

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Tratamento de águas contaminadas com arsénio por biossorção em cascas de crustáceos

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Brites Maria Baldaia Paim Vasconcelos Pacheco



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador: Doutora Cidália Botelho

Julho de 2009

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Doutora Cidália Botelho por toda a ajuda, disponibilidade e simpatia que sempre demonstrou ao longo deste trabalho. Também gostaria de agradecer ao meu co-orientador, Doutor Vítor Vilar pelo apoio, simpatia e paciência que demonstrou ao longo deste trabalho.

Gostaria de agradecer à Eng.^a Joana Costa, Ana Gomes e Eng.^a Liliana Pereira pelo apoio prestado e disponibilidade. Como também, aos meus colegas de laboratório, David Arribas, Nelly Catherin e Inês Taborda.

Aos meus amigos que sempre estiveram presentes, nos bons e maus momentos. Especialmente à Teresa, Dinora, Gonçalo e Ana Maria pela amizade, apoio constante e infinita paciência.

Gostaria de agradecer à minha família, que embora longe, sempre me deram todo o apoio, carinho, amor e encorajamento nesta fase.

A todos que directa ou indirectamente contribuíram nas mais diversas formas, o meu agradecimento.

Resumo

A bioadsorção tem sido definida como a propriedade que certos tipos de biomassa têm, em criar ligações com moléculas ou iões presentes numa solução aquosa, mesmo quando esta se encontra diluída.

Os objectivos do presente trabalho consistiram na caracterização do adsorvente, no estudo da cinética de adsorção e no estudo do efeito do pH na adsorção do As(V) em cascas de crustáceos. Além destes, também foi objectivo implementar a técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos para estudar a possibilidade de redução do As(V) a As(III) pela matéria orgânica, durante o processo de adsorção.

O estudo da cinética de adsorção foi efectuado a pH 2,5, obtendo-se uma capacidade de adsorção nula. Estudou-se o efeito do pH na bioadsorção do As(V), tendo-se obtido para a gama de pH entre 1 e 4, uma capacidade de adsorção próxima de zero.

A técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos foi implementada na gama de concentrações de arsénio de 0-5 mg.l⁻¹, tendo-se revelado válida para a análise de As(V) mas não de As(III). A utilização desta técnica permitiu concluir que as cascas de crustáceos não reduzem o As(V) a As(III), durante o tempo de contacto estudado (24 horas).

A análise do bioadsorvente por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) evidenciou a existência de três grupos funcionais predominantes: O-H, C=O e C-H.

Durante o desenvolvimento deste projecto, e de outros a decorrerem no mesmo laboratório, foi produzido uma quantidade elevada de resíduos aquosos contendo arsénio, crómio e azul-de-metileno. O tratamento destes resíduos por coagulação/floculação foi estudado usando o sulfato de ferro como coagulante. Conclui-se que um pH = 7 e concentração de coagulante de 20 mg_{Fe}.l⁻¹ são as condições óptimas para este processo.

Palavras Chave: bioadsorção; cascas de crustáceos; As(V); especiação; voltametria

Abstract

Biosorption has been defined as the property that certain types of biomass possess and that enable them to connect with molecules or ions existing in an aqueous solution, even when it is diluted.

The objectives of this work consisted in the characterization of the adsorbent, in the study of adsorption kinetics and the study of the effect of pH on the adsorption of As (V) in crustacean shells. Besides the mentioned goals, it also aims at the implementation of differential pulse cathodic stripping voltammetry technique to study the possibility of reduction of As(V) to As(III) by organic matter during the process of adsorption.

The study of kinetics of adsorption was carried at 2.5 pH, thus obtaining a null adsorption capacity. It was studied the effect of pH in the biosorption of As (V) and obtained, for the range of pH between 1 and 4, an adsorption capacity close to zero.

The differential pulse cathodic stripping voltammetry technique was implemented in the range of arsenic concentrations of 0-5 mg.l⁻¹ and proved to be valid for the analysis of As (V) but not of As (III). The use of this technique indicated that the crustacean shells did not reduce the As (V) to As (III) during the time of contact studied (24 hours).

The biosorbent infrared spectroscopy (FTIR) analysis has proved the existence of three predominant chemical groups: O-H, C=O e C-H.

During the development of this project, and others in the same laboratory, was produced a large quantity of aqueous waste containing arsenic, chrome and blue methylene. The treatment of these wastes by coagulation / flocculation was studied using iron sulphate as coagulant. It is concluded that a pH = 7 and concentration of coagulant, 20 mg_{Fe}.l⁻¹ are the optimal conditions for this process.

Key words: biosorption; crustacean shells; As(V); speciation; voltammetry

Índice

1	Introdução.....	9
1.1	Enquadramento e Objectivos.....	9
1.2	Arsénio.....	10
1.3	Técnicas de Análise de arsénio.....	11
1.3.1	Espectroscopia de Absorção atómica.....	11
1.3.2	Voltametria de Redissolução.....	12
1.3.2.1	Voltametria de redissolução catódica para especificação de arsénio	13
1.4	Especiação do arsénio	14
1.5	Remoção do arsénio da água – Tecnologias.....	15
1.5.1	Coagulação - Flocculação e Filtração	15
1.5.2	Oxidação do Ferro e Manganês.....	15
1.5.3	Adsorção e Permuta Iónica	15
1.6	Bioissorção	16
1.7	Tratamento dos resíduos laboratoriais	16
2	Estado da Arte	18
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Tratamento e Caracterização do bioissorvente	19
3.2	Preparação das soluções e do material utilizado	20
3.3	Medição da Concentração do Metal.....	21
3.3.1	Espectroscopia de Absorção Atómica.....	21
3.3.2	Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial com Impulsos.....	23
3.4	Procedimento Experimental.....	24
3.4.1	Estudo da Cinética de Adsorção.....	24
3.4.2	Estudo do Efeito do pH	24

3.4.3	Implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com implusos	25
3.5	Tratamento dos resíduos laboratoriais	26
3.5.1	Determinação do pH óptimo	26
3.5.2	Determinação da quantidade óptima de coagulante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)	27
4	Resultados e Discussão.....	28
4.1	Caracterização do Adsorvente	28
4.1.1	Caracterização Química	28
4.1.2	Caracterização Física.....	30
4.2	Estudo da Cinética de Adsorção	31
4.3	Estudo do efeito do pH.....	32
4.3.1	Concentração inicial de 40 mg.l^{-1}	33
4.3.2	Concentração inicial de 100 mg.l^{-1}	34
4.3.3	Concentração inicial de 30 mg.l^{-1}	35
4.4	Implementação da Técnica de Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial com Impulsos	37
4.4.1	Tempo de deposição.....	37
4.4.2	Concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	38
4.4.3	Concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e tempo de agitação	38
4.4.4	Análise de uma solução padrão de As(III)	40
4.4.5	Análise de uma solução padrão de As(V)	41
4.5	Tratamento dos resíduos laboratoriais	43
4.5.1	Determinação do pH óptimo	43
4.5.2	Determinação da quantidade óptima de coagulante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)	44
5	Conclusões.....	45
6	Avaliação do trabalho realizado	46
6.1	Objectivos Realizados	46

6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	46
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	47
6.4	Apreciação final.....	47
	Referências Bibliográficas	48
Anexo 1	Análise de Incertezas.....	53
Anexo 2	Análise de arsénio por espectroscopia de absorção atómica de chama.....	57
Anexo 3	Análise de arsénio por voltametria de redissolução catódica pelo método da adição de padrão.....	61
Anexo 4	Implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos na gama de concentrações de 0-137 $\mu\text{g.l}^{-1}$.....	63
Anexo 5	Tratamento dos resíduos laboratoriais.....	66

Notação e Glossário

A_{sp}	área específica superficial	m^2
a_{AM}	área ocupada por uma molécula de azul-de-metileno	$m^2 \cdot molécula^{-1}$
a	ordenada na origem de uma recta	
b	declive de uma recta	
C_i	concentração inicial de metal na solução	$mg \cdot l^{-1}$
C_f	concentração final de metal na solução	$mg \cdot l^{-1}$
$C_{As(III)}$	concentração de arsénio trivalente	$mg \cdot l^{-1}$
I	intensidade da corrente	A
M_{AM}	massa molecular do azul-de-metileno	$g \cdot mol^{-1}$
N_{AV}	número de Avogadro	$molécula \cdot mol^{-1}$
q_L	capacidade máxima de adsorção do azul-de-metileno	$g \cdot g^{-1}$
q	capacidade de adsorção	$mg \cdot g^{-1}$
R	coeficiente de correlação	
s_a	desvio padrão da ordenada da origem	
s_b	desvio padrão do declive	
V	volume de solução	l
W	massa de adsorvente seco	g

Lista de Siglas

FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
EAA	Espectroscopia de absorção atómica

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Objectivos

Nos últimos anos, tem sido dada uma maior atenção à presença de metais pesados nos solos e águas. Em parte devido ao crescente conhecimento de que estes metais são tóxicos, e potencialmente cancerígenos, e à sensibilização do público para questões ambientais, e por outro lado ao progresso científico, existindo uma maior disponibilidade de técnicas que permitem a sua quantificação quando presentes em pequenas quantidades [1] [2].

É no sentido de diminuir a presença destes metais no meio ambiente que surge o presente trabalho, recorrendo a uma técnica menos dispendiosa que as já existentes: a bioissorção, que consiste na utilização de biomassa como adsorvente [3].

Existem tipos específicos de biomassa que possuem grupos funcionais particularmente adequados para remover espécies aniónicas em solução. O arsénio em solução aquosa encontra-se na forma de complexos aniónicos, pelo que uma biomassa que possua elevadas quantidades de quitina torna-se promissora na bioissorção do arsénio, devido à presença de grupos amina, protonados a pH ácido [4]. O bioissorvente proposto foi a casca de crustáceo, tendo sido utilizada uma mistura de vários crustáceos (sapateira, lagosta, lagostim e lavagante). Além de ser considerado um bom adsorvente, as cascas de crustáceos obtêm-se a um custo zero, por serem resíduos da indústria de processamento de marisco e restauração [5] [6].

Os objectivos deste trabalho foram: a caracterização do adsorvente, o estudo da cinética de adsorção e do efeito do pH na adsorção; a implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos e o estudo da especiação do arsénio em solução.

O presente trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos. O primeiro capítulo consiste numa introdução ao tema, onde é feita referência ao arsénio, bem como a algumas tecnologias de remoção de metais pesados. Ainda no primeiro capítulo, é mencionado a especiação deste elemento e feita uma breve explicação das técnicas de análise utilizadas e do tratamento de resíduos. No segundo capítulo é feito um breve resumo do estado actual dos conhecimentos do assunto em causa. No terceiro capítulo são mencionados os materiais e métodos utilizados e no

quarto capítulo são apresentados os resultados e feita a sua interpretação e discussão. Após este último capítulo são apresentadas as conclusões e de seguida é feita a avaliação do trabalho realizado.

1.2 Arsénio

O arsénio é um elemento presente na atmosfera, solos, rochas, águas e organismos vivos. É o 20º elemento mais abundante da crosta terrestre e 12º do corpo humano [7]. Das fontes de arsénio no meio ambiente, a água é, provavelmente, a maior ameaça à saúde do ser humano [8].

A presença deste elemento no meio ambiente advém de fontes naturais, como a actividade vulcânica e erosão dos solos e rochas. Além das fontes naturais, o ser humano contribui bastante para a presença deste elemento no meio ambiente, através da indústria mineira e metalúrgica, e da combustão de fósseis. O uso de arsénio em conservantes da madeira, pesticidas e herbicidas, embora nos dias de hoje seja cada vez menor, também contribui para a contaminação dos solos e, conseqüentemente, a contaminação das águas [8] [9] [10]. Actualmente, o arsénio é utilizado na produção do vidro, é um aditivo de algumas ligas, com o intuito de melhorar a sua dureza e resistência à corrosão, e é também usado na indústria de semicondutores e na produção de catalisadores [9].

O arsénio é considerado um elemento essencial mas muitos compostos de arsénio são tóxicos, e uma exposição prolongada do ser humano a este elemento pode causar doenças cardiovasculares, perturbações no sistema neurológico e circulatório, como também cancro no fígado, rins e pele, entre outros [9].

Devido ao crescente conhecimento dos seus efeitos tóxicos e cancerígenos, as entidades reguladoras têm vindo a reduzir o seu limite permitido nas águas, tendo a Organização Mundial de Saúde reduzido, em 1993, o limite de 50 para 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [8].

1.3 Técnicas de Análise de arsénio

Muitas são as técnicas aplicadas na determinação e especificação destes compostos, podendo-se enunciar a espectroscopia de absorção atómica com câmara de grafite e a cromatografia de gases com detector de espectroscopia de massa [11]. Dentro dos métodos electroquímicos pode-se referir a técnica de polarografia diferencial com impulsos e a voltametria de redissolução, sendo que primeira possui uma baixa sensibilidade aquando da determinação de concentrações baixas do analito, enquanto que a segunda, devido ao passo de pré-concentração, tem maior sensibilidade [12].

De seguida apresentam-se as duas técnicas de análise de arsénio utilizadas no presente trabalho.

1.3.1 Espectroscopia de Absorção atómica

A espectroscopia de absorção atómica baseia-se na absorção de energia radiante, nas zonas do visível e ultravioleta, por átomos neutros, não excitados em estado gasoso [13] [14].

No processo de absorção ao incidir, sobre um meio absorvente, um feixe de luz de intensidade definida e comprimento de onda específico, os átomos neutros no estado fundamental (estado de menor energia) são capazes de absorver parte dessa energia radiante, alcançando um estado de maior energia. Assim, a intensidade da luz emitida será menor que a da luz incidente, permitindo a determinação da quantidade do analito [13] [14] [15].

Nesta técnica mede-se a absorção de radiação pela amostra atomizada. A atomização pode ser efectuada recorrendo à chama ou gerador de hidretos. A espectroscopia de absorção atómica com chama, como o nome indica, recorre à utilização de uma chama para volatilizar a amostra, sendo aplicada na análise de amostras de arsénio com concentrações mais elevadas (à escala dos mg.l^{-1}). A espectroscopia de absorção atómica com o gerador de hidretos é aplicada quando o elemento em estudo forma hidretos voláteis, possibilitando a separação da matriz/analito e diminuição de interferências.

A técnica de espectroscopia de absorção atómica combinada com a sensibilidade do gerador de hidretos, na análise de amostras de arsénio a baixas gamas de concentração (à escala

dos $\mu\text{g.l}^{-1}$), tem-se revelado uma ferramenta poderosa. Esta oferece maior sensibilidade e simplicidade na determinação do arsénio [11] [13].

No presente trabalho, a espectroscopia com chama foi aplicada na análise de amostras de arsénio com concentrações mais elevadas ($0-100 \text{ mg.l}^{-1}$) e a espectroscopia de absorção atómica com gerador de hidretos, na gama de concentrações mais baixas ($0-40 \mu\text{g.l}^{-1}$).

1.3.2 Voltametria de Redissolução

A voltametria engloba um conjunto de métodos electroanalíticos em que a informação sobre a espécie em estudo se obtém pela medição da intensidade em função do potencial aplicado no eléctrodo de trabalho. Impõe-se um varrimento de potencial numa gama de interesse e se, a um dado potencial a espécie, electroquimicamente activa em estudo, é oxidada ou reduzida, forma-se uma corrente que permite a sua identificação e quantificação, sendo a intensidade da corrente produzida directamente proporcional à concentração da espécie em solução [16].

A voltametria por redissolução é composta por três etapas, sendo que a primeira consiste na deposição das espécies químicas no eléctrodo, a um potencial constante, resultando na formação de uma amálgama ou de um filme na superfície do eléctrodo. O potencial de deposição é aplicado no eléctrodo de trabalho, causando a deposição da espécie em estudo na superfície deste, enquanto a solução é mantida em agitação com o objectivo de maximizar o contacto analito-eléctrodo. O tempo de deposição é um parâmetro experimental importante nesta etapa, pois se for necessária uma maior sensibilidade este deve possuir um valor mais elevado. É esta pré-concentração que faz com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu pequeno volume, seja muito maior que na solução, obtendo-se um sinal analítico maior relativamente à concentração presente na solução. Nesta técnica é possível identificar e quantificar espécies com concentrações entre 10^{-5} a 10^{-9} M. Após o tempo de deposição imposto ter sido atingido, cessa-se a agitação para que a espécie, que se encontra na superfície do eléctrodo, homogeneíze, sendo esta segunda etapa denominada de equilíbrio. Na última etapa aplica-se um varrimento de potencial sob a forma de pulsos de amplitude fixa, resultando na redissolução das espécies depositadas para a solução, obtendo-se o sinal analítico [17] [18] [19].

Os eléctrodos de gota suspensa de mercúrio são considerados os melhores eléctrodos de trabalho na aplicação desta técnica, pois permitem uma renovação da superfície do eléctrodo em cada leitura de intensidade, obtendo-se curvas de intensidade-potencial reproduzíveis. Outra

vantagem na utilização destes eléctrodos, na determinação de metais pesados, consiste no facto de que muitos metais formam amálgamas, produzindo-se sinais mais reprodutíveis do que os depósitos metálicos formados na superfície dos eléctrodos sólidos. Uma das suas desvantagens reside no facto de o mercúrio ser facilmente oxidado aquando da aplicação de potenciais acima de 0,4V, causando interferências nas curvas intensidade-potencial. Sendo assim, o eléctrodo de gota suspensa de mercúrio deve ser utilizado quando a análise em questão envolve espécies que vão ser reduzidas, para que o potencial aplicado se encontre abaixo do acima mencionado [17] [18].

