

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO



Mitigação do Arsénio em Águas Subterrâneas Utilizando SBF

ADALBERTO BARBOSA MACIEIRA GOMES

Dissertação

Submetida para obtenção de grau de mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Orientadora: Professora Doutora Aurora Magalhães Futuro da Silva

Co-Orientador: Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Outubro 2011

Copyright © 2011 Adalberto Barbosa Macieira Gomes (mmg09015@fe.up.pt)

Reservados todos os direitos de publicação, tradução e adaptação.

Interdita a reprodução parcial ou integral sem prévia autorização do autor.

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

Mitigação do Arsénio em Águas Subterrâneas Utilizando SBF

ADALBERTO BARBOSA MACIEIRA GOMES

(Licenciado em Ciências de Engenharia-Engenharia de Minas e Geo-Ambiente)

Dissertação

Para obtenção de grau de mestre em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente

Orientadora: Professora Doutora Aurora Magalhães Futuro da Silva

Co-Orientador: Professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza

Outubro 2011

Copyright © 2011 Adalberto Barbosa Macieira Gomes (mmg09015@fe.up.pt)

Reservados todos os direitos de publicação, tradução e adaptação.

Interdita a reprodução parcial ou integral sem prévia autorização do autor.

Resumo

As tecnologias de eliminação do arsénio em águas subterrâneas são inúmeras, muitas das quais não são adaptáveis a todas sociedades pelo facto de necessitarem de pessoal especializado ou exigirem ajustes de alguns parâmetros como pH, adição de coagulantes, etc.

Nesta ótica, pretendemos a partir de trabalhos laboratoriais comprovar a aplicação de hidróxidos de ferro granulares e adsorventes híbridos, geralmente designados por Sorbentes Baseados no Ferro, em barreiras reativas permeáveis, traduzindo-se numa tecnologia económica e de fácil manuseio.

Realizaram-se mais de quatro ensaios laboratoriais, com configurações diferentes, em que os parâmetros relacionados com os sorbentes como, percentagem de remoção, capacidade de carga, servirão como indicadores na aplicabilidade dos mesmos.

Abstract

The technologies of elimination of arsenic in groundwater are numerous, many of which are not adaptable to all societies because they require skilled personnel or require adjustments of some parameters such as pH, addition of coagulants, etc.

Accordingly, we intend to work from laboratory to prove the application of granular iron hydroxides and hybrid adsorbents, commonly called Iron Based Sorbents in permeable reactive barriers, giving an economic and technology easy to use.

There were more than four laboratory tests, with different settings, in which the related parameters such as sorbents, percentage removal, cargo capacity, will serve as the applicability of these indicators.

Agradecimentos

À Deus.

Ngana sakidila.

Deus é grande, com ele tudo é possível. (Sabedoria Ambundo)

Agradeço e muito à minha orientadora Professora Doutora Aurora Magalhães Futuro da Silva, pela paciência, dedicação, conselhos prestados, ideais, sugestões e disponibilidade na realização desta tese.

Ao professor Doutor António Manuel Antunes Fiúza a quem coube a coorientação deste trabalho, manifesto os meus agradecimentos pela pronta disponibilidade que teve sempre que precisei ajuda, pelas grandes ideias e sugestões prestadas.

Aos professores, profissionais e colaboradores do Departamento de Minas pelos ensinamentos e ajuda neste percurso académico.

À minha família, em especial ao meu irmão Álvaro Gomes.

À minha namorada Vera Chaves, pelo apoio e cumplicidade.

À todos os meus amigos, colegas, pela generosidade, incentivo e amizade que ao longo destes 4 anos passados em Portugal me acolheram e à todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desta dissertação.

Índice

Resumo	III
Abstract	V
Agradecimentos	VII
Índice	IX
Capítulo 1	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos e metodologias	1
1.3 Organização da Dissertação	2
Capítulo 2	3
Arsênio: Propriedade, Toxicologia e Riscos para a Saúde Pública.....	3
2.1 Propriedades físicas e formas químicas do arsênio	3
2.2 Propriedades físicas do arsênio	4
2.3 Formas químicas do arsênio	4
2.4 O arsênio na água	5
2.5 Toxicidade e riscos para a saúde pública	8
2.6 O arsênio no Mundo	10
Capítulo 3	13
Tecnologias de Mitigação do Arsênio	13
3.1 Processos de precipitação	13
3.1.1 Coagulação/Filtração	13
3.1.2 Amaciamento pela Cal.....	15
3.2 Processos de adsorção	16
3.2.1 Alumina Ativada	16
3.2.2 Areia revestida com óxidos de ferro (AROF).....	19
3.3 Permuta Iônica (IX-Ion Exchange)	20

3.3.1	Introdução.....	20
3.4	Processos de Membrana	24
3.4.1	Introdução.....	24
3.4.2	Microfiltração	26
3.4.3	Osmose Inversa	26
3.4.4	Eletrodialise Inversa	27
3.5	Tecnologias Alternativas.....	27
3.5.1	Filtração/Oxidação	27
3.5.2	Ferro Modificado com Enxofre	28
3.6	Resumo.....	29
Capítulo 4		31
Mitigação do Arsênio em Águas Subterrâneas Utilizando Sorbentes na Base de Ferro..		31
4.1	Introdução.....	31
4.2	Barreiras reativas permeáveis.....	31
4.3	Descrição da tecnologia.....	34
4.4	Breve introdução a Sorção.....	35
4.5	Parte Experimental	36
4.5.1	Materiais	36
4.5.2	Método para medir as concentrações de arsênio total	36
4.5.3	Preparação da solução inicial	36
4.5.4	Preparação da Areia e Sorbentes	37
4.5.5	Preparação das colunas.....	37
4.5.6	Ensaio em Contínuo (descrição das curvas de carga).....	37
4.6	Descrição dos ensaios e análise dos resultados obtidos	41
4.6.1	Ensaio preliminares.....	41
4.6.2	Ensaio em paralelo sem dispersão dos sorbentes	47
4.6.3	Ensaio em paralelo com o sorbente disperso na areia	53
4.6.4	Comparação entre os três ensaios e sorbentes	58
4.7	Mapeamento do arsênio depois dos ensaios.....	62

4.7.1	Sorbente ARM-300	63
4.7.2	Sorbente GEH-102	64
Capítulo 5		67
Conclusões Finais		67
5.1	Conclusões.....	67
5.2	Perspetivas futuras.....	68
Bibliografia		71
Anexos		75
	Resultados e cálculos efetuados nos ensaios.	75

Lista de figuras

Figura 1: Espécies de arsénio em função do pH, primeiro o As(III) a seguir o As(V)	6
Figura 2: Diagrama Eh-pH de espécies de arsénio no sistema As-O ₂ -H ₂ O, 25 ⁰ C e 1 bar.....	7
Figura 3: Diagrama de Eh-pH para o sistema As-O-S	7
Figura 4: Diagrama de Eh-pH para o sistema As-Fe-O-S mostrando os campos de estabilidade da arsenopirite (Craw at al, 2003)	8
Figura 5: Lesões na pele causadas pela ingestão prolongada de arsénio, a esquerda a Melanoma e a direita a Doença dos Pés Pretos.....	9
Figura 6:Distribuição do arsénio no Mundo.....	11
Figura 7:Distribuição do arsénio em Portugal (a) Nos solos; (b) Na água Subterrânea.....	12
Figura 8: Esquema concecional da estrutura de funcionamento de uma BRP (Fiúza, 2009).....	32
Figura 9: BRP Contínua (Fiúza, 2009).....	33
Figura 10: BRP Funil e Comporta (Fiúza,2009)	33
Figura 11: Evolução da concentração final	38
Figura 12: Evolução de C ₀ -C(t).....	38
Figura 13: Representação da massa de arsénio retirado da solução	39
Figura 14: Massa retirada, volume de rutura e saturação	39
Figura 15: Percentagem de extração ao longo do tempo.....	40
Figura 16: Concentração do Efluente	42
Figura 17:Concentrações do efluente atenuadas	43
Figura 18: Curva C ₀ -C(t).....	43
Figura 19: Arsénio retirado cumulativo	44
Figura 20: Percentagem de extração ao longo do tempo.....	44
Figura 21: Concentrações do efluente	45
Figura 22: Curva C ₀ -C(t).....	46
Figura 23: Arsénio retirado cumulativo	46
Figura 24: Coluna de tratamento para o ensaio em contínuo	48
Figura 25: Concentração do efluente.....	49
Figura 26: Curva C ₀ -C(t).....	49

Figura 27: Massa de arsênio retirada cumulativa	49
Figura 28: Concentração do efluente.....	51
Figura 29: Curva $C_0-C(t)$	51
Figura 30: Massa de arsênio retirada cumulativa	51
Figura 31: Colunas de tratamento em paralelo.....	53
Figura 32: Concentração no efluente.....	54
Figura 33: Curva $C_0-C(t)$	54
Figura 34: Massa de arsênio retirada cumulativa	55
Figura 35: Concentrações no efluente	56
Figura 36: Curva $C_0-C(t)$	56
Figura 37: Arsênio cumulativo retirado	57
Figura 38: Percentagem de extração ao longo do tempo.....	57
Figura 39: Percentagem de extração ao longo do tempo nos três ensaios, sorbente ARM-300	59
Figura 40: Percentagem de extração ao longo do tempo nos três ensaios, sorbente GEH-102.....	59
Figura 41: Comparação da saturação para o sorbente ARM-300.....	60
Figura 42: Comparação da saturação para o sorbente GEH-102.....	61
Figura 43: Comparação dos sorbentes.....	61
Figura 44: Partícula de ARM-300	63
Figura 45: Mapeamento das concentrações em arsênio	64
Figura 46: Partícula de GEH-102.....	65

Lista de Tabelas

Tabela 1:Propriedades físicas do arsénio	4
Tabela 2: Formas químicas do arsénio	5
Tabela 3: Tipos de Resinas na Permuta Iónica.....	22
Tabela 4:Tamanho dos Poros para o Processo de Separação por Membranas (Westerhoff, 1996)	25
Tabela 5: Pressão para os Processos de Separação por Membranas	25
Tabela 6:Resumo das tecnologias Retrataadas.....	30
Tabela 7:Exemplos de sorbentes baseados no ferro (Fiúza, 2009).....	34
Tabela 8:Valores globais	45
Tabela 9: Valores globais	46
Tabela 10: Valores globais	50
Tabela 11:Valores globais	52
Tabela 12: Tempo de contacto estimado	52
Tabela 13: Valores globais	55
Tabela 14: Valores globais	57
Tabela 15: Tempo de Contacto estimado	58
Tabela 16: Valores globais dos ensaios.....	62
Tabela 17: Distribuição espacial das concentrações numa partícula de ARM-300.....	63
Tabela 18: Distribuição espacial das concentrações numa partícula de GEH-102	65

Capítulo 1

1.1 Considerações gerais

A poluição das águas naturais com arsénio é atualmente considerado um problema de sanidade internacional que afeta mais de 40 milhões de pessoas em todo mundo (USEPA, 2003). Os primeiros episódios de poluição foram inicialmente reportados no Bangladesh e em alguns países da América Latina e hoje em dia é um fenómeno global.

Estudos epidemiológicos confirmam o efeito potencialmente cancerígeno (pele, pulmão, bexiga, rins, fígado, etc.) de algumas espécies inorgânicas de arsénio, quando presentes em altas concentrações na água de abastecimento público.

De modo a resolver os problemas associados a poluição do arsénio estão em desenvolvimento várias tecnologias, algumas já patenteadas e outras que envolvem processos tecnológicos sofisticados, como é o caso da adsorção em alumina ativada. Estas, por sua vez, não se adequam a todas as sociedades, pelo facto de terem custos elevados ou por necessitarem de recursos humanos especializados.

Portanto, nesta tese pretendemos através de trabalhos laboratoriais desenvolver uma tecnologia económica de fácil manuseio, que consistirá na utilização de Sorbentes Baseados no Ferro (SBF) em barreiras reativas permeáveis.

1.2 Objetivos e metodologias

Procurou-se neste trabalho, através da realização de ensaios laboratoriais, comprovar a aplicabilidade dos SBF's, tanto em barreiras reativas permeáveis como em combinação com outra tecnologia, para mitigação do arsénio em águas subterrâneas.

Estudaram-se dois SBF's, o GEH-102 e ARM-300, realizaram-se ensaios em colunas de leito fixo, contendo areia de quartzo e o sorbente, com circulação do caudal de solução através destas, o que simula a barreira reativa permeável.

Para comprovar a aplicabilidade dos sorbentes, procurou-se determinar através de curvas de carga em coluna a capacidade de carga de cada sorbente, bem como a percentagem de arsénio removida da solução contaminada, tendo em conta o caudal de solução na coluna e o tempo de contacto interfásico sorbente-solução.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos que merecem os seguintes destaques.

Capítulo 1: neste, procurou-se de forma geral, falar sobre o arsénio, e de seguida sobre os objetivos e metodologias utilizadas na realização deste trabalho.

Capítulo 2: falou-se aqui, das propriedades químicas e físicas do arsénio, sua distribuição na água, toxicidade e riscos para a saúde pública, e sua distribuição em Portugal e no mundo.

Capítulo 3: falou-se aqui, das diversas tecnologias de remoção do arsénio na fase líquida e agrupou-se as mesmas em processos de precipitação, adsorção, permuta iónica, membranas e tecnologias alternativas.

Capítulo 4: este, por sua vez, foi o que mereceu mais atenção, nele procurou-se explicar a tecnologia de eliminação do arsénio em águas subterrâneas utilizando sorbentes baseados no ferro, em barreiras reativas permeáveis. Estruturou-se o mesmo fazendo uma abordagem sobre a tecnologia e do trabalho experimental, seguido dos ensaios e a interpretação dos resultados obtidos. Por último fez-se a análise da distribuição do arsénio nos sorbentes depois das experiências.

Capítulo 5: neste, fez-se a interpretação final dos resultados obtidos laboratorialmente e por último levantaram-se algumas perspetivas futuras de desenvolvimento da tecnologia.

Capítulo 2

Arsênio: Propriedade, Toxicologia e Riscos para a Saúde Pública

2.1 Propriedades físicas e formas químicas do arsênio

O arsênio é um elemento natural amplamente distribuído na superfície terrestre. É o 51º elemento mais abundante na terra, com uma concentração média de 1,8 mg/kg na crosta terrestre, uma concentração variável entre 0,2 à 15 mg/kg na litosfera, menos de 15 mg/kg no solo, entre 0,02 à 2,8 ng/m³ na atmosfera, e menos de 1 µg/L no ambiente aquático.

É libertado no ambiente a partir de fontes naturais ou de processos antrópicos. As fontes naturais dominantes são as atividades vulcânicas. Os processos antrópicos são numerosos incluindo, a aplicação de agrotóxicos arsenicais na terra, descarga de efluentes industriais, lixiviados de minas e de aterros, fundição de metais.

As fontes mais comuns do arsênio em ambiente natural são as rochas vulcânicas, especificamente os seus produtos de erosão e cinzas, rochas sedimentares marinhas, depósitos minerais hidrotermais, combustíveis fósseis como carvão e petróleo. Geralmente é encontrado associado ao cobalto, embora normalmente ligado ao enxofre e combinando com outros metais como Mn, Fe, Co, Ni, Ag e Sn. Tendo como principal mineral a FeAsS (arsenopirite), e outros minerais metálicos como FeAs₂ (Loellingite), NiAs (Nicolite), e CoAs₂ (esmalteite).

Ou ainda em ligações específicas, como por exemplo os arseniatos ou trioarseniatos são comuns na maioria dos minerais sulfuretados, já o As₄S₄ (realgarite) e As₄S₆ (oropimente) são os minerais mais importantes que contêm enxofre.

O Arseniato [As(V)] é a espécie de arsênio comum no meio ambiente encontrando-se maioritariamente dissolvido na água e no solo, podendo também estar integrado nos organismos vivos.

O Arsenito [As(III)] é a forma inorgânica reduzida presente minoritariamente na água, solo ou seres vivos, sendo considerado durante muito tempo como espécie mais tóxica do arsênio.

A concentração do arsênio na água é variável, podendo ser mais baixas nas águas superficiais (mares rios e lagos) e mais altas nas águas subterrâneas, especialmente nas proximidades de rochas

vulcânicas ricas em minerais contendo As (III) ou As (V). Este valor é ainda influenciado pelas atividades antrópicas. A grande dispersão do arsénio permite que ele apareça com números de oxidação -3, -1, 0, +3 e +5, assunto que trataremos mais ao pormenor a seguir.

2.2 Propriedades físicas do arsénio

As principais propriedades físicas do arsénio estão esquematizadas na tabela seguinte

Tabela 1: Propriedades físicas do arsénio

Símbolo	As
Número Atómico	33
Grupo Tabela Periódica	15
Massa Atómica	74,9216
Classificação	Metaloide
Eletronegatividade Pauling	2,18
Densidade (kg/dm ³)	5,727
Ponto de Fusão (°C)	817 (a pressão elevada)
Ponto de Ebulição (°C)	614 (Sublimação)

2.3 Formas químicas do arsénio

Como se referiu o arsénio pode aparecer com os números de oxidação -3, -1, 0, +3 e +5. Podendo também aparecer na forma orgânica ou inorgânica, naturalmente o Arsénio inorgânico é estável no estado de oxidação (-III), o gás arsénico ou Arsina (AsH_3) no estado de oxidação (0) o arsénio elementar, o arsenito no estado (+III), o arseniato no estado (+V) e os arsenetos metálicos (-I). As espécies de arsénio orgânico como o ácido DMA (Dimetilarseniato) ou MMA (Monometilarsenioato), podem ser produzidos pela atividade biológica, principalmente em zonas superficiais, mas em quantidades insignificantes, no entanto a principal fonte de produção é derivada da atividade industrial. As espécies de As (+III e +V) são tipicamente dominantes nas águas, e que merecerão maior destaque nesta abordagem.

A tabela seguinte lista, as formas químicas mais vulgares de ocorrência do arsénio (Smedley, 2002)

Tabela 2: Formas químicas do arsénio

As (-III)	Arsina (H_3As)
As (-I)	Arsenopirite [FeAsS], Loellingite [FeAs_2]
As (0)	Arsénio Elementar (As)
As (III)	Arsenito [H_2AsO_3^- , H_3AsO_3]
As (V)	Arseniato [AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4]
As, Orgânico (III e V)	Dimetilarseniato [DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$], Monometilarsenioato [MMA(V), $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ou MMA(III), $\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$], Arseonobetaina [$\text{AsB}, (\text{CH}_3)_3\text{As}^+ \cdot \text{CH}_2\text{COO}^-$], Arsenocolina [$\text{AsC}, (\text{CH}_3)_3\text{As}^+ \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]

2.4 O arsénio na água

O Arsénio encontra-se dissolvido nas águas naturais na forma aniónica, predominando espécies com números de oxidação +3 e +5 e com menos frequência, As(0) e As(-3). O As (V) aparece como H_3AsO_4 e os correspondentes produtos de dissociação (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} ; pK_{a1} : 2,3; pK_{a2} : 6,8 e pK_{a3} : 11,6), enquanto o As(III) aparece como H_3AsO_3 e correspondentes produtos protolíticos derivados que dependem do pH (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-} ; pK_{a1} : 9,2; pK_{a2} : 12,7). O estado de oxidação do arsénio e portanto a sua mobilidade são controlados pelas condições redox (potencial redox, Eh), sendo que o As(III) é mais móvel e mais tóxico que o As(V) como já foi dito.

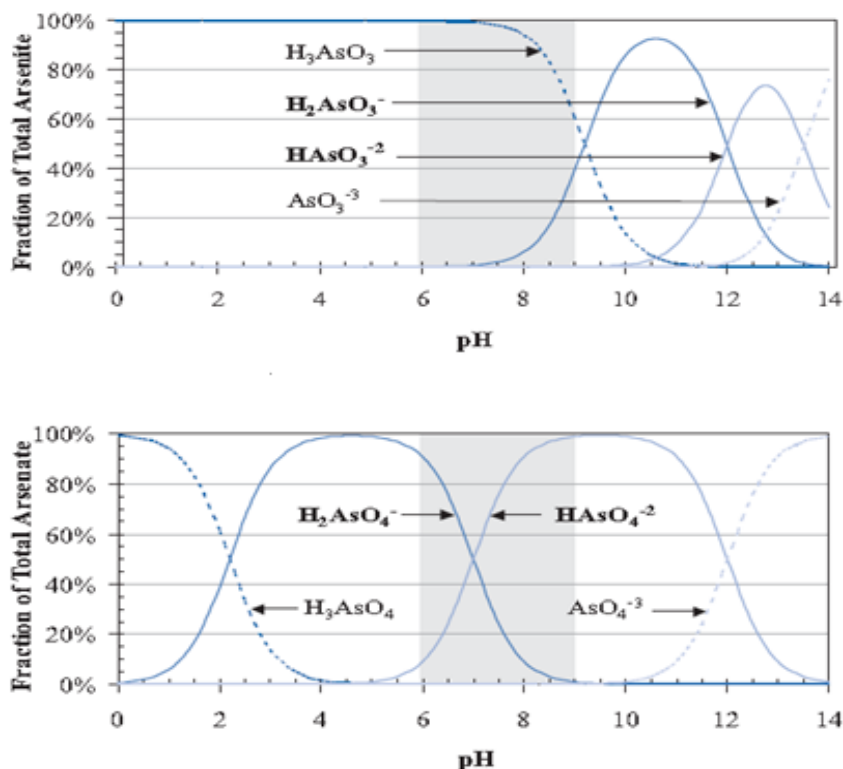


Figura 1: Espécies de arsênio em função do pH, primeiro o As(III) a seguir o As(V)

A especiação do arsênio é muito sensível a alterações no pH típico da água subterrânea (pH 6,5-8,5). Em termos gerais, em condições oxidantes, o estado As(V) predomina sobre o estado As(III), encontrando-se fundamentalmente como $H_2AsO_4^-$ para valores de pH menores que 6,9, enquanto que, para pH mais altos, a espécie dominante é o $HAsO_4^{2-}$. Em condições de extrema acidez, a espécie dominante será H_3AsO_4 , enquanto que em condições de extrema basicidade, a espécie dominante será o AsO_4^{3-} . Em condições redutoras, a pH inferior a 9,2 predominará a espécie neutra (Brookins, 1988) (ver Figura 2). Em geral, em águas superficiais, o As(V) predomina sobre o As(III). Em águas subterrâneas podem encontrar-se ambos estados de oxidação já que as concentrações de As(III) e de As(V) dependem da entrada de As no sistema, das condições redox e da atividade biológica.

