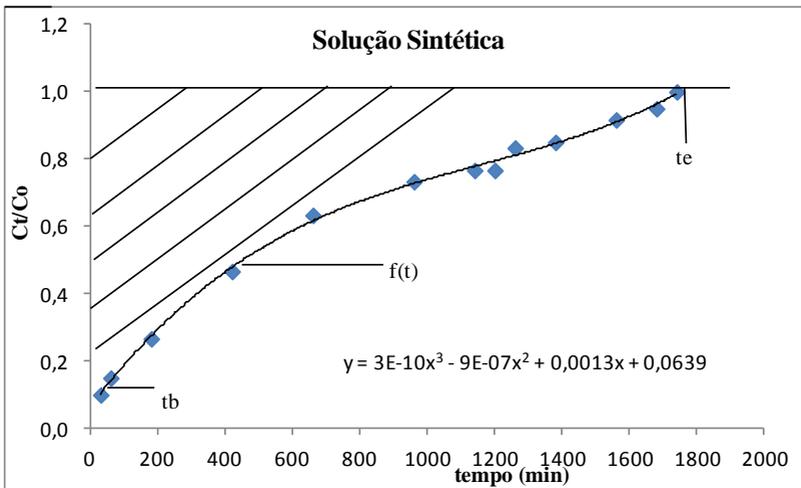


Figura 40: Curva de ruptura do ensaio utilizando solução sintética.

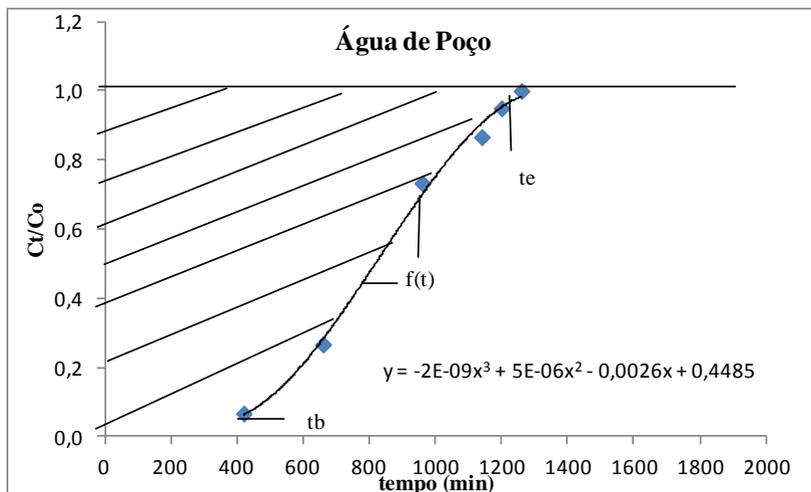


Figura 41: Curva de ruptura do ensaio utilizando água natural de poço.

Com base nos dados experimentais calculou-se quantidade máxima adsorvida de Al pela quitosana, em ambos ensaios, de acordo com a Equação 21 (ZHOU et al.,2004; TARPANI, 2012).

$$q = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt) Q C_o}{w} \quad \text{Eq. 21}$$

Onde:  $Q$  é o fluxo (mL/min),  $C_o$  a concentração de  $Al^{3+}$  afluyente (mg/mL),  $w$  a massa seca de quitosana (g),  $(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t) dt)$  a área hachurada exemplificada na Figura 39, estimada através da integração da mesma,  $t_b$  representa o tempo de avanço e  $t_e$  o tempo de saturação, ambos em minutos.

As funções  $f(t)$  obtidas a partir dos gráficos das curvas de ruptura, para solução sintética e água de poço, estão apresentadas, respectivamente, nas Equações 22 e 23:

$$f(t) = 3.10^{-10} t^3 - 9.10^{-7} t^2 - 0,0013t + 0,0639 \quad \text{Eq. 22}$$

$$f(t) = -2.10^{-9} t^3 + 5.10^{-6} t^2 - 0,0026t + 0,4485 \quad \text{Eq. 23}$$

Através da integração da Equação 22, entre  $t_c = 1800$  e  $t_b = 0$ , obtém-se  $f(t) = 1.258,74$  minutos, e através do cálculo de  $q$ , obtém-se o valor de  $37,76$  mg Al/g Quit para o ensaio utilizando Solução Sintética.

De maneira análoga, através da integração da Equação 23, entre  $t_c = 1260$  e  $t_b = 420$ , obtém-se  $f(t) = 507,98$  minutos, e através do cálculo de  $q$ , obtém-se o valor de  $15,23$  mg Al/g Quit para o ensaio utilizando água natural de poço.

Conforme esperado, o ensaio utilizando solução sintética apresentou maior capacidade de adsorção de alumínio do que o ensaio utilizando água natural de poço artesiano, dada a presença nesta última de espécies competitivas, especialmente o ferro.

Analisando a capacidade de adsorção de todos os ensaios realizados, Tabela 18, percebe-se que os melhores resultados de remoção foram obtidos quando utilizou-se quitosana não suportada (ensaio de isoterma e em coluna) e solução sintética. Porém, os melhores resultados dos experimentos com água de poço foram obtidos nos ensaios com a quitosana impregnada no material suporte, nos quais a quitosana apresentou uma capacidade de adsorção duas vezes superior à do ensaio em coluna. Estes resultados parecem indicar que a impregnação da quitosana na matriz de viscosa/polipropileno é uma técnica promissora para a remoção de alumínio de água natural, que poderia ser ensaiada em maior escala.

Tabela 18: Capacidade de adsorção de cada ensaio realizado.