Existem dois tipos de voltametria por redissolução, a voltametria de redissolução anódica ou catódica. Na voltametria de redissolução anódica um varrimento de potencial no sentido positivo é aplicado, de maneira a oxidar a espécie, que se encontra amalgamada na superfície do eléctrodo, provocando a sua redissolução para a solução. Esta técnica apenas pode ser aplicada quando o objectivo é a determinação de metais solúveis no mercúrio. Na voltametria de redissolução catódica, ao contrário da voltametria de redissolução anódica, durante o tempo de deposição, forma-se um filme insolúvel na superfície do eléctrodo. Neste tipo de técnica, o varrimento do potencial, no passo de redissolução é feito no sentido negativo. Devido à formação de um filme insolúvel e não a uma amálgama homogénea, é usual que as curvas de calibração, para concentrações elevadas, apresentem não linearidade. Apesar desta não linearidade, geralmente são reprodutíveis e podem ser aplicadas com confiança [17].

1.3.2.1 Voltametria de redissolução catódica para especificação de arsénio

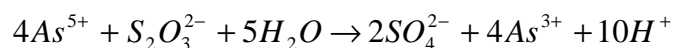
A obtenção da concentração do arsénio através desta técnica consiste, numa primeira etapa, na determinação do As(III) visto tratar-se de uma espécie electroquimicamente activa e de seguida na redução de todo o As(V) a As(III). Assim, tendo a quantidade de As(III) presente na solução, como também o arsénio total(As(III) + As(V)), é possível saber a quantidade de As(V) presente na solução.

No presente trabalho, o As(III) foi medido utilizando um eléctrodo de gota suspensa de mercúrio. Contudo, visto o As(III) não poder ser directamente depositado neste eléctrodo, foi necessário adicionar Cu^{2+} . Assim, as reacções que ocorrem na etapa de deposição e redissolução são [20]:

Passo de deposição: $2As^{3+} + 3Hg(Cu) + 6e^{-} \rightarrow Cu_3As_2 + 3Hg$

Passo de redissolução: $Cu_3As_2 + 12H^{+} + 3Hg + 12e^{-} \rightarrow 2AsH_3 + 3H_2 + 3Hg(Cu)$

Adicionando $S_2O_3^{2-}$, a reacção de redução de As(V) a As(III) é:



1.4 Especificação do arsénio

Há uma crescente consciencialização que a toxicidade dos metais pesados depende, fortemente, da sua forma química, resultando num aumento de interesse na determinação das suas espécies individuais [21]. É neste sentido que as técnicas de especificação se tornam importantes.

Especificação, é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa amostra, sendo que estas espécies juntas constituem a concentração total do elemento na amostra [11].

A especificação do arsénio é importante, no sentido em que a sua toxicidade e biodisponibilidade está relacionada com o seu estado de oxidação [21]. O arsénio, pode ser orgânico ou inorgânico, como o arsénio inorgânico é cerca de 100 vezes mais tóxico que o arsénio orgânico, no presente trabalho só o primeiro será mencionado [11] [21]. O arsénio inorgânico em ambientes aquosos apresenta-se em 2 estados diferentes de oxidação: As(V) ($H_3AsO_4, H_2AsO_4^{-}, HAsO_4^{-2}, AsO_4^{-3}$) e As(III) ($H_3AsO_3, H_2AsO_3^{-}, HAsO_3^{-2}, AsO_3^{-3}$), sendo As(III) 60 vezes mais tóxico que o pentavalente [11] [21].

Em ambientes aquosas, o elemento predominante é o As(V), termodinamicamente mais estável [22]. Neste sentido, estudou-se a adsorção do As(V) nas cascas de crustáceos.

1.5 Remoção do arsénio da água – Tecnologias

Tendo em conta o que foi dito anteriormente sobre os efeitos do arsénio, tanto no meio ambiente como para o ser humano, torna-se necessário encontrar e aplicar técnicas que permitem a remoção ou diminuição deste elemento nas águas. De seguida são referidas as tecnologias mais utilizadas na remoção do arsénio das águas, segundo o Instituto Regulador de Águas e Resíduos [23].

1.5.1 Coagulação - Floculação e Filtração

É a tecnologia mais comum na remoção do arsénio das águas superficiais, permitindo a remoção do mesmo dependendo da respectiva concentração na água, do tipo e quantidade de coagulante (sais de ferro ou alumínio) e do pH. Implica o uso de oxidantes químicos, visto o As(III) ser de difícil remoção utilizando este método. Apresenta como desvantagem a elevada quantidade de reagentes necessários para a separação física do precipitado e obrigatoriedade de dar um destino final adequado às lamas produzidas [23].

1.5.2 Oxidação do Ferro e Manganês

A remoção de ferro e manganês por oxidação permite a remoção simultânea do arsénio. Esta técnica é adequada para águas subterrâneas, onde estes três compostos existem. A remoção do arsénio durante a precipitação do ferro é fácil de aplicar e eficiente, não sendo tão eficaz a remoção com a precipitação do manganês [23].

1.5.3 Adsorção e Permuta Iónica

A maior vantagem destes processos é a sua simplicidade, sendo um processo de leito fixo, em que a capacidade de adsorção da maior parte dos meios actualmente disponíveis é elevada. Ambos os processos, usando um leito de alumina activada, são económicos, embora apenas removam o arsénio na forma de As(V), e possuam a desvantagem do risco de ocorrência de alumínio residual na água tratada [23].

1.6 Bioissorção

Actualmente procuram-se tecnologias de tratamento de efluentes que sejam eficientes, de baixo custo e de aplicação simples. É neste sentido que surge a bioissorção que pode ser definida como um processo físico-químico em que ocorre a remoção de uma substância de uma solução por um material biológico. Os mecanismos envolvidos são a absorção, adsorção, permuta iónica e/ou precipitação [24]. A bioissorção apresenta como principais vantagens um menor volume de resíduos químicos e biológicos e uma maior eficiência no tratamento de efluentes diluídos [3].

Esta tecnologia torna-se economicamente atractiva devido ao uso de matérias naturais, renováveis e resíduos biológicos, e particularmente na remoção pouco dispendiosa de substâncias presentes nos efluentes industriais, mesmo quando presentes em baixas concentrações [4].

É de referir que as teorias de adsorção, habitualmente, aplicam-se aos processos de bioissorção.

1.7 Tratamento dos resíduos laboratoriais

O trabalho experimental desenvolvido no laboratório, no período em que decorreu este projecto, levou à produção de elevadas quantidades de resíduos contendo arsénio, crómio e azul-de-metileno, tendo-se tornado importante tratá-los de forma adequada. Assim, optou-se por usar umas das tecnologias mais comuns e rápidas: a coagulação/floculação, composta por três etapas.

A primeira etapa consiste na formação de pequenos flocos e é denominada de coagulação. É adicionada à solução um agente coagulante catiónico que possui cargas opostas às das partículas presentes na solução, neutralizando as cargas negativas das mesmas, permitindo que estas colidam umas com as outras, formando agregados. Os sais de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) ou ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) estão entre os coagulantes mais vulgarmente utilizados, permitindo a formação de flocos resultantes da precipitação do hidróxido metálico juntamente com as impurezas por ele neutralizadas. Nesta etapa é necessária uma agitação suficiente de modo a que o coagulante disperse na solução, uniformemente [25] [26] [27] [28].

A etapa seguinte é denominada de floculação e resulta no aumento do tamanho dos flocos formados no passo anterior. É adicionado à solução um polímero não iónico ou aniónico que irá

formar “pontes” entre as partículas já coaguladas, obtendo-se flocos de maiores dimensões. Neste passo é essencial que o floculante seja adicionado lentamente e que a agitação não seja muito elevada, permitindo o contacto entre os flocos mais pequenos, de modo a que estes se aglomerem e formem partículas maiores [25] [26] [27] [28].

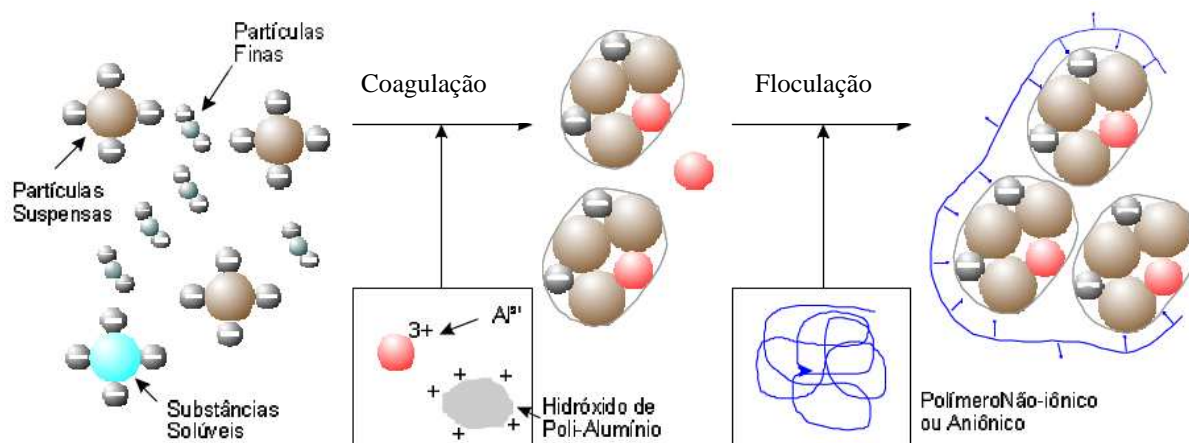


Figura 1 Representação esquemática do processo de coagulação/floculação (adaptado de [28])

A última etapa é a de sedimentação, onde se retira uma amostra do sobrenadante para posterior análise.

A lama produzida poderá ser encaminhada para o EcoFEUP a um custo bastante mais baixo, devido à redução do volume de resíduos.

2 Estado da Arte

Têm sido realizados muitos estudos utilizando como adsorvente novos materiais de baixo custo, contudo o uso de cascas de crustáceos não é um assunto muito investigado, principalmente na remoção do arsénio.

Niu *et al.* [29] estudaram a remoção do As(V) por bioissorção, com as cascas do crustáceo *Ucides cordatus*, submetidas a um tratamento ácido, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 8,25 mg.g⁻¹ a um pH de 2,5. Também utilizando cascas de crustáceos (*Portunus sanguinolentus*) com tratamento ácido, Vijayaraghavan *et al.* [30] obtiveram, a um pH de 3, uma capacidade máxima de adsorção do As(V) de 12,8 mg.g⁻¹.

Hansen *et al.* [31] utilizaram as algas *Lessonia nigrescens* como bioissorvente, atingindo uma capacidade máxima de adsorção do As(V) de 45,2 mg.g⁻¹, a um pH de 2,5.

Kumari *et al.* [32] removeram 60,21% de As(III) e 85,6% de As(V) usando 2 g da semente *Moringa oleifera*, a um pH de 7,5 e 2,5, respectivamente.

Kamala *et al.* [33] estudaram a remoção do As(III) usando as cascas do fruto da árvore *Garcinia cambogia*, tendo utilizado este bioissorvente de duas maneiras distintas: imobilizado por polimerização e não imobilizado. Observaram que a presença dos iões de cálcio e magnésio até concentrações de 100 mg.l⁻¹ não influencia a remoção do As(III), ao contrário do Fe(III), com a mesma concentração. O efeito do pH na remoção do As(III) não é significativo, sendo que o melhor valor de pH situa-se na gama de 6-8, obtendo uma remoção máxima de As(III) de 90% aquando da utilização de biomassa não imobilizada. Para a biomassa imobilizada obtiveram remoções próximas dos 100%.

Murugesan *et al.* [34] avaliaram a capacidade dos fungos (mistura de uma simbiose das leveduras *Pichia* e *Zygosaccharomyces* com a bactéria *Acetobacter*), obtidos após a fermentação do chá preto, na remoção do As(III), As(V) e Fe(II) de águas subterrâneas. A biomassa foi submetida a dois tratamentos, sendo que um consistiu na sua autoclavagem e o outro na autoclavagem seguida de um tratamento com FeCl₃. Ambos os bioissorventes removeram 100% do As(III) e do Fe(II) (com concentrações iniciais de 1,3 mg.l⁻¹ e 0,3 mg.l⁻¹, respectivamente), após 30 minutos de contacto, e 77% do As(V) (com concentração inicial de 0,9 mg.l⁻¹) após 90 minutos de contacto.

3 Materiais e Métodos

3.1 Tratamento e Caracterização do bioissorvente

Os materiais adsorventes propostos para estudo foram a carapaça de sapateira ou caranguejola (*Cancer Pagurus*), carapaça de lagosta (*Palinurus Elephas*), carapaça de lagostim (*Nephrops Norvegicus*) e carapaça de lavagante (*Homorus Gammarus*) [5], obtidos como resíduos de restauração.

A fracção de adsorvente com diâmetro na gama de 1-2 mm foi submetida a uma pré-lavagem de acordo com [5] e, de seguida, a uma lavagem ácida com HNO_3 1,3M durante 6 horas, em constante agitação, sendo posteriormente lavado com água destilada até obter um pH de, aproximadamente, 4, segundo a técnica aplicada por [29]. Esta lavagem ácida teve como objectivo retirar o excesso de carbonato de cálcio e os restantes minerais da superfície do adsorvente.



Figura 2 Cascas de Crustáceos, após a lavagem ácida

Para determinar os diferentes grupos funcionais presentes no adsorvente recorreu-se à espectroscopia FTIR (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier). O FTIR é uma técnica que se baseia na medição da radiação absorvida, a uma frequência que coincide com a vibração de cada ligação [35].

Foi efectuada a análise FTIR de uma amostra de cascas de crustáceos após o tratamento ácido e secagem numa estufa a 45°C, utilizando um FTIR BOMEM. Para tal, a amostra foi triturada num almofariz de forma a obter um pó fino, e misturada com KBr até se obter uma

mistura homogénea. Esta mistura foi colocada no pastilhador e prensada sob a forma de pastilha, sendo de seguida colocada no respectivo suporte e inserida na câmara do espectrofotómetro.

A adsorção do azul-de-metileno pode ser usada para estimar a área superficial dos biossorbentes. A fórmula química do azul-de-metileno é $C_{16}H_{18}ClN_3S$, e em solução aquosa é um corante catiónico ($C_{16}H_{18}N_3S^+$), adsorvendo em superfícies negativamente carregadas. A molécula de azul-de-metileno tem forma rectangular com dimensões, de aproximadamente, $17\text{Å} \times 7,6\text{Å} \times 3,25\text{Å}$, podendo-se ligar à superfície do material segundo várias direcções, sendo que a hipótese mais comum é que a molécula adsorva pela face maior, cobrindo uma área de cerca de 130Å^2 [36]. Assim, se q_L for a quantidade máxima necessária para revestir a superfície do sólido com uma camada monomolecular de azul-de-metileno ($g_{AM}\cdot g^{-1}$), a_{AM} a área ocupada por uma molécula deste corante ($m^2\cdot molécula^{-1}$), N_{Av} o numero de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ molécula}\cdot mol^{-1}$) e M_{AM} a massa molecular do azul-de-metileno ($355,89 \text{ g}\cdot mol^{-1}$), a área específica superficial é dada por [37]:

$$A_{sp} = \frac{q_L \times N_{Av} \times a_{AM}}{M_{AM}} \quad (1)$$

3.2 Preparação das soluções e do material utilizado

As soluções de As(V) para os ensaios de adsorção foram preparadas a partir de uma solução padrão de H_3AsO_4 (Merck), contendo $1000 \text{ mg}\cdot l^{-1}$ de As(V).

Nas determinações voltamétricas usaram-se as seguintes soluções:

- $0,0157M \text{ CuSO}_4\cdot 5H_2O$ preparada a partir do sal $\text{CuSO}_4\cdot 5H_2O$ (Panreac *p.a.*);
- $0,1M \text{ Na}_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ preparada a partir do sal $\text{Na}_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ (Pronolab *p.a.*);
- $2M \text{ HCl}$ (Panreac, 37%)
- As(III) ($1000 \text{ mg}\cdot l^{-1}$) preparada a partir de $0,132g$ do sal As_2O_3 (Merck *p.a.*), que após ser seco numa estufa a $100^\circ C$, durante 2 horas, foi dissolvido em $2ml$ de $5M \text{ NaOH}$ (Merck), acidificado em HCl a $pH 2$ e diluído em $100ml$ de água destilada.

- As(V) (1000 mg.l^{-1}) preparada a partir de 0,418g do sal $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Panreac *p.a.*) e diluída em 100ml de água destilada.

Foram utilizadas soluções de 15M e 0,15 M de NaOH (Merck) e 12M HCl (Panreac, 37%) para o ajuste do pH das soluções.

Todo o material utilizado foi colocado em HNO_3 a 20%, durante 24 horas, e de seguida enxaguado com água destilada e seco a 45°C na estufa.

3.3 Medição da Concentração do Metal

3.3.1 Espectroscopia de Absorção Atômica

As leituras foram realizadas no equipamento GBC 932 plus (figura 3).