A especiação química é fundamental no tratamento do arsênio, as cargas negativas facilitam a remoção por adsorção, permuta iônica e processos de coprecipitação. Uma vez que a carga do arsenito é neutra a pH natural, esta forma não é facilmente removida, já o arseniato tem uma carga negativa (-1 e -2) permitindo uma remoção com elevada eficiência, (ver Figura 1).

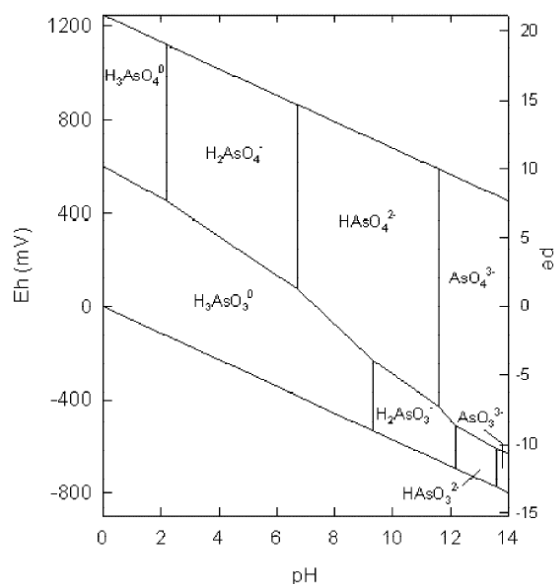


Figura 2: Diagrama Eh-pH de espécies de arsênio no sistema As-O₂-H₂O, 25⁰C e 1 bar

O diagrama Eh-pH para o sistema As-O-S está representado na figura seguinte (Figura 3). Estes diagramas constituem uma simplificação da realidade constituída normalmente por sistemas naturais muito complexos. Por exemplo, o diagrama não inclui o ferro que exerce uma enorme influência na especiação do arsênio. Por esta razão a scorodite (FeAsO₄.2H₂O) que é um importante mineral de arsênio encontrado num largo espectro de condições neutras e ácida, não está representado. Também não está representada a coprecipitação do arsênio com a pirite, com a formação de arsenopirite em condições redutoras. Já na figura seguinte (Figura 4), para o sistema As-Fe-O-S é possível encontrar a scorodite.

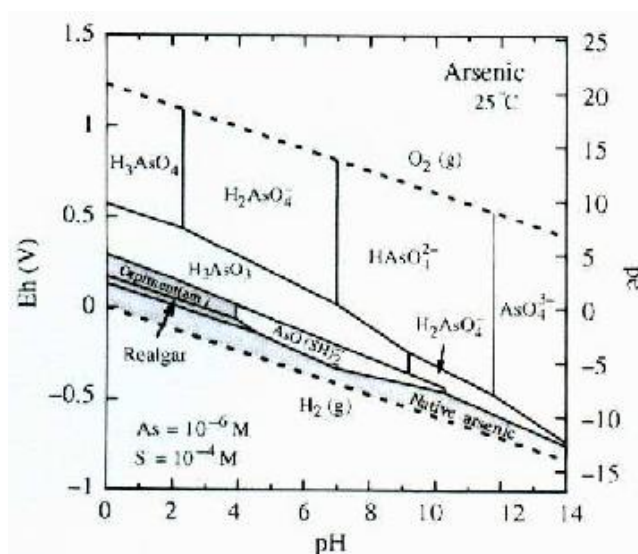


Figura 3: Diagrama de Eh-pH para o sistema As-O-S

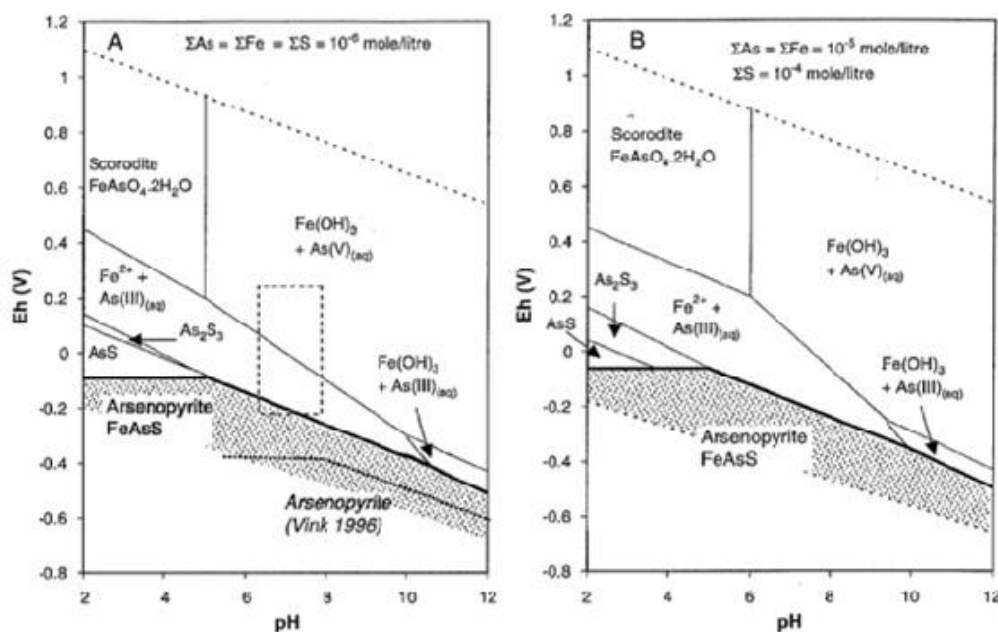


Figura 4: Diagrama de Eh-pH para o sistema As-Fe-O-S mostrando os campos de estabilidade da arsenopirite (Craw at al, 2003)

2.5 Toxicidade e riscos para a saúde pública

A poluição nas águas naturais com arsénio é atualmente considerado um problema de sanidade internacional que afeta mais de 40 milhões de pessoas em todo mundo (USEPA, 2003).

Inicialmente este problema foi reportado no Bangladesh e em alguns países da América Latina, onde as concentrações de arsénio ultrapassaram os 3,4 mg/L (exemplo Córdoba, Argentina). Em países como Nova Zelândia, Roménia, Rússia, Espanha e Estados Unidos da América, foram também encontradas concentrações variáveis entre 0,4 a 1,4 mg/L em fontes de águas carbonatadas. Já em Taiwan foram encontrados em aquíferos artesianos concentrações acima de 1,8 mg/L. Em Portugal em estudos recentes, e descritos numa base de dados do Instituto das Águas, observaram-se concentrações no Nordeste do país, entre Vila Real e Bragança em águas subterrâneas, variáveis de 500 µg/L e 1000 µg/L, sendo esta a zona mais afetada e o restante do país com valores aceitáveis para a saúde pública. (Oremland, 2003)

A exposição humana ao arsénio constitui, em muitos países, um grande problema de saúde pública. A ingestão do mesmo resulta numa intoxicação aguda ou subaguda para um período curto de exposição, normalmente um a dois dias e crónica para longos períodos de exposição. A maior parte dos casos de intoxicação aguda com arsénio é resultado da ingestão accidental de inseticidas ou pesticidas, sendo a dose letal da mesma a partir de 100 mg à 300 mg. Inespecíficos efeitos gastrointestinais, diarreias, cólicas, alterações hematológicas, incluindo anemia e leucemia, neuropatia periférica (similar ao síndrome de Guillain-Barré), insuficiência renal, insuficiência respiratória e edema pulmonar, são

características comuns de intoxicação aguda, que pode levar ao coma, ou mesmo à morte. Esta última dependendo da quantidade consumida, geralmente ocorre entre 24 horas a 4 dias.

As características clínicas da toxicidade do arsénio variam entre indivíduos, grupos populacionais e áreas geográficas. Embora ainda não esteja claro quais os fatores que determinam as ocorrências destas características, ou em particular que sistema do corpo é afetado. Assim, as pessoas expostas ao envenenamento crónico por arsénio, apresentam uma ampla gama de características clínicas comuns, de início é insidioso com inespecíficos sintomas de dor abdominal, diarreias e dor de garganta. A pele também é bastante sensível ao arsénio e mudanças dermatológicas são características relacionadas com a exposição a longo prazo. As lesões causadas na pele como hiperqueratose (desmembramento da pele das mãos e pés) e despigmentação têm sido observadas mesmo em níveis de arsénio compreendidos entre 5 a 10 µg/L.

As doenças associadas ao cancro de pele, doença de Bowen, é por exemplo uma manifestação rara em povos asiáticos e pode ser devido ao alto teor de melanina, já em pessoas caucasianas pode causar um carcinoma basocelular, sendo o período de latência para exposição de 60 anos. Observa-se ainda que o período de latência é variável para cada doença e área geográfica, como por exemplo no Vietnã é diagnosticado o aparecimento de hiperpigmentação (manchas escuras na pele) para um período de exposição de apenas 3 anos (NIOEH, 2007). Na América Latina, a endemia crónica regional hidroarsenicismo, manifesta-se pelo aparecimento de distúrbios neurológicos e graves lesões na pele (Figura 5)



Figura 5: Lesões na pele causadas pela ingestão prolongada de arsénio, a esquerda a Melanoma e a direita a Doença dos Pés Pretos

As conclusões de diversos estudos epidemiológicos confirmaram o efeito potencialmente cancerígeno (pele, pulmão, bexiga, rim, fígado, útero e vesícula biliar) de algumas espécies inorgânicas de arsénio, quando presentes em altas concentrações. Isto levou a Organização Mundial da Saúde (OMS) a recomendar em 1993, uma diminuição mais restritiva do valor, para 10 µg/L como padrão para água potável, um valor que é cinco vezes menor que o limite recomendado anteriormente. Esta redução drástica no limite máximo de arsénio emitido pela OMS tem um carácter essencialmente preventivo uma

vez que o valor estipulado não é apoiado por estudos epidemiológicos extensivos e conclusivos. Mais tarde, em 2003 a Agência de Proteção do Ambiente dos Estados Unidos da América (*United States Environmental Protection Agency*- (USEPA, 2003) elaborou uma proposta de orientações finais de avaliação de riscos de câncer. O documento revisto defende uma relação não linear entre a carcinogénese do arsénio e sua dose na água potável.

2.6 O arsénio no Mundo

Embora se tenha reportado a ocorrência de vários casos de elevadas concentrações de arsénio em todo mundo, deve-se sublinhar que as concentrações de arsénio nas águas subterrâneas são geralmente baixas ou muito baixas. A maior parte das águas têm concentrações inferiores ao limite estipulado pela OMS (<10 µg/L) ou ainda valores inferiores aos limites de detenção analítica.

Estudos realizados, nos Estados Unidos da América, em mais de 20.000 amostras de águas de poços de abastecimento público, mostraram que em 11% das amostras analisadas continham arsénio acima do valor estipulado pela OMS, 2% superior a 50 µg/L e 55% foram inferiores a 1 µg/L ou menores que o limite de detenção analítica (Focazio, 2000). Estudos semelhantes realizados na Inglaterra e País de Gales, em mais de 1200 análises de águas subterrâneas mostraram que 6% das amostras estão acima de 10 µg/L, 1% superior a 50 µg/L e 68% inferior a 1 µg/L, ou menos (Shand at al. 2007).

Mas, a ocorrência de concentrações uma ou duas vezes superiores ao limite da OMS, pode, em muitos casos, ser normal quando analisados à escala regional, se associados a ambientes geológicos e hidrogeoquímicos específicos. As mineralizações sulfuretadas têm sido associadas a este tipo de situações, isto porque os minerais sulfuretados como por exemplo a arsenopirite, podem conter concentrações elevadas de arsénio que se liberta devido ao intemperismo ou durante a exploração mineira dos mesmos. Pode também acontecer em ambientes geotermiais, devido à percolação dos fluidos geotermiais em áreas mineralizadas que contêm concentrações elevadas de arsénio.

O mapa da Figura 6, descreve-nos a distribuição de casos documentados de contaminação com arsénio nas águas subterrâneas e no meio ambiente (Smedley, 2002). Muitos destes casos, estão relacionados com áreas mineralizadas e atividade de mineração. Os exemplos documentados incluem contaminação em vários locais dos Estados Unidos e Canadá, Norte do Burkina Fasso, Grécia, Chattisgarh na Índia, México, Phibun Ron na Tailândia, e Sudoeste da Inglaterra (Smedley, 2007). Em algumas destas áreas, as ocorrências estão associadas a fluidos geotermiais, como exemplo na América Central, Japão e Nova Zelândia.

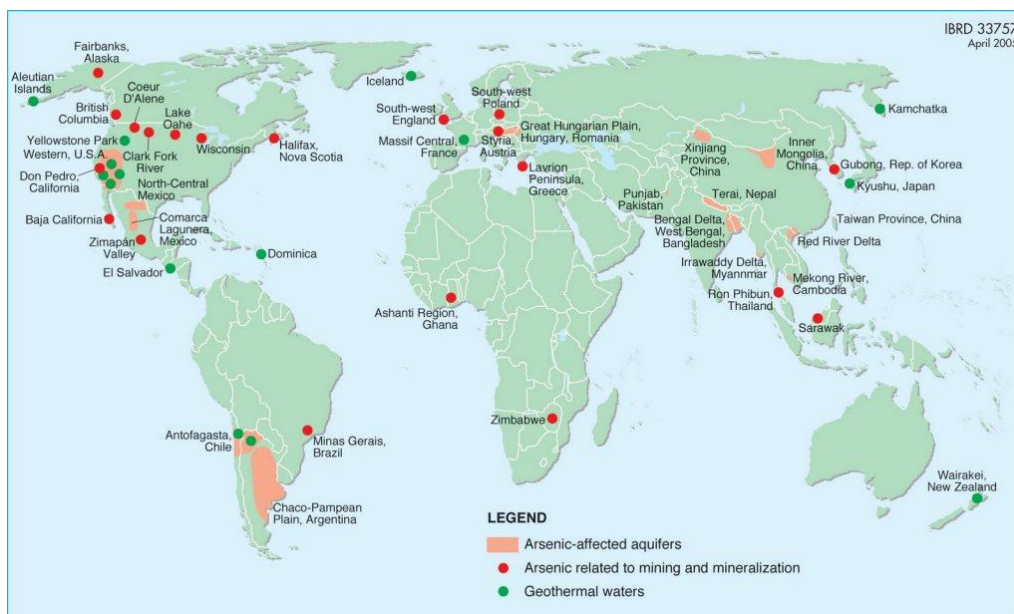


Figura 6: Distribuição do arsênio no Mundo

Para além das situações já referidas, existem zonas caracterizadas por elevadas concentrações de arsênio, mas em que estas não devem a mineralização e/ou atividade geotermal. Algumas ocorrem em aquíferos de extensão regional, que podem ser uma grande fonte de água potável para as populações. Tais aquíferos são por vezes encontrados na Argentina, Chile, México, EUA, Hungria, Roménia, Bangladesh, Índia, Nepal, Birmânia, Camboja, Paquistão, China e Vietname, (Figura 6). A maior parte destes aquíferos somente foram identificados devido ao aparecimento de problemas de saúde das populações destas regiões.

Muitas diferenças são notáveis nestas regiões sobretudo em condições hidrogeológicas e geoquímicas e algumas semelhanças são também aparentes. A maioria dos aquíferos contaminados, estão em materiais sedimentares não consolidados, normalmente do Quaternário e muitas vezes do Holoceno (<12 mil anos). Os aquíferos afetados encontram-se habitualmente em bacias interiores fechadas de ambientes áridos ou semiáridos, (como por exemplo, Argentina, México, Sudoeste dos EUA), ou em aluviões de grandes extensões ou ainda planícies deltaicas, (como, os deltas de Bengal, Irrawaddy, Rio Vermelho, vale de Mekong, e planícies do Rio Amarelo).

Em Portugal Continental, estudos realizados pelo CIGAR (Centro de Investigação em Geo-Ambiente e Recursos), ao abrigo do projeto de Tecnologias Económicas de Mitigação do Arsênio em Águas Subterrâneas Utilizando Sorbentes na Base de Ferro, financiado pela Fundação de Ciências e Tecnologia (F.C.T), teve como resultado a implementação de uma base de dados geo-referenciados da contaminação do arsênio em Portugal continental. Foi possível neste projeto reunir dados relativos a 573 pontos de amostragem. A maior parte dos pontos amostrados neste projeto tiveram em consideração o tipo de solo e algumas contaminações antropogénicas. A Figura 7 mostra-nos a distribuição do arsênio em Portugal continental.

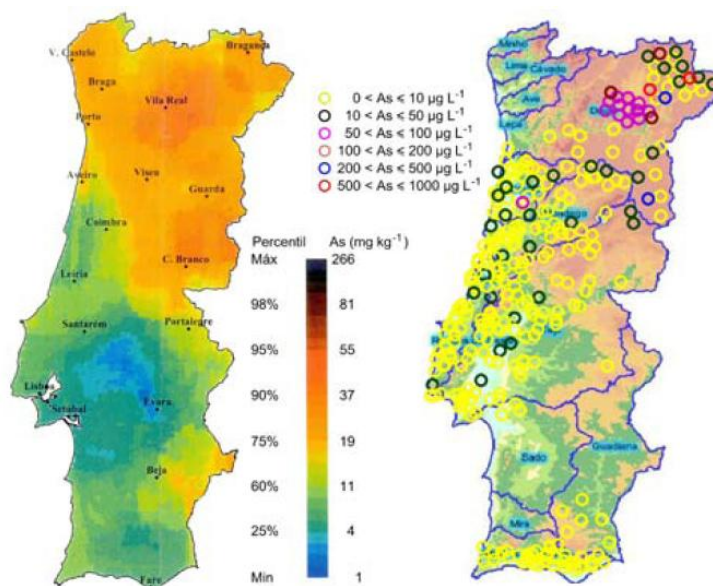


Figura 7: Distribuição do arsénio em Portugal (a) Nos solos; (b) Na água Subterrânea

De modo a compreender-se melhor a distribuição destas concentrações em todo país dividimos o mesmo em zona Norte, Centro e Sul.

Zona Norte: Esta é a mais problemática, pois é onde se encontram as concentrações mais altas de arsénio, tanto no solo como nas águas subterrâneas (ver Figura 7). Nesta zona, o arsénio está associado a antigas explorações mineiras de jazigos com mineralizações secundárias (exemplo, arsenopirite) propícias para a lixiviação do mesmo. Como exemplos deste tipo de contaminação temos a antiga mina do Tuela, agora desativada, em que foram encontradas nas águas subterrâneas lixiviadas concentrações em arsénio com cerca de 160 µg/L, ou ainda as antigas minas de Freixeda, onde nesta as concentrações podem atingir os 850 µg/L nas águas subterrâneas, contrariamente ao que acontece nas águas superficiais da Ribeira da Freixeda, localizada acima da mina. Nesta última a presença de óxidos e hidróxidos de Mn, Zn e Pb diminuem a concentração do arsénio.

Centro e Sul: Estas zonas são menos problemáticas, a maior parte das concentrações estão abaixo do valor estipulado pela OMS. As concentrações mais altas (146-2.138 µg/L) encontraram-se nos lixiviados das escombreyras da mina da Panasqueira. Apesar destes valores elevados eles não são problemáticos, no que diz respeito à poluição do rio Zêzere, devido à coprecipitação do arsénio com óxidos e hidróxidos de Fe(III) na base das escombreyras, não apresentando por isso algum perigo para as populações da zona.

É importante referir que em Portugal não temos riscos elevados de exposição da população a este veneno, pelo facto de que a maior parte das contaminações estar ligada a atividades mineiras, que por sua vez é controlada, além de que as populações não consomem habitualmente essas águas.

Capítulo 3

Tecnologias de Mitigação do Arsénio

Neste capítulo serão discutidas as diversas tecnologias de remoção do arsénio na fase líquida. A maior parte destas, estão em desenvolvimento e algumas têm aplicação industrial.

De forma a compreender melhor as tecnologias discutidas, trataremos de as agrupar em processos, tais como precipitação, adsorção, permuta iónica e separação por membrana.

3.1 Processos de precipitação

3.1.1 Coagulação/Filtração

Coagulação/filtração é um processo de tratamento onde as propriedades físicas ou químicas da matéria coloidal, dissolvida ou suspensa, são alteradas por aglomeração, de modo que adquiram densidade suficiente para sedimentar num decantador ou serem removidas por filtração.