Ensaio		$q_{ads}$ (mg Al <sup>3+</sup> /g Quit)
Isotérmico SIPS	Solução Sintética	45,52
	Solução Sintética	29,7
Impregnação de Material Suporte	Solução Sintética	26,47
	Água de Poço	30,79
Colunas	Solução Sintética	37,76
	Água de Poço	15,23

### 6.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Foram realizadas análises de MEV e EDX da quitosana pura, e da quitosana saturada por íons metálicos, após os ensaios, utilizando solução sintética e água natural de poço.

Na Figura 42 apresenta-se a análise de MEV e na Figura 43 análise de EDX, realizadas com a quitosana pura. De acordo com a Figura 42, pode-se observar uma superfície levemente irregular, porém sem acúmulo de incrustações. A análise EDX, Fig.43, apresentou C, O, N, elementos típicos da composição da quitosana, e nenhum outro elemento, confirmando a pureza da quitosana utilizada.

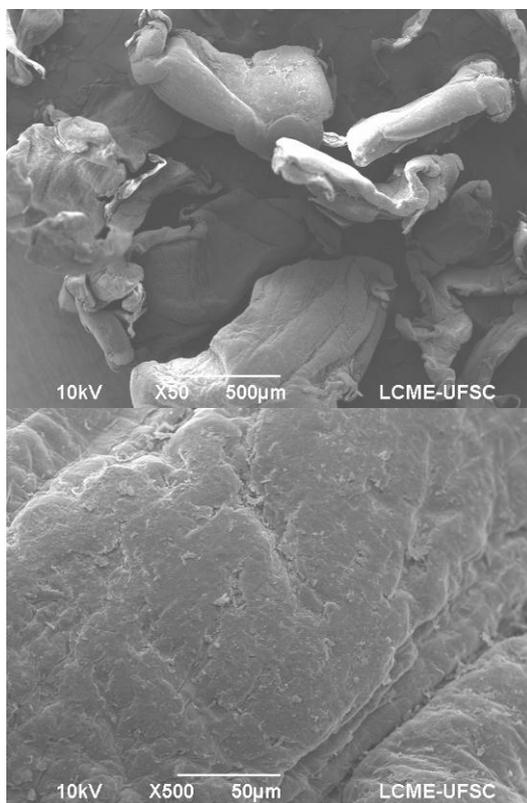


Figura 42: MEV da quitosana pura, magnificações de 50 e 500 vezes, respectivamente.

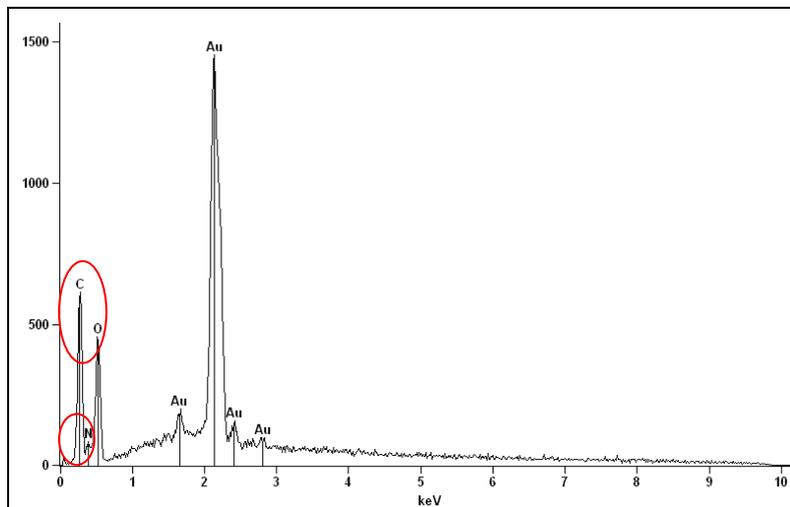


Figura 43: Análise EDX da quitosana pura.

Nas Figuras 44 e 45 apresentam-se os resultados de MEV e EDX das análises realizadas com a quitosana saturada de  $\text{Al}^{3+}$  após o ensaio com solução sintética. Os resultados de MEV e EDX da quitosana saturada de  $\text{Al}^{3+}$  após ensaio com água natural de poço estão apresentados nas Figuras 46 e 47, respectivamente.

Através das análises de MEV, Fig. 44, pode-se observar pequenas incrustações na superfície da quitosana podendo estar associada à adsorção do alumínio uma vez que neste ensaio trabalhou-se com solução sintética e na análise de MEV da quitosana pura, Fig. 42, não observou-se tais incrustações. A análise EDX, Fig. 45, confirma a presença de alumínio na amostra.

Já na MEV realizada na quitosana saturada utilizando água de poço, Fig. 46, as imagens demonstram a formação de um filme sobre a superfície da quitosana, que é compatível com a formação de complexos Quit-íons metálicos, o ferro entre eles. A análise EDX, Fig. 47, também confirma a presença de alumínio na amostra. Porém não identifica ferro, devido provavelmente à baixa concentração inicial do mesmo na água e ao caráter de análise em pontos da amostra da técnica EDX.