Figura 3 Equipamento de Espectroscopia de Absorção Atômica - GBC 932 plus

Esta técnica foi aplicada na obtenção da concentração total de arsênio das análises relativas aos ensaios de adsorção, nas condições apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 Condições operatórias do EAA-chama (GBC 932 plus)

Metal	Intensidade da Corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Tipo de Chama	Gama Utilizada (mg.l⁻¹)	Limite de Detecção (mg.l⁻¹)	Sensibilidade (mg.l⁻¹)
As	5,0	193,7	N ₂ O-Acetileno	0-20 0-30 0-100	0,041 0,037 0,173	0,64

Para a análise dos sobrenadantes provenientes dos ensaios de coagulação/floculação, devido às baixas concentrações de arsénio, usou-se a técnica de geração de hidretos, nas seguintes condições:

Tabela 2 Condições operatórias do EAA com geração de hidretos (GBC 932 plus)

Metal	Intensidade da Corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Tipo de Chama	Gama Utilizada (µg.l⁻¹)	Limite de Detecção (µg.l⁻¹)
As	5,0	193,7	Ar-Acetileno	8-40	4,97

As análises de crómio nos sobrenadantes dos ensaios de coagulação/floculação foram efectuadas por espectroscopia de absorção atómica com chama, nas seguintes condições:

Tabela 3 Condições operatórias do EAA- chama (GBC 932 plus)

Metal	Intensidade da Corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Tipo de Chama	Gama Utilizada (mg.l⁻¹)	Limite de Detecção (mg.l⁻¹)	Sensibilidade (mg.l⁻¹)
Cr	5,0	357,9	N ₂ O-Acetileno	1-10	0,204	0,09

3.3.2 Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial com Impulsos

As experiências foram realizadas no equipamento PGSTAT-12 Autolab com um posto polarográfico Methrom VA663 (figura 4).



Figura 4 Equipamento de Voltametria- PGSTAT-12 Autolab com um posto polarográfico Methrom VA663

Os ensaios foram efectuados em duas gamas diferentes de concentrações, 2-80 $\mu\text{g.l}^{-1}$ e 0-5 mg.l^{-1} . Em ambas as gamas, os parâmetros utilizados foram os seguintes [38]:

- Gota de mercúrio com uma área de 0,52 mm^2
- Eléctrodo de referência Ag/AgCl/KCl (3M)
- Eléctrodo auxiliar de carbono vítreo
- Potencial de deposição de -0,5 V
- 10 segundos de tempo de equilíbrio
- Impulsos com amplitude de 50 mV no passo de redissolução
- Gama de potencial de varrimento de -0,30 a -1,0 V
- Velocidade de varrimento do potencial de 20 mV.s^{-1}
- Desarejamento da solução, após a introdução de nova amostra, de 300 segundos e de 150 segundos após cada adição de padrão
- Temperatura ambiente ($20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)
- 20 ml de eléctrolito de suporte (HCl 2M).

3.4 Procedimento Experimental

3.4.1 Estudo da Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi efectuado num gobelé com capacidade de 1 l. Neste colocou-se 0,9 l de uma solução de 10 mg.l^{-1} de As(V) e de seguida o bioadsorvente ($0,5 \text{ g.l}^{-1}$), previamente pesado (Mettler Toledo). Manteve-se o pH da solução a 2,5.

O estudo da cinética foi efectuado durante um período de 24 horas, em constante agitação (placa de agitação VWR- VOS Power Control).

A recolha das amostras foi efectuada com uma seringa (Terumo, 10 ml) em intervalos de tempo pré definidos. As amostras recolhidas foram filtradas (filtros de membrana de acetato de celulose ALBET). Em cada recolha de amostra foi lido o pH, que se manteve constante ao longo do processo, usando um medidor HANNA HI 8424.

3.4.2 Estudo do Efeito do pH

Estudou-se o efeito do pH e de diferentes concentrações iniciais de As(V) no processo de adsorção. Em matrizes de 100 ml colocaram-se uma solução de 40 mg.l^{-1} de As(V) e 2 g.l^{-1} de adsorvente. O pH foi ajustado de 1 a 4, em acréscimos de 0,5 unidades.

As soluções foram colocadas numa estufa a 20°C , em constante agitação, durante 24 horas. No fim de cada ensaio registou-se o pH da solução e retirou-se uma amostra, filtrou-se (filtros de membrana de acetato de celulose ALBET) e guardou-se o filtrado para posterior análise.

Foram efectuados ensaios de acordo com o procedimento acima mencionado, com diferentes concentrações iniciais de As(V), quantidade de bioadsorvente e o valor de pH constantes.

3.4.3 Implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com implusos

Visto a técnica já se encontrar implementada por [38], na gama de concentração mais baixa (2-80 $\mu\text{g.l}^{-1}$), não foi necessário efectuar o estudo da quantidade de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a adicionar, bem como do tempo de deposição e o tempo de redução após a adição do agente redutor.

Tabela 4 Volume adicionado da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,0157 M) e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,1M), tempo de deposição e redução, para a gama de concentração de 2-80 $\mu\text{g.l}^{-1}$

V ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (μl)	V ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (μl)	$t_{\text{deposição}}$ (segundos)	$t_{\text{redução}}$ (segundos)
400	200	150	180

Na gama de concentração mais elevada foi necessário efectuar o estudo dos volumes das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a adicionar, do tempo de deposição e do tempo de redução. Para o tempo de deposição, efectuaram-se três ensaios com tempos de 30, 50 e 70 segundos. Para tal, adicionou-se aos 20 ml de HCl (2M), 1 ml de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,0157 M) e variou-se a concentração de As(III) entre 0-5 mg.l^{-1} , obtendo-se, deste modo, uma recta intensidade vs concentração para os vários tempos de deposição. De seguida determinou-se a melhor quantidade de Cu^{2+} a adicionar, para tal mediu-se a intensidade da corrente para os volumes de 0,8;1,0;1,2; e 1,5 ml de uma solução de 0,0157 M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, usando o tempo de deposição anteriormente definido e uma concentração de As(III) de 5 mg.l^{-1} .

Para a determinação do melhor volume de agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a adicionar e do tempo de redução utilizou-se o tempo de deposição e o volume de Cu^{2+} obtidos anteriormente e 5 mg.l^{-1} de As(V). Assim, para cada volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ adicionado, agitou-se a solução durante 180, 200 e 250 segundos e de seguida procedeu-se à medição da intensidade da corrente produzida.

Tendo os parâmetros definidos foi possível a leitura das concentrações, pelo método de adição de padrão. Assim, começou por fazer-se uma leitura da amostra com o intuito de verificar se houve redução do As(V) a As(III), após isto adicionou-se um volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, já mencionado anteriormente, de acordo com a gama de concentrações utilizada. De seguida,

adicionou-se pequenas quantidades de uma solução padrão de As(V), efectuando a leitura da intensidade da corrente após cada adição.

3.5 Tratamento dos resíduos laboratoriais

Para o tratamento dos resíduos laboratoriais pelo processo de coagulação/floculação é necessário determinar o pH e a concentração da solução coagulante óptimos para a máxima remoção dos poluentes.

3.5.1 Determinação do pH óptimo

Num gobelé colocou-se 500 ml da solução de resíduos e ajustou-se o pH da mesma para 5,6 e 7, adicionou-se $560 \text{ mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{l}^{-1}$ de coagulante (a partir de uma solução de $2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)). Estes gobelés foram colocados num Jar Test (figura 5), em que as condições utilizadas, de acordo com [39] foram: agitação lenta (45 rpm) durante 30 minutos, seguida de uma agitação rápida (100 rpm) durante 1 minuto e finalmente, durante 15 minutos, a solução foi deixada em repouso, para o passo de sedimentação.



Figura 5 Jar Test [40]

O pH óptimo é escolhido avaliando a velocidade de sedimentação e a cor do sobrenadante em cada copo.

3.5.2 Determinação da quantidade óptima de coagulante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

O procedimento da determinação da quantidade óptima de coagulante foi idêntico ao anterior (pH óptimo). Para o pH obtido anteriormente, variou-se a concentração de coagulante adicionada, estudando-se duas gamas de concentração: 5-50 $\text{mg}_{\text{Fe}}.\text{l}^{-1}$ [39], preparada a partir de uma solução de 12 $\text{g}.\text{l}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, e a gama de 140-700 $\text{mg}_{\text{Fe}}.\text{l}^{-1}$ [41], preparada a partir de uma solução de 50 $\text{g}.\text{l}^{-1}$ de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

A concentração óptima de coagulante é escolhida para o ensaio de maior velocidade de sedimentação dos coágulos e menor intensidade da cor do sobrenadante.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Adsorvente

4.1.1 Caracterização Química

A análise por espectroscopia de infravermelho é útil no estudo do mecanismo de bioissorção porque permite identificar os diferentes grupos químicos presentes nos bioissorventes, alguns dos quais são potenciais sítios activos para a bioissorção dos iões metálicos [37]. A quitina é o maior constituinte das cascas de crustáceos e a sua estrutura é apresentada na figura 6.

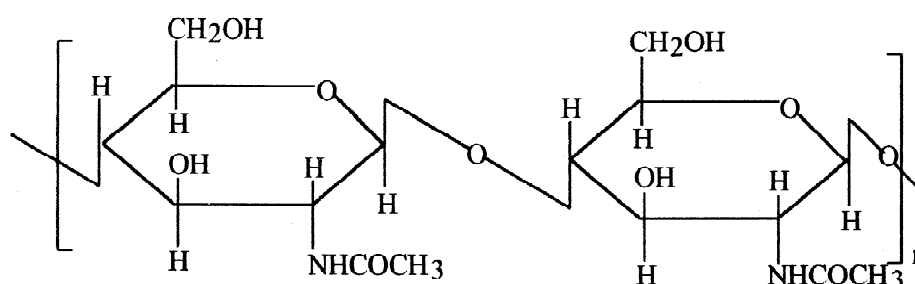


Figura 6 Estrutura da Quitina [42]

Da análise do espectro do FTIR do adsorvente (figura 7) confirma-se a presença de importantes bandas de absorção, que justificam a presença de determinados grupos funcionais (ligações), referidos na tabela 5.

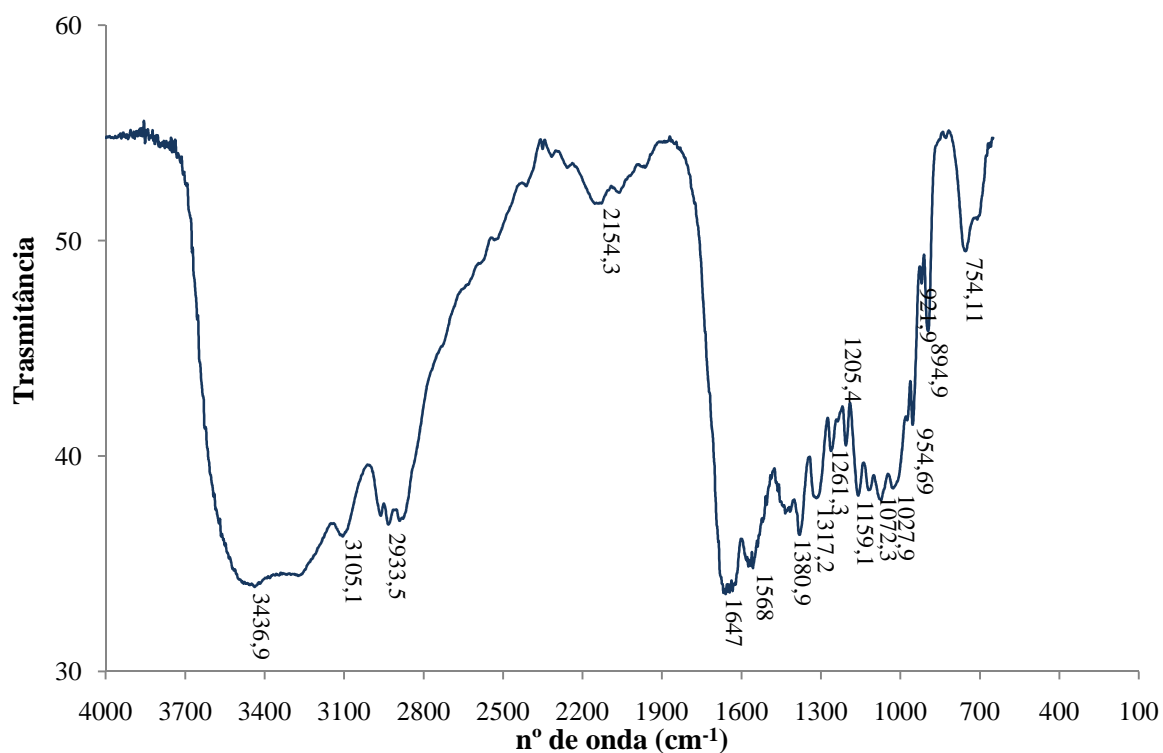


Figura 7 Espectro do Infravermelho do adsorvente em estudo

Tabela 5 Valor de frequência (cm^{-1}) e tipo de ligação

Valor de Frequência de absorção (cm^{-1})	Tipo de Ligação
3500-3200	O-H, vibração de distensão
3110	C-H de carbono insaturado, vibração de distensão
2933	C-H de carbono saturado, vibração de distensão
1648	C=O, vibração de distensão típica das amidas
1380	C-H, vibração de flexão do grupo CH_3
1317	C-O, vibração de distensão

Na tabela 5, na banda de frequência de $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ referente à ligação O-H, deve existir sobreposição da banda da ligação N-H. Da análise do espectro do FTIR, a presença da ligação C-H do carbono insaturado (3100 cm^{-1} ; vibração de distensão) pode indicar a existência de C=C de alcenos ou aromáticos, indiciando a presença de outros componentes das cascas de crustáceos, além da quitina.

Um dos objectivos da lavagem ácida foi retirar o carbonato de cálcio presente nas cascas de crustáceos, assim pela figura 7, verifica-se que não existe nenhuma banda na zona $1490-1410/880-860$, podendo-se concluir que todo o carbonato de cálcio foi retirado aquando da lavagem ácida.

4.1.2 Caracterização Física

Com o objectivo de determinar a área superficial específica das cascas de crustáceos recorreu-se à adsorção do azul-de-metileno. Começou-se por fazer uma cinética de adsorção com o objectivo de obter o tempo de equilíbrio, para de seguida obter a capacidade máxima de adsorção, necessária no cálculo da área superficial específica.

Na figura 8 apresenta-se a variação da concentração de azul-de-metileno ao longo do tempo.

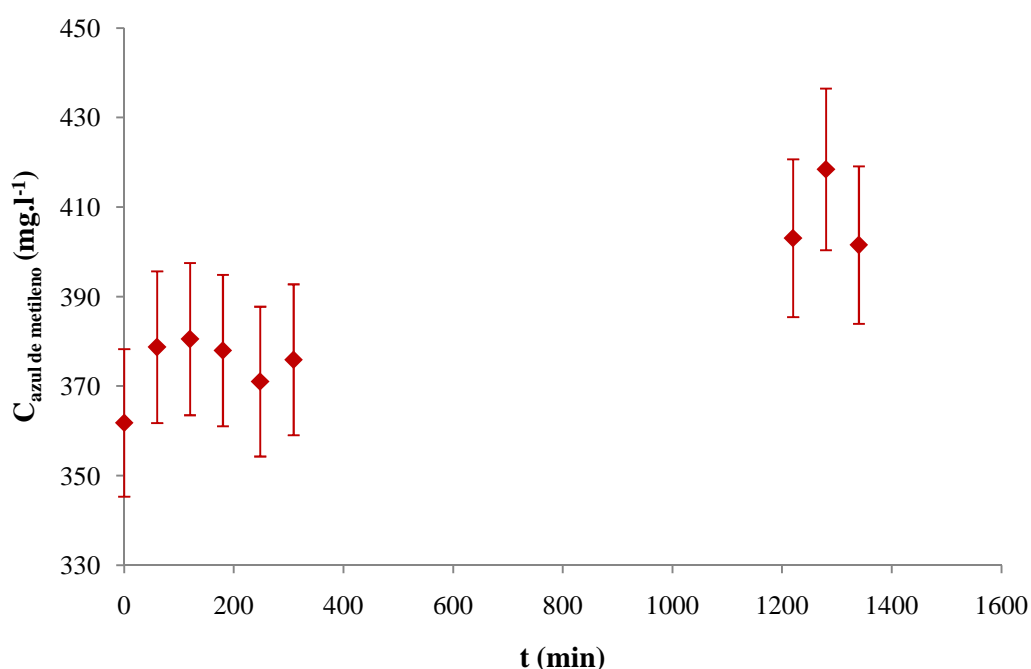


Figura 8 Variação da concentração de azul-de-metileno presente na solução ao longo do tempo

Contrariamente ao esperado, ao longo do tempo não houve diminuição da concentração de azul-de-metileno em solução, sugerindo que não ocorreu adsorção no bioadsorvente em estudo. Ao pH da solução (pH=4,5), 9,1% dos grupos amida da quitina encontram-se protonados e os restantes na sua forma neutra (NH), e como o azul-de-metileno se apresenta na forma catiónica, quando em solução, a adsorção deste nas cascas de crustáceos não é possível. Além disso, há um aumento da concentração de azul-de-metileno a partir dos 1200 minutos, uma possível justificação é o facto de a solução ter evaporado e a restante ter ficado mais concentrada. Sendo assim, não foi possível determinar a área superficial das cascas de crustáceos.

4.2 Estudo da Cinética de Adsorção

De seguida são apresentados os resultados referentes ao estudo da cinética de adsorção de As(V) nas cascas de crustáceos, para uma concentração inicial de As(V) de 10 mg.l⁻¹ e 0,5 g.l⁻¹ de adsorvente. De acordo com os resultados apresentados por [29], o pH ao qual ocorre maior adsorção é o de 2,5, optando-se por utilizar este valor de pH no estudo da cinética de adsorção.