É um processo tradicionalmente usado para remover partículas sólidas nas águas de abastecimento público. No entanto, não se restringe somente à remoção de partículas sólidas, remove também matéria orgânica natural, compostos hidrofóbicos orgânicos sintéticos. Basicamente o mesmo consiste na adição de um coagulante, normalmente sais metálicos como sulfato de alumínio, cloreto férrico ou sulfato férrico, que poderá alterar as propriedades superficiais dos sólidos dissolvidos e permitir que os mesmos se aglomerem ou enredem em flocos podendo ser removidos posteriormente.

Estudos realizados mostraram ser uma tecnologia eficiente para remoção do arsénio, mas de modo a compreendê-la melhor teremos que destacar aspetos como, pH, tipo de coagulante, concentrações iniciais de As(III) e As(V) e dosagem de coagulante.

Efeito do tipo de coagulante

Como já referido existem vários tipos de coagulantes, que apresentam rendimentos diferentes na remoção do arsénio. Como exemplo, pode referir-se um estudo realizado pela Universidade de Illinois que mostrou que para as mesmas condições iniciais a remoção do As(V) com alúmen (sulfato duplo alumínio e potássio) foi de aproximadamente 90% e com o sulfato de ferro, foi cerca de 95% (Gulledge et al. 1973). Estas remoções estão também muito dependentes do pH, parâmetro que trataremos também em pormenor neste capítulo.

Estudos semelhantes realizados por Scott (1995), em escala industrial, com águas do distrito metropolitano do sul de Califórnia que continham uma concentração média de 2,1µg/L de arsénio, mostraram que na remoção com cloreto férrico se obtiveram rendimentos de 96%, e com alúmen obtiveram-se somente 71%.

Efeito da dosagem do coagulante

No geral obtêm-se maiores remoções de arsénio com o aumento da dosagem dos coagulantes (Cheng, 1994). Como exemplo, temos as experiências realizadas por Hering (1996), onde se usou como coagulante o cloreto férrico, com a dosagem de 5 mg/L, para remover As(V) e As(III), notou-se serem muito dependentes do mesmo, podendo observar-se remoções completas de As(V) e incompletas de As(III). Uma base de dados publicada por Edwards (1994), indica-nos que, para altas dosagens de coagulantes como por exemplo 20 mg/L de cloreto férrico e 40 mg/L de alúmen, se obtêm remoções de arsénio superiores a 90%. Para dosagem inferior existe uma grande dispersão dos resultados, provavelmente causadas pela interferência de outros iões na água.

Efeitos do pH da Coagulação

O pH na coagulação é muito dependente do tipo de coagulante a utilizar e sua dosagem. No caso de estarmos em presença de alúmen o pH ótimo será entre 5-7, mas com cloreto férrico o mesmo estará entre 5-8 (Sorg, 1978). Para valores de pH inferior ou igual a 7,6 tanto o alúmen como o cloreto férrico, têm remoções significativamente semelhantes, no entanto, para valores de pH superiores, a média de remoção com alúmen é 67% e 87% para o cloreto férrico. Quando as doses de coagulantes são relativamente altas como descritas anteriormente o pH parece não interferir na remoção.

Efeito da concentração inicial de As(III) e As(V)

Para esta situação servimo-nos do estudo realizado por Logsdon (1974), em várias águas com concentrações de As(V) de 0,1 e 1 mg/L e de As(III) de 0,1 mg/L. Notou-se que para remover o As(V) tanto para a concentração de 0,1 como para 1 mg/L, usando alúmen ou sulfato férrico, se obtêm remoções superiores a 95%. Mas para valores acima de 1 mg/L a remoção diminui com o crescimento da concentração. Já para o As(III) para concentrações inferiores a 0,1 mg/L, a remoção com adição de alúmen, ou sulfato férrico atingiram valores inferiores a 70%.

Resumo

A coagulação é uma tecnologia eficiente, para a remoção do As(V) podendo obter-se rendimentos até 90%. O arsênio na forma pentavalente é muito mais facilmente removido do que o arsênio trivalente. Para pH igual a 7,6 ou inferior os coagulantes de ferro ou alumínio têm a mesma eficiência de remoção do As(V). No entanto os coagulantes de ferro têm melhor desempenho para valores de pH superiores a 7,6. No geral a remoção de arsênio aumenta com o aumento da dosagem do coagulante. Os estudos realizados mostraram também que a remoção é independente da concentração inicial de As(V) e As(III).

É uma tecnologia eficaz, mas acrescida de efeitos ambientais diversos e requer a adição de vários coagulantes para que o processo de remoção seja completado.

3.1.2 Amaciamento pela Cal

É uma tecnologia que tem como função remover a dureza da água sob a forma de cristais insolúveis de carbonato de cálcio, CaCO_3 , e hidróxidos de magnésio, Mg(OH)_2 . O termo dureza refere-se à presença na água de compostos de cálcio e magnésio. Nesta tecnologia, a remoção, é alcançada pela adição de cal (óxido ou hidróxido de cálcio) que poderá causar um aumento do pH da solução e fazer com que os compostos de cálcio nela dissolvida precipitem na forma de carbonatos de cálcio. Quando é necessário remover os compostos que contêm magnésio, adiciona-se cal, em quantidade para além do ponto de precipitação do carbonato de cálcio.

É um processo tradicionalmente utilizado nos Estados Unidos da América para diminuir a dureza da água de abastecimento público em estações de tratamento. Estudos realizados mostraram ser uma tecnologia eficiente na remoção do arsênio, mas acarreta muitos efeitos ambientais perniciosos tais como produção de grandes quantidades de lamas, além de ser considerada como uma tecnologia bastante cara. Para melhor compreender e explicar esta tecnologia de remoção do arsênio teremos que destacar aspetos como, concentrações iniciais de As(III) e As(V), estado de oxidação do arsênio e pH.

Efeito da concentração inicial de As(III) e As(V)

Estudos realizados por McNeill (1997b) mostraram que a percentagem de remoção de As(V) com hidróxido de magnésio ou carbonato de cálcio, era independente, da concentração inicial do mesmo. Como referimos anteriormente esta é uma tecnologia muito dependente do pH, como veremos mais adiante. Neste estudo é ainda ponderado a oxidação do As(III) para As(V) de modo a obter maiores remoções.

Efeitos do estado de oxidação do arsênio

No geral, a remoção de As(V) é mais eficaz do que a As(III). Estudos realizados por Sorg (1978), com uma concentração inicial de As(V) e As(III) respectivamente de 0,58 e 0,34 mg/L, com pH de 11,3 mostraram que a remoção de As(V) foi cerca de 99% enquanto que de As(III) foi cerca de 71%. O que significa que se obtiveram maiores remoções de As(V), mesmo com uma concentração inicial maior em relação ao As(III).

Efeito do pH

Como já referimos esta tecnologia é muito dependente do pH. Para explicarmos esta dependência servimo-nos de estudos realizados por Logsdon (1974), com uma água que continha uma concentração de CaCO_3 de 300 mg/L e 0,4 mg/L de As(V). Este estudo foi realizado com o pH a variar entre 8,5 e 11,5 tendo-se notado que para pH acima de 10,5 se obtiveram remoções de arsênio de quase 100%, e que para valor de pH inferiores as remoções diminuiriam. No geral, valor de pH ótimo para remoção de As(V) é aproximadamente 10,5 e para a remoção de As(III) é 11 (Sorg, 1978).

Resumo

O Amaciamento pela cal é uma tecnologia bem sucedida na remoção do As(V) podendo alcançar remoções até 99%. O arsênio na forma de arseniato (pentavalente) é mais facilmente removido do que na forma arsenito (trivalente). O valor pH ótimo para a remoção por amolecimento do As(V) é aproximadamente 10,5 e para o As(III) é de aproximadamente 11. Estudos realizados mostraram que a remoção de As(V) é independente da sua concentração inicial. Embora esta seja uma tecnologia eficiente, como dito anteriormente, produz muita lama e os custos podem fazer dela uma tecnologia inutilizável em muitos países.

3.2 Processos de adsorção

3.2.1 Alumina Ativada

No processo de adsorção com Alumina ativada (AA) os íons de uma certa solução são adsorvidos pela superfície oxidada da mesma. É considerado um processo de adsorção, embora que, na verdade, as reações envolvidas, sejam de permuta iônica (AWWA, 1990). Basicamente a alumina ativada é produzida a partir da desidratação do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, resultando num material quase que totalmente constituído por óxido de alumínio (alumina- Al_2O_3).

Como tecnologia é usada em leitos fixos, que são alimentados com água, de modo a absorverem contaminantes como flúor, arsênio, selênio, silício e matéria orgânica. A adsorção dos contaminantes é feita preferencialmente na superfície dos hidróxidos de alumina, que quando preenchida na totalidade, tal

como outras tecnologias, obrigará a uma regeneração do leito. A regeneração é realizada através de uma sequência de lavagens com reagentes, normalmente uma base forte (NaOH), seguida de um ácido forte, tipicamente ácido sulfúrico.

Estudos realizados mostram que a AA é efetivamente uma tecnologia eficaz para remover o arsênio, mas os fatores como, pH, estado de oxidação do arsênio, iões concorrentes, tempo de retenção em leito vazio e regeneração têm efeitos significativos na aplicabilidade da mesma.

Efeito do pH

Neste processo o pH tem muita importância como agente regulador da remoção, bem como, o volume de leitos (BV's, *bed volumes*, que se obtém dividindo o volume de solução cumulativo em cada instante pelo volume de sorbente do leito de AA) a serem tratados. Estudos realizados por Simms (1997), mostraram que a redução do pH de 7,5 para 6 aumentou significativamente a remoção do arsênio, e consequentemente o volume de leitos a tratar aumentou de 2 a 12 vezes.

Estudos semelhantes realizados por Hathaway (1987), mostraram que o incremento de pH de 6 para 9 diminui drasticamente a remoção do arsênio em quase 50%. Para pH 6 foram tratados mais 13,331 BV's e com pH 9 somente 800 BV's. Portanto, os níveis ácidos são considerados ideais para a remoção do arsênio, o pH de 8,2 é o ponto zero de carga para esta tecnologia.

Efeito do estado de oxidação do arsênio

Como quase todas tecnologias de tratamento o estado de oxidação do arsênio desempenha um papel importante na remoção do mesmo. No geral, o As(V) é mais facilmente removido do que As(III). Estudos realizados por Hathaway (1987), sob as mesmas condições iniciais, notaram que, para o As(V) foram tratados mais de 23,400 BV's e para o As(III) somente 300 BV's, antes do leito ficar saturado. Verificou-se ainda que a oxidação do As(III) para As(V) aumentou substancialmente a remoção total do arsênio.

Efeito competitivo dos iões

Como dissemos anteriormente é um processo que na realidade é uma permuta iônica. Mas, curiosamente, a AA tem preferência para alguns iões que a permuta iônica não tem. Esta preferência tende a ser específica para o arsênio e não é fortemente afetada pela concorrência de outros iões. A sequência geral seletiva pela AA é a seguinte (Clifford, et al., 1995)

H_2AsO_4^- [As(V)] sobre o H_3AsO_3 [As(III)]:

$\text{OH}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^- > \text{F}^- > \text{HSeO}_3^- > \text{TOC} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_3\text{AsO}_3$

Estudos realizados por Benjamin (1998) mostram que a presença de partículas associadas aos sulfatos e cloretos, produzem pouco efeito, porém a presença de matéria orgânica pode reduzir até a 50% a remoção do arsênio. Estudos semelhantes realizados Clifford (1986), mostraram também que os

sólidos totais dissolvidos (TDS- *total dissolved solids*) presentes na água podiam diminuir a remoção do arsénio em quase 50%.

Efeito do tempo de retenção em leito Vazio (EBCT-*empty bed contact time*)

Neste processo o EBCT representa o tempo que a água da alimentação (afluente) está em contacto com o meio da AA. Este parâmetro desempenha um papel importantíssimo na remoção do arsénio. Estudos realizados por Benjamin (1998), numa coluna, em que o EBCT variava de 2,5 a 15 minutos, permitiram obter concentrações de arsénio inferiores a 5 µg/L, num total de mais de 2000 horas de ensaio. Em comparação com os outros resultados a adsorção aumentou ligeiramente com o aumento do EBCT.

Regeneração

Geralmente, a regeneração do meio da AA é realizada usando uma solução de base forte, tipicamente NaOH, e em seguida um ácido forte, normalmente 2% de ácido sulfúrico. Durante o processo de regeneração a remoção de arsénio é dificultosa, o mesmo não acontece com iões de fluoreto também presentes na solução. Por isso as concentrações das bases usadas são normalmente aumentadas, da ordem de 4% de NaOH.

Estudos realizados por Clifford, et al. (1995), mostraram que a remoção do arsénio na regeneração é cerca de 50 a 70%. Remoções superiores a 80%, foram obtidas com adição de 1,25M de NaOH (Hathaway,1987). Embora necessária, a regeneração do meio, tem efeitos negativos sobre ele. A capacidade de adsorção do meio diminui entre 10 a 15% após cada etapa de regeneração e o tempo de vida útil do meio diminui consideravelmente e ocorre também uma redução drástica da remoção.

Incrustação das Resinas

Neste processo, existe uma grande quantidade de poros. A presença de grandes quantidades de sólidos em suspensão na água de alimentação pode ser um problema, resultando na incrustação da resina e diminuindo assim a sua eficácia de remoção, consequentemente uma perda de carga ao longo de todo o meio (leito).

Estudos realizados por Simms (1997), mostraram que o acúmulo de perda de carga ao longo de todo leito, depois de tratados 75,000 BV's de uma água não pré-filtrada, com uma concentração de 2mg/L de sólidos suspensos, foi mínimo, mas para volumes superiores o acumulo foi significativo. Os estudos indicam ainda que a presença de micas e sílica são particularmente problemáticas para a incrustação.

Considerações operacionais

Este é um processo limitado, e as suas aplicações em escala industrial são virtualmente inexistentes. No entanto, as experiências operacionais desenvolvidas forneceram considerações importantes para o processo, que serão discutidas aqui.

Os leitos podem ser operados em série ou em paralelo. A operação em série aumenta a remoção e evita o vazamento, (vazamento refere-se simplesmente a níveis elevados de arsénio no efluente) mas tem limites de transferência. Por outro lado, o funcionamento em paralelo aumenta o rendimento, mas não melhora a qualidade do efluente. Quando a operação é feita em série é frequente usar-se a configuração “carrossel”. Esta é constituída por três colunas, estando duas colunas em modo de produção e uma em modo de regeneração. Quando a capacidade adsorção da primeira coluna estiver esgotada ela é retirada para ser regenerada, e a segunda coluna toma o lugar da primeira e a outra coluna anteriormente regenerada é posta no lugar da segunda. Isto permite que a capacidade de troca das colunas seja máxima, e impede a fuga de efluente, ajustando também a frequência de regeneração.

Nas condições operacionais deve ser considerada a regeneração da coluna e a qualidade do efluente, pois são parâmetros que indicam muitas vezes a aplicabilidade desta tecnologia.

Eliminação dos reagentes gastos

Neste processo a eliminação dos regenerantes gastos e as resinas (leitos) de AA gastas são questões importantes. Os reagentes gastos na fase líquida podem conter quantidades elevadas de arsénio, normalmente entre 20 a 40mg/L. Estes regenerantes podem ser tratados antes da sua eliminação. Isto é possível porque durante a regeneração e acidificação é dissolvido bastante alumínio para fazer precipitar o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e o arsénio será removido através da sua coprecipitação com o hidróxido de alumínio sólido. Esta pasta, depois de seca é depositada num aterro, desde que os limites de toxidade não sejam excedidos.

3.2.2 Areia revestida com óxidos de ferro (AROF)

É pouco comum o processo de remoção do arsénio usando areia revestida com óxidos de ferro. Basicamente o processo consiste em grãos de areia revestidos com hidróxidos de ferro, usados em reatores de leitos fixos para remover as várias espécies de metais dissolvidos. Os iões metálicos da água da alimentação ao estarem em contacto com o leito são trocados na superfície dos hidróxidos. O leito apresenta uma certa seletividade na adsorção dos iões presentes na água.

Vários estudos mostraram que a AROF é eficaz na remoção do arsénio. Fatores como pH, estado de oxidação do arsénio, competição entre iões, EBCT, e regeneração, têm efeitos significativos na aplicabilidade deste processo. Não falaremos aqui pormenorizadamente sobre o EBCT por ser praticamente semelhante ao AA.

Efeito do pH

Para este processo o pH tem efeito significativo na adsorção de arsénio. Estudos realizados por Benjamin (1998), em reatores de leitos fixos conduziram uma construção de uma isotérmica, que indica a remoção do As(V) em vários níveis de pH. Estes mostraram que o aumento de pH de 5,5 para 8,5 diminui a adsorção do arsénio aproximadamente 30%.

Efeito do estado de oxidação do arsénio

Muito semelhante aos outros processos, o estado de oxidação do arsénio desempenha um papel importante na remoção. O As(V) é mais facilmente removido, já o As(III) nem tanto. Em estudos realizados por Benjamin (1998), mostraram que a adsorção de As(V) foi muito mais rápida que a de As(III) durante as primeiras horas de exposição e mais lento depois disso. O As(V) adsorvido entre 2 a 24 horas foi aproximadamente 60%, já para As(III) foi de 50%.

Efeito competitivo dos iões

A concentração dos iões concorrentes na água de alimentação será um fator importante para este processo. Nos estudos realizados por Benjamin (1998), foram avaliados o efeito do sulfato e cloreto na solução, tendo mostrado que o aumento das concentrações dos mesmos de 0 a 100 mg/L não influenciou a remoção do As(V), já a adição de 4mg/L de um composto orgânico reduziu a remoção do arsénio em quase 50% .

Regeneração

Neste processo a regeneração é feita de maneira semelhante à realizada no processo de alumina ativa (AA). Na regeneração é usada uma base forte, tipicamente NaOH e subsequentemente neutralizada com um ácido forte, normalmente H_2SO_4 . Os padrões utilizados na AROF são qualitativamente semelhantes aos utilizados em colunas, que utilizam água, mas a eficiência de remoção diminui ligeiramente após cada uma das duas etapas de regeneração.

3.3 Permuta Iónica (IX-Ion Exchange)

3.3.1 Introdução

A permuta iónica (IX) consiste na adsorção seletiva de aniões ou catiões, complexos ou não, existentes numa solução, por resinas sintéticas apropriadas, em condições operatórias convenientes. Para realizar esta adsorção a água da alimentação (solução) deve passar continuamente sobre o leito de resinas de forma ascendente, ou descendente, até o mesmo ficar completamente carregado. O carregamento completo da resina ocorre quando os iões da água de alimentação preenchem na totalidade os iões descobertos da resina. Normalmente este carregamento é atingido depois de tratados entre 300 a 60,000 BV's, sendo necessário posteriormente a regeneração da mesma.

É uma tecnologia usada em muitas áreas industriais. Na remoção do arsénio ela tem em consideração parâmetros da qualidade da água tais como pH, iões concorrentes, tipo de resina, alcalinidade, e a influência da concentração do arsénio ou ainda outros requisitos como afinidade da

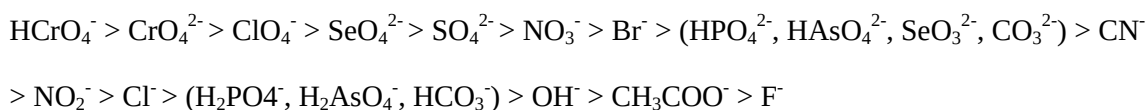
resina para o contaminante, regenerantes gastos, requisitos para descarte da resina, efeitos secundários da qualidade da água, parâmetros da operação e projeto.

Efeito do pH

O pH, neste processo, tem grande influência na remoção do arsênio, mas é variável para cada resina. Em estudos realizados por Clifford, et. al. (1995), numa resina aniônica, e fortemente básica, mostrou que o pH nos valores de 6,5 a 9 é o mais favorável e que fora deste intervalo a remoção do arsênio diminui drasticamente. No entanto as águas subterrâneas contaminadas com arsênio normalmente apresentam o pH elevado o que oferece a IX uma certa vantagem na remoção, sendo muitas das vezes o ajuste de pH não necessário.

Efeito competitivo dos iões

A concorrência entre os iões da solução para preencherem a resina pode afetar significativamente a eficiência de remoção, bem como a aplicabilidade desta tecnologia. Normalmente para a remoção do arsênio, são usadas as resinas fortemente básicas, sendo estas aplicáveis numa ampla gama de pH. A ordem de troca na maioria das resinas fortemente básicas é mencionada abaixo, com a preferência de adsorção a ser maior para os componentes do extremo esquerdo.



Embora que estas resinas tenham afinidade muita alta com o arseniato na forma HAsO_4^{2-} , alguns estudos realizados mostram que a presença de níveis elevados de sólidos dissolvidos e sulfatos pode ser problemático, podendo estes competir com o arseniato e consequentemente diminuir a eficiência de remoção (AWWA, 1990). Portanto, níveis de TDS superiores a 500 mg/L e sulfatos acima de 25mg/L não são recomendáveis. Outros estudos indicam ainda que a presença de ferro, Fe(III) na solução pode ser também um problema, isto porque o ferro forma compostos complexos com o arsênio e estes não são removidos por IX.