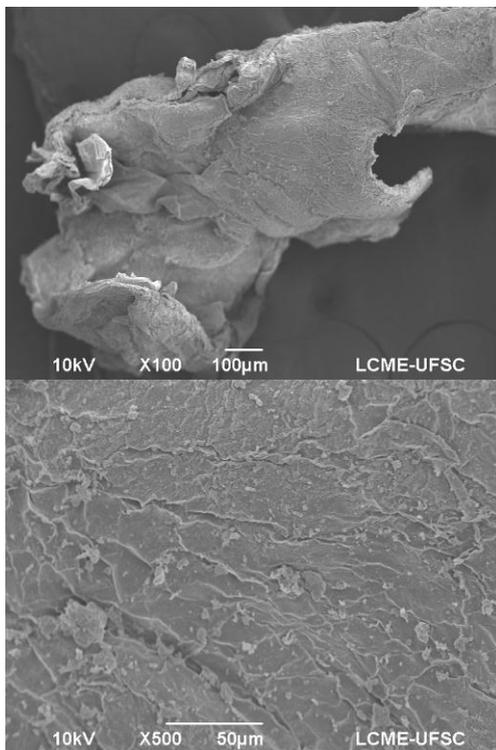


Figura 44: MEV da quitosana saturada de Al utilizando solução sintética, magnificações de 100 e 500 vezes, respectivamente

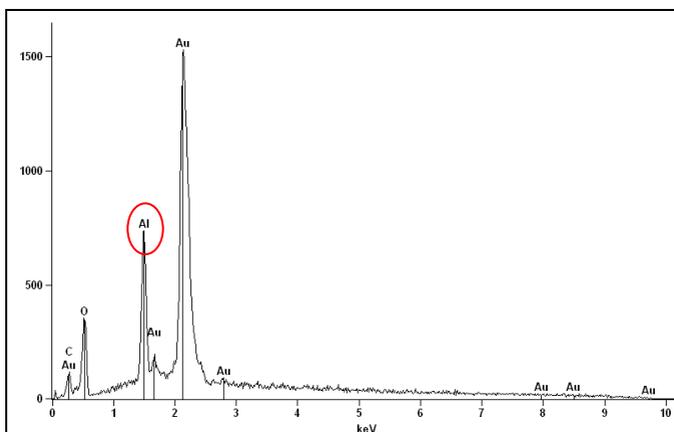


Figura 45: Análise EDX da quitosana após ensaio com solução sintética.

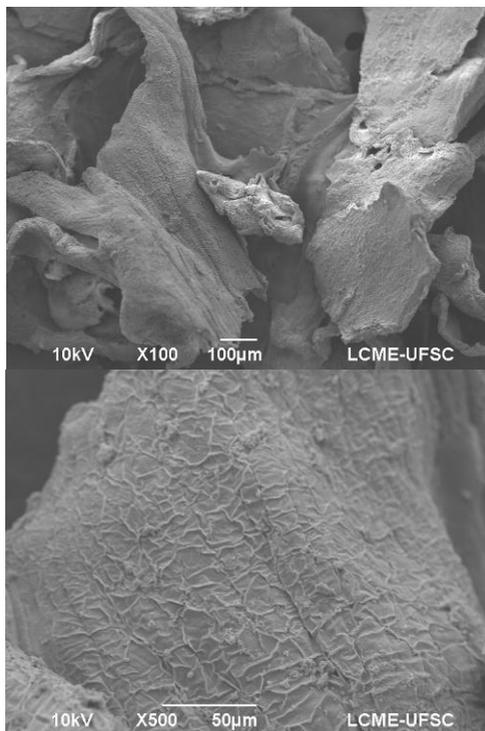


Figura 46: MEV da quitosana saturada de Al utilizando água de poço, ampliações de 100 e 500 vezes, respectivamente.

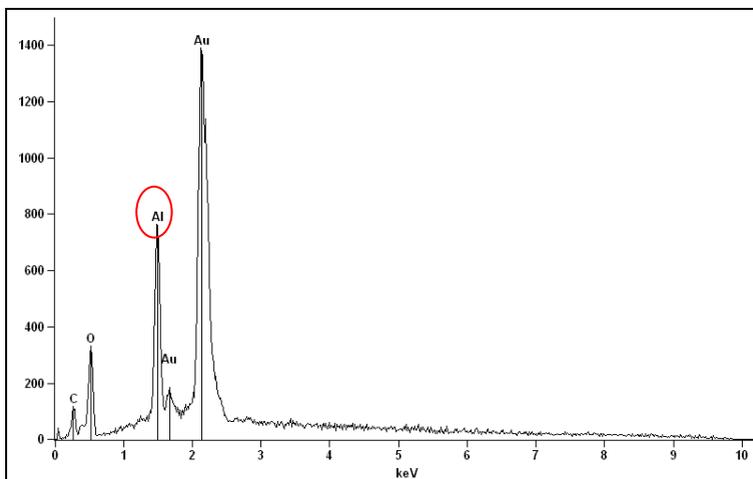


Figura 47: Análise EDX da quitosana após ensaio com água de poço.

### 6.7.3. Espectroscopia no Infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho das amostras de quitosana saturadas de alumínio após os ensaios em coluna, com solução sintética e água de poço, e da quitosana pura, conforme apresentado na Figura 48.

Através da análise espectroscópica no infravermelho obtêm-se informações sobre as vibrações das ligações químicas presentes nas amostras. As informações sobre a estrutura (grupos funcionais) das moléculas foram obtidas em função de seus modos de vibração. Cada frequência de absorção presente no espectro infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra.

A posição das bandas no espectro infravermelho está apresentada em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e as intensidades das bandas em percentagem de transmitância (%T). Os espectros FTIR foram obtidos em pastilha de KBr e a faixa de comprimento de onda foi entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro infravermelho da quitosana já é conhecido (CAMPANA, SIGNINI, 2001; MARTINS, 2008; HERNÁNDEZ *et al*, 2007). Na Tabela 19 são apresentadas as bandas de absorção da quitosana comercial utilizada e da quitosana saturada com íons metálicos procedentes da solução sintética e da água de poço.

Tabela 19: Bandas de absorção mais características dos espectros FTIR da quitosana e das amostras saturadas com  $\text{Al}^{3+}$  (solução sintética) e  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (água de poço).