A qualidade do material adsorvente é avaliada de acordo com a quantidade de metal que este pode reter. Para tal, considera-se a capacidade de adsorção (q) como a relação entre a quantidade de metal adsorvida e a massa de adsorvente. O cálculo desta baseia-se no balanço de material ao reactor fechado, que considera que a massa de ião metálico que desaparece da fase líquida é igual à massa transferida para a fase sólida [4], em mg de metal adsorvido por g de adsorvente, define-se então:

$$q = \frac{V \times (C_i - C_f)}{W} \quad (2)$$

Em que,

q capacidade de adsorção (mg de ião metálico.g⁻¹ de adsorvente seco)

C_i concentração inicial de metal em solução (mg.l⁻¹)

C_f concentração final de metal em solução (mg.l⁻¹)

V volume de solução (l)

W massa de adsorvente seco (g)

Na figura 9 são apresentados os resultados obtidos em termos de variação da quantidade adsorvida ao longo do tempo. As barras verticais indicam a incerteza do resultado, calculado de acordo com o descrito no Anexo 1.

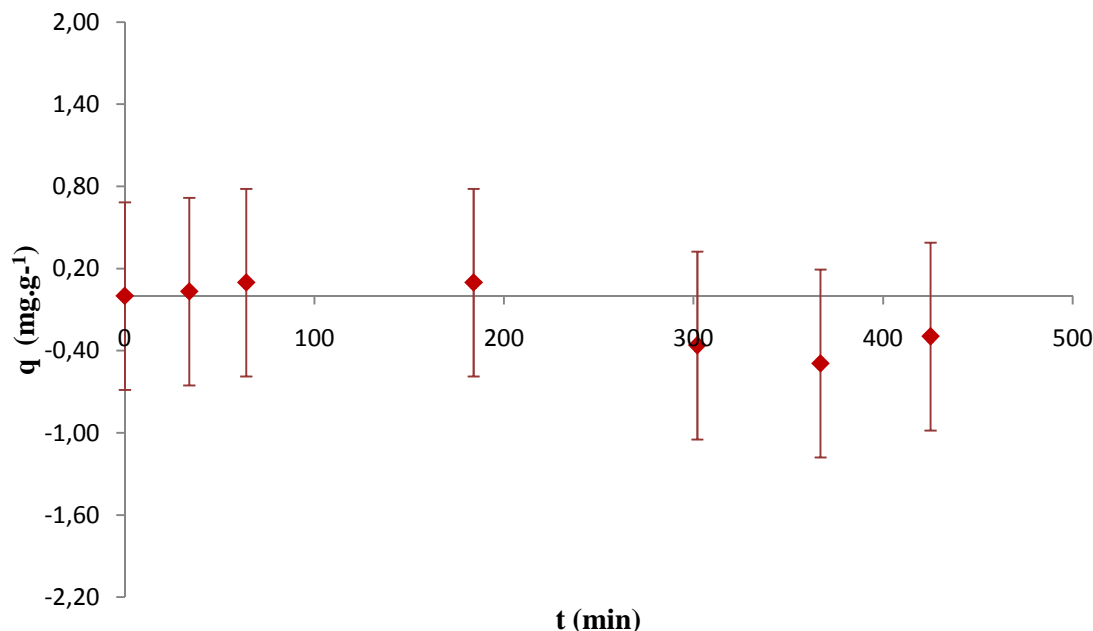


Figura 9 Capacidade de adsorção ao longo do tempo para uma concentração de As(V) de 10 mg.l⁻¹ e quantidade de adsorvente de 0,5 g.l⁻¹

Pela figura 9 observa-se que à medida que o tempo evolui não há adsorção do As(V) nas cascas de crustáceos. Existem vários factores que afectam a adsorção de metais pesados, como o tipo de biomassa, pH, força iónica e competição entre iões metálicos [43]. Começou-se por estudar, em primeiro lugar, a influência do pH na adsorção.

4.3 Estudo do efeito do pH

Como o arsénio em solução aquosa se encontra complexado com o oxigénio, formando iões negativos, a adsorção é favorecida a pH baixo (entre 1,5 e 4 [4]), quando a concentração de protões é elevada, e o adsorvente se encontra protonado.

4.3.1 Concentração inicial de 40 mg.l⁻¹

Para a concentração inicial de As(V) de 40 mg.l⁻¹ e 2 g.l⁻¹ de adsorvente, avaliou-se efeito de pH na gama de 1 a 4. Todas as concentrações das amostras foram determinadas por espectroscopia de absorção atómica com chama. A pH 2 as concentrações também foram medidas por voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos (resultados no Anexo 3).

Como se pode observar pela figura 10, considerando os erros associados a cada resultado, a adsorção de As(V) nas cascas de crustáceos é próxima de zero.

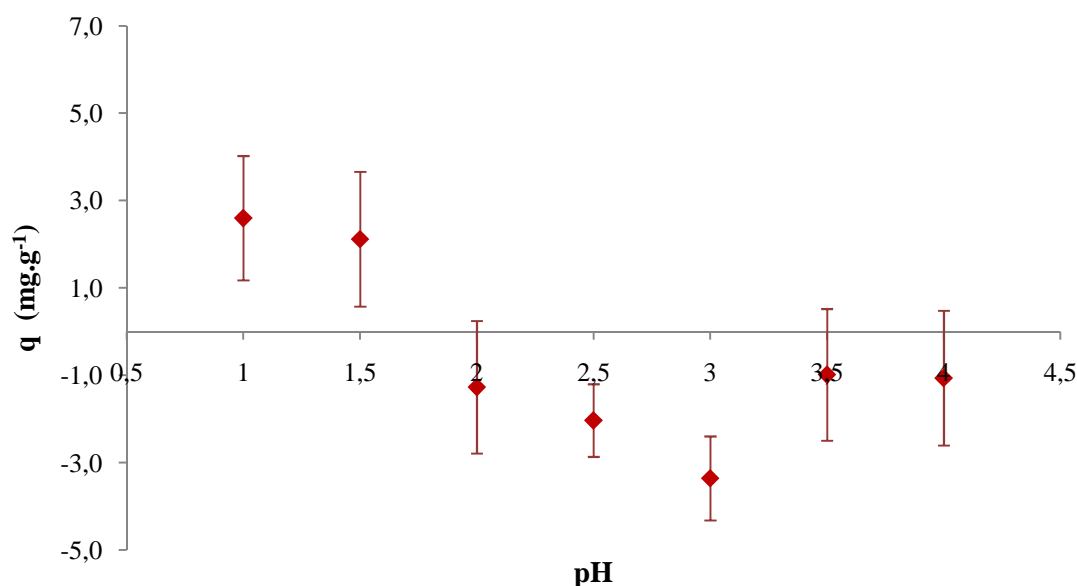


Figura 10 Capacidade de Adsorção para cada valor de pH, utilizando a espectroscopia de absorção atómica para uma concentração inicial de 40 mg.l⁻¹

Teoricamente o pH tem grande efeito sobre a adsorção do arsénio, na medida em que afecta o número de sítios activos disponíveis para a adsorção. Os sítios activos presentes nas cascas de crustáceos, e com disponibilidade para a adsorção do As(V), são os grupos amida da quitina, que se encontram protonados a pH baixo, e portanto com afinidade para a atracção electrostática dos aniões contendo arsénio [29] [30].

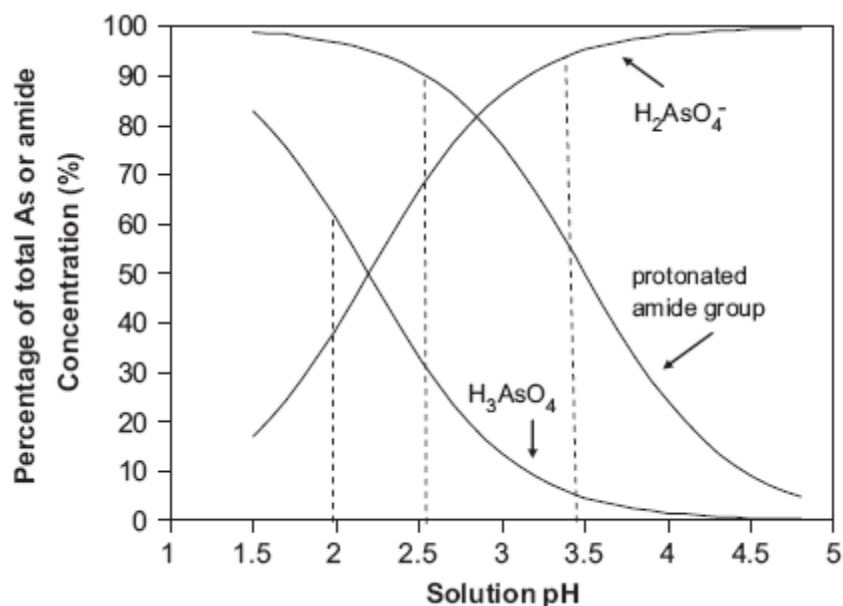


Figura 11 Percentagem de As total ou percentagem dos grupos amida protonados vs o pH da solução [29]

A figura 11 representa a especiação química do As(V) na solução, em função do pH, assim como a percentagem de grupos amida protonados na superfície do adsorvente.

Quanto menor o pH, menor é a fracção de espécies aniónicas contendo arsénio, o que faz com que a capacidade de adsorção diminua. De acordo com a figura 11, há uma gama de valores de pH mais favorável para a adsorção de As(V) nas cascas de crustáceos. Nessa gama de pH (2,5 a 3,5) maior é a formação de grupos de superfície protonados e maior a fracção de espécies aniónicas contendo arsénio.

4.3.2 Concentração inicial de 100 mg.l⁻¹

Aumentou-se a concentração de As(V) em solução, para a mesma quantidade de adsorvente (2 g.l⁻¹), de modo a aumentar o gradiente de concentração e aumentar a possibilidade de adsorção. Os resultados referentes a este ensaio foram obtidos, apenas, por espectroscopia de absorção atómica e são apresentados na figura 12.

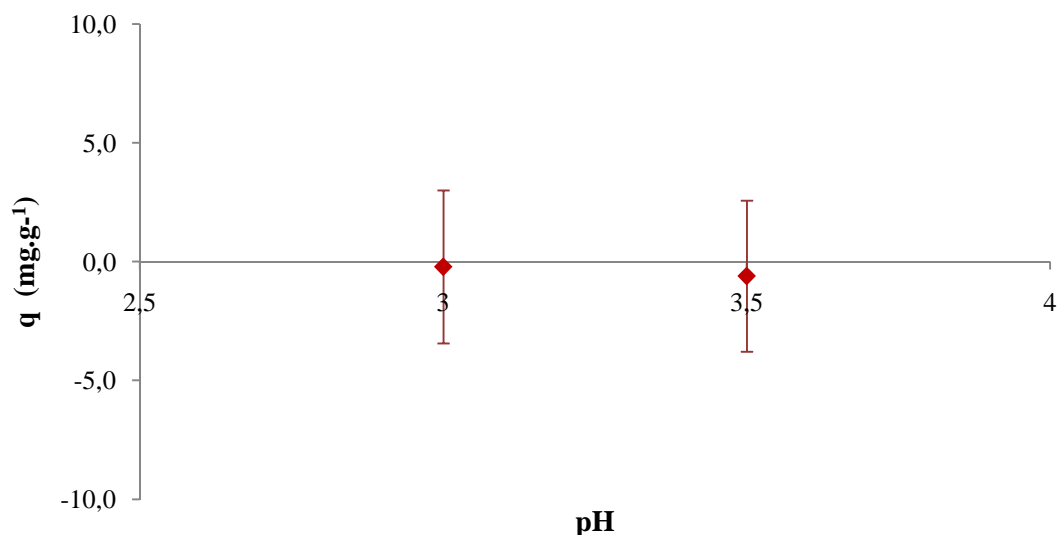


Figura 12 Capacidade de Adsorção para cada valor de pH, utilizando a espectroscopia de absorção atômica, para uma concentração inicial de 100 mg.l⁻¹

Como se pode analisar pela figura anterior, a capacidade de adsorção, para ambos os valores de pH, é nula.

4.3.3 Concentração inicial de 30 mg.l⁻¹

Tendo em conta os resultados anteriores, decidiu-se estudar os valores de pH 3, 3,5 e 4, para uma concentração inicial de As(V) de 30 mg.l⁻¹ e uma concentração maior de adsorvente, 9 g.l⁻¹.

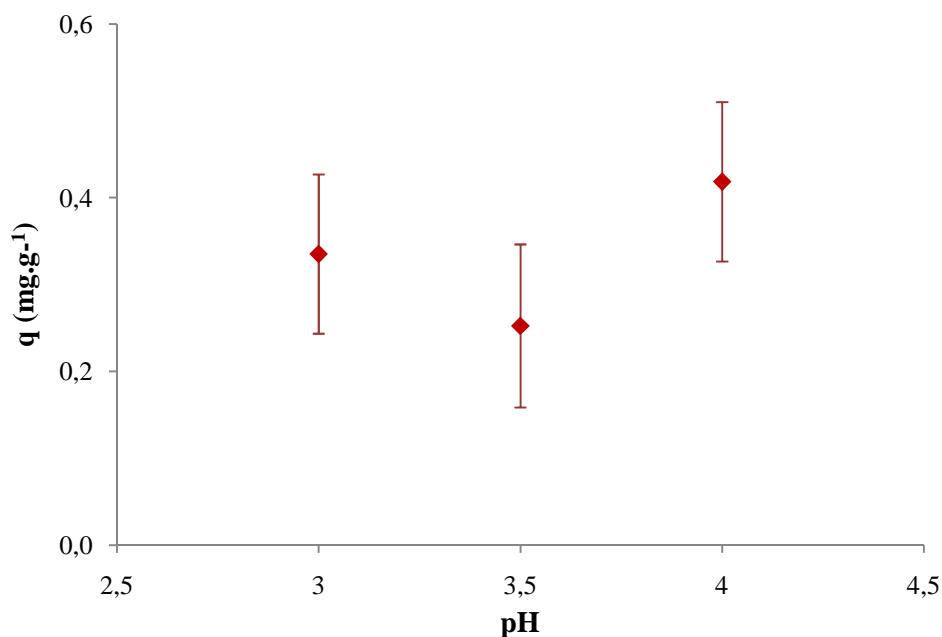


Figura 13 Capacidade de Adsorção para cada valor de pH, utilizando a espectroscopia de absorção atômica para uma concentração inicial de 30 mg.l⁻¹

Todos os resultados foram obtidos por espectroscopia de absorção atômica com chama, com excepção da concentração referente ao pH 3, à qual também foi aplicada a técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos, cujos resultados são apresentados no Anexo 3. Ao contrário do ensaio de concentração inicial de 40 mg.l⁻¹, a concentração da amostra obtida por voltametria possui um valor mais concordante com o da absorção atômica.

Embora neste ensaio haja adsorção, esta é muito pequena comparada com a literatura, por exemplo, [29] obtêm uma capacidade máxima de adsorção de 8,25 mg.g⁻¹.

É de referir, que em todos os ensaios efectuados, referentes ao estudo do pH, verificou-se que não há redução do As(V) a As(III) aquando da adsorção. O estudo da especiação do arsénio em solução foi efectuado por voltametria de redissolução catódica, usando a técnica diferencial de impulsos, cuja implementação é descrita de seguida.

4.4 Implementação da Técnica de Voltametria de Redissolução Catódica Diferencial com Impulsos

A implementação desta técnica foi efectuada na gama de concentração de As(V) e As(III) de 0-5 mg.l⁻¹ e baseou-se na determinação do tempo de deposição e de redução, concentrações CuSO₄.5H₂O e Na₂S₂O₃.5H₂O, que conduzem a uma intensidade de corrente produzida maior, ou seja, uma maior sensibilidade da técnica.

4.4.1 Tempo de deposição

Estudaram-se três tempos de deposição, 30, 50 e 70 segundos, para a gama de concentração de 0-5 mg.l⁻¹ de As(III) e 177 mg.l⁻¹ de CuSO₄.5H₂O (equivalente à adição de 1 ml de uma solução de CuSO₄.5H₂O de 0,0157 M). Os resultados e as concentrações obtidas são apresentados na figura 14.