Tipo de resina

São várias as resinas utilizadas industrialmente como, catiónicas (Fortemente Ácidas e Fracamente Ácidas), aniônicas (Fortemente Básicas e Fracamente Básicas) e adsorventes (Amônio Quaternário Tipo I, Amina e Hidróxidos). Para a remoção de arsênio são utilizadas particularmente as fortemente básicas, no entanto estas tendem a preferir alguns iões de sulfatos e cloretos sobre o arseniato. Pesquisas futuras poderão produzir resinas seletivas monovalentes que selecionem o arseniato e eliminem os outros iões concorrentes (EPA, 1994).

Muitas resinas estão disponíveis para a remoção de arsênio. Algumas já disponíveis comercialmente e tendo sido utilizadas em estudos relevantes para a IX, que serão resumidas na Tabela 3. Os dados da mesma tabela representam os BV's para a exaustão utilizando resinas virgens de IX. No

entanto, deve-se ter em atenção que a capacidade do leito diminui ligeiramente ao longo do tempo. A escolha de resina pode ser específica para cada local, devendo ser feitos estudos preliminares e necessários para determinar o tipo de resina ideal.

Tabela 3: Tipos de Resinas na Permuta Iônica

Resin	Type	Operating Parameters	BVs to Exhaustion	Reference
Dowex 11	2	Bed Volume: 0.8 cu ft Flowrate: 1 gpm EBCT: 5.6 min Depth: 2.5 - 5 ft Sulfate/As Ratio: 60:1 TDS/As Ratio: 2500:1	4,200	Clifford and Lin (1986)
Ionac ASB-2	2	Bed Volume: 0.8 cu ft Flowrate: 1 gpm EBCT: 5.6 min Depth: 2.5 - 5 ft Sulfate/As Ratio: 60:1 TDS/As Ratio: 2500:1	4,940	
Dowex SBR-1	1	Bed Volume: 1.0 cu ft Flowrate: 1 gpm EBCT: 7.5 min Depth: 3.8 ft Sulfate/As Ratio: NR TDS/As Ratio: NR	2,800	Hathaway and Rubel (1987) Fox (1989)
Ionac ASB-1 and Dowex 11	1	Bed Volume: 0.014 cu ft Flowrate: NR EBCT: NR Depth: NR Sulfate/As Ratio: 420:1 TDS/As Ratio: 9200:1	• 200 • 400-500 (projected if oxidation to As(V) is preformed)	Clifford and Lin (1985)
• A-300E (bench-scale) • A-300E (full-scale)	2	Bed Volume: 0.0018 cu ft Flowrate: 0.035 gpm EBCT: NR Depth: 1.33 ft Sulfate/As Ratio: 300:1 TDS/As Ratio: NR	• 1,340-1,640 • 5,000-7,000	Malcolm Pimie (1992)

Configuração do processo

A configuração correta do processo de IX, melhora muito a remoção do arsênio e minimiza a frequência de regeneração das resinas. Em alguns casos será necessário trabalhar em operações em série ou ainda implementar outro método de funcionamento de modo a evitar fugas de arsênio para o efluente. Normalmente a operação em carrossel é a mais utilizada.

Outra opção para minimizar os níveis de arsênio no efluente é operar as colunas de IX em contracorrente, neste modo, a água da alimentação é aplicada numa direção e os regenerantes em direção oposta, de forma a eliminar o vazamento.

Normalmente as colunas de IX são projetadas para um fluxo de cocorrente, onde a água de alimentação e regenerantes são aplicados na mesma direção. No entanto, esta configuração aumenta a probabilidade de ocorrer vazamento, contrariamente ao que acontece quando se opera em contracorrente

Incrustação da resina

Tal como nas outras tecnologias, nas resinas de IX podem ocorrer incrustações, geralmente devido à deposição de alguns minerais (exemplo, minerais que contêm cálcio), ou ainda devido a deposição de partículas presentes na água da alimentação. A presença de grandes quantidades de sólidos suspensos na água da alimentação, muitas vezes exige a filtração da mesma antes do processo de IX. A precipitação de ferro presente na água da alimentação pode também originar a incrustação. Alguns estudos realizados indicam ainda que a presença de micas na solução pode resultar numa diminuição entre 3 a 5% dos BV's totais para a exaustão da coluna.

Regeneração

Neste processo, a regeneração é feita, dependendo, do tipo de resina. Como exemplo, nas resinas fortemente básicas é comum utilizar-se, primeiro um regenerante concentrado de NaCl e em seguida água para enxaguar a mesma. É comum ainda utilizar-se vários tipos de regenerantes, desde os concentrados aos diluídos, estes por sua vez apresentam rendimentos diferentes. Habitualmente com os concentrados a regeneração faz-se com apenas 2 BV's, enquanto que com os diluídos são necessários 5 BV's.

EBCT

Poucos foram os estudos realizados, para testar o efeito do EBCT no desempenho deste processo. Clifford (1986), mostrou que a redução do mesmo de 5 para 1,4 minutos reduziu consideravelmente a remoção do arsénio. Resultados de estudos recentes realizados pela AWWARF (1998), executados em quatro colunas de IX com o EBCT variando entre 2,5 e 15 minutos, mostraram que o menor EBCT podia originar maiores Volumes de Leitos (BV's) tratados, tendo somente como desvantagem o aumento da frequência de regeneração. No entanto, o menor EBCT pode ser preferível de modo a reduzir custos ao longo prazo.

Resumo

A IX é realmente uma tecnologia eficaz para remover o arsénio. Podendo obter-se rendimentos até 99%. É uma tecnologia dependente do tipo de resina, que por sua vez depende do pH para remover o arsénio. A presença de outros iões na água é um problema que pode originar a incrustação da resina e consequentemente a diminuição do rendimento da mesma. A utilização de regenerantes faz com que a mesma acarrete vários efeitos ambientais posteriores para a eliminação dos mesmos. Recomenda-se ainda para a mesma, menor tempo de contacto em leito vazio de modo a diminuir os custos operatórios envolventes.

3.4 Processos de Membrana

3.4.1 Introdução

As membranas são barreiras seletivas que permitem a passagem de alguns elementos (componentes) de uma solução e obstruem outros. O movimento da solução no interior da membrana requer uma força motriz (ou seja uma diferença de pressão entre os dois lados da membrana). Os processos de membrana são muitas vezes classificados pelo tipo de força motriz, habitualmente, o gradiente de pressão, concentração, potencial elétrico e temperatura. Os processos de membranas que serão discutidos aqui incluirão somente o gradiente de pressão e o gradiente do potencial elétrico.

O processo de membrana com o gradiente de pressão é classificado muitas vezes pelo tamanho dos poros em quatro categorias: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Tipicamente a classificação pelos poros são apresentadas pela Tabela 4. O tamanho dos poros definirá a pressão a ser usada, por exemplo os processos de alta pressão como nanofiltração e osmose inversa têm os poros relativamente pequenos comparado com os processos de baixa pressão ou seja microfiltração e ultrafiltração. A Tabela 5, indica-nos a gama de pressões para estes processos. A separação na membrana é feita de várias formas e dependendo do tipo de membrana, por exemplo, a NF e a OI removem os constituintes da solução por difusão química (Aptel, et al., 1996), já a MF e UF removem por exclusão física. A vantagem da difusão química é a remoção de grandes quantidades de componentes da solução que a exclusão física não faz, no entanto a desvantagem é o aumento de energia, necessária para os processos de alta pressão.

O processo de membrana com o gradiente de potencial elétrico também pode ser usado para a remoção de arsénio. Este processo inclui neste tema apenas a eletrodialise inversa (EDR-*electrodialysis reversal*). Em termos de remoções de contaminantes realizáveis a EDR é comparável a OI.

Tabela 4: Tamanho dos Poros para o Processo de Separação por Membranas (Westerhoff, 1996)

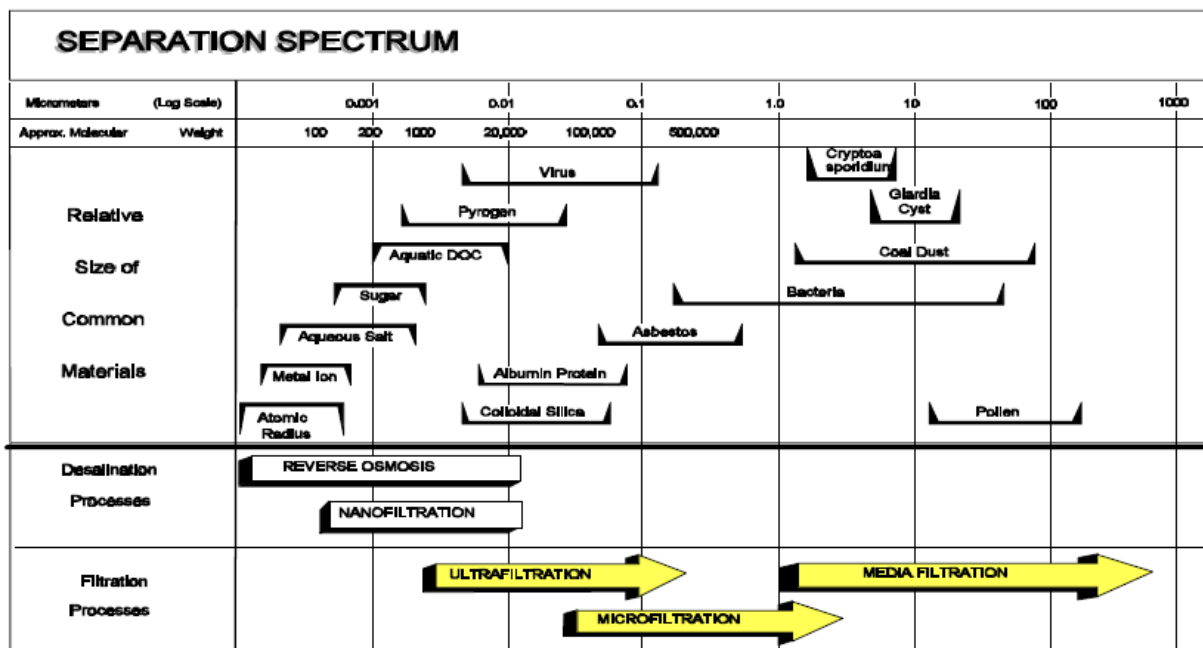


Tabela 5: Pressão para os Processos de Separação por Membranas

Membrane Process	Pressure Range
MF	5 - 45 psi
UF	7 - 100 psi
NF	50 - 150 psi
RO	100 - 150 psi

Remoção do arsênio com o processo de membranas

O processo de membranas pode remover o arsênio através da filtração, repulsão elétrica e adsorção de compostos de arsênio. Quando as partículas de arsênio são maiores que o tamanho dos poros da membrana fornecida, serão rejeitados devido a exclusão de tamanho. Porém o tamanho é assim um fator de influência de rejeição. Estudos realizados têm mostrado que algumas membranas podem rejeitar compostos de arsênio, que são uma ou duas vezes menores que o tamanho dos poros da mesma, indicando que a remoção não é apenas um mecanismo de esforço físico (AWWARF, 1998). Formas e características químicas dos compostos de arsênio desempenham um papel importante na rejeição do arsênio. As membranas podem também remover os compostos de arsênio através da repulsão ou adsorção na superfície das mesmas. Estes dependem das características químicas, particularmente da carga e hidrofobicidade, tanto das matérias constituintes da membrana como os constituintes da água da

alimentação. Vários estudos têm sido realizados no qual foram avaliados algumas membranas e o processo de remoção do arsênio. Estes por sua vez serão discutidos com mais pormenores mais adiante.

3.4.2 Microfiltração

A viabilidade da Microfiltração como técnica de remoção de arsênio é altamente dependente da distribuição do tamanho das partículas de arsênio na água de alimentação. O tamanho dos poros das membranas de MF são relativamente grandes para remover o arsênio dissolvido ou coloidal. No entanto, este processo pode remover partículas de arsênio, embora que sozinho não o faça eficientemente, a menos que tenhamos uma grande quantidade de arsênio. Normalmente a concentração de partículas de arsênio nas águas subterrâneas é inferior a 10% e nas águas superficiais é variável entre 0 a 70%.

Para aumentar a eficiência de remoção nas águas com menor percentagem de partículas de arsênio a MF é combinada com outros processos, como exemplo a coagulação. No entanto, na aplicabilidade desta tecnologia devemos ter em conta a influência da concentração e percentagem de partículas de arsênio.

3.4.3 Osmose Inversa

Osmose inversa é uma tecnologia tradicionalmente usada para a dessalinização da água do mar. Basicamente o processo é resumido como, a separação de componentes orgânicos e inorgânicos da água devido à pressão exercida por uma membrana semipermeável ser maior à pressão osmótica da solução. A força da pressão da água através da membrana semipermeável deixa para trás os sólidos dissolvidos. O resultado é um fluxo de água pura, essencialmente livre de minerais, partículas e bactérias. Normalmente a água da alimentação tem uma certa pressão osmótica que será vencida pelo gradiente de pressão interior do sistema de OI, produzindo-se assim água quase pura.

É uma tecnologia eficaz para a remoção do arsênio, comprovada em vários estudos laboratoriais e aplicação em escala industrial (AWWARF, 1998). Remove os constituintes dissolvidos de uma solução, incluindo arsênio dissolvido (o arsênio nas águas subterrâneas é normalmente dissolvido entre 80 a 90%).

Tal como outras tecnologias, o As(V) é mais facilmente removido do que o As(III), e a presença de grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida pode afetar no rendimento da remoção. No geral, esta tecnologia é capaz de atingir concentrações de arsênio no efluente de 0.002 mg/L, quando o arsênio está presente como As(V), já para o As(III) a remoção não é significativa, ponderando-se uma pré-oxidação para converter o As(III) em As(V).

3.4.4 Eletrodiálise Inversa

Eletrodiálise Inversa (EDR- *electrodialysis reversal*) é um processo em que os íons de uma solução são transferidos através de membranas que são seletivamente permeáveis para cátions ou ânions sob a influência direta da corrente elétrica. O mecanismo de separação é realmente um processo de permuta iônica.

Neste processo, as membranas são arranjadas numa matriz, ou numa pilha, colocados entre os eletrodos opostos, com alternância de cátions e ânions e membranas permutadoras. A mobilidade dos cátions e ânions restringe-se à direção dos eletrodos atraentes, e isto resulta na alternância de conjuntos de compartimentos contendo água com baixas e altas concentrações de íons. Normalmente os íons viajam desde a menor para a maior concentração. A eletrodiálise inversa é um processo, em que existe uma inversão periódica no sentido da trajetória dos íons, causadas pela inversão da polaridade dos eletrodos. A vantagem da inversão de polaridade é a redução do potencial de incrustação das membranas, que também minimiza o pré-tratamento requerido para este processo.

Os sistemas de EDR, são frequentemente requisitados, uma vez que não requerem a adição de produtos químicos (EPA, 1994). Em termo de qualidade da água tratada a EDR tem sido comparada com a OI (AWWARF, 1996).

Não foram muitos os trabalhos que se debruçam exclusivamente sobre este processo para a remoção de arsênio. Alguns estudos efetuados, utilizando EDR para tratar a água de San Ysidro, New México, também serviram como fonte de tratamento de outras tecnologias de remoção do arsênio (Clifford, et al., 1995). As águas tiveram concentrações 0.188mg/L de arsênio e tendo-se obtido remoções superiores a 90%. Tal como em outros processos a remoção do As(V) é superior à do As(III).

3.5 Tecnologias Alternativas

3.5.1 Filtração/Oxidação

A Filtração/Oxidação realmente é uma tecnologia eficaz para a remoção do arsênio. Pesquisas sobre a mesma, têm sido focadas principalmente na filtração com areia verde (*greensand*). A *greensand* é geralmente o nome dado à areia ou sedimentos contendo uma elevada percentagem da glauconite mineral $((K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$. Para a remoção do arsênio ela é misturada com permanganato de potássio ($KMnO_4$) até estar totalmente revestida com óxidos de manganês, em particular dióxido de manganês.

Esta tecnologia é multifacetada e inclui a oxidação, permuta iónica e adsorção. Os compostos de arsénio deslocam espécies do óxido de manganês (presumivelmente OH^- e H_2O), tornando a superfície dos mesmos recetíveis para novos iões. A natureza oxidativa da superfície do manganês converte o As(III) em As(V) , sendo este último adsorvido. O resultado da transferência de eletrões é a adsorção do As(V) , e o manganês reduzido, Mn(II) é liberado da superfície.

A eficácia desta tecnologia na remoção do arsénio é dependente da qualidade da água do afluente. Estudos realizados por Subramanian (1997), mostraram que existe uma grande correlação entre a concentração de Fe(II) no afluente e a percentagem de remoção do arsénio. Os testes indicaram um aumento de 41% para 80% na remoção do arsénio consoante o aumento da proporção Fe/As de 0 a 20. O autor apontou ainda que as elevadas concentrações de Mn(IV) e Ca no afluente podem afetar a eficiência de remoção.

Como nas tecnologias anteriormente referidas, quando o leito estiver completamente carregado, deverá ser regenerado. Normalmente o regenerante é uma solução com excesso de permanganato de potássio (KMnO_4). Deve-se ainda pensar na possibilidade de uma pré-filtração de modo a melhorar a qualidade da água do afluente.

3.5.2 Ferro Modificado com Enxofre

O processo de ferro modificado com enxofre (SMI, *Sulfur-Modified Iron*) é um processo de remoção de arsénio, desenvolvido pela Hydrometrics (1997). O mesmo consiste na mistura de três componentes, o enxofre elementar em pó ou outro composto de enxofre, um agente oxidante, normalmente H_2O_2 e por último, ferro em pó. Estes são homogeneizados e em seguida adiciona-se água. O agente oxidante serve para converter o As(III) para As(V) .

Este é tipicamente um processo de adsorção. Foram realizados vários estudos em águas com diferentes contaminações de arsénio e obtiveram-se remoções acima dos 90%. No entanto, verificou-se que o rendimento era influenciado pelo pH. Por exemplo, para pH 8, aproximadamente 20 miligramas de arsénio foram removidos para cada grama de ferro gasto, para pH 7, foram removidas mais de 50 miligramas de arsénio.

Nesta tecnologia o efeito do EBCT também é importante, tendo-se verificado maior remoção para longos períodos de contacto. É ainda notável que nesta tecnologia o leito gasto, foi classificado como resíduo não perigoso. Os seus custos de operação, quando as condições operatórias garantem valores de pH inferiores a 8 é significativamente baixo quando comparado com outras tecnologias, como por exemplo, a osmose inversa e alumina ativada.

3.6 Resumo

As tecnologias de remoção do arsénio têm sido desenvolvidas em quase todo mundo, sendo muitas delas adaptadas às condições sócio-económicas de cada população envolvente. As várias tecnologias aqui discutidas foram agrupadas em processos tais como precipitação, adsorção, permuta iónica, separação por membrana e tecnologias alternativas.

Todas elas apresentam graus de eficiência elevados, embora que dependentes de vários parâmetros para que as mesmas sejam bem sucedidas. Na tabela seguinte (Tabela 6) apresentam-se de forma resumida, os ajustes dos parâmetros necessários às tecnologias aqui abordadas. Parâmetros como pH e adição de coagulantes, não são necessários em todas as tecnologias. A especificidade de cada uma torna-as mais eficientes umas que as outras.

Algumas características das tecnologias apresentadas neste capítulo são as seguintes:

- Alumina ativada é cara, precisa de correção do pH e pessoal especializado;
- O processo de coagulação/filtração exige a adição de coagulantes e correção de pH;
- As resinas de permuta iónica, necessitam de investimentos altos e a sua aplicabilidade depende da concorrência com outros iões presentes na água;
- A osmose inversa permite a remoção simultânea do arsénio e outros iões, mas tem custos extremamente elevados;
- O amaciamento pela cal precisa de correção de pH e produz muita lama, fazendo dela uma tecnologia cara e com efeitos ambientes perniciosos.

Tabela 6:Resumo das tecnologias Retratadas

Tecnologias	Processo	Porcentagem de Remoção	Ajuste de pH	pH ideal	EBCT	Tipo de componente	Iões Concorrentes	Regeneração	Concentração inicial de As(III) e As(V)	Tipo de Resina	Configuração do processo	Resíduos
Coagulação/Filtração (Ferro)	Precipitação	90%	sim	5 à 8	---	Ferro	Não	Não	Dependente	Não	Não Importante	----
Coagulação/Filtração (Alumínio)	Precipitação	90%	sim	5 à 7	---	Alumínio	Não	Não	Dependente	Não	Não Importante	---
Amaciamento pela Cal	Precipitação	99%	sim	10,5-As(III) e 11 As(V)	---	Cal	Não	Não	Independente	Não	Não Importante	Grandes quantidades de Lamas
Alumina Ativada	Adsorção	80%	sim	Inferior a 8.2	Maior	Alumina	Sim	Sim	Dependente	Resina de AA	Importante	Pasta de Hidróxido de Alum.
Areia Revistida com Óxidos de Ferro (AROF)	Adsorção	60%	sim	Inferior a 5.5	Maior	AROF	Sim	Sim	Dependente	Resina de AROF	Importante	Regenerantes Gastos
Permuta Iónica	Permuta Ionica	99%	sim	6.5 à 8 para resinas anionicas	Menor	Resinas Permutadoras	Sim	Sim	Dependente	Resinas Fortemente Básicas	Importante	Regenerantes Gastos
Microfiltração	Exclusão Física	/	sim	7 à 9	----	----	Não	Não	----	---	----	Águas residuas Toxicas
Osmose Inversa	Difusão Química	99%	sim	6.8	----	----	Não	Não	Dependente	----	----	Águas residuas Toxicas
Electrodialise Inversa	Difusão Química	90%	sim	7.1	----	----	Não	Não	Dependente	---	----	----
Filtração/Oxidação	Oxidação/Permuta Iónica/Adsorção	90%	sim	---		Glauconite	----	----	Dependente	---	----	---
Ferro Modificado com Enxofre	Adsorção	90%	sim	Inferior a 8	Maior	----		----	---	---	----	---

Capítulo 4

Mitigação do Arsénio em Águas Subterrâneas Utilizando Sorbentes na Base de Ferro

4.1 Introdução

As tecnologias convencionais para tratamento das águas subterrâneas contaminadas, por bombagem e tratamento, são subsequentemente inconvenientes por causa do alto custo acrescido, especialmente quando o tratamento é prolongado, e é difícil captar em contínuo toda a água contaminada e assim reduzir as concentrações dos poluentes para os níveis máximos permitidos.