Banda	Ref. Bibl. (Quit)*	Quit	Quit Sol.	Quit Água
			Sintética	Poço
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )				
$\nu(\text{O-H})$	3453	3427	3438	3441
$\nu(\text{N-H})$	3345			
$\nu(\text{C-H})$	2923	2919	2932	2929
$\nu_a(\text{C=O})$	1670	1654	1637	1637
$\delta(\text{NH}_2)$	1590	1598	1541	1542
$\nu(\text{C-N})$		1319	1324	1324
$\nu(\text{C-O})$	1089	1154	1154	1154
$\nu(\text{C-O})$		1075	1109	1097
$\nu(\text{C-O})$		1033	902	896

\* (CAMPANA, SIGNINI, 2001; MARTINS, 2008; HERNÁNDEZ *et al*, 2007).

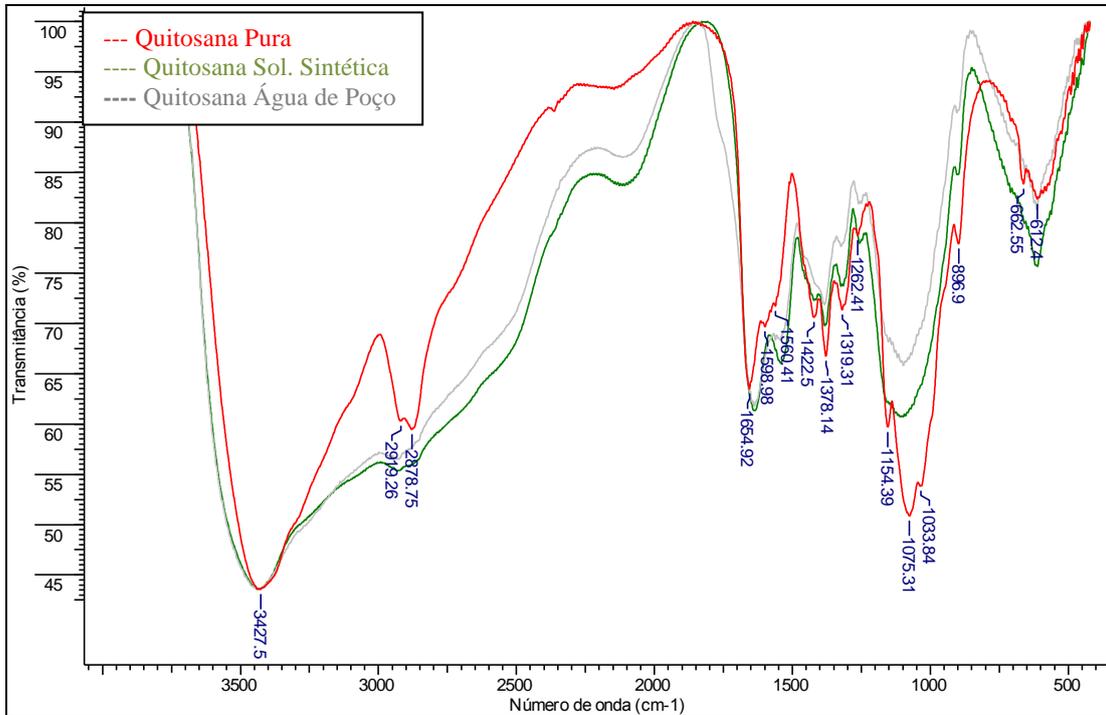


Figura 48: Espectro FTIR da quitosana pura e quitosana saturada de Al proveniente de solução sintética e água de poço.

Analisando o espectro da quitosana pura, Fig. 48, observa-se uma banda intensa a  $3427\text{ cm}^{-1}$ , que inclui as tensões  $\nu(\text{O-H})$  dos grupos hidroxila e  $\nu(\text{N-H})$  do grupo amino da quitosana; a banda a  $1654\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o estiramento  $\nu_a(\text{C=O})$  dos grupos amida residuais da deacetilação não total da quitina; a banda a  $1598\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a deformação do grupo  $\text{NH}_2$ ; a banda a  $1319\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a deformação C-N do grupo amida e a banda a  $1075\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à ligação  $\nu(\text{C-O})$ .

Os espectros FTIR das duas amostras saturadas com íons metálicos são praticamente iguais, apresentando algumas modificações marcantes com respeito ao da quitosana inicial. Assim, na região das tensões O-H e N-H aprecia-se o alargamento da banda, com fortes absorções na faixa  $3300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser indicativas de modificações nas tensões mencionadas devido a interações dos grupos hidroxila e amino com os íons metálicos e/ou à presença de moléculas de água de coordenação. A tensão  $\nu_a(\text{C=O})$  aparece nas amostras saturadas  $17\text{ cm}^{-1}$  más baixa que na quitosana inicial, podendo indicar fracas interações dos íons metálicos com os grupos amida residuais da quitosana. Porém, o fato mais destacável dos espectros das amostras saturadas é o deslocamento da banda  $\delta(\text{NH}_2)$  de  $1598$  para  $1541\text{ cm}^{-1}$ . Este fato sugere intensamente uma coordenação entre o íon metálico  $\text{Al}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e o grupo amino da quitosana (HERNÁNDEZ *et al*, 2007). Por outro lado, as bandas a  $1154$ ,  $1075$  e  $1033\text{ cm}^{-1}$ , características das tensões  $\nu(\text{C-O})$  dos grupos álcool secundário, aparecem nos espectros das amostras saturadas mais largas, de menor intensidade e levemente deslocadas com respeito à quitosana inicial, indicando uma possível participação dos grupos hidroxila próximos ao grupo  $-\text{NH}_2$  na esfera de coordenação do íon metálico.