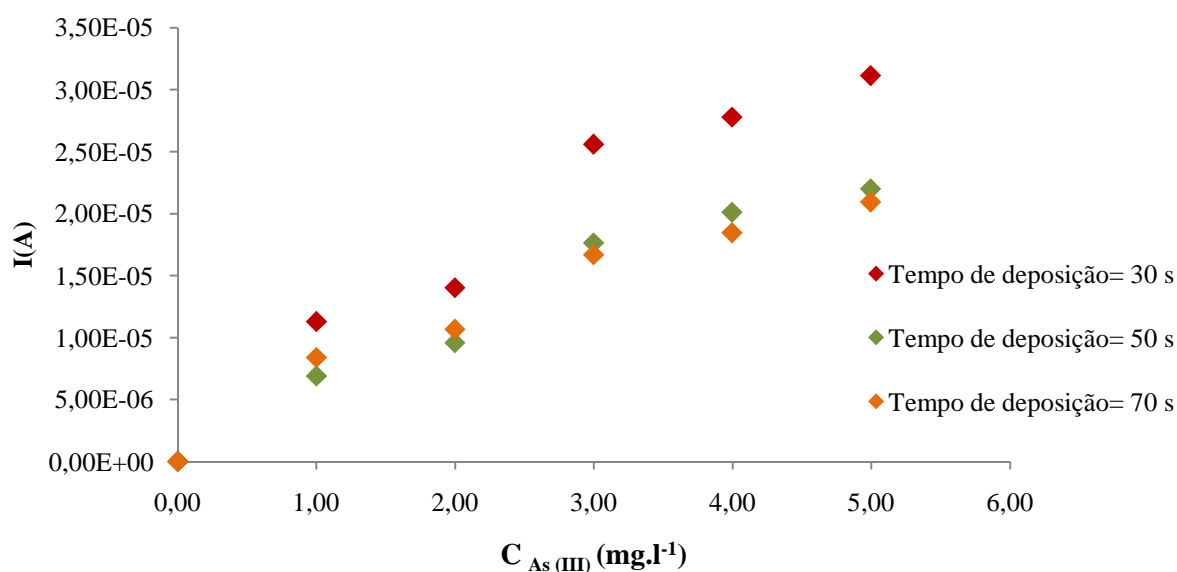


Figura 14 Intensidade da corrente vs concentração de As(III)

Como se pode observar na figura 14, o tempo de deposição para o qual a intensidade da corrente produzida é maior, em toda a gama de concentração estudada, é 30 segundos. Sendo assim, este foi o tempo de deposição utilizado em todos os ensaios na gama de concentração de As(III) e As(V) de 0-5 mg.l⁻¹.

4.4.2 Concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ torna-se importante nesta técnica, visto ser o Cu^{2+} que permite a deposição do arsénio na gota de mercúrio. Assim, para o tempo de deposição de 30 segundos, anteriormente fixado, estudaram-se várias concentrações de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para uma concentração de As(III) de 5 mg.l^{-1} . Os resultados obtidos estão apresentados na figura 15.

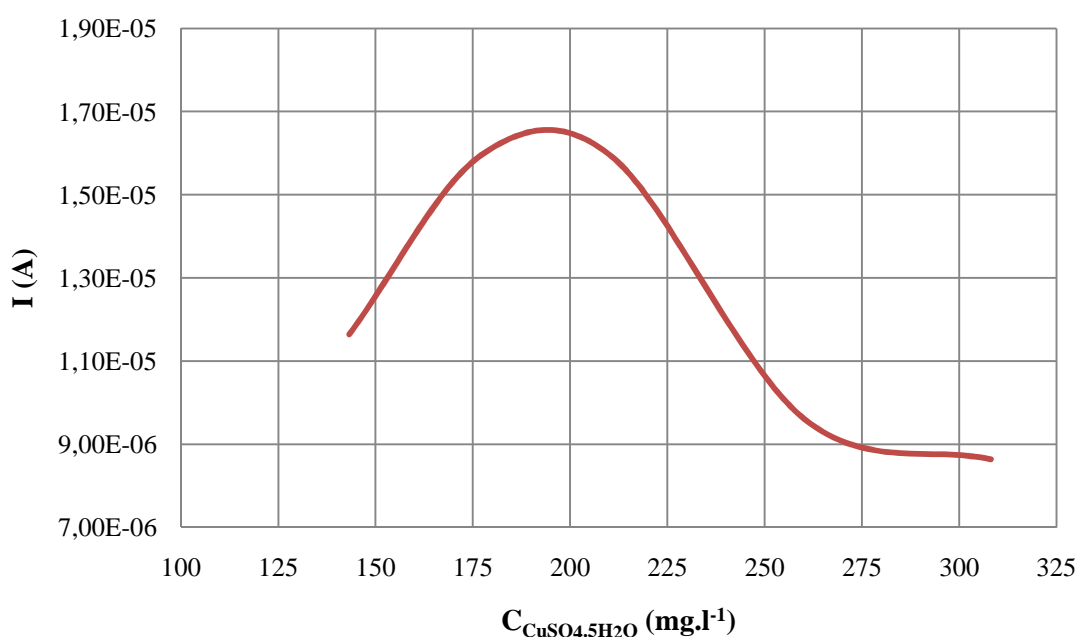


Figura 15 Intensidade da corrente vs concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para uma concentração de As(III) de 5 mg.l^{-1} e tempo de deposição de 30 segundos

O maior valor de intensidade de corrente obtido corresponde a uma concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de 177 mg.l^{-1} , o que equivale a adição de 1ml de uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de $0,0157 \text{ M}$.

4.4.3 Concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e tempo de agitação

Visto o As(V) ser uma espécie electroquimicamente inactiva, torna-se necessário adicionar um agente redutor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que faça a redução de todo o As(V) em As(III) , que é electroquimicamente activo. Outro factor importante na redução do As(V) é o tempo de

redução, isto é, o tempo necessário à redução completa do As(V) a As(III). Assim, torna-se necessário que o estudo da quantidade de agente redutor a adicionar e do tempo de redução seja efectuado em simultâneo.

Na figura 16 apresentam-se as respostas obtidas no estudo dos diversos tempos de redução (180, 200 e 250 segundos) e quantidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ adicionados, para uma concentração de As (V) de 5 mg.l^{-1} .

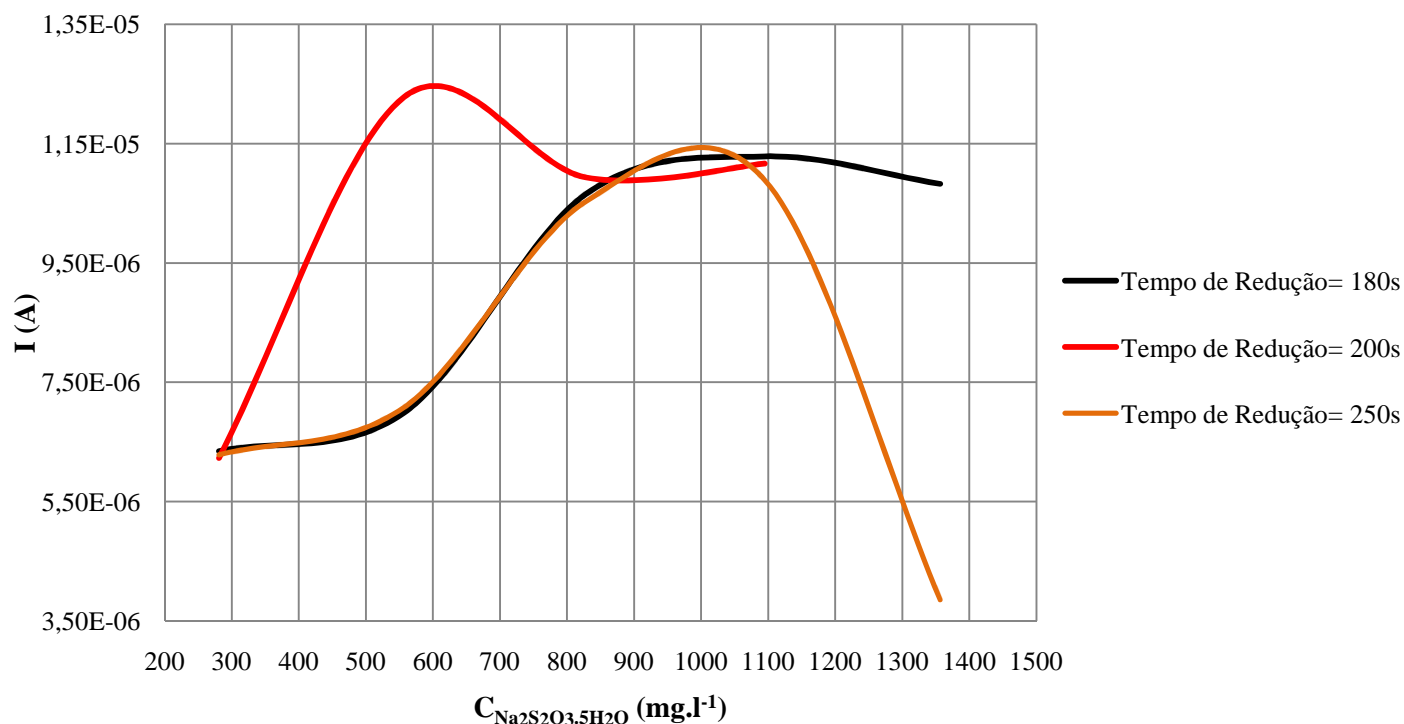


Figura 16 Intensidade da corrente vs concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para uma concentração de As(V) de 5 mg.l^{-1} , tempo de deposição de 30 segundos e para os tempos de redução de 180, 200 e 250 segundos

Analisando a figura 16, conclui-se que para um tempo de redução de 200 segundos e uma concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de, aproximadamente 600 mg.l^{-1} , o que corresponde à adição de $400 \mu\text{l}$ de uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentração $0,1\text{M}$, a intensidade da corrente produzida é maior

Após a obtenção dos parâmetros necessários, e de modo a verificar a validade do método implementado foi feito a análise de soluções padrão de As(III) e As(V) de concentração conhecida.

4.4.4 Análise de uma solução padrão de As(III)

Analisou-se uma solução padrão de As(III) com concentração de 10 mg.l^{-1} , usando o método da adição de padrão, e obteve-se a recta apresentada na figura 17.

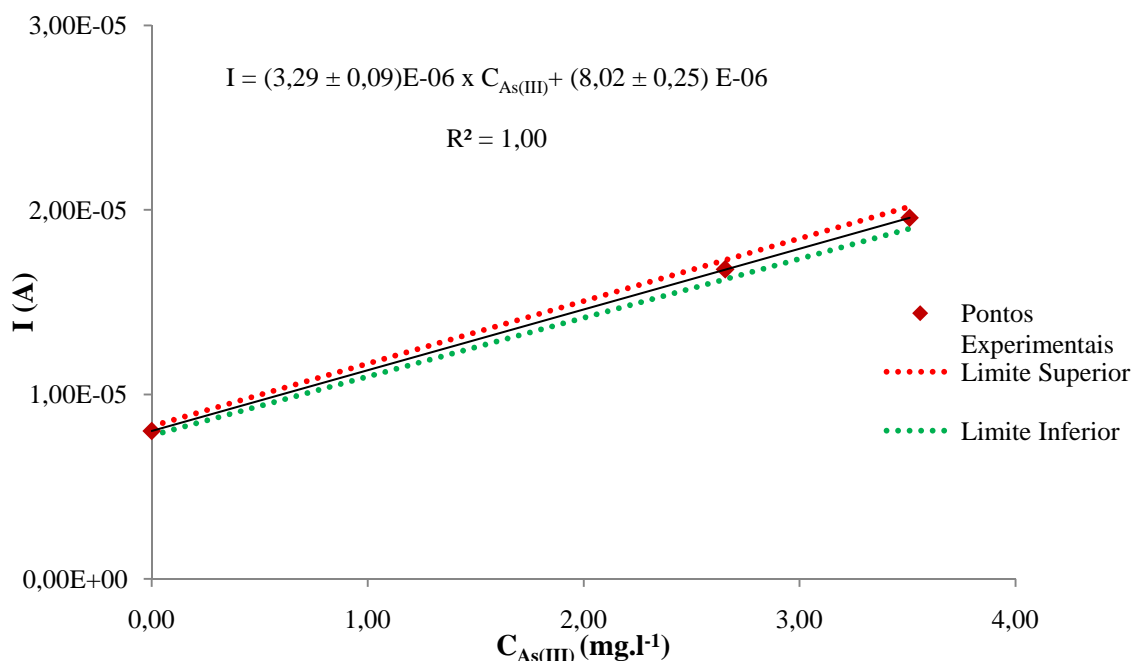


Figura 17 Recta obtida por aplicação do método da adição de padrão à análise de uma solução padrão de As(III) com concentração de 10 mg.l^{-1}

É de referir que o desvio padrão relativo do declive da recta apresentada na figura X, satisfaz o critério de validação, $s_b/b < 0,05$, sendo o valor obtido de $2,37 \times 10^{-3}$.

Na tabela 6 são apresentados os valores de concentração esperados e obtidos experimentalmente. Nesta, verifica-se que a concentração de As(III) é cinco vezes superior à esperada.

Tabela 6 Valores das concentrações esperadas (teóricas) e obtidas

$C_{As(III)}$ teórica (mg.l^{-1})	$C_{As(III)}$ experimental (mg.l^{-1})
$10,0 \pm 0,1$	$55,5 \pm 0,6$

A amostra analisada foi diluída de modo que a sua concentração se encontrasse dentro da gama implementada (0-5 mg.l⁻¹). Para as concentrações obtidas experimentalmente, os erros associados tiveram em conta essa diluição, bem como a incerteza dos parâmetros da recta de calibração.

A experiência foi repetida várias vezes, tendo-se sempre obtido diferenças elevadas entre o valor esperado e o determinado, atribuídas a contaminações por parte dos reagentes e do material de vidro usado. Para além disso, a análise baseia-se na medição de intensidades de corrente muito baixas, as quais são bastante influenciadas por oscilações na intensidade da corrente da rede eléctrica.

4.4.5 Análise de uma solução padrão de As(V)

Para a análise da solução de As(V) de concentração conhecida foi necessário fazer uma redução prévia do As(V) a As(III), electroquimicamente activo. Na figura 18 é apresentada a recta de calibração, obtida pelo método de adição de padrão, para a análise de uma solução de 10 mg.l⁻¹ de As(V). Após cada adição de padrão foi feita a redução a As(III) durante o tempo óptimo definido anteriormente.

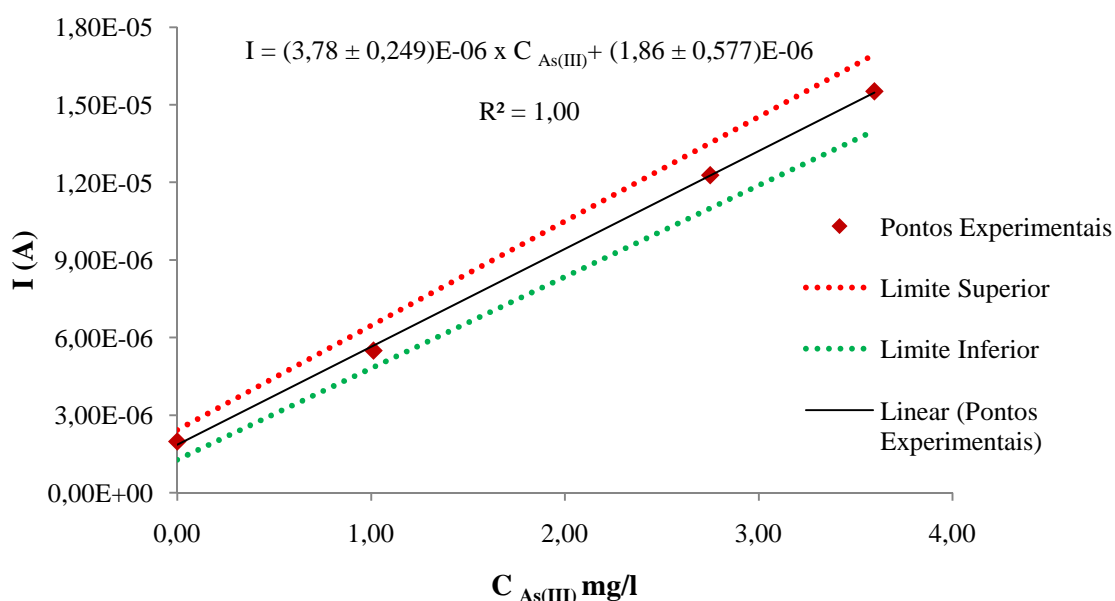


Figura 18 Recta obtida após a aplicação da técnica, pelo método da adição de padrão

É de referir que o desvio padrão relativo do declive da recta apresentada na figura 18, satisfaz o critério de validação, $s_b/b < 0,05$, sendo o valor obtido de $3,15 \times 10^{-3}$.

Na tabela 7 são apresentados os valores de concentração esperados e obtidos experimentalmente.

Tabela 7 Valores das concentrações esperadas (teóricas) e as obtidas

$C_{As(V)}$ teórica ($mg.l^{-1}$)	$C_{As(V)}$ experimental ($mg.l^{-1}$)
$10,00 \pm 0,06$	11 ± 1

Os resultados obtidos permitem a validação do método de análise de As(V) por voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos, embora a amplitude do erro associado à concentração de As(V) experimental seja superior à esperada.

Como já foi referido um dos cuidados a ter no uso desta técnica é na contaminação, para tal os reagentes utilizados na preparação das soluções de electrólito de suporte e padrões devem ser da mais alta pureza possível, bem como a água usada. Admitiu-se que foi a contaminação, uma das principais razões de não se ter obtido resultados satisfatórios na validação da implementação do método na gama de concentrações de 0-5 $mg.l^{-1}$. O mesmo aconteceu a concentrações mais baixas (Anexo 4), pois não foi possível a utilização de reagentes puros. No presente trabalho, a solução de electrólito de suporte (HCl) continha na sua composição 0,01 $mg.l^{-1}$ de arsénio, o que nas concentrações mais baixas é um valor considerável. Outro exemplo de contaminação, foi na solução de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, pois sempre que se adicionava esta solução à célula voltamétrica e se procedia à leitura da intensidade da corrente, obtinha-se como resposta, a um potencial de -0,4V (supõe-se Pb^{2+}), um pico de intensidade mais elevada do que o do As(III), o que muitas das vezes obrigou à diminuição da gama da corrente, diminuindo a sensibilidade do método. A estabilização da corrente da rede é outro aspecto a considerar em trabalhos futuros.