Em consequência novas tecnologias estão a ser desenvolvidas para o tratamento in-situ tais como reabilitação, barreiras reativas permeáveis, oxidação química, atenuação natural monitorizada, etc. De todas estas tecnologias a que tem despertado o maior interesse são as barreiras reativas permeáveis, que serão objeto de análise neste capítulo. Estão ainda em desenvolvimento outros métodos tais como tratamento químico in-situ e eletrocinética. O tratamento químico in-situ envolve a injeção no solo de um oxidante (geralmente permanganato de potássio), que no caso do arsénio promove a oxidação do As (III) para As (V), que coprecipita com os óxidos de ferro. A aplicação da eletrocinética baseia-se numa corrente elétrica de baixa densidade entre elétrodos colocados no solo, de modo que o arsénio na forma iónica seja mobilizado em direção ao ânodo (Fiúza, 2009). Também foram testadas várias combinações destas tecnologias.

4.2 Barreiras reativas permeáveis

As barreiras reativas permeáveis (BRP) são um tipo de tratamento in-situ semipassivo que se baseia na passagem da água subterrânea através de um meio poroso onde existe um reagente sólido que promove reações químicas, bioquímicas, ou ainda processos de sorção para transformar ou imobilizar os contaminantes. O conceito de barreiras reativas permeáveis (BRP) é relativamente simples. Coloca-se material reativo no subsolo num local em que a água subterrânea se deva mover através deste. A BRP não é uma barreira para a água mas uma barreira para o contaminante, como mostra a Figura 8. A permeabilidade da barreira é geralmente superior à do aquífero, sendo esta constituída por um material sólido inerte e um outro reagente capaz de reagir com o contaminante

transformando-o numa forma ambiental inócua. A barreira deve interceptar a pluma de contaminação sendo normalmente construída perpendicularmente ao sentido de escoamento do aquífero. De acordo com experiências realizadas neste campo, definiu-se que os materiais a utilizar nas BRP deverão obedecer os seguintes critérios:

- a) Serem suficientemente reativas para reduzir a concentração do contaminante no aquífero.
- b) Serem permeáveis para se ajustar à velocidade de percolação da água no fluxo subterrâneo.
- c) Manterem a permeabilidade e a reatividade durante um período de tempo, normalmente em escala de anos.
- d) Não implicarem custos económicos demasiados altos.

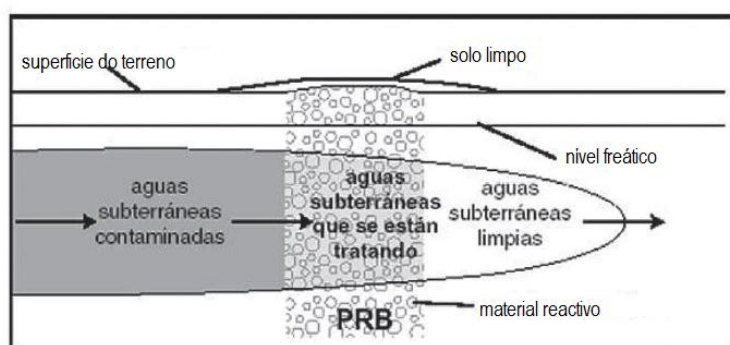


Figura 8: Esquema concepcional da estrutura de funcionamento de uma BRP (Fiúza, 2009)

Normalmente as barreiras são construídas em duas configurações básicas: o sistema funil e comporta e as BRP contínuas. Ambas requerem escavações pelo que a sua aplicação tem sido limitada a profundidades entre os 15 e os 20 m. O sistema de funil e comporta utiliza barreiras impermeáveis clássicas, dispostas de uma forma afunilada, para dirigir a pluma para a “comporta” constituída pela barreira reativa permeável. Este sistema altera mais o padrão de escoamento da água subterrânea que o sistema de barreira contínua. Em qualquer dos sistemas a permeabilidade da zona reativa deve ser igual ou superior à permeabilidade do aquífero para evitar desvios da água subterrânea em torno da barreira reativa (Fiúza, 2009).

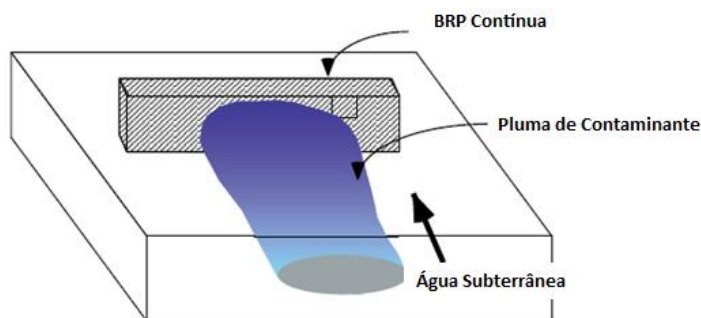


Figura 9: BRP Contínua (Fiúza, 2009)

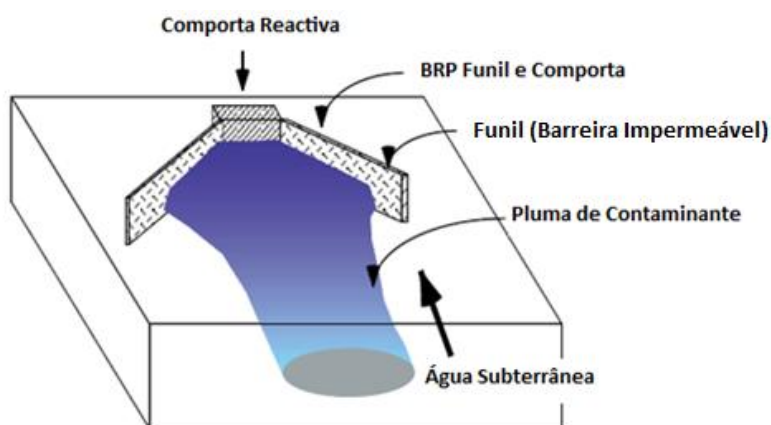


Figura 10: BRP Funil e Comporta (Fiúza, 2009)

Hoje em dia são possíveis configurações mais complexas, utilizando-se por exemplo, cartuxos amovíveis preenchidos com um sorbente ou uma resina de permuta iônica, que são retirados e substituídos quando a sua capacidade de carga for atingida.

No tratamento do arsênio da água subterrânea usando BRP têm sido testadas várias configurações para as barreiras, bem como vários materiais. Referimos aqui os que têm tido mais aplicação: a) ferro elementar; b) escórias dos fornos de siderurgias; c) materiais sorbentes tais como misturas de hidróxidos de ferro e alumina ativada; d) barreiras multifuncionais, múltiplas ou compósitas, constituídas por uma primeira barreira de composto, ou outro material orgânico que promova a redução microbiana dos sulfatos, seguido de uma segunda constituída por ferro elementar ou outro material sorbente (Fiúza, 2009).

4.3 Descrição da tecnologia

A eliminação do arsénio nas águas subterrâneas, como descrito anteriormente, é efetuado de diversas formas e tecnologias. A escolha de uma tecnologia eficiente, em termos económicos, requer um aprimoramento dos meios existentes para cada sociedade. Nesta ótica pretendemos desenvolver uma tecnologia com pouco custos e fácil manuseio, com recurso ao uso de hidróxidos de ferro granulares e adsorventes híbridos, geralmente designado por Sorbentes Baseados no Ferro.

A investigação incidirá sobre a utilização de barreiras reativas permeáveis (BRP) com base em SBF's e inicialmente compreenderá um tratamento em duas fases: primeiro a oxidação prévia do arsénio e a sua fixação in-situ pelo SBF. As barreiras a serem consideradas são do tipo de funil e comporta. Como as reações são irreversíveis as comportas devem ser facilmente amovíveis para substituição. A composição da comporta pode ser feita com um material inerte, normalmente areia e o reagente.

A Tabela 7 exemplifica alguns dos Sorbentes Baseados no Ferro disponíveis no mercado. São materiais que podem ser utilizados em colunas de leito fixo, idênticas às colunas com Alumina Ativada e que são também suscetíveis de utilização em BRP.

Tabela 7: Exemplos de sorbentes baseados no ferro (Fiúza 2009)

Exemplo de Sorbentes Baseados no Ferro		
Nome do produto	Companhia	Tipo de Material
Adsorpas	Universidade Técnica de Berlim	Hidróxido de ferro granulado, α -FeOOH
ARM 300	BASF	Óxidos de ferro (Hematite, α -Fe ₂ O ₃)
G2	ADI International	Ferro modificado; Diatomitos revestidos a hidróxido de ferro
SMI III	SMI	Ferro / Enxofre
GEH	U.S. filter / General Filter Products	Hidróxido de ferro granular; Fe(OH) ₃ e FeOOH Akagenéite (β -FeOOH)
Bayoxide E33	Bayer AG	Óxido de ferro; 90% α -FeOOH (Goethite)

A aplicação desses sorbentes em escala industrial, tanto para as BRP como para outras tecnologias requer estudos minuciosos. Procurou-se a partir do trabalho experimental a nível laboratorial demonstrar a aplicabilidade dos mesmos, que posteriormente estudos em escala industrial poderiam completar a ideia.

4.4 Breve introdução a Sorção

As reações que ocorreram na coluna de leito fixo são inteiramente de sorção, logo desperta o nosso interesse em falar desta, embora não profundamente, destacaremos alguns aspetos que nos são importantes.

Sorção é o processo pelo qual um composto (contaminante ou sorbato) se move de uma fase para outra através de uma fronteira (Fiúza, 2009). Muitas vezes é referido como a ação combinada da absorção e adsorção.

A adsorção é uma operação que se baseia na retenção de partículas líquidas ou gasosas de um fluído (adsorvato) à superfície de um sólido (adsorvente, sorbente). Este processo acontece devido à atração gerada entre o adsorvente e o adsorvato.

Um sólido será considerado um bom adsorvente quanto maior for a sua superfície externa e interna (área total dos poros), isto é, quanto maior for a sua área superficial disponível para contactar com o adsorvato. Sabe-se que a adsorção ocorre sobretudo na superfície interna, se disponível, nomeadamente nos poros existentes, porque é onde a área superficial disponível para a adsorção é maior.

A sorção pode ser de três tipos: física, química e permuta iónica. Na adsorção física o adsorvato fica retido na superfície do adsorvente devido à fracas forças de atração ou forças de Van der Waals. É um processo normalmente reversível quando a quantidade de adsorvato no fluído diminui em demasiado.

No caso da adsorção química estabelecem-se ligações químicas entre átomos ou moléculas pertencentes ao adsorvente e ao adsorvato. Normalmente forma-se uma camada de adsorvente sobre o adsorvato até que a capacidade deste último esgote.

Este tipo de adsorção é normalmente irreversível conduzindo à remoção do poluente apenas recorrendo ao aquecimento a altas temperaturas ou a uma variação de pH. Por fim, na permuta iónica, o adsorvente cede iões ao fluído recebendo deste outros iões, mas mantém-se sempre a eletronegatividade.

Um dos principais objetivos de uma experiência de adsorção é a determinação de isotérmicas de adsorção que descrevem a relação de equilíbrio entre a massa de adsorvato em solução e a quantidade adsorvida na superfície, a temperatura constante. Existem modelos empíricos que, normalmente, podem ser ajustados aos dados obtidos experimentalmente.

Uma isotérmica pode ser realizada variando a quantidade de material adsorvente para uma dada concentração de contaminante, durante um determinado tempo de contacto.

Para controlar a velocidade de adsorção recorre-se a estudos de cinética que permitem um melhor entendimento do mecanismo de remoção. A cinética de adsorção pode ser afetada por vários fatores como é o caso do tamanho das partículas do adsorvente, da temperatura e do pH.

Dada a estrutura do nosso trabalho experimental, sabe-se que as reações de sorção são completamente químicas e é importante referirmos que para o nosso trabalho não ajustamos nenhum modelo empírico de sorção já existente.

4.5 Parte Experimental

4.5.1 Materiais

Os sorbentes utilizados, não sofreram uma purificação suplementar.

Todas as soluções de arsênio foram preparadas a partir da diluição direta de uma solução padrão de 1000 mg/L de As(III) na água do abastecimento público.

As colunas utilizadas foram totalmente limpas e a areia foi totalmente livre de contaminação.

Os sorbentes utilizados foram os GEH-102 e ARM-300

4.5.2 Método para medir as concentrações de arsênio total

As determinações do arsênio total nas amostras recolhidas em laboratório foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivo acoplada a um gerador de hidretos (EEO-ICP-GH), e por espectrometria de absorção atômica acoplada a um gerador de hidretos (EAA-GH).

As análises foram feitas em duas etapas. Para as duas primeiras experiências, foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivo acoplada a um gerador de hidretos, e as duas últimas por espectrometria de absorção atômica acoplada a um gerador de hidretos.

Algumas das amostras recolhidas ao longo do trabalho experimental foram preservadas a pH inferior a 2, tal foi conseguido com a adição de 100 µL de HCl concentrado a 37%.

4.5.3 Preparação da solução inicial

As soluções iniciais foram todas preparadas por diluição direta de uma solução padrão de 1000mg/L de As(III) na água do abastecimento público.

Para as seis experiências realizadas, foram preparados em média 30 litros de solução para cada coluna de ensaio com a concentração média de 1000µg/L.

4.5.3.1 Preparação da Solução padrão de 1000mg/l As(III)

Pesamos numa balança analítica, para um goblé de vidro de 50ml, 0.1320 g de As_2O_3 (o As_2O_3 deve ser previamente seco na estufa a 150°C durante 2 horas). Adicionamos 1 mL de solução 20% (m/v) de NaOH e, com auxílio de uma vareta de vidro, dissolvemos rapidamente o As_2O_3 . Logo que a solução se apresente completamente límpida adicionamos rapidamente um pouco de água desionizada e, com cuidado, 2 mL de HCl concentrado, agitando com a vareta. Transferimos quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 100 mL e ajustamos o volume com água desionizada e agitamos bem.

Transferimos para um frasco de plástico de 100 mL com a identificação da solução e respetiva concentração; colocamos uma etiqueta com a data de preparação e o nome do operador. A solução tem a validade de 6 meses.

4.5.4 Preparação da Areia e Sorbentes

A areia de quartzo usada foi totalmente livre de qualquer contaminação. Foi usada no interior da coluna com o objetivo de aumentar o tempo de residência da solução na coluna, visto serem utilizadas massas muito pequenas de sorbentes. A granulometria usada teve em conta as perdas de carga durante a operação na coluna, que não devem ser muito elevadas.

Foram usadas em todas as experiências cerca de 200 g de areia, 150 g para a parte inferior da coluna e 50 g para a superior, para cada coluna de ensaio.

Os sorbentes usados não sofreram uma purificação complementar nem foram preparados previamente. Foram usados em todas as experiências 1500 mg de sorbentes para cada coluna de ensaio.

4.5.5 Preparação das colunas

As colunas foram preparadas consoante os desafios que nos propusemos alcançar, evoluindo da configuração mais simples, em que o sorbente é colocado aproximadamente a meia altura da coluna, sendo a parte inferior e superior preenchidas com areia, até à configuração em que se faz uma mistura homogénea do sorbente com a areia.

4.5.6 Ensaio em Contínuo (descrição das curvas de carga)

Durante os ensaios foram obtidos várias curvas de carga dos sorbentes. Através destas curvas foi possível determinar os valores globais para cada sorbente como, capacidade de carga, ou ainda a percentagem total de arsénio extraído da solução. Através de uma breve explicação procuramos descrever como determinamos estas curvas, uma vez que os nossos resultados laboratoriais não foram ajustados a nenhum modelo de sorção já existente.

Durante o ensaio poderá passar ao longo da coluna de leito fixo uma solução inicial com a concentração C_0 ($\mu\text{g/l}$), em arsénio, num meio contendo areia e uma quantidade de sorbente M_0 (kg), onde o arsénio é captado ou absorvido pelo sorbente, e à saída da coluna o efluente terá uma concentração inferior ou igual C ($\mu\text{g/L}$), em arsénio.

São recolhidas amostras no efluente e analisadas a concentração total em arsénio C ($\mu\text{g/L}$), e ao mesmo tempo é controlado o volume de solução passado V (mL) e o caudal Q (mL/min).

Feitas as análises das concentrações do efluente podemos representar a sua evolução ao longo do tempo.

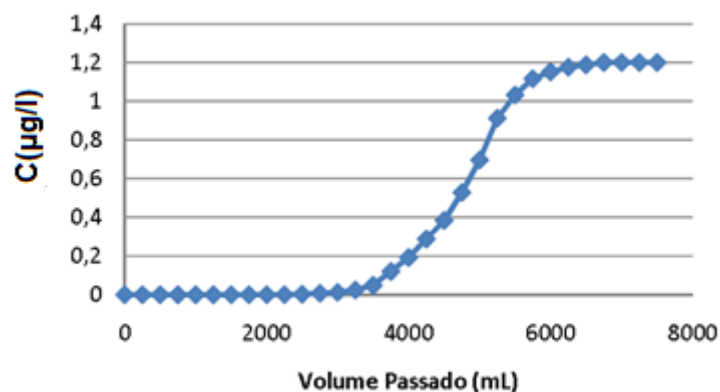


Figura 11: Evolução da concentração final

Com os dados existentes podemos determinar a quantidade de arsênio captada ou absorvida pelo sorbente em cada instante de tempo decorrido através da curva $C_0 - C(t)$ ($\mu\text{g/l}$).

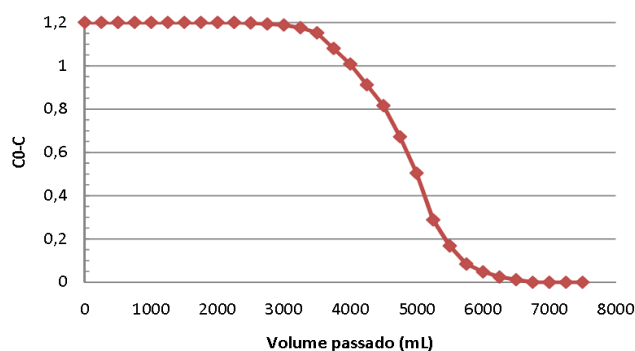


Figura 12: Evolução de $C_0 - C(t)$

Com esta curva, podemos determinar a massa de arsênio retirada da solução, através do integral de 0 ao volume de saturação V_s (mL) em função do volume passado.

$$M = \int_0^{V_s} (C_0 - C) dV$$

Ou seja a área representada pela figura seguinte:

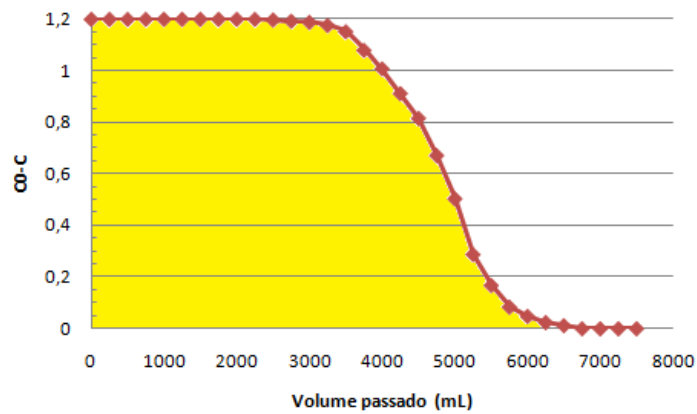


Figura 13: Representação da massa de arsênio retirado da solução

Esta área pode ser calculada aproximadamente identificando os volumes de rutura e de saturação. Subdivide-se a área total A em duas subáreas.

- Subárea A_1 dada pela área do retângulo compreendido entre a origem e o volume de rutura (V_r).
- Subárea A_2 dada pela área do triângulo obtida, unindo V_r com V_s .

Naturalmente

$$M = A = A_1 + A_2$$

O procedimento está esquematizado na Figura 14.