Os espectros FTIR da amostras saturadas com  $\text{Al}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  parecem, portanto, indicar que existe formação de ligações covalentes coordenadas entre o metal e os grupos funcionais da quitosana e, conseqüentemente, a formação de compostos de coordenação, nos quais o íon metálico estaria rodeado pelo nitrogênio do grupo amino, oxigênios de alguns grupos hidroxila e talvez por oxigênios de moléculas de água, além de existir interações com os grupos amida. A formação de complexos Fe-Quit poderia explicar a cor amarela do material observada nos experimentos em fluxo contínuo. É interessante destacar que em estudo paralelo com quitina (TARPANI, 2012), a espectroscopia FTIR descartou a formação de complexos Al-quitina.

Os resultados deste estudo parecem indicar que a natureza da interação Quit-Al depende da concentração do íon metálico. Assim, o modelo de isoterma de Sips proposto supõe adsorção física do Al sobre a Quit quando o Al encontra-se em muito baixa concentração e adsorção química quando em concentrações mais elevadas. Quando a Quit está saturada de Al, a espectroscopia FTIR sugere a formação de compostos de coordenação Al-Quit.

## 7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos com esta pesquisa é possível concluir que:

- A quitosana apresentou-se como um excelente material adsorvente nos ensaios de remoção de  $\text{Al}^{3+}$  efetuados com soluções sintéticas ( $\sim 1,5 \text{ mg Al}^{3+}/\text{L}$ ), apresentando remoção superior a 97% utilizando teor de  $0,8 \text{ g Quit/L}$ . A quitosana também removeu ferro com boa eficiência (60%) em condições similares, porém não removeu manganês. Os resultados obtidos podem ser melhor entendidos considerando as constantes de formação dos possíveis complexos formados  $K_f(\text{Al}) > K_f(\text{Fe}) > K_f(\text{Mn})$ .

- Os estudos de isotermas de adsorção mostraram que dentre os modelos aplicados (Freundlich, Langmuir, Sips e Tóth) o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de remoção de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  é o modelo de Sips. Este modelo estabelece que o tipo de adsorção depende da concentração do metal, predominando o mecanismo de fisiossorção a concentrações baixas e o de quimiossorção a concentrações mais elevadas.

- De acordo com o modelo Sips, a capacidade máxima de adsorção de Al e Fe pela quitosana foi de  $45,52 \text{ mg Al}^{3+}/\text{g Quit}$  e  $12,30 \text{ mg Fe/g Quit}$ . Este resultado veio a confirmar a maior eficiência da quitosana na remoção de Al, comparada ao Fe.

- Os ensaios cinéticos demonstraram uma maior eficiência na remoção de  $\text{Al}^{3+}$  da água de poço do que da solução sintética, apesar da presença na primeira de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , íon concorrente com o alumínio pelos sítios de adsorção da quitosana. Este fato é tentativamente atribuído à presença em água de poço de COD, que poderia complexar os íons metálicos e facilitar sua remoção.

- A cinética de adsorção de  $\text{Al}^{3+}$  pela quitosana correspondeu ao modelo de pseudo-segunda ordem, o qual sugere um mecanismo via quimiossorção.

- A técnica de adsorção via impregnação da quitosana em um material suporte (não-tecido de viscose + polipropileno) levou à formação de um filme de quitosana sobre as fibras estriadas de viscose, fato que pode propiciar uma maior superfície de contato entre a quitosana e a água a ser tratada, provocando uma maior efetividade do processo de adsorção.

- A impregnação da quitosana no material suporte apresentou bons resultados de remoção de  $\text{Al}^{3+}$ , resultando uma capacidade de adsorção

similar nos ensaios realizados com água de poço e solução sintética (de 26 à 30 mg Al<sup>3+</sup>/g Quit). Verificou-se capacidade de adsorção associada ao material não-tecido, sem o processo de impregnação.

- A técnica de coluna preenchida por quitosana, também apresentou bons resultados de remoção. As capacidades de adsorção para o ensaio em coluna com solução sintética e água de poço foram de 37,76 e 15,23 mg Al<sup>3+</sup>/g Quit, respectivamente, dados que mostram a influência na remoção de alumínio da presença na água de outros componentes que podem concorrer pelos sítios de adsorção da quitosana.

- A cor amarela apresentada pelo material ao término do ensaio em coluna com água de poço foi atribuída tentativamente à formação de complexos Fe-Quit. Os resultados do estudo por espectroscopia infravermelha FTIR da quitosana comercial e das amostras saturadas com íons metálicos são coerentes com esta hipótese. O claro deslocamento da banda de deformação  $\delta$  (NH<sub>2</sub>) do grupo amino da quitosana a números de onda menores e o alargamento das bandas  $\nu$ (O-H),  $\nu$ (N-H) e  $\nu$ (C-O) são consistentes com a formação de compostos de coordenação, nos quais o íon metálico estaria rodeado pelo nitrogênio do grupo amino, oxigênios de alguns grupos hidroxila e talvez por oxigênios de moléculas de água.

- Os resultados deste estudo parecem indicar que a natureza da interação Quit-Al depende da concentração do íon metálico. Assim, o modelo de isoterma de Sips proposto supõe adsorção física do Al sobre a Quit quando o Al encontra-se em muito baixa concentração e adsorção química quando em concentrações mais elevadas. Quando a Quit está saturada de Al, a espectroscopia FTIR sugere a formação de compostos de coordenação Al-Quit.

- Cabe destacar que no ensaio com água de poço a quitosana impregnada apresentou uma capacidade de adsorção de 30,79 mg Al<sup>3+</sup>/g Quit, valor duas vezes superior à do ensaio em coluna. Estes resultados parecem indicar que a impregnação da quitosana na matriz de viscose/polipropileno é uma técnica promissora para a remoção de alumínio de água natural, que poderia ser ensaiada em maior escala.