4.5 Tratamento dos resíduos laboratoriais

Como resíduo laboratorial foi obtido uma solução rica em arsénio e também em crómio (de outros trabalhos a decorrerem no mesmo laboratório) e em azul-de-metileno. Estudaram-se as condições óptimas (pH e quantidade de coagulante) para o tratamento do resíduo por um processo de coagulação/floculação. Esta técnica depois de ser otimizada em batch, poderá ser aplicada em contínuo, devido ao elevado volume de resíduos produzidos (cerca de 50 l).

Depois da eliminação do arsénio, crómio e azul-de-metileno da solução, as lamas formadas serão encaminhadas para tratamento adequado e a solução tratada, se possuir uma concentração de arsénio e crómio abaixo do limite de emissão (Decreto-lei 236/98), poderá ser descarregada para a rede de esgotos.

4.5.1 Determinação do pH óptimo

A determinação do valor óptimo de pH, para o processo de coagulação, teve por base a avaliação visual da velocidade de sedimentação dos flocos e intensidade da cor da solução final. O resíduo a tratar apresentava concentrações de arsénio e crómio de $0,97 \text{ mg.l}^{-1}$ e $15,6 \text{ mg.l}^{-1}$, respectivamente. Para o crómio o valor da concentração encontra-se bastante acima do valor limite de emissão fixado por lei, $2,0 \text{ mg.l}^{-1}$ (Decreto-lei 236/98), enquanto que a concentração de arsénio é menor que o seu valor limite de emissão, $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ (Decreto-lei 236/98).

Foram testados valores de pH de 5, 6, 7, para uma concentração de coagulante de $560 \text{ mg}_{\text{Fe}}.\text{l}^{-1}$. O ensaio realizado a pH 7 foi o que apresentou, visualmente, uma maior velocidade de sedimentação e menor intensidade da cor da solução.

Para qualquer dos valores de pH, as concentrações de arsénio e crómio no sobrenadante ficaram abaixo dos limites de detecção das técnicas de análise utilizadas (espectroscopia de absorção atómica com gerador de hidretos para o arsénio e espectroscopia de absorção atómica com chama para o crómio).

As rectas de calibração referentes à análise do arsénio e crómio são apresentadas no Anexo 5.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, fixou-se o pH 7 como óptimo para o processo em estudo.

4.5.2 Determinação da quantidade óptima de coagulante ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

Na determinação da quantidade de coagulante, estudaram-se duas gamas de concentração, a pH 7: 5-50 $\text{mg}_{\text{Fe}}.\text{l}^{-1}$ (de acordo com [39]) e 140-700 $\text{mg}_{\text{Fe}}.\text{l}^{-1}$ (de acordo com [41]).

Na tabela 8 são apresentadas as concentrações medidas de arsénio e crómio dos sobrenadantes em função da concentração de coagulante.

Tabela 8 Concentrações de arsénio e crómio no sobrenadante em função da concentração de coagulante, a pH 7

C_{Fe} ($\text{mg}.\text{l}^{-1}$)	C_{As} ($\mu\text{g}.\text{l}^{-1}$)	C_{Cr} ($\text{mg}.\text{l}^{-1}$)
5	39,12	0,00
10	19,78	0,00
20	< 5,00	0,00
30	< 5,00	0,00
40	< 5,00	0,00
50	< 5,00	0,05
140	< 5,00	0,00
280	< 5,00	0,00
420	< 5,00	0,00
700	< 5,00	0,00

A partir dos resultados da tabela 8 pode concluir-se que os resíduos laboratoriais produzidos podem ser tratados por coagulação/floculação a pH 7, usando como coagulante o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e com uma concentração de ferro de 20 $\text{mg}.\text{l}^{-1}$. A adição de um floculante, habitualmente o Magnafloc, favorecerá o processo aumentando o tamanho dos flocos e, por conseguinte, também a velocidade de sedimentação. O volume reduzido de lama produzido será encaminhado para o EcoFEUP e o sobrenadante eliminado na rede de esgotos.

5 Conclusões

O principal objectivo deste trabalho foi estudar a possibilidade da utilização das cascas de crustáceos como adsorvente para a remoção do As(V) de soluções aquosas. Para tal, efectuou-se um estudo cinético e avaliou-se o efeito do pH na adsorção do As(V) nas cascas de crustáceos.

O ensaio da cinética, a pH 2,5, revelou uma capacidade nula para a adsorção de As(V).

Foi estudado o efeito do pH na adsorção do As(V). Na gama de pH de 1 a 4, a capacidade das cascas de crustáceos para a adsorção do As(V) é próxima de zero.

Implementou-se a técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos para a análise de As(III) e As(V), na gama de concentração de 0-5 mg.l⁻¹. Foram fixados os parâmetros óptimos para as análises: tempo de deposição de 30 segundos, concentração de CuSO₄.5H₂O de 177 mg.l⁻¹, concentração de agente redutor (Na₂S₂O₃.5H₂O) de 600 mg.l⁻¹ e tempo de redução de 200 segundos.

A técnica de voltametria aplicada mostrou-se adequada para a análise de uma solução padrão de As(V) com uma concentração de 10 mg.l⁻¹, tendo-se obtido na análise 11±1 mg.l⁻¹. Na análise de As(III) a concentração obtida foi cerca de cinco vezes superior à da solução padrão preparada, tendo esta diferença sido atribuída a contaminações através do material e reagentes usados. Outra fonte de erro no uso das técnicas de voltametria é a perturbação na corrente da rede eléctrica.

Conclui-se que um pH = 7 e concentração de coagulante de 20 mg_{Fe}.l⁻¹ são as condições óptimas para o processo de coagulação/floculação. Este estudo permitiu otimizar o processo para que este seja aplicado em contínuo. O tratamento do resíduo laboratorial permitiu reduzir as concentrações de arsénio e crómio, possibilitando a descarga directa da solução, na rede de esgotos.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Os objectivos deste trabalho consistiram no estudo da eficiência das cascas de crustáceos na remoção do As(V) de soluções aquosas e na implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos para o estudo da especiação do arsénio em solução. Embora os resultados não tenham sido satisfatórios, os objectivos foram realizados.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Estudou-se a remoção do As(V) com cascas de amêndoas para vários valores de pH. Para tal, num matraz colocou-se 50 ml de uma solução de 30 mg.l^{-1} de As(V) e 9 g.l^{-1} de cascas de amêndoas, e ajustou-se o pH. Os matrizes foram colocados numa estufa a 20°C e mantidos em constante agitação, durante 24 horas. Foram retiradas amostras, antes e após, os ensaios de adsorção.

As concentrações das amostras foram obtidas usando a espectroscopia de absorção atómica com chama.

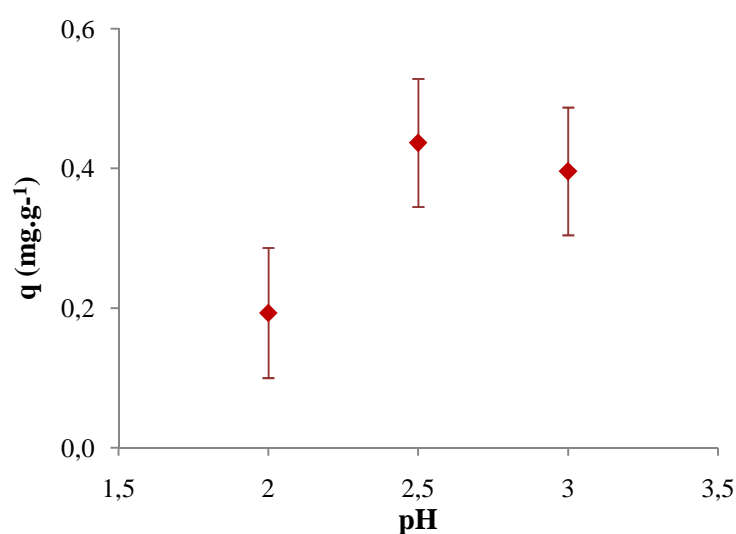


Figura 19 Capacidade de adsorção vs pH para as cascas de amêndoas, em que os valores das concentrações foram obtidos por absorção atómica

Não foi possível avaliar outros factores que possam influenciar a adsorção do As(V) nestas cascas por não ter existido disponibilidade de tempo.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Ao longo da realização experimental deste trabalho surgiram algumas dificuldades, nomeadamente na implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos. Assim, sugere-se a repetição da implementação desta, utilizando reagentes suprapuros e ainda usar uma corrente eléctrica estabilizada.

Relativamente aos ensaios referentes à adsorção (cinética e efeito do pH) sugere-se o estudo de outros factores que possam influenciar a adsorção, como a força iónica da solução e estudar a adsorção em cascas de outras espécies de crustáceos.

Visto ter sido efectuado um ensaio com cascas de amêndoas, e embora este não tenha fornecido resultados muito satisfatórios, seria interessante estudar a possibilidades de usar esse adsorvente na remoção do As(V) de soluções aquosas.

6.4 Apreciação final

Embora não se tenham obtido resultados satisfatórios, este trabalho fornece um ponto de partida para estudos futuros relacionados com a remoção de arsénio de águas contaminadas por bioadsorção.

A nível pessoal, foi uma experiência enriquecedora, pois permitiu o contacto com o mundo da investigação, como a aprendizagem de algumas técnicas aplicadas em engenharia química.

Referências Bibliográficas

[1] Singh, B.R., Steiness, E., *Soil and water contamination by heavy metals*, CRC Press Inc., 1994 (disponível em <http://books.google.com/books>).

[2] Brye, K.R., Steele, K., *Soil and Water Contamination by Heavy Metals*, Encyclopedia: Groundwater, Wiley & Sons Inc., 2005.

[3] Kratochvil, D., Volesky, B., Advances in the biosorption of heavy metals, *TIBTECH*, **16**, 1998.

[4] Volesky, B., *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, Inc., 2003.

[5] Ramos, C., *Tratamento de águas contaminadas com cobre por bioissorção em cascas de crustáceos*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

[6] Bailey, S., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, **33** 2469-2479, 1999.

[7] Mandal, B.K., Suzuki, K.T., Arsenic round the world: a review, *Talanta*, **58** 201-235, 2002.

[8] Smedly, Pl., Kinniburgh, D.G., A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, **17** 517-658, 2002.

[9] Bissen, M., Frimmel, F.H., Arsenic- a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, **31** 9-18, 2003.

[10] Peters, G.R., McCurdy, R.F., Hindmarsh, J.T., *Environmental aspects of arsenic toxicity*, Marcel Dekker, Inc., 2002 (disponível em http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=wQEmv0FqpMsC&oi=fnd&pg=PA217&dq=%22Peters%22+%22Environmental+aspects+of+arsenic+toxicity%22+%22&ots=Xmf6OgT_gN&sig=8cFW5bx__JvOZ3ACPNCiMoWtL6U#v=onepage&q=%22Peters%22%20%22Environmental%20aspects%20of%20arsenic%20toxicity%22&f=false)

[11] Barra, C.M., Santelli, R.E., Abrão, J., Guardia, M., Especiação de Arsênio - Uma Revisão, *Química Nova*, **23**, 2000.

[12] Kumaresan, M., Riyazuddin, P., Overview of speciation chemistry of arsenic, *Current Science*, **80** 7, 2001.

[13] Gonçalves, M., *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções-Análise Quantitativa*, 4ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.

[14] Junio, A.I.S., Bidart, A.M.F, Casella, R.J., Absorção atômica (disponível em http://www.cefetquimica.edu.br/aluno/a/instrumental/absorcao_atomica.pdf)

[15] <http://200.134.81.163/professores/adm/download/apostilas/120456.pdf>, acessado a Junho de 2009.

[16] *Dean's Analytical Chemistry Handbook*, 2ª Edição, McGraw-Hill Companies (disponível em http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1550)

[17] Skoog, D.A., West, D.M., *Principles of instrumental analysis*, 2ª Edição, Saunders College/Holt Rinehart and Wiston, 1980.

[18] Peterson, W.M., Wong, R.V., *Fundamentals of stripping voltammetry. Application Note S-6*, Princeton Applied Research Electrochemistry Product Group (disponível em <http://new.ametek.com/content-manager/files/PAR/017.pdf>)

[19] Aleixo, L.M., *Voltametria: Conceitos e Técnicas* (disponível em <http://www.chemkeys.com/artigo/50/0>)

[20] Hung, D.Q., Nekrassova, O., Compton, R.G., Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta*, **64** 269-277, 2004.

[21] Jain, C.K., Ali, I., Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Research*, **34** 4304-4312, 2000.

[22] Gong, Z., Lu, M.M., Watt. C., Le, C., Arsenic speciation analysis, *Talanta*, **58** 77-96, 2002.

[23] Recomendação IRAR nº 04/2005, Controlo do Arsénio na água para consumo humano, Instituto Regulador de Águas e Resíduos (disponível em http://www.irar.pt/PresentationLayer/ResourcesUser/docum/recom/rec_4.pdf).

[24] Gadd, G.M., Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84** 13-28, 2009.

[25] *Ensaio Laboratorial de Coagulação e Flocculação – Aplicação a um efluente têxtil*, Protocolo dos trabalhos laboratoriais, Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.

[26] *Coagulation and Flocculation- Process Fundamentals* (disponível em <http://www.mrwa.com/OP-Coagulation.pdf>).

[27] <http://www.wisegeek.com/what-is-flocculation.htm>, acedido a Junho de 2009.

- [28] <http://www.kurita.com.br/adm/download/ETA.pdf>, acessido a Junho de 2009.
- [29] Niu, C.H., Volesky, D.C., Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells, *Water Research*, **41** 2473 – 2478, 2007.
- [30] Vijayaraghavan, K., Arun, M., Joshi, U.M., Balasubramanian, R., Biosorption of As (V) onto Shells of the Crab (*Portunus sanguinolentus*): Equilibrium and Kinetic Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009.
- [31] Hansen, H.K., Ribeiro, A., Mateus, E., Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens*, *Minerals Engineering*, **19** 486–490, 2006.
- [32] Kumari, P., Sharma, P., Srivastava, S., Srivastava, M.M., Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system, *International Journal of Mineral Processing*, **78** 131-139, 2006.
- [33] Kamala, C.T., Chu, K.H., Chary, N.S., Pandey, P.K., Ramesh, S.L., Sastry, A.R.K., Sekhar, K.C., Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass, *Water Research*, **39** 2815-2826, 2005.
- [34] Murugesan, G.S., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass, *Bioresource Technology*, **97** 483-487, 2006.
- [35] http://www.eaglabs.com/techniques/analytical_techniques/ftir.php, acessido a Junho de 2009.
- [36] Santamarina, J.C., Klein, K.A., Wang, Y.H., Prencke, E., Specific surface: determination and relevance, *Canadian Geotechnical Journal*, **39** 233–241, 2002.

[37] Vilar, V.P., *Remoção de iões metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2006.

[38] Pereira, M.S., Winter, E., Guimarães, J.R., Rath, S., Fostier, A.H., A simple voltammetric procedure for speciation and evaluation of As removal from water, *Environmental Chemistry Letters*, **5** 137-141, 2007.

[39] Adrianisa, H.A., Sasaki, A., Aizawa, J., Umita, T., Biotransformation of arsenic species by activated sludge and removal of bio-oxidised arsenate from wastewater by coagulation with ferric chloride, *Water Research*, **42** 4809-4817, 2008.

[40] http://www.progensci.co.uk/content/product_pictures/environmental_analysis/velp_jar_leaching.jpg, acessido a Junho de 2009.

[41] Janin, A., Zaviska, F., Drogui, P., Blais, J.F., Mercier, G., Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation, *Hydrometallurgy*, **96** 318-326, 2009.

[42] Kumar, R., A review of chitin and chitosan applications, *Reactive & Functional Polymers*, **46** 1-27, 2000.

[43] Naja, G., Murphy, V. Volesky, B., *Biosorption, metals* (disponível em <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/ENCYwiley'10.pdf>).

[44] Miller, J. N., Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Fourth edition. Pearson Education, London, 2000.

Anexo 1 Análise de Incertezas

Neste anexo serão apresentados o cálculo das incertezas experimentais e propagação de erros. Será utilizado como exemplo obtenção da concentração do azul-de-metileno ao longo do tempo.