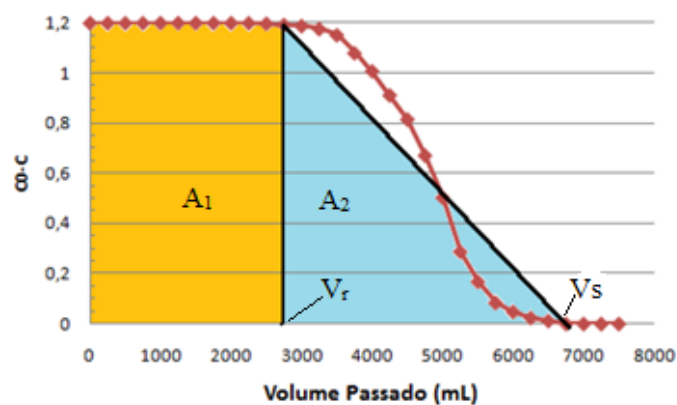


Figura 14: Massa retirada, volume de rutura e saturação

O volume de rutura neste caso é o volume da alimentação passado até o efluente conter uma concentração em arsênio igual a uma percentagem fixada da concentração existente na alimentação.

O volume de saturação é o volume de solução passado até as concentrações de arsênio, na alimentação e no efluente, serem iguais.

Finalmente depois de conhecida a massa de arsénio cumulativa retirada da solução M (μg), podemos calcular a capacidade de carga do sorbente Y_c ($\mu\text{g}/\text{mg}$, g/kg), pela razão de M (μg), com a quantidade de sorbente usada na coluna M_0 (mg), valor que nos é muito útil.

$$Y_c = \frac{M}{M_0}$$

Com os dados existentes podemos ainda representar a evolução temporal da percentagem instantânea do arsénio extraído da solução, dividindo a quantidade de arsénio retirada da solução M (μg), entre dois instantes consecutivos pela massa de arsénio com a concentração C_0 (μg) passada na coluna. A curva é representada na Figura 15.

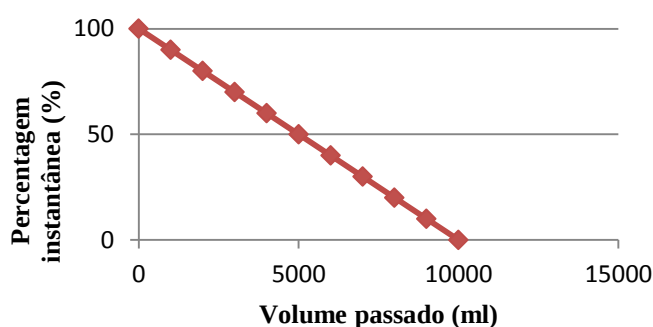


Figura 15: Percentagem de extração ao longo do tempo

Com o valor da massa total de arsénio retirado da solução podemos determinar a percentagem total de arsénio extraído da solução ou rendimento da extração, pela razão de M (μg), pela massa total de arsénio com a concentração C_0 (μg) passada na coluna.

$$\% \text{ de extracção} = \frac{M}{C_0}$$

Depois de determinados os valores globais como a capacidade de carga ou ainda a percentagem de arsénio removido da solução, podemos determinar outros parâmetros dependentes dos sorbentes como tempo de contacto entre as duas fases, solução sorbente. Para determinação deste, são necessários as propriedades individuais do sorbente como densidade media ρ (kg/m^3), densidade media dos grãos ρ_{gr} (kg/m^3), massa de sorbente utilizada e o caudal de solução do efluente Q (cm^3/s).

Consequentemente para determinar este parâmetro teremos que determinar primeiramente a porosidade E (%) do sorbente, volume real do sorbente V_r (cm^3), volume do sorbente com vazios V_{rv} (cm^3), e o volume de vazios no sorbente V_v (cm^3).

Porosidade:

$$E = 1 - \frac{\rho}{\rho_{gr}}$$

Volume real de sorbente:

$$Vr = \frac{M_0}{\rho_{gr}}$$

Volume do sorbente com vazios:

$$Vrv = (1 + E) \times Vr$$

Volume de vazios no sorbente:

$$Vv = Vrv - Vr$$

E finalmente o tempo de contacto da solução com o sorbente T (s),

$$T = \frac{Vv}{Q}$$

4.6 Descrição dos ensaios e análise dos resultados obtidos

O grande objetivo deste trabalho experimental é estudar ou comprovar a aplicabilidade dos SBF's em barreiras reativas permeáveis para mitigação do arsénio em águas subterrâneas. Para tal, realizou-se ensaios experimentais com dois SBF's, o GEH-102 e ARM-300. Realizaram-se ensaios em colunas de leito fixo, contendo areia de quartzo e o sorbente, com circulação do caudal de solução através destas, o que simula a barreira reativa permeável.

Para comprovar a aplicabilidade dos sorbentes, procurou-se determinar através de curvas de carga em coluna a capacidade de carga de cada sorbente bem como a percentagem de arsénio removida da solução contaminada, tendo em conta o caudal de solução na coluna e o tempo de contacto interfásico, sorbente-solução.

4.6.1 Ensaios preliminares

4.6.1.1 Sorbente GEH-102

Para o sorbente GEH-102, para se obter a curva de carga em coluna, preparou-se uma solução com a concentração total em arsénio de 1002 µg/L. Com a coluna montada previamente, colocou-se 1,5 g de sorbente a meio da camada de areia, aproximadamente a meia altura da coluna, tendo o sorbente constituído uma camada autónoma e de pequena espessura. Bombeou-se a solução ascensionalmente a um caudal constante de 0,174 L/h através do leito da coluna de forma a minimizar perdas de sorbente para o efluente, caminhos preferências e efeitos de parede. Utilizou-se uma bomba peristáltica multicanal da marca ISMATEC.

Durante aproximadamente 7 dias, fez-se passar cerca de 30 L de solução. Periodicamente recolheram-se cerca de 40 amostras do efluente com cerca de 15 mL e analisou-se o arsénio total, simultaneamente, mediu-se o volume de solução passado. Os resultados e alguns cálculos são apresentados no anexo I.

Depois dos resultados das análises das concentrações do efluente, representou-se graficamente a evolução temporal das mesmas. A representação gráfica é feita pela Figura 16.

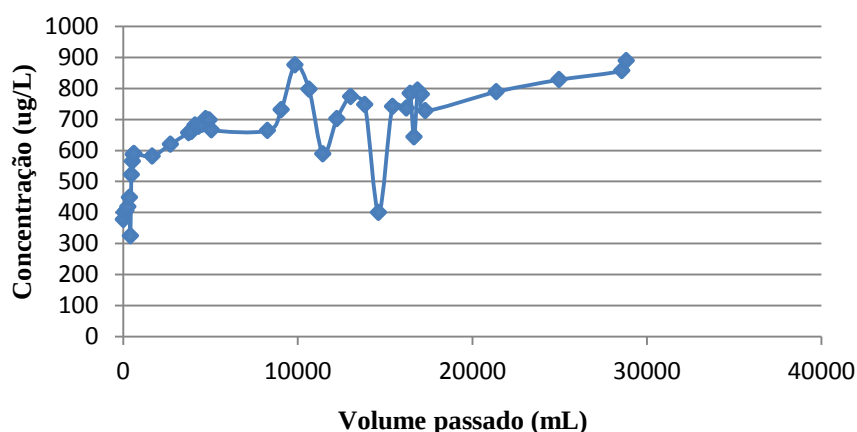


Figura 16: Concentração do Efluente

Da curva da figura anterior verifica-se que: nos primeiros minutos de passagem da solução contaminada na coluna, não ocorreu a remoção total do arsénio, observa-se também que no final do ensaio a concentração do efluente estava muito afastada da concentração da alimentação ($C_0=1002 \mu\text{g/L}$) e por último observa-se em alguns pontos, concentrações oscilatórias, que talvez estejam associadas a fatores intrínsecos aos métodos analíticos utilizados.

Das observações feitas, podemos concluir que: o tempo de contacto do sorbente com a solução é insuficiente e por esta razão não temos concentrações nulas no efluente; não se atingiu a situação de saturação do sorbente, associa-se este facto pelo pouco tempo de contacto interfásico.

Pode-se atenuar as oscilações das concentrações do efluente fazendo um alisamento da curva, resolveu-se assim, substituir cada concentração por uma média móvel constituída pela média aritmética de 5 valores, o próprio valor e as duas concentrações procedentes e antecedentes, com exceção das duas primeiras e últimas concentrações.

Na Figura 17 são apresentados os valores das concentrações alisadas do efluente, que foram utilizados nos cálculos efetuados.

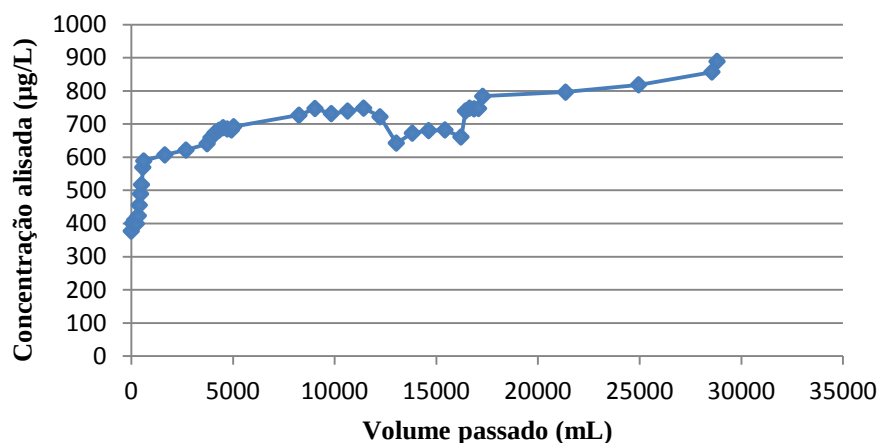
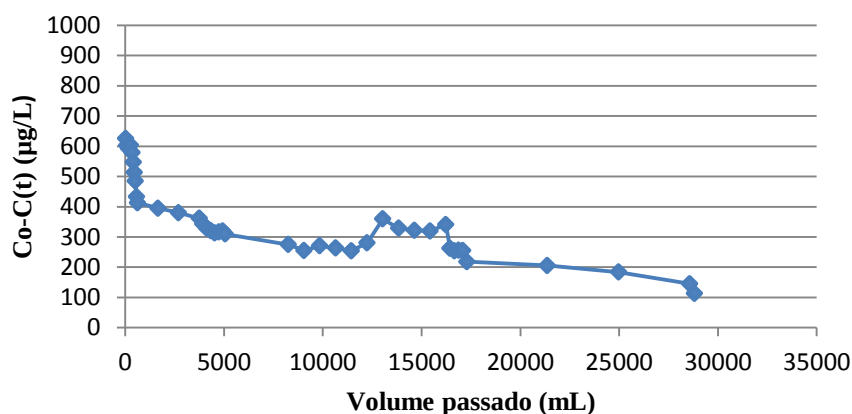


Figura 17: Concentrações do efluente atenuadas

Depois dos resultados das concentrações no efluente, pode-se determinar a capacidade de carga do sorbente. Primeiramente determina-se a curva $C_0-C(t)$, onde C_0 a concentração na alimentação e $C(t)$ a concentração alisada do efluente no instante t . Dividindo a curva anterior em pequenos trapézios e calculando as áreas destes trapézios, definidos entre cada dois instantes consecutivos, de tempo t_n e t_{n+1} com volumes de solução passados V_n e V_{n+1} , sendo as ordenadas respectivamente C_0-C_n e C_0-C_{n+1} , ou simplesmente o integral desta curva relativamente à variável volume passado, permite-nos calcular a massa de arsénio cumulativa retirada da solução e, desta forma, a capacidade de carga do sorbente.

Os valores calculados da curva $C_0-C(t)$ são representados na Figura 18.

Figura 18: Curva $C_0-C(t)$

Seguidamente, com os valores da curva anterior calculou-se a massa cumulativa de arsénio retirado da solução em função do volume passado. A curva obtida está representada na Figura 19.

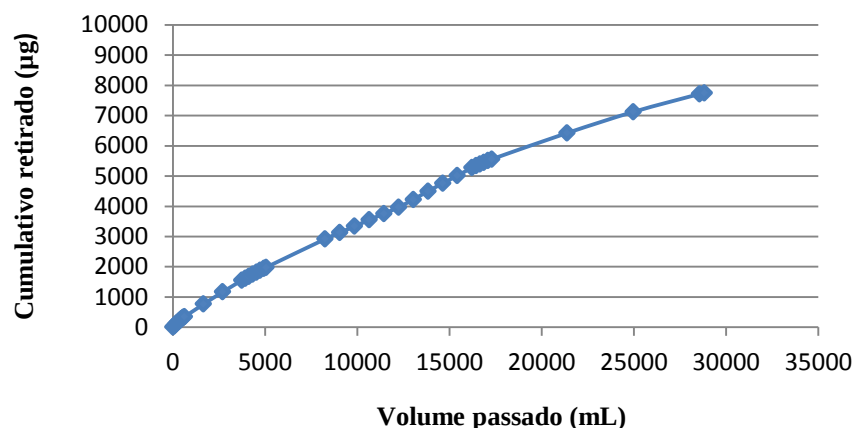


Figura 19: Arsênio retirado cumulativo

Com os valores da curva anterior pode-se determinar a evolução temporal do rendimento instantâneo da extração do arsênio da solução em função do volume passado. Para tal, dividiu-se a massa cumulativa de arsênio retirado da solução (µg) pela massa de arsênio com a concentração C_0 (µg) passada na coluna. A curva obtida está representada na Figura 20.

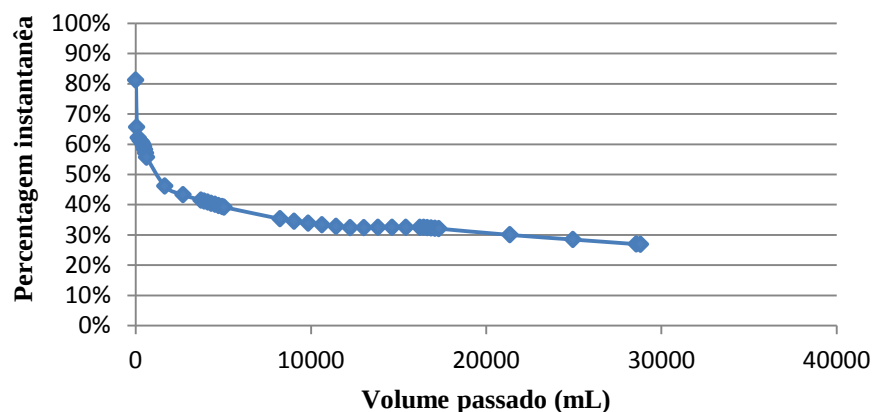


Figura 20: Percentagem de extração ao longo do tempo

Da observação da figura anterior verifica-se que o rendimento de extração é elevado no início, se reduz progressivamente desde 80% até aos 28% ao longo do tempo. Mais uma vez, a análise da curva sugere que a saturação do sorbente não foi atingida e sugere igualmente a inexistência de um tempo de contacto interfásico suficiente. Foi por isso decidido repetir este ensaio mas, com um caudal de solução inferior na coluna, de forma a melhorar o tempo de contacto entre as fases.

Analisadas as curvas, pode-se calcular para este ensaio, os valores globais, que são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores globais

Caudal médio de passagem (mL/min)	2,91
Massa de sorbente (g)	1,50
Massa total de arsênio retido (mg)	7,75
Capacidade de carga ($\mu\text{g}/\text{mg}$, g/kg)	5,16
Massa total de arsênio passado na coluna (mg)	28,88
Rendimento da Extração	26,8%

4.6.1.2 Sorbente ARM-300

Preparou-se uma solução com a concentração total em arsênio de $854 \mu\text{g}/\text{L}$. Colocou-se 1,5g do sorbente ARM-300, aproximadamente a meia altura da coluna, sendo a parte inferior e superior preenchida por areia, tendo o sorbente constituído uma camada autónoma e de pequena espessura. Bombeou-se a solução ascensionalmente a um caudal constante de $0,450 \text{ L/h}$ através do leito da coluna o que simula uma barreira reativa permeável.

Durante aproximadamente 3 dias, fez-se passar cerca de 30 L de solução. Periodicamente recolheram-se amostras do efluente com cerca de 15mL e analisou-se de seguida a concentração em arsênio total, simultaneamente, mediu-se o volume de solução passado. Os resultados e alguns cálculos efetuados são apresentados no anexo II.

Depois dos resultados das análises das concentrações do efluente, representou-se graficamente a evolução temporal das mesmas em função do volume passado. A representação gráfica é feita na Figura 21.

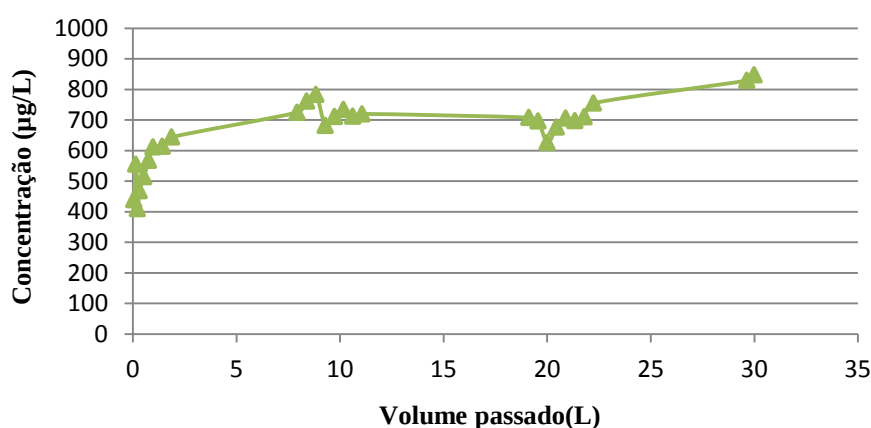


Figura 21: Concentrações do efluente

Da observação da figura anterior verifica-se que se atingiu a situação de saturação do sorbente, após a passagem de 30 L de solução contaminada. Igualmente, atingiu-se a situação de rutura imediatamente, após a passagem de um volume insignificante de solução.

Seguidamente, com os valores da curva anterior calculou-se a curva $C_0-C(t)$ em função do volume passado. Sendo C_0 a concentração na alimentação e $C(t)$ a concentração do efluente no instante t .

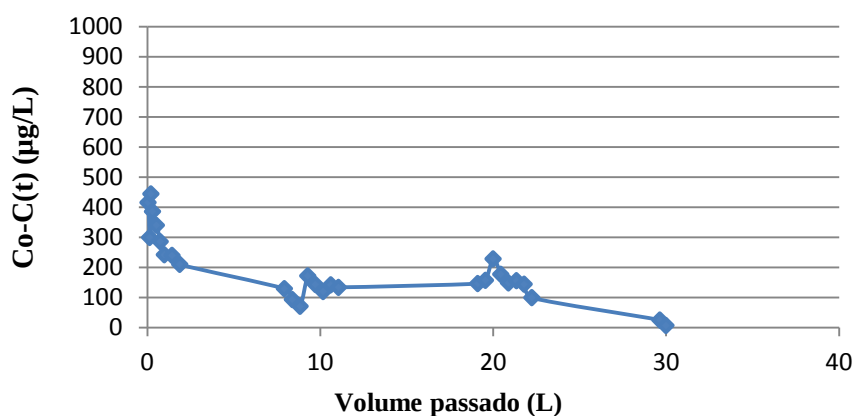


Figura 22: Curva $C_0-C(t)$

Seguidamente, com os valores da curva anterior calculou-se a massa cumulativa de arsênio retirado da solução em função do volume passado. A curva obtida está representada na Figura 23.

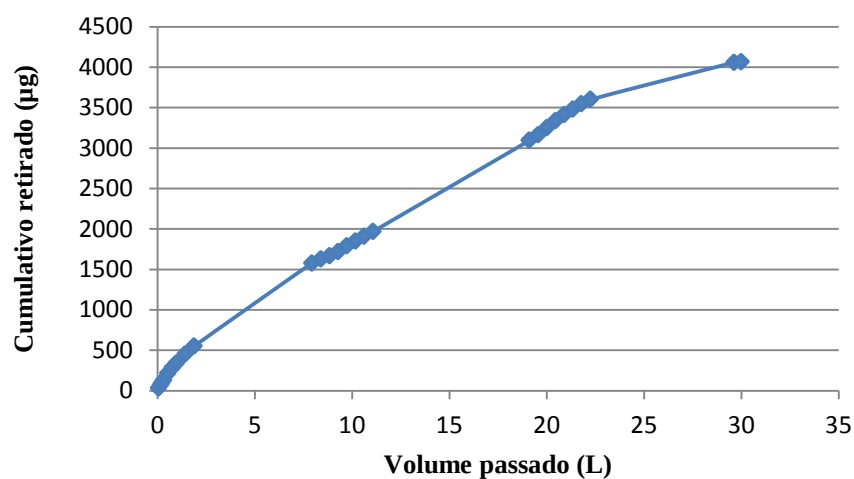


Figura 23: Arsênio retirado cumulativo

Depois de analisadas as curvas, pode-se calcular para este ensaio, os valores globais, que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Valores globais

Caudal médio de passagem (mL/min)	7,45
Massa de sorbente (g)	1,5
Massa total de arsênio retido (mg)	4,06
Capacidade de carga (µg/mg, g/kg)	2,71
Massa total de arsênio passado na coluna (mg)	25,62
Rendimento da Extração	15,9%

Analisando as curvas obtidas verificamos que:

- A capacidade de carga obtida é muito inferior à capacidade real para este sorbente.
- A situação de saturação atingida é fictícia, talvez seja associada esta situação a uma reação de sorção superficial, do arsénio na solução com o sorbente, devido ao caudal elevadíssimo na coluna.
- Houve pouco tempo de contacto interfásico.
- A percentagem de arsénio extraído, 15,9% foi extremamente baixa. Este facto é consequências das situações anteriores.