- Como conclusão final, cabe destacar que a boa capacidade de remoção de Al<sup>3+</sup> pela quitosana, associada a sua abundância e propriedades atóxicas e biodegradáveis, fazem deste biomaterial uma boa opção para a remoção desse íon metálico de águas para abastecimento que contenham baixas concentrações de alumínio residual.

## 8. SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Como sugestões e recomendações para trabalhos futuros, têm-se:

- Realizar estudos em escala piloto visando remover Al utilizando quitosana através das técnicas propostas de Extração em Fase Sólida;
- Realizar estudo visando à regeneração da quitosana;
- Realizar estudo da viabilidade econômica e financeira visando utilizar quitosana para remover Al em locais que utilizam água subterrânea, com elevada concentração deste íon, como fonte de abastecimento;



## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, J.E.; KREBS, A. S.; **Drenagem Ácida da Mineração de Carvão e sua Interrelação com Metais Pesados e Recarga de Aquíferos na Bacia Carbonífera do Estado de Santa Catarina.** XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, São Luís, Maranhão, 2010.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater.** 20<sup>th</sup> ed. APHA-AWWA-WEF. New York, 2005.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química.** Volume 3. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 7 ed. 279p. 2004.

AZEVEDO, V.V.C.; CHAVES, S.A.; BEZERRA, D.C.; FOOK, M.V.L.; COSTA, A.C.F.M.; **Quitina e Quitosana: Aplicações como biomateriais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3, 27-34p. 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Tradução: LOBO-RECIO, M.A.; CARRERA, L.C.M. 2 ed., Editora Bookman. Porto Alegre, 622p. 2002.

BASTOS, M.G.A. **Polímeros termorresistentes modificados com inserção de grupos iônicos para o preparo de membranas seletivas de íons.** Tese de Doutorado Pós-Graduação de Ciências em Engenharia Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro. 182 p. 2005.

BENAVENTE, M.; MORENO, L.; MARTINEZ, J. **Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42, 976–988p. 2011.

BONDY, S. C. **The neurotoxicity of environmental aluminium is still an issue,** EuroToxicology, n. 31, p. 575–581, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria n<sup>o</sup> 2.914 do Ministério da Saúde** – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2011.

CAMEL, V. **Review Solid phase extraction of trace elements.** Spectrochimica Acta Part B 58 1177–1233p. 2003.

CARVALHO, M.J.H. **Uso de coagulantes naturais no processo de obtenção de água potável.** Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós Graduação em Engenharia Urbana, 154p. 2008.

CAMPANA, S.P.; SIGNINI, R. **Efeito de aditivos na desacetilação de quitina.** Polímeros: ciência e tecnologia, vol 11, n 4, 169-173p. 2001.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de Informação Toxicológica Alumínio.** Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. 1-4p. 2010.

CHAVES, J. A. P. **Adsorção de Corantes Têxteis Sobre Quitosana: Condições, Modelagem E Otimização.** Tese de Doutorado em Química da Universidade Federal da Paraíba. 120 p. 2009.

CHUANG, S. H., CHANG, T. C., YOU, S. J., OUYANG, C. F. **Evaluation of wastewater reclamation processes in a high-tech industrial park.** Desalination. v. 175. 143-152p. 2005.

CRICIUMA. **6º Relatório de Indicadores Ambientais do Processo de Cumprimento da Sentença Nº. 2000.72.04.002543-9 (Ação Civil Pública nº. 93.8000.533-4).** 2012. Disponível em: <https://www.jfsc.jus.br/acpdocarvao/2012/GTA>

DAL BOSCO, S.M.; JIMENSEZ, R.S.; CARVALHO, W. A. **Aplicação da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção.** Eclética Química. V.29. 47-56p. 2004.

DI BERNARDO, L. E.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** Editora Rima, São Carlos-SP, 2ª ed., 1566 p. 2005.

DI BERNARDO, L. **Coagulação e Flocculação.** São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, SP, p. 1992.

EDZWALD, J.K. **Water Quality & Treatment.** A handbook on drinking water. American water works association, 6 ed. 1696 p. 2011.

EXLEY, C. **Aluminium and Medicine**, in **Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry, Applications in Medical Sciences**; MERCÊ, A.L.R.; FELCMAN, J.; LOBO-RECIO, M.A. eds., Editora Nova Science Publishers, Inc., New York, 45-69p, 2009.

EXLEY, C. Review: **The coordination chemistry of aluminium in neurodegenerative disease**. Coordination Chemistry Reviews. 256 2142– 2146 p, 2012

FAGUNDES, T. **Estudo da interação do polímero quitosana-ferro (III) com íons inorgânicos em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado da Universidade do Vale do Itajaí. Programa de mestrado em ciências farmacêuticas. 81p. 2007.

FIGUEIREDO, G. J. A., **Avaliação da Presença de Alumínio na Água do Sistema de Abastecimento Público da cidade de Joao Pessoa e grande Joao Pessoa no estado da Paraíba e os possíveis riscos para a saúde da população**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente da Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, 2004.

FOO, K. J.; HAMEED, B.H. **Insights into the modeling of adsorption isotherms systems**. Chemical Engineering Journal, 156, 2-10p, 2010.

FLATEN, T.P. **Aluminium as a risk factor in Alzheimer`s disease, with emphasis on drinking water**. Brain Research Bulletin, v. 55, n.2, p. 187-196. 2001.