A recta de calibração para a medição da concentração de azul-de-metileno foi obtida por espectrofotometria de UV/Vis (espectrofotómetro UNICAM HeλIOS α), usando soluções de azul-de-metileno de concentração conhecida no intervalo de 0-10 mg.l⁻¹. Pela lei de Beer, a concentração é proporcional à absorvância, assim, a recta obtida foi:

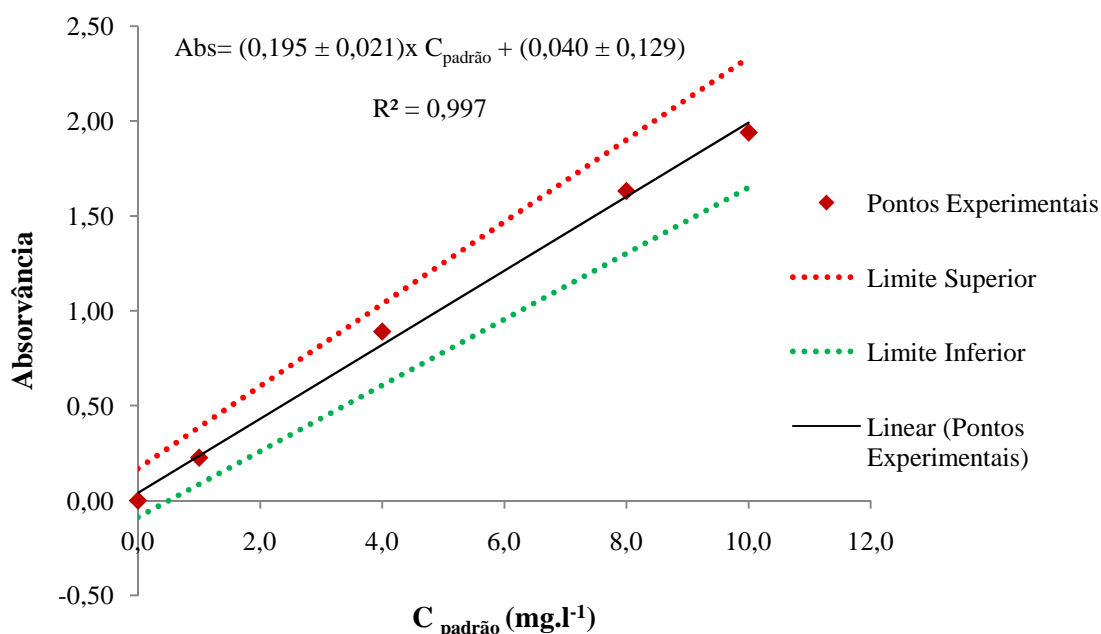


Figura 20 Recta de Calibração para o azul-de-metileno, obtida a um comprimento de onda de 660nm

Devido à existência de uma ordenada na origem tornou-se necessário efectuar uma análise de erro, de modo a verificar a aplicabilidade da recta. Assim, considerando que a recta de calibração é dada pela seguinte expressão:

$$Absorvância = (a \pm ts_a) + (b \pm ts_b) \times C_{padrão} \quad (3)$$

Em que,

a – ordenada na origem

b – declive

s_a – desvio padrão da ordenada na origem

s_b – desvio padrão do declive

t – t de Student para $n-2$ graus de liberdade e 95% de nível de confiança

$C_{padrão}$ – concentração padrão (mg.l^{-1})

Normalmente admite-se que um método analítico é adequado para ser utilizado em análise se:

- Desvio padrão relativo do declive (s_b/b) < 0,05;
- Ordenada na origem contiver a origem ($a-s_a < 0 < a+s_a$) de forma a garantir que para a concentração nula a resposta é nula;
- Coeficiente de correlação (R) superior a 0,995.

Aplicando as seguintes expressões [44], obtém-se o desvio padrão referente a cada um dos parâmetros da recta de calibração, como também o seu coeficiente de correlação:

$$s_a = s_{y/x} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n C_{padrão,i}^2}{n \times \sum_{i=1}^n (C_{padrão,i} - \bar{C}_{padrão})^2}} \quad (4)$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_{padrão,i} - \bar{C}_{padrão})^2}} \quad (5)$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Abs_i - Abs_{cal,i})^2}{n-2}} \quad (6)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n \{ (C_{\text{padrão}i} - \bar{C}_{\text{padrão}}) \times (Abs_i - \overline{Abs}) \}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_{\text{padrão}i} - \bar{C}_{\text{padrão}})^2 \times \sum_{i=1}^n (Abs_i - \overline{Abs})^2}} \quad (7)$$

Sendo que $s_{y/x}$ corresponde ao desvio padrão residual, Abs_i é a absorvância, Abs_{cal} é a absorvância calculada a partir da recta de calibração obtida, \overline{Abs} e $\bar{C}_{\text{padrão}}$ são, respectivamente, a absorvância e concentração média, e n é o número de ensaios.

Na tabela 9, são apresentados os parâmetros referentes à qualidade do método analítico e como se pode observar, o método é validado visto todos os critérios serem satisfeitos.

Tabela 9 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico

s_b/b	$a-s_a$	$a+s_a$	R
0,034	$-3,79 \times 10^{-4}$	$8,05 \times 10^{-2}$	0,998

Determinou-se, também, o limite de detecção e quantificação. O primeiro é considerado como a menor quantidade dum dado elemento que se pode identificar, sob determinadas condições experimentais e o segundo é a mais pequena concentração de analito que é possível medir.

$$Abs_{\text{detecção}} = 3 \times s_a + a \quad (8)$$

$$Abs_{\text{quantificação}} = 10 \times s_a + a \quad (9)$$

Tabela 10 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração

Abs detecção	C detecção (mg.l ⁻¹)	Abs quantificação	C quantificação (mg.l ⁻¹)
0,16	0,62	0,44	2,07

O cálculo da concentração a partir da absorvância, usando a equação 3, envolve o declive (b) a ordenada de origem (a) e o erro associado a cada um destes parâmetros (s_b e s_a , respectivamente). Além disso, foi necessário efectuar uma diluição da amostra para a sua leitura por espectrofotometria de UV/Vis, sendo necessário incluir na incerteza da concentração, a incerteza associada à diluição. Assim, se $C_{diluída,i}$ for a concentração que corresponde a uma Abs_i e $S_{C_{diluída}}$ for a incerteza associada a esta concentração:

$$S_{C_{diluída,i}}^2 = \left(\frac{Abs_i}{b} \times \sqrt{\left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \right)^2 + \left(\frac{a}{b} \times \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \right)^2 \quad (10)$$

O erro total da concentração (S_{C_i}) é a soma do erro da determinação da concentração dada pela curva de calibração e o erro associado à diluição da amostra:

$$\frac{S_{C,i}^2}{C_i^2} = \left(\frac{S_{pi}}{V_{pi}} \right)^2 + \left(\frac{S_{bl}}{V_{bl}} \right)^2 + \left(\frac{S_{C_{diluída,i}}}{C_{diluída,i}} \right)^2 \quad (11)$$

Em que S_{pi} e S_{bl} são as incertezas associadas às medições dos V_{pi} e V_{bl} (volume da pipeta e volume do balão de diluição, respectivamente). Assim, para uma $Abs=1,452$ ($t=0$), a $C_{diluída}$ possui o valor de $7,24 \pm 0,33 \text{ mg.l}^{-1}$, correspondendo a uma $C = 361,8 \pm 16,5 \text{ mg.l}^{-1}$.

Além do erro associado às concentrações, calculou-se, também, o erro associado à capacidade de adsorção (q).

$$S^2 q = \left(\frac{V \times C_i}{W} \times \sqrt{\left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_{C_i}}{C_i}\right)^2 + \left(\frac{s_W}{W}\right)^2} \right)^2 + \left(\frac{V \times C_f}{W} \times \sqrt{\left(\frac{s_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{s_{C_f}}{C_f}\right)^2 + \left(\frac{s_W}{W}\right)^2} \right)^2 \quad (12)$$

Em que C_i é a concentração inicial e s_{C_i} o seu erro associado, C_f é a concentração final e s_{C_f} o seu erro associado, V é o volume e s_V o seu erro associado, W é a massa de adsorvente e s_W o seu erro associado.

Anexo 2 Análise de arsénio por espectroscopia de absorção atómica de chama

Considerando que as rectas de calibração, de seguida apresentadas, são dadas por:

$$\text{Absorvância} = (a \pm ts_a) + (b \pm ts_b) \times C_{\text{padrão}} \quad (13)$$

Recta de calibração para a gama de concentrações de 0-20 mg.l⁻¹

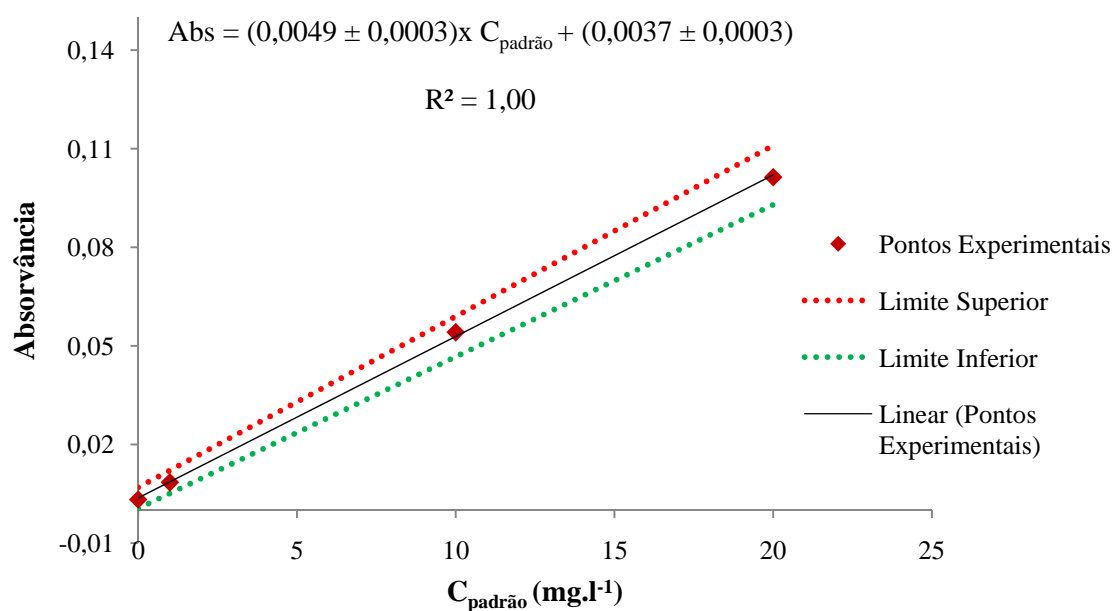


Figura 21 Recta de Calibração obtida para a gama de concentração de 0-20 mg.l⁻¹

Na tabela 11, são apresentados os parâmetros relativos à qualidade do método analítico da recta de calibração da figura 21. Todos os critérios são validados com a excepção do da ordenada na origem ($a-s_a < 0 < a+sa$), isto é, para uma concentração nula a resposta obtida não é nula. Este resultado pode advir de contaminações, de origem diversas.

Tabela 11 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração na gama de concentração de 0-20 mg.l⁻¹

s_b/b	$a-s_a$	$a+s_a$	R
0,0136	0,0029	0,0044	1,00

Na tabela 12, são apresentados os limites de detecção e quantificação para a recta de calibração na gama de concentração de 0-20 mg.l⁻¹.

Tabela 12 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração da figura 21

Abs _{detecção}	C _{detecção} (mg.l ⁻¹)	Abs _{quantificação}	C _{quantificação} (mg.l ⁻¹)
0,038	0,041	0,011	1,53

Recta de calibração para a gama de concentrações de 0-30 mg.l⁻¹

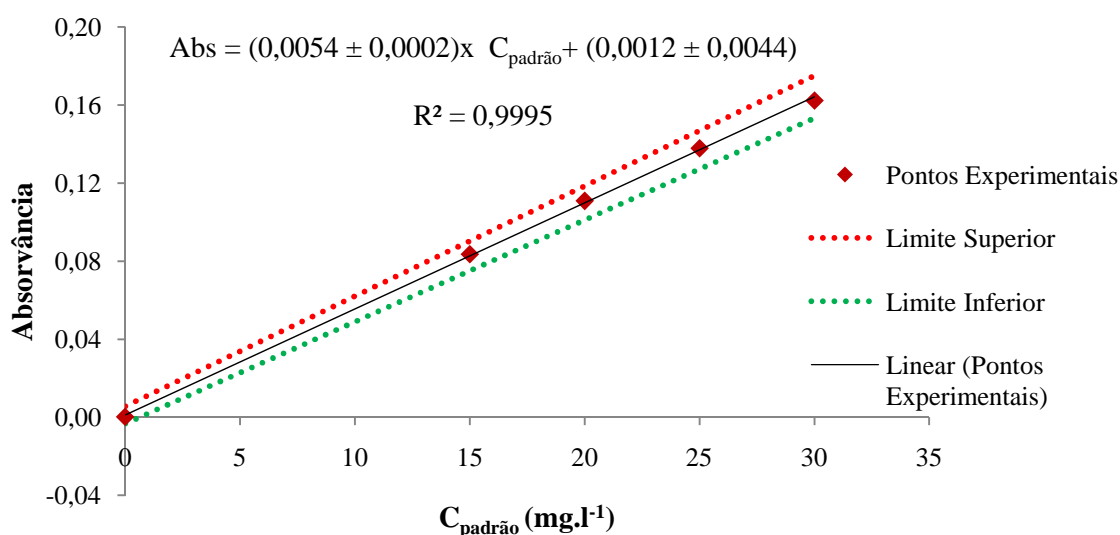


Figura 22 Recta de Calibração obtida para a gama de concentração de 0-30 mg.l⁻¹

Na tabela 13, são apresentados os parâmetros relativos à qualidade do método analítico da recta de calibração da figura 22. Como se pode observar, os parâmetros validam o método.

Tabela 13 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração na gama de concentração de 0-30 mg.l⁻¹

s_b/b	$a-s_a$	$a+s_a$	R
0,01	$-2,11 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-3}$	1,00

Na tabela 14, são apresentados os limites de detecção e quantificação para a recta de calibração na gama de concentração de 0-30 mg.l⁻¹.

Tabela 14 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração da figura 22

Abs detecção	C detecção (mg.l ⁻¹)	Abs quantificação	C quantificação (mg.l ⁻¹)
0,001	0,037	0,015	2,56

Recta de calibração para a gama de concentrações de 0-100 mg.l⁻¹

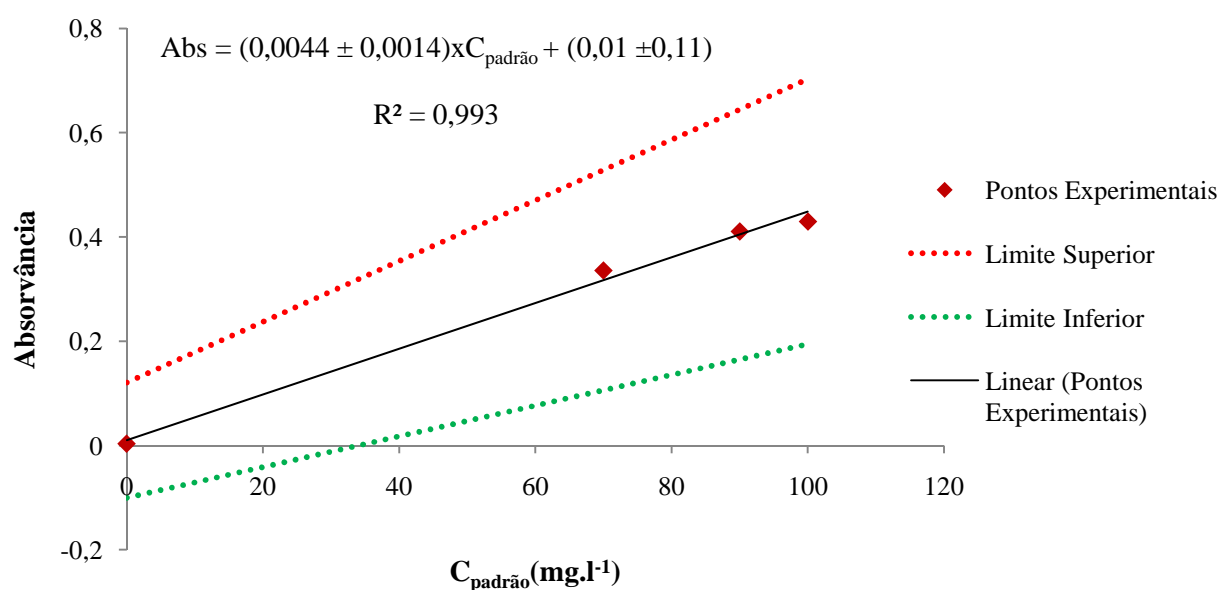


Figura 23 Recta de Calibração obtida para a gama de concentração de 0-100 mg.l⁻¹

Na tabela 15, são apresentados os parâmetros relativos à qualidade do método analítico da recta de calibração da figura 23.

Tabela 15 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração na gama de concentração de 0-100 mg.l⁻¹

s_b/b	$a-s_a$	$a+s_a$	R
0,08	-0,016	0,036	0,997

É esperado que para concentrações elevadas, a sensibilidade do método seja menor, sendo a resposta instrumental incapaz de discriminar pequenas variações de concentração, verificando-se tal através do parâmetro s_b/b relativo ao declive da recta.

Na tabela 16, são apresentados os limites de detecção e quantificação para a recta de calibração na gama de concentração de 0-100 mg.l⁻¹.

Tabela 16 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração da figura 23

Abs detecção	C detecção (mg.l ⁻¹)	Abs quantificação	C quantificação (mg.l ⁻¹)
0,011	0,173	0,202	43,8

As rectas de calibração, apresentadas neste anexo, são apenas um exemplo das obtidas experimentalmente. Para as mesmas gamas de concentração, verificou-se uma variabilidade das rectas de calibração, nos diversos dias em que se realizaram as medições das concentrações das amostras, devido a condições experimentais diferentes.