Analisando os dois sorbentes e os resultados obtidos dos ensaios, concluímos:

1. Houve pouco tempo de contacto interfásico.
2. Nos dois ensaios realizados, existe uma grande diferença na capacidade de carga dos sorbentes, como também na percentagem de arsénio extraído da solução contaminada. Talvez seja associada esta situação aos diferentes caudais na coluna ou as diferentes concentrações na alimentação.
3. Tratando os dois sorbentes, sob as mesmas condições, elimina-se as situações anteriores.
4. Um caudal inferior na coluna melhorará certamente o tempo de contacto interfásico.

4.6.2 Ensaio em paralelo sem dispersão dos sorbentes

Para este ensaio, preparou-se uma solução, com uma concentração inicial conhecida para alimentar simultaneamente duas colunas em paralelo, tendo uma das colunas o sorbente GEH-102 e a outra o ARM-300.

Em cada coluna foram colocadas 1,5 g de sorbente, aproximadamente a meio da coluna, sendo a parte inferior e superior preenchida por areia de quartzo, constituindo assim o sorbente, uma camada autónoma e de pequena espessura. (Figura 24).

Fez-se passar pelas duas colunas cerca de 65 L de solução durante aproximadamente 10 dias.

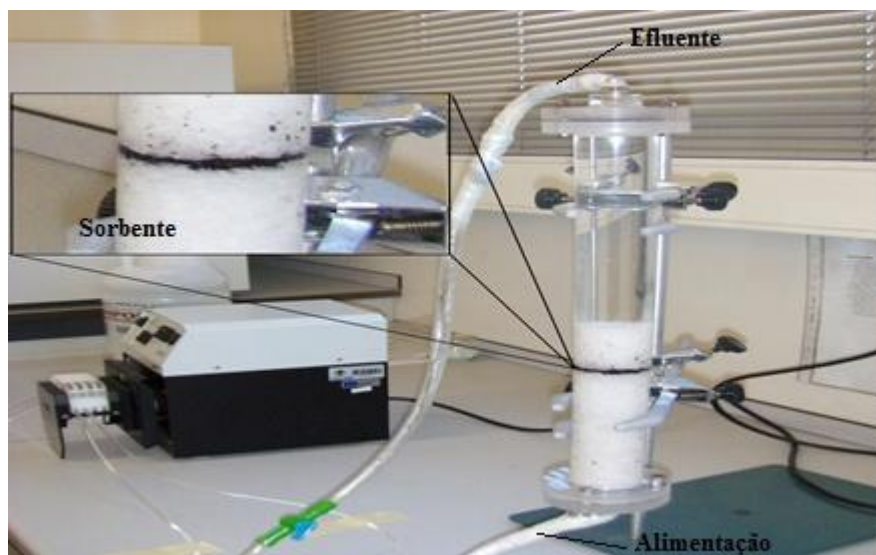


Figura 24: Coluna de tratamento para o ensaio em contínuo

4.6.2.1 Sorbente ARM-300

Preparou-se uma solução com a concentração total em arsénio de 1012 $\mu\text{g/L}$. No interior da primeira coluna, montada previamente, colocou-se 1,5 g de sorbente ARM-300 a meio da camada de areia, aproximadamente a meia altura da coluna, tendo o sorbente constituído uma camada autónoma e de pequena espessura.

Bombeou-se a solução ascensionalmente a um caudal constante de 0,140 L/h, sendo o efluente recolhido superiormente e periodicamente amostrado, e analisou-se de seguida a concentração em arsénio total. Mediu-se simultaneamente o volume de solução passado. Os resultados e cálculos efetuados são apresentados no anexo III.

Mais uma vez as concentrações no efluente apresentaram oscilações consideráveis, resolveu-se assim, alisar os seus valores para uma média móvel constituída pela média aritmética de cada valor, do precedente e do antecedente, com exceção do primeiro e último valor.

Na Figura 25 são apresentados os valores da evolução temporal das concentrações alisadas do efluente.

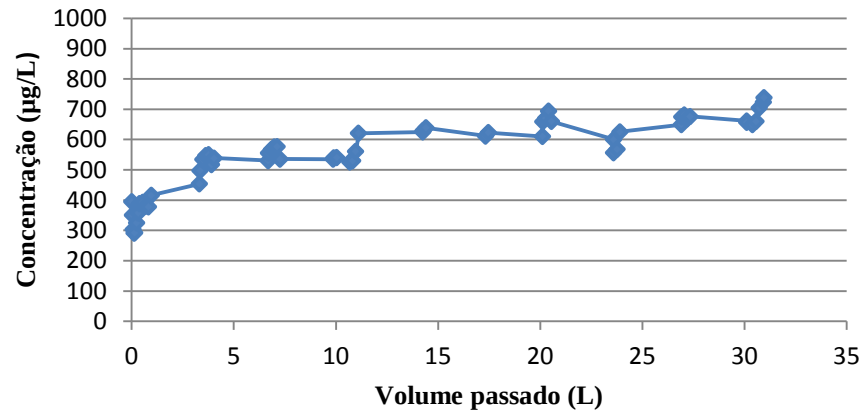


Figura 25: Concentração do efluente

Seguidamente, com os valores da curva anterior determina-se a curva $C_0-C(t)$ em função do volume passado. Sendo C_0 a concentração na alimentação e $C(t)$ as concentrações alisadas do efluente no instante t .

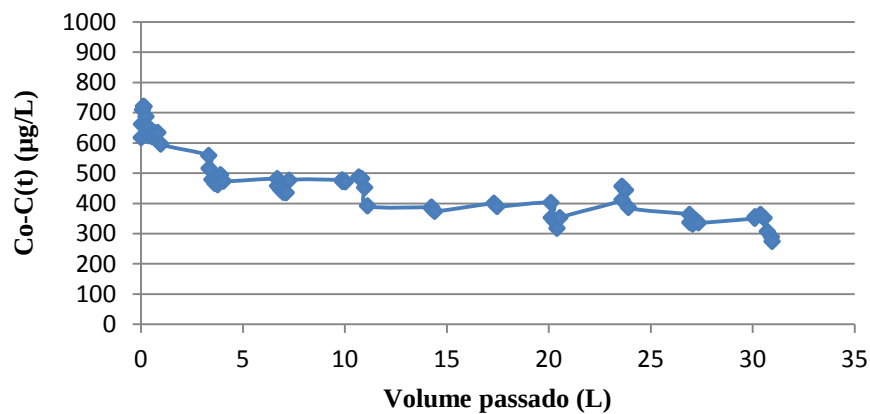


Figura 26: Curva $C_0-C(t)$

Com os valores da curva anterior calculou-se a massa cumulativa de arsênio retirado da solução em função do volume passado. A curva obtida está representada na Figura 27.

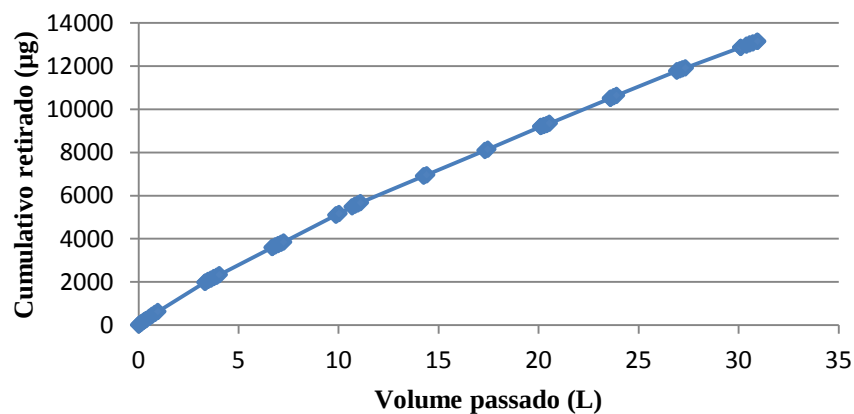


Figura 27: Massa de arsênio retirada cumulativa

Efetuada alguns cálculos obtemos os seguintes valores globais:

Tabela 10: Valores globais

Caudal médio de passagem (mL/min)	2,33
Massa de sorbente (g)	1,5
Massa total de arsénio retido (mg)	13,15
Capacidade de carga ($\mu\text{g}/\text{mg}$, g/kg)	8,76
Massa total de arsénio passado na coluna (mg)	31,34
Rendimento da Extração	41,9%

Dos resultados deste ensaio verificou-se que:

- A capacidade de carga obtida de 8,76 g/kg é muito inferior à capacidade real do sorbente.
- O tempo de contacto interfásico, continua a ser insuficiente.

4.6.2.2 Sorbente GEH-102

A mesma solução, com uma concentração total em arsénio de 1012 $\mu\text{g}/\text{L}$ alimentou a segunda coluna. No interior da mesma, colocou-se 1,5 g de sorbente GEH-102 a meio da camada de areia, aproximadamente a meia altura da coluna, tendo o sorbente constituído uma camada autónoma e de pequena espessura. Bombeou-se a solução ascensionalmente a um caudal constante de 0,151 L/h, sendo o efluente recolhido superiormente e periodicamente amostrado. Mediu-se simultaneamente o volume de solução passado. Os resultados e cálculos efetuados são apresentados no anexo IV.

Depois de analisadas as concentrações do efluente, verificou-se, mais uma vez, que apresentavam oscilações consideráveis, resolveu-se assim, tal como na experiência anterior alisar os valores.

Na Figura 28 são apresentados os valores da evolução temporal das concentrações alisadas do efluente.

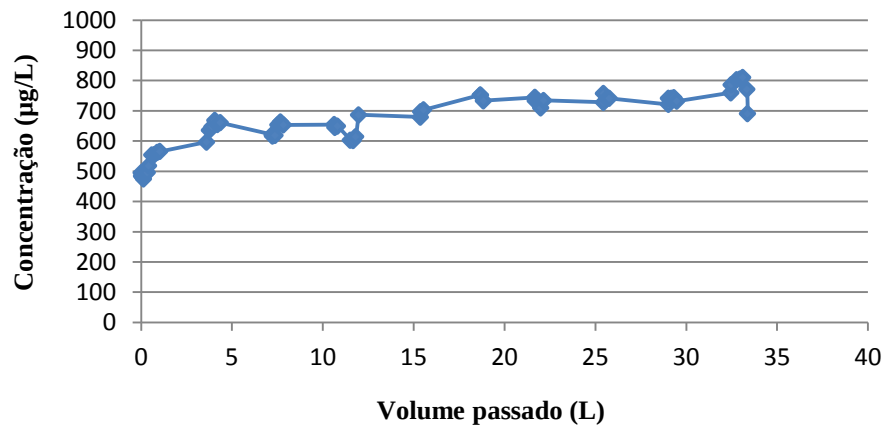


Figura 28: Concentração do efluente

Elaborou-se de seguida a curva $C_0-C(t)$ em função do volume passado. Sendo C_0 a concentração na alimentação e $C(t)$ a concentração alisada do efluente no instante t .

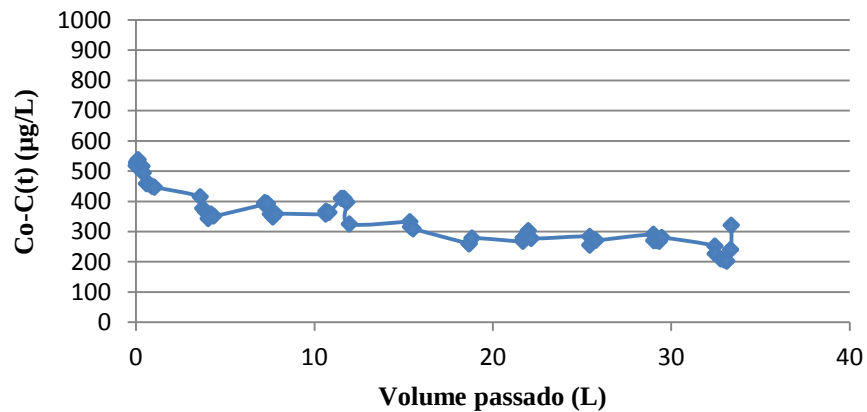


Figura 29: Curva $C_0-C(t)$

E a partir da curva $C_0-C(t)$ e do volume passado, calculou-se a evolução temporal da massa de arsénio retirado da solução. A curva obtida está representada na Figura 30.

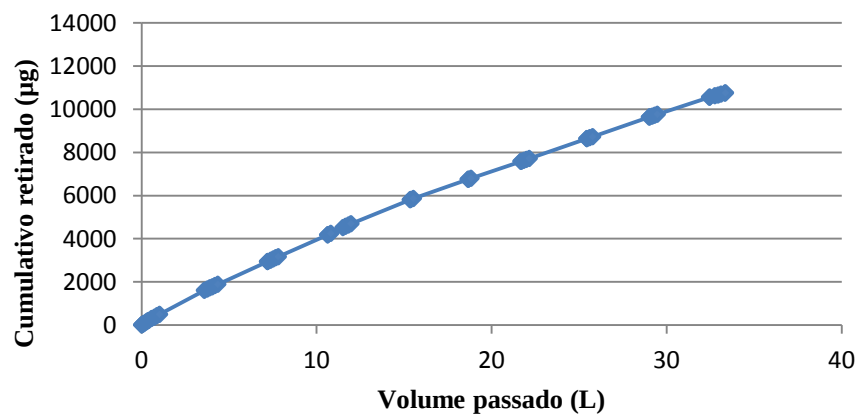


Figura 30: Massa de arsénio retirada cumulativa

Depois de analisadas as curvas, calculou-se para este ensaio os valores globais:

Tabela 11: Valores globais

Caudal médio de passagem (mL/min)	2,51
Massa de sorbente (g)	1,5
Massa total de arsénio retido (mg)	10,75
Capacidade de carga ($\mu\text{g}/\text{mg}$, g/kg)	7,17
Massa total de arsénio passado na coluna (mg)	33,79
Rendimento da Extração	31,8%

Dos resultados anteriores verificamos que:

- A capacidade de carga obtida de 7,17 g/kg é muito inferior à capacidade real do sorbente.
- O tempo de contacto interfásico continua a ser insuficiente.

Analisando os resultados deste ensaio, para o sorbente concluímos que:

- A diminuição do caudal na coluna aumentou a percentagem de arsénio extraído, mas não corresponde aos valores reais para os sorbentes.
- Uma mistura uniforme da areia com o sorbente disponibilizaria certamente maior área de contacto do sorbente com a solução e permitiria obter maior tempo de residência da solução na coluna e aumentaria o rendimento da extração.
- É essa a hipótese que procuramos testar no ensaio seguinte.

Conhecendo as propriedades do sorbente GEH-102 podemos estimar o tempo de contacto entre a solução e o sorbente. Por aproximação de propriedades, a estimação do tempo de contacto da solução com o GEH-102 será a mesma para o ARM-300.

Tabela 12: Tempo de contacto estimado

Densidade média (kg/dm^3)	1,12
Superfície específica (m^2/g)	220
Densidade média dos grãos (kg/dm^3)	1,6
Porosidade	30%
Massa do sorbente (g)	1,5
Volume real do sorbente (cm^3)	0,938
Volume do sorbente com vazios (cm^3)	1,219
Volume de vazios (cm^3)	0,281
Caudal de médio de passagem (cm^3/s)	0,042
Tempo de contacto (s)	6,713

4.6.3 Ensaio em paralelo com o sorbente disperso na areia

Para este ensaio, preparou-se uma solução com uma concentração inicial conhecida para alimentar simultaneamente duas colunas em paralelo, utilizando uma bomba peristáltica multicanal, tendo uma das colunas o sorbente GEH-102 e a outra o ARM-300.

Em cada coluna foram colocadas 1,5 g de sorbente, uniformemente misturados com areia de quartzo, livre de qualquer contaminação (Figura 31)

Fez-se passar ao longo das colunas cerca de 65 L de solução durante aproximadamente 11 dias.

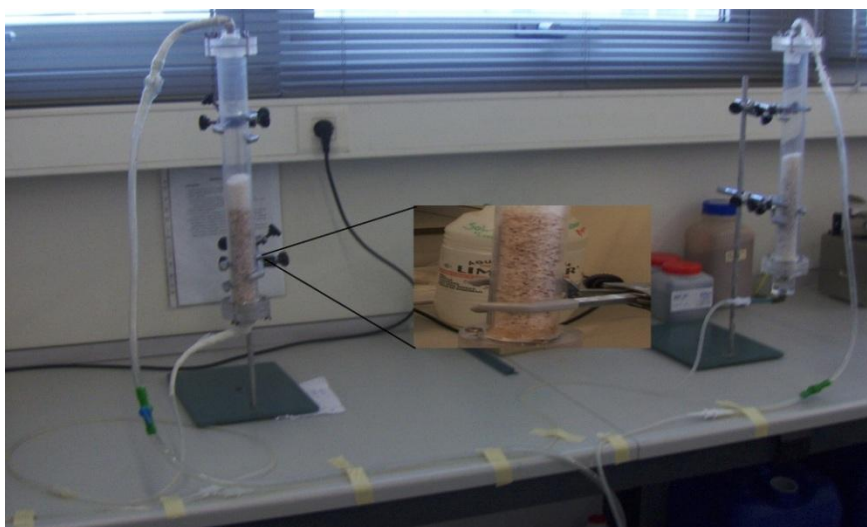


Figura 31: Colunas de tratamento em paralelo

4.6.3.1 Sorbente ARM-300

Preparou-se uma solução com a concentração total em arsênio de 1136 $\mu\text{g/L}$. No interior da primeira coluna, montada previamente, colocou-se 1,5 g de sorbente ARM-300 misturado uniformemente com areia de quartzo. A alimentação na coluna foi feita ascensionalmente, a um caudal constante de 0,127 L/h, sendo o efluente recolhido superiormente e periodicamente amostrado. Mediu-se simultaneamente o volume de solução passado. Os resultados e cálculos efetuados são apresentados no anexo V.

Mais uma vez as concentrações no efluente apresentaram oscilações consideráveis, resolveu-se assim, alisar os seus valores para uma média móvel constituída pela média aritmética de cada valor, do procedente e do antecedente, com exceção do primeiro e último valor.

Na Figura 32 é apresentada a evolução temporal das concentrações alisadas do efluente.

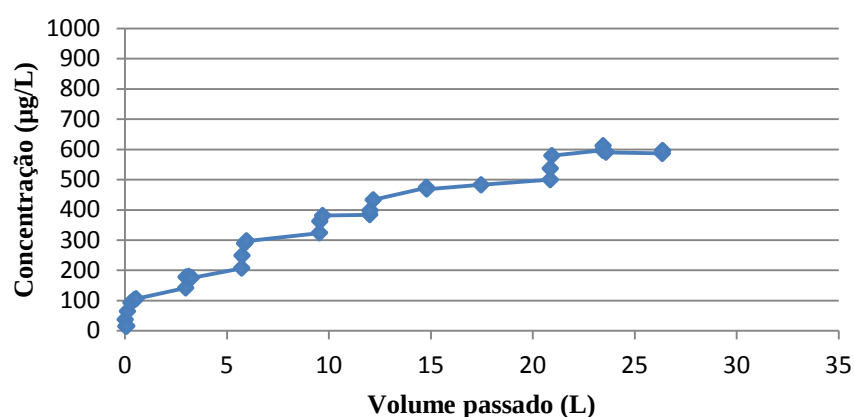


Figura 32: Concentração no efluente

Da curva da figura anterior, fez-se observações relevantes como:

- Há no início uma remoção total de arsênio.
- No final do ensaio as concentrações do efluente estavam muito afastadas da concentração da alimentação.

Das observações chega-se as seguintes conclusões:

- O tempo de residência da solução em contacto com o sorbente continua a ser insuficiente.
- A mistura uniforme da areia com sorbente, permitiu concentrações nulas no efluente.
- Não se atingiu a situação de saturação do sorbente, existe uma grande capacidade de carga remanescente não utilizada.

Na Figura 33 é representada a curva $C_0-C(t)$ em função do volume passado

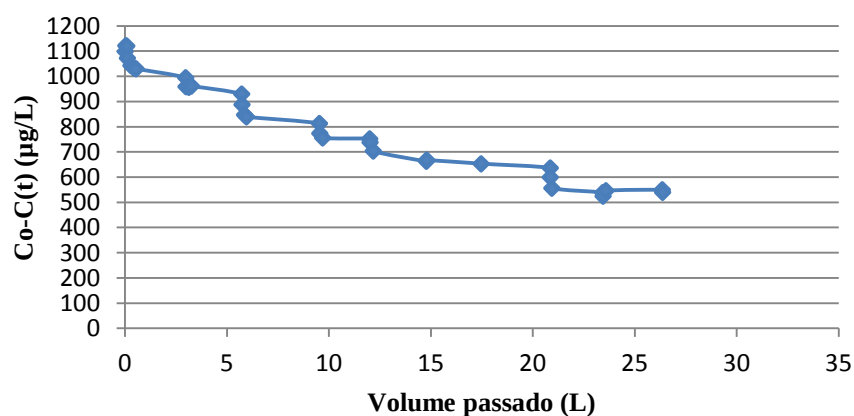


Figura 33: Curva $C_0-C(t)$

Com os valores da curva $C_0-C(t)$ e volume passado, determinou-se a evolução temporal da massa arsénio retirado da solução. A curva obtida está representada na Figura 34.