FRANCO, A.P; LOBO-RECIO, M.A.; SZPOGANICZ, B.; DELGADO, A.L.; FELCMAN J.; MERCÊ, A.L,R.; **Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> remediation studies of wastewaters with Co<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, VO<sup>2+</sup> and Mo<sup>6+</sup>** Hydrometallurgy 87. 178–189. 2007

FRANCO, L.O.; MAIA, R.C.C.; PORTO, A.L.F.; MESSIAS, A. S.; FUZUTAKA, F.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. **Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from *Cunninghamella Elegans* (IFM 46109)**. Brazilian Journal of Microbiology. 35. 243-247. 2004.

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review.** Separations and Purifications Technology 38, 43-74p, 2004.

GUINESI, L.S.; ESTEVES, A.A.; CAVALHEIRO, E.T.G. **Adsorção de íons cobre (II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico.** Química Nova vol. 30, 2007.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa.** 5<sup>o</sup> Edição. 862 p. 1999.

HERNANDEZ, R.B.; FRANCO, A.P.; YOLA, O.R.; LOPEZ-DELGADO, A.; FELCMAN, J.; LOBO-RECIO, M.A.; MERCÊ, A.L.R. **Coordination study of chitosan and Fe<sup>3+</sup>.** Journal of Molecular Structure. 877, 89–99p. 2008.

HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD, A.W.; ABU ARABI, M. **A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy,** Desalination, 170, 281- 308p. 2004.

HO, Y.S. **Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods.** Water Research, v.40 p.119-12. 2006.

JANEGITZ, B.C.; LOURENÇÃO, B.C.; LUPETTI, K.O.; FATIBELLO-FILHO, O. **Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias.** Química Nova. Vol 30, N<sup>o</sup>4, 879-884p. 2007.

KREBS, A. S. J., **Contribuição ao Conhecimento dos Recursos Hídricos Subterrâneos da Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá, SC.** Tese de Doutorado em Geografia da Universidade Federal de Santa Catarina. 375p. 2004.

LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. **Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico.** Química Nova, Vol. 32, N<sup>o</sup>. 3, 672-678p. 2009.

LAUS, R.; LARANJEIRA, M.C.M.; MARTINS, A.O.; FÁVERE, V.T. **Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas**

**contaminadas pela mineração de carvão.** Química Nova, Vol. 29, N<sup>o</sup>. 1, 34-39p. 2006

LIBANIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água.** 2<sup>o</sup> ed. Editora Átomo. 444 p. 2008.

LOBO-RECIO, M. A.; MERCÊ, A. L. R.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R. **Aluminium in Waters. Sources, Speciation and Removal Techniques**, in Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry: Applications in Medical and Environmental Sciences, Vol. 2, Chapter 4, p. 95-122, MERCÊ, A. L. R.; FELCMAN, J.; LOBO-RECIO, M. A. EDITORS, Nova Science Publishers, Inc., New York, [www.novapublishers.com](http://www.novapublishers.com), 235p. 2011.

LOBO-RECIO, M. A.; LAPOLLI, F. R. ; BELLI, T.J.; FOLZKE, C.T.; TARPANI, R.R.Z; **Study of the removal of residual aluminum through the biopolymers carboxymethylcellulose, chitin, and chitosan.** Desalination and Water Treatment. Volume 51, 7-9, 2013

LOMBARDI, S.C.; MERCÊ, A.L.R.; **Properties of complexes of galactomannan of Leucaena leucocephala and Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>.** Bioresource Technology 89, 63–73. 2003

VOTA, D.M; CRISP, R.L.; NESSE, A.B.; VITTORI, D.C; **Oxidative Stress Due to Aluminum Exposure Induces Eryptosis Which Is Prevented by Erythropoietin.** Journal of Cellular Biochemistry 113:1581–1589, 2012

MAHIEU, S.; MILLEN, N.; ELÍAS, M.M.; **Alteraciones en la function renal inducidas por el aluminio.** Revista FABICIB, Vol. 5. 31-39p. 2001

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para a remoção de íons ferro.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 83p. 2003.

MARTINS, M.L.N.; VON SPERLING, E. **Dinâmica do ferro e do manganês no hipolímnio do Reservatório Serra Azul em Minas Gerais.** ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e

Ambiental. 19<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

MARTINS, P. C. **Quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade de Brasília. 2008.

MATSUI, M. **Membranas macroporosas com afinidade por compostos aromáticos policlorados**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, 2001.

MCBRIDE, M.B.; **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 415p. 1994.

MERCÊ, A.L.R.; LANDALUZE, J. S.; MANGRICH, A. S.A.; SZPOGANICZ, B.; SIERAKOWSKI, M.R. **Complexes of arabinogalactan of Pereskia aculeata and Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup>**. Bioresource Technology 76, 29±37, 2001

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment and Reuse**. 1819 p. Fourth Edition, New York, 2003.

MIERZWA, J.C., **O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria estudo de caso da Kodak Brasileira (Volume 1 e 2)**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 399p. 2002.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL, I. **Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado**. Eng. Sanit. Ambient. vol.13, n.1, 78-87p. 2008.

MUZZARELLI, R.A.A.; ROCHETTI, R. **The use of Chitosan Columns for the Removal of Mercury from Waters**. Journal of Chromatography, 96, 115-121p. 1974.

NGAH, W.S.; 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, 443–450p. 2005

OLIVEIRA, C.R.; RUBIO, J. **Adsorção de Íons em Zeólita Natural Funcionalizada.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 17º CBECIMat. Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.

PAULINO, A.T.; SANTOS, L.B.; NOZAKI, J.; **Removal of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low cost adsorbent.** *React. Funct. Polym.* 68: 634p, 2008.

PILLAI, C.K.S., PAUL, W., SHARMA, C.P. **Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation.** *Progress in Polymer Science* 34, 641–678p. 2009

RICHTER, C.A.; NETTO, J.M.A. **Tratamento de Água- Tecnologia Atualizada.** 5 reimpressão, Editora Edgard Blucher Ltda, 332p. 2003.