Anexo 3 Análise de arsénio por voltametria de redissolução catódica pelo método da adição de padrão

Neste anexo será apresentado um exemplo de uma recta de calibração obtida pelo método da adição de padrão, aplicando a técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos. Assim, para a experiência de adsorção a pH 2 e concentração inicial de As(V) de 40 mg.l⁻¹, a recta obtida para a amostra final (após adsorção) é apresentada na figura 24.

$$\text{Intensidade} = (a \pm ts_a) + (b \pm ts_b) \times C_{\text{As(III)}} \quad (14)$$

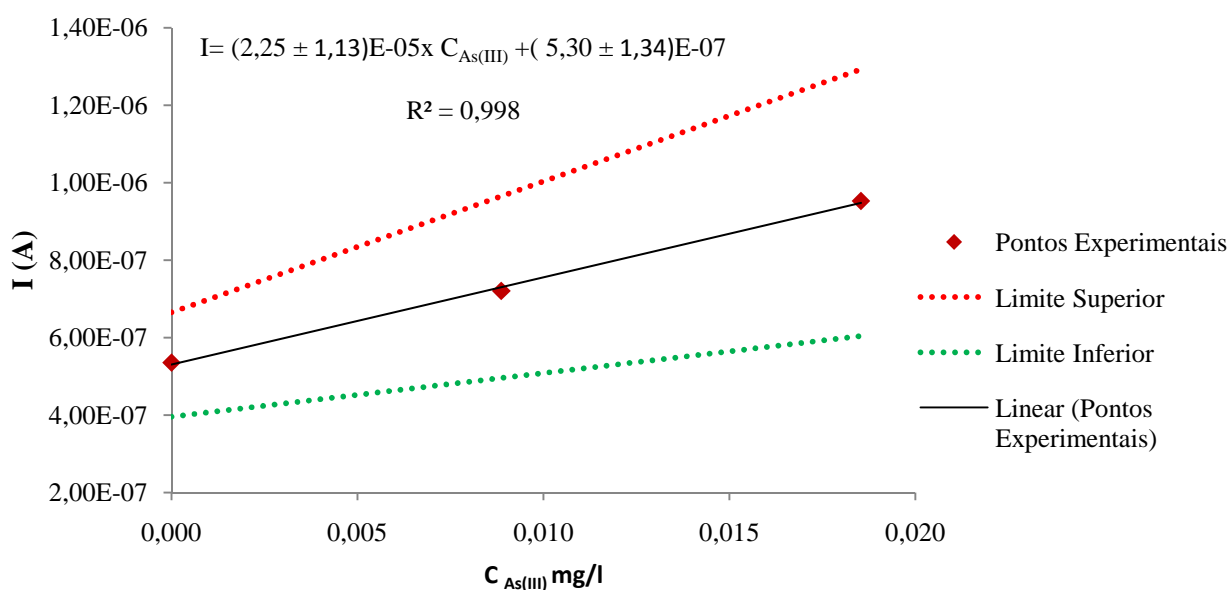


Figura 24 Recta de calibração para a amostra final da experiência de adsorção a pH 2 e concentração inicial de As(V) de 40 mg.l⁻¹

É de referir que o desvio padrão relativo do declive da recta apresentada na figura X, satisfaz o critério de validação, $s_b/b < 0,05$, sendo o valor obtido de 0,04.

De seguida apresentam-se na tabela 17 as concentrações iniciais e finais obtidas, aplicando a técnica de voltametria de redissolução, bem como os valores de pH e capacidade de adsorção.

Tabela 17 Valores das concentrações obtidas, aplicando a voltametria de redissolução catódica, e respectivos valores de pH e capacidade de adsorção

pH	C_{As(V)} inicial (mg.l⁻¹)	C_{As(V)} final (mg.l⁻¹)	q (mg.g⁻¹)
3	36,1 ± 1,00	34,2 ± 3,71	0,43 ± 0,33
2	53,4 ± 2,23	26,4 ± 3,94	20,4 ± 0,59

A capacidade de adsorção de As(V) obtida pela técnica de voltametria de redissolução para pH 3 é muito próxima da obtida por espectroscopia de absorção atómica com chama.

Para pH 2, o valor da capacidade de adsorção obtida por voltametria de redissolução catódica é elevado, relativamente ao obtido por espectroscopia de absorção atómica. A disparidade de resultados entre as técnicas pode advir da não utilização de reagentes e material suprapuro, como também de oscilações da corrente eléctrica na aplicação da técnica de voltametria de redissolução.

Anexo 4 Implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos na gama de concentrações de 0-137 $\mu\text{g.l}^{-1}$

De modo a verificar a implementação da técnica de voltametria de redissolução catódica diferencial com impulsos na gama de 0-137 $\mu\text{g.l}^{-1}$, recorreu-se a amostras de concentração conhecida, nesta gama. Assim, a recta de calibração resultante, para posterior obtenção da concentração de As(III) de uma amostra foi:

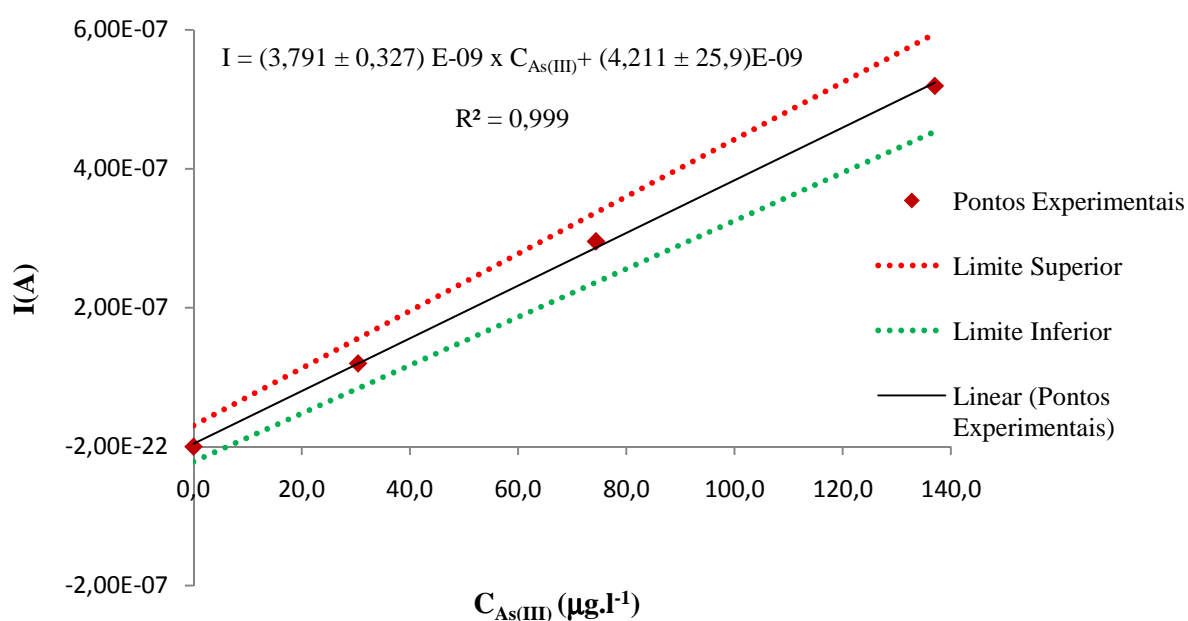


Figura 25 Recta de Calibração do As(III)

Na tabela 18 são apresentados os parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração da figura 25. Como se pode observar, os critérios encontram-se satisfeitos, e portanto, o método é válido.

Tabela 18 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração do

As(III)			
s_b/b	$a-s_a$	$a+s_a$	R
0,02	$-1,82 \times 10^{-9}$	$1,02 \times 10^{-8}$	0,999

Na tabela 19, são apresentados os limites de detecção e quantificação para a recta de calibração do As(III).

Tabela 19 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração do As(III)

Abs detecção	C detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Abs quantificação	C quantificação ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
$2,23 \times 10^{-8}$	4,77	$6,45 \times 10^{-8}$	15,9

Para uma amostra de concentração conhecida ($1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) de As(III), e aplicando o método da adição de padrão, obteve-se a seguinte recta:

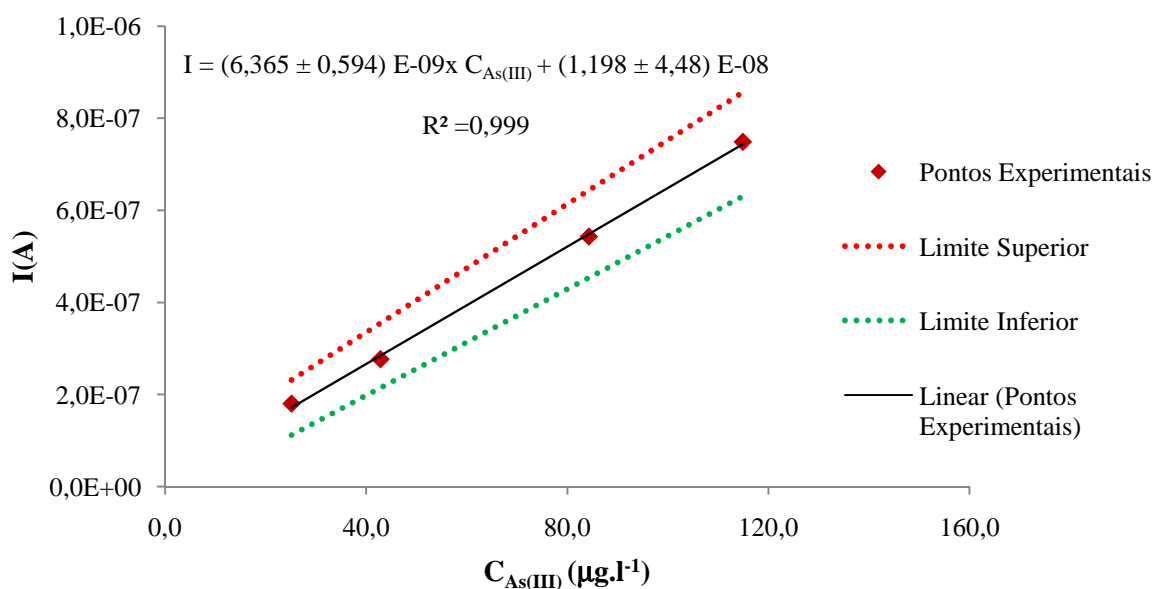


Figura 26 Recta obtida para a determinação da concentração do As(III) de uma amostra de concentração conhecida

É de referir que o desvio padrão relativo do declive da recta apresentada na figura 26, satisfaz o critério de validação, $s_b/b < 0,05$, sendo o valor obtido de 0,02.

Na tabela 20 são apresentados os valores de concentração esperados e obtidos experimentalmente.

Tabela 20 Valores das concentrações esperadas (teóricas) e as obtidas

$C_{As(III)} \text{ teórica}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	$C_{As(III)} \text{ experimental}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
1000 ± 25	$222,0 \pm 193,0$

A concentração de As(III) obtida experimentalmente é cerca de cinco vezes menor à esperada, possuindo uma elevada incerteza. Como já foi referido, na utilização desta técnica não foi possível a aplicação de alguns cuidados necessários, podendo as contaminações do material e reagentes, como também as oscilações da corrente eléctrica serem as principais razões da disparidade de resultados.

Para uma amostra de concentração conhecida ($1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) de As(V), e aplicando o método da adição de padrão, não se obteve uma recta de calibração com significado físico. Como já foi referido, a aplicação desta técnica requer a utilização de reagentes suprapuros, o que não foi possível na realização deste trabalho, sendo esta uma das razões possíveis da recta obtida.

Anexo 5 Tratamento dos resíduos laboratoriais

Recta de calibração referente ao Arsénio

A recta de calibração do arsénio foi obtida por espectroscopia de absorção atómica com gerador de hidretos.

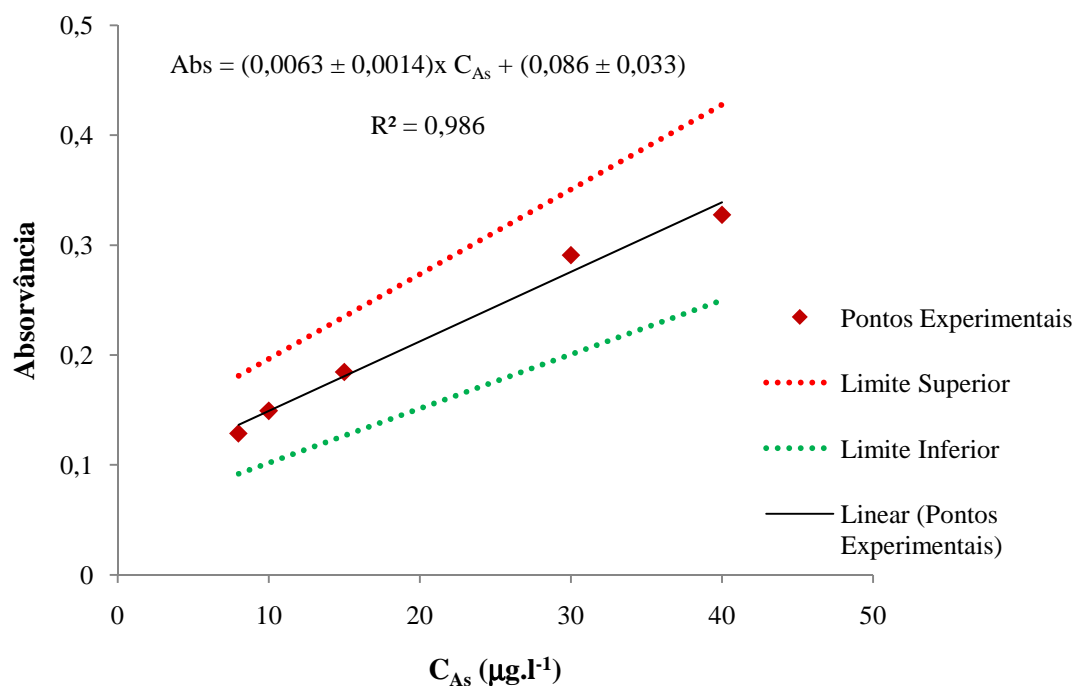


Figura 27 Recta de calibração referente ao Arsénio

Na tabela 21, apresenta-se os parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração da figura 27.

Tabela 21 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta da figura 27

s_b/b	$a-s_a$	$a+s_a$	R
0,069	0,075	0,1	0,981

Na tabela 22, são apresentados os limites de detecção e quantificação para a recta de calibração do arsénio.

Tabela 22 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração da figura 27

Abs _{detecção}	C _{detecção} (µg.l ⁻¹)	Abs _{quantificação}	C _{quantificação} (µg.l ⁻¹)
0,112	4,97	0,190	16,6

Recta de calibração referente ao Crómio

A recta de calibração do crómio foi obtida por absorção atómica

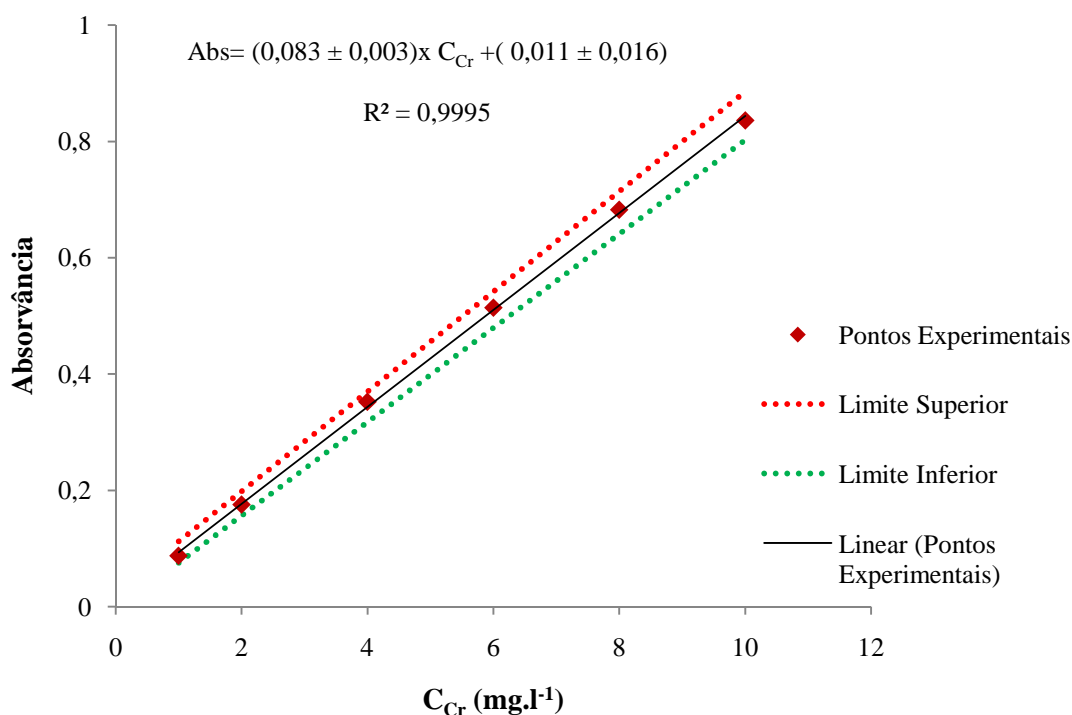


Figura 28 Recta de calibração referente ao Crómio

Na tabela 23, apresenta-se os parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta de calibração do crómio. Todos os critérios são validados com a excepção do da ordenada na origem ($a-s_a < 0 < a+s_a$), isto é, para uma concentração nula a resposta obtida não é nula. Este resultado pode advir de contaminações, de origem diversas.

Tabela 23 Parâmetros relativos à qualidade do método analítico para a recta da figura 28

s_b/b	a-s_a	a+s_a	R
0,011	0,005	0,016	0,999

Na tabela 24, são apresentados os limites de detecção e quantificação para a recta de calibração do crómio.

Tabela 24 Limites de detecção e quantificação para a recta de calibração da figura 28

Abs_{detecção}	C_{detecção} (mg.l⁻¹)	Abs_{quantificação}	C_{quantificação} (mg.l⁻¹)
0,028	0,204	0,067	0,679