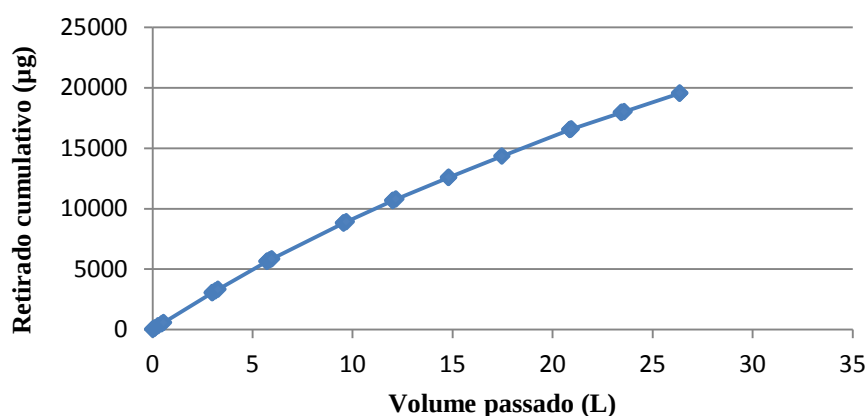


Figura 34: Massa de arsénio retirada cumulativa

Efetuada alguns cálculos obtemos os seguintes valores globais:

Tabela 13: Valores globais

Caudal médio de passagem (mL/min)	2,12
Massa de sorbente (g)	1,5
Massa total de arsénio retido (mg)	19,54
Capacidade de carga (µg/mg, g/kg)	13,03
Massa total de arsénio passado na coluna (mg)	29,96
Rendimento da Extração	65,2%

Pode-se concluir deste ensaio que:

- A mistura uniforme do sorbente com a areia, permitiu maior rendimento de extração em relação à situação em que o sorbente constituía uma camada autónoma.
- Não se atingiu a situação de saturação do sorbente, a capacidade de carga obtida, 13,03 g/kg é apenas uma fração da capacidade real.

4.6.3.2 Sorbente GEH-102

A mesma solução com a concentração total em arsénio de 1136 µg/L, alimentou a segunda coluna com um caudal médio de 0,115 L/h. No interior da coluna colocou-se 1,5 g de sorbente ARM-300 misturado de forma homogênea com areia de quartzo. A alimentação na coluna foi feita ascensionalmente, sendo o efluente recolhido superiormente e periodicamente amostrado. Mediu-se

simultaneamente o volume de solução passado. Os resultados e cálculos efetuados são apresentados no anexo VI.

Após a análise das concentrações do efluente, verificou-se, mais uma vez, que apresentavam oscilações consideráveis, resolveu-se assim, tal como na situação anterior alisar-se os valores.

Na Figura 35 é representada a evolução temporal das concentrações alisadas do efluente.

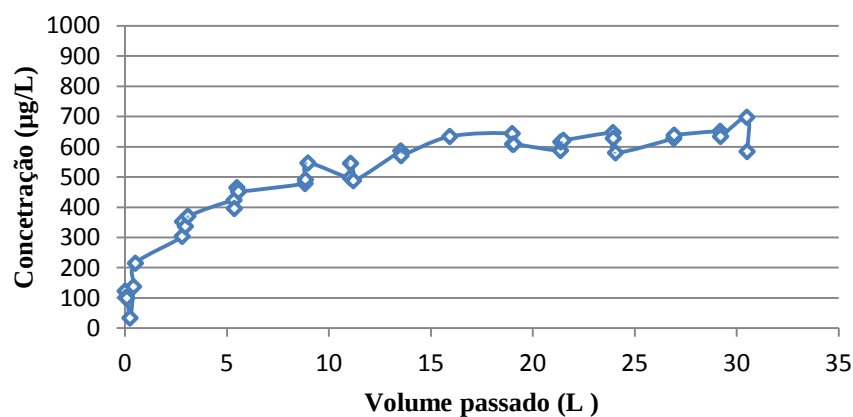


Figura 35: Concentrações no efluente

A partir da curva anterior determina-se a curva $C_0-C(t)$ em função do volume passado. Sendo C_0 a concentração na alimentação e $C(t)$ a concentração alisada do efluente no ponto t . A curva é representada na Figura 36.

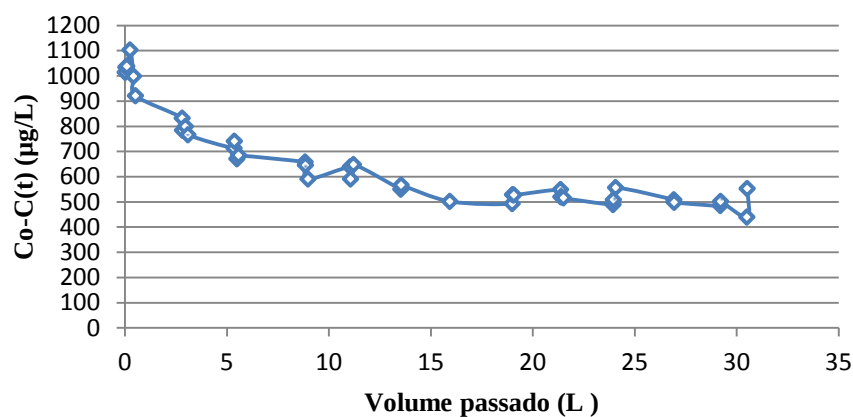


Figura 36: Curva $C_0-C(t)$

Seguidamente, com os valores da curva anterior calculou-se a massa cumulativa de arsênio retirado da solução em função do volume passado. A curva obtida está representada na Figura 37.

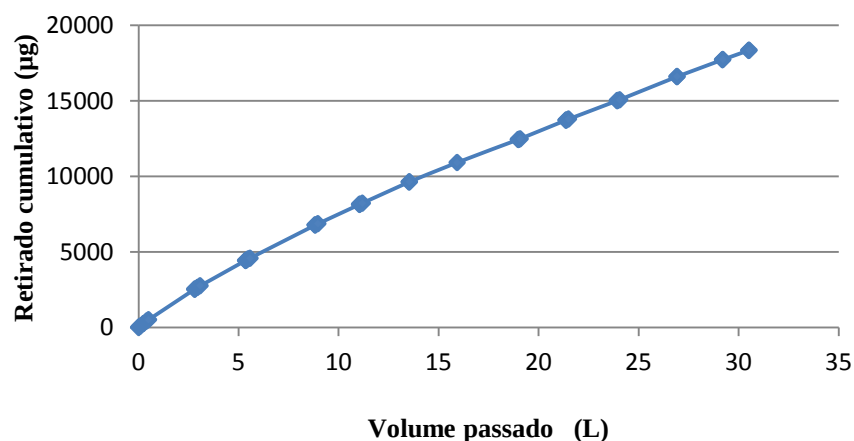


Figura 37: Arsênio cumulativo retirado

E finalmente, a partir da curva anterior pode-se determinar a evolução temporal da percentagem instantânea do arsênio extraído da solução em função do volume passado. A curva obtida está representada na Figura 38.

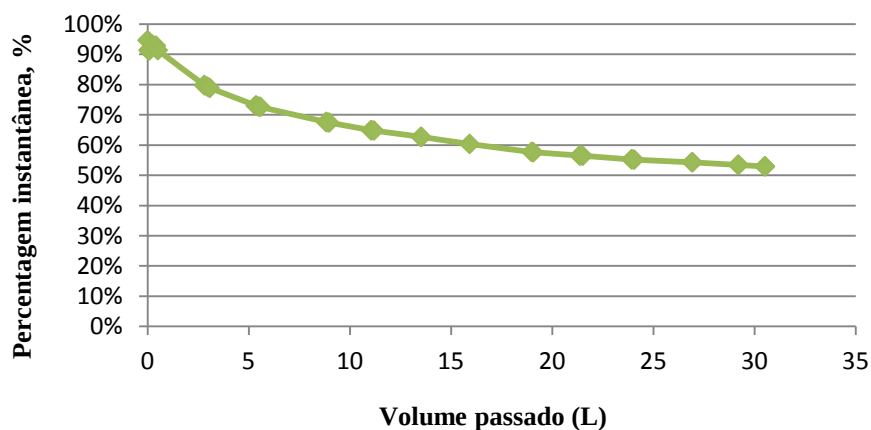


Figura 38: Percentagem de extração ao longo do tempo

Efetuada alguns cálculos obtemos os seguintes valores globais.

Tabela 14: Valores globais

Caudal médio de passagem (mL/min)	1,91
Massa de sorbente (g)	1,5
Massa total de arsênio retido (mg)	18,34
Capacidade de carga (µg/mg, g/kg)	12,23
Massa total de arsênio passado na coluna (mg)	34,68
Rendimento da Extração	52,9%

Analisando os resultados deste ensaio concluímos que:

- O tempo de contacto interfásico continua a ser insuficiente.
- A mistura do sorbente com a areia disponibilizou maior área de contacto deste com a solução e permitiu que este capturasse mais arsénio em relação a situação em que o sorbente constituía uma fase autónoma.
- Não se atingiu a situação de saturação do sorbente, a capacidade de carga obtida, 12,23 g/kg é apenas uma fração da capacidade real.

Dados os resultados obtidos nos três ensaios, haverá necessidade de se criar um modelo fundamentado para se estimar a capacidade carga real do sorbente, já que neste caso, a duração dos ensaios foi insuficiente.

Tendo em conta as propriedades do sorbente GEH-102 podemos estimar o tempo de contacto entre a solução e sorbente. Por aproximação de propriedades, a estimação do tempo de contacto da solução com o GEH-102 será o mesmo para o ARM-300.

Tabela 15: Tempo de Contacto estimado

Densidade média (kg/dm ³)	1,12
Superfície específica (m ² /g)	220
Densidade média dos grãos (kg/dm ³)	1,6
Porosidade	30%
Massa do sorbente (g)	1,5
Volume real do sorbente (cm ³)	0,938
Volume do sorbente com vazios (cm ³)	1,219
Volume de vazios (cm ³)	0,281
Caudal de médio de passagem (cm ³ /s)	0,032
Tempo de contacto (s)	8,82

4.6.4 Comparação entre os três ensaios e sorbentes

4.6.4.1 Comparação entre os três ensaios

Procurou-se em todos os ensaios condições favoráveis para se determinar a capacidade de carga dos sorbentes. Apesar deste esforço não se conseguiu atingir uma situação de saturação do sorbente ou captar na totalidade o arsénio que passou na coluna.

Nas figuras seguintes apresenta-se as comparações entre os diferentes ensaios. Na primeira figura (Figura 39), para o sorbente ARM-300 apresenta-se a evolução temporal da percentagem instantânea do arsénio extraído da solução em função do volume passado. O primeiro ensaio corresponde ao ensaio preliminar do sorbente, o segundo corresponde ao ensaio em paralelo com o sorbente não misturado com

a camada de areia, e o terceiro e último ensaio corresponde ao ensaio em paralelo com o sorbente misturado com a camada de inerte.

Verificamos que no terceiro ensaio, a eficiência de extração é extremamente elevada no início, se reduz progressivamente até ao final do ensaio.

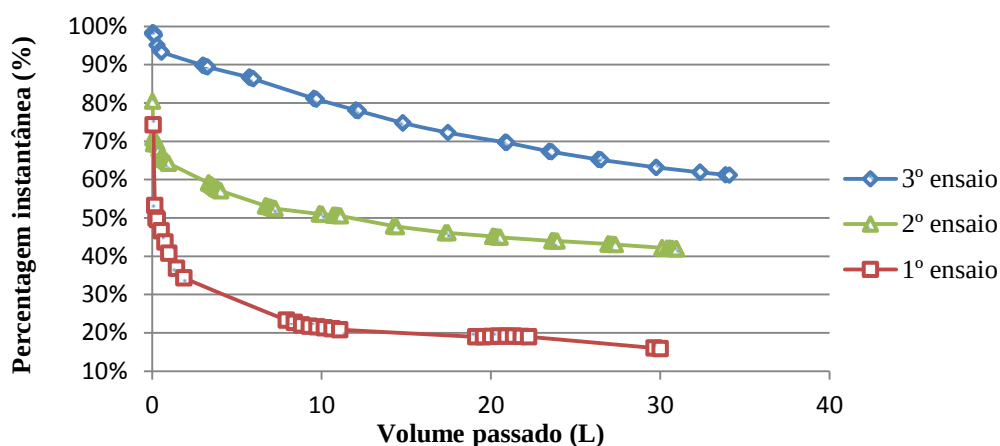


Figura 39: Percentagem de extração ao longo do tempo nos três ensaios, sorbente ARM-300

Na Figura 40 apresenta-se para o sorbente GEH-102 a evolução temporal da percentagem instantânea do arsênio extraído da solução em função do volume passado. Torna-se aqui evidente que o terceiro ensaio proporcionou maior eficiência de extração nos momentos iniciais, e se reduz progressivamente até a final no ensaio. A evolução temporal da percentagem instantânea do arsênio extraído da solução, do primeiro e segundo ensaio, apresentam-se com valores quase semelhantes, diferenciando-se pelo facto do caudal de solução ter diminuído no segundo ensaio, consequentemente aumentar o tempo de contacto entre sorbente e solução e melhorar o rendimento da extração.

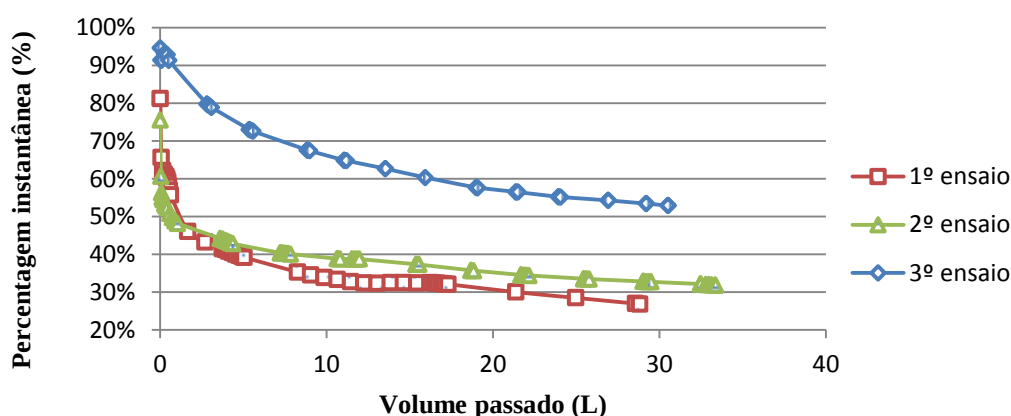


Figura 40: Percentagem de extração ao longo do tempo nos três ensaios, sorbente GEH-102

Das figuras anteriores podem tirar-se três observações relevantes:

1. Não há no início uma remoção total de arsênio para os dois primeiros ensaios.

2. O rendimento de extração nos dois primeiros ensaios foi relativamente inferior ao terceiro.
3. A saturação não foi atingida, as curvas sugerem a inexistência de um tempo de contacto suficiente entre as duas fases.

Das observações podemos concluir que:

1. Há no início a remoção total de arsénio, na terceira curva, pelo facto de que a mistura homogénea entre o sorbente e areia, proporciona maior área de contacto e maior tempo de residência da solução em contacto com o sorbente.
2. A mistura uniforme entre areia e sorbente permitiu que este capturasse maior quantidade de arsénio relativamente à situação em que o sorbente constituía uma camada autónoma.
3. O tempo de residência da solução em contacto com o sorbente é insuficiente, e é por esta razão que não se atingiu uma situação de saturação.

Mais uma vez realça-se a necessidade de se criar um modelo fundamentado para se estimar a capacidade de carga real dos sorbentes, uma vez que, neste ensaio, não foi possível determinar.

Na figura seguinte (Figura 41), para o sorbente ARM-300 apresenta-se a evolução temporal da relação $C(t)/C_0$, onde C_0 é a concentração da solução na alimentação e $C(t)$ a concentração do efluente no instante t . Verificamos que no primeiro ensaio, atinge-se a situação de saturação do sorbente, e como tal, é fictícia, uma vez que não se atingiu a capacidade de carga real do sorbente. Os ensaios sugerem que se atingiria a situação de saturação, aumentando o tempo de contacto interfásico, ou o volume de solução a tratar para valores muito superior aos atuais.

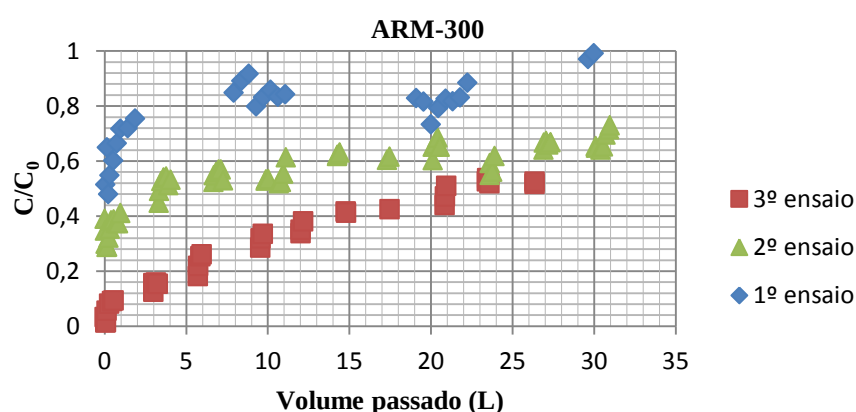


Figura 41: Comparação da saturação para o sorbente ARM-300

A relação $C(t)/C_0$ para o sorbente GEH-102 é apresentada na Figura 42. Verificou-se que não ocorreram situações de saturação em nenhum dos ensaios. Mais uma vez, as curvas dos ensaios sugerem que se atingiria a situação de saturação aumentando o tempo de contacto interfásico ou o volume de solução a tratar para valores muito superior aos atuais.

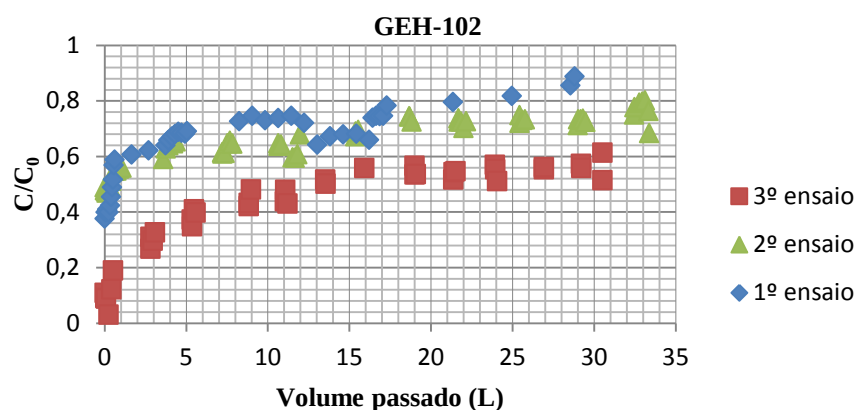


Figura 42: Comparação da saturação para o sorbente GEH-102

4.6.4.2 Comparação entre os sorbentes

Durante os ensaios foram obtidos diferentes resultados para ambos sorbentes. Estes, por sua vez, permitiram avaliar o desempenho de cada sorbente para as mesmas condições laboratoriais.

Para os ensaios realizados, para ambos sorbentes, representam-se na Figura 43, a capacidade de carga em função da percentagem total de arsênio extraído da solução.

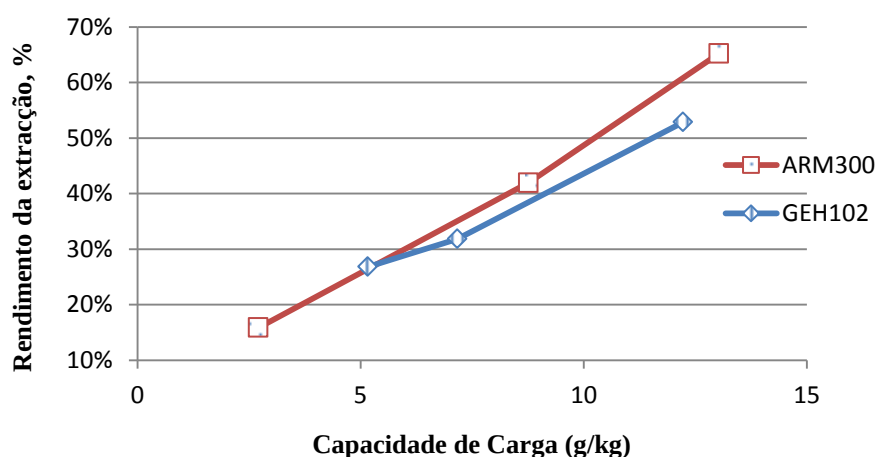


Figura 43: Comparação dos sorbentes

Da figura anterior podem tirar-se observações como:

1. O sorbente ARM-300 teve maior capacidade carga e maior rendimento de extração.
2. O sorbente GEH-102, por sua vez, apresentou menor desempenho.

Das observações pode-se concluir que:

1. O rendimento de extração e a capacidade de carga para ambos sorbentes são relativamente baixos, no entanto os essenciais para que possamos tomar como partida para estudos futuros.

2. O sorbente ARM-300 foi mais eficiente, captou mais arsénio da solução, teve maior rendimento de extração o que significa que precisamos de uma quantidade