ROCCARO, P.; BARONE, C.; MANCINI, G.; VAGLIASINDI, F. G. A. **Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study.** *Desalination*, v. 210, 205-214 p. 2007.

ROSALINO, M.R.R. **Potenciais efeitos da presença de alumínio da água de consumo humano.** Dissertação de mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. 85 p. 2011.

SAMPAIO, C.A.A. **Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio.** Dissertação de mestrado da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas. 183p. 1995.

SEPTUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J.B.; RATTANAPHANI, V. **An adsorption study of Al (III) ions onto chitosan.** *Journal of Hazardous Materials* 148, 185-191p. 2007.

SHINZATO, M.C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão Crítica.** *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, 27-28 (1/2), 65-78p. 2007.

SIGNINI, R; CAMPANA FILHO, S.P.; **Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas nas Formas Neutra,**

**Acetato e Cloridrato.** Instituto de Química de São Carlos, USP. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 2, p. 58-64, 2001.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica.** 4ª Ed. Porto Alegre, Bookman. 2008.

SIMIONATO, J. I.; PAULINO, A.T.; GARCIA, J.C.; NOZAKI, J. **Adsorption of aluminium from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides.** Polymer International, 55, 1243–1248p. 2006.

SPINELLI, V. A. **Quitosana, polieletrólito natural para tratamento de água Potável.** Dissertação Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. 134 p. 2001.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters,** 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p. 1996.

TARPANI, R.R.Z. **Remoção de Alumínio Monomérico de Água para abastecimento através da ação da Carboximetilcelulose e da Quitina.** Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. 115p. 2012.

VANLOOT, P.; BOUDENNE, J.L.; VASSALO, L.; SERGENT, M.; COULOMB, B. **Experimental design approach for the solid-phase extraction of residual aluminium coagulants in treated waters;** Talanta, Vol. 73, 237-245p. 2007.

VISSCHER, J.T. **Slow sand filtration: Design, operation and Maintenance,** Journal of the American Water Works Association JAWWA5 Vol. 82, No. 6, 67-71 p. 1990.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JOSHI, U.M.; BALASUBRAMANIAN, R. **Removal of metal ions from storm-water runoff by low-cost sorbents: batch and column studies.** Journal of environmental engineering. 2010.

VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva.** Dissertação em nível

de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 110p. 2010.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 452p. 2005.

WEIGERT, W.; RATTMANN, C.A. **Utilização de orto-polifosfato no tratamento de Água para eliminação de água suja (água vermelha) e redução de incrustações na rede de distribuição**. 19<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental –ABES- 1997.

ZENG, D.; WU, J.; KENNEDY, J.F.; **Application of a chitosan flocculant to water treatment**. Carbohydrate Polymers, Vol. 71, 135-139p. 2008.

ZHOU, D.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; 1 GUO S.; **Development of a Fixed-Bed Column with Cellulose/Chitin Beads to Remove Heavy-Metal Ions**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, 684–691p 2004.



**ANEXO**



## Estudos utilizados: Constantes de Formação

### 1. LOMBARDI, MERCÊ (2003).

Logaritmos das constantes de formação dos complexos de galactomana com  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

$\log K$ – galactomannan of <i>L. leucocephala</i>	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
$[\text{ML}]/[\text{M}] \times [\text{L}]$ ( $\beta_1$ )	$16.53 \pm 0.09$ (16.53)	$7.90 \pm 0.09$ (7.90)	$15.6 \pm 0.1$ (15.6)
$[\text{ML}_2]/[\text{ML}] \times [\text{L}]$ ( $\beta_2$ )	$16.37 \pm 0.09$ (32.90)	$7.88 \pm 0.09$ (15.78)	n.d.
$[\text{ML}_3]/[\text{ML}_2] \times [\text{L}]$ ( $\beta_3$ )	$11.20 \pm 0.09$ (44.11)	n.d.	n.d.

n.d.: not detected.

### 2. HERNANDEZ *et al* 2008.

Logaritmos das constantes de formação da quitosana e de complexos entre quitosana e  $\text{Fe}^{3+}$  ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $I = 0.100\text{mol/L}$ ).

Species	$\text{Log } \beta \pm \text{sd} (\log k)$	Species	$\text{Log } \beta \pm \text{sd} (\log k)$
HL	$12.37 \pm 0.08$ (12.37)	MHL <sub>2</sub>	$32.64 \pm 0.07$
H <sub>2</sub> L	$18.72 \pm 0.08$ (6.35)	ML <sub>3</sub>	$35.6 \pm 0.1$
ML	$16.06 \pm 0.07$ (16.06)	MHL <sub>3</sub>	$49.0 \pm 0.2$ (3.4)

### 3. MERCÊ *et al* 2001

Logaritmos das constantes de formação de complexos entre aragal e os íons metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $I = 0.100\text{mol/L}$ ;  $\text{KNO}_3$ ).

$\log K$ – Aragal	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$[\text{ML}]/[\text{M}] \times [\text{L}]$	$12.5 \pm 0.2$	$14.9 \pm 0.1$	$13.0 \pm 0.2$	$13.7 \pm 0.1$
$[\text{MHL}]/[\text{ML}] \times [\text{H}]$	Not detected	$7.0 \pm 0.1$	Not detected	Not detected
$[\text{ML}_2]/[\text{ML}] \times [\text{L}]$	Not detected	$13.2 \pm 0.1$	Not detected	$11.2 \pm 0.1$
$[\text{MA}]/[\text{M}] \times [\text{A}]$	Not detected	$5.0 \pm 0.1$	Not detected	$5.2 \pm 0.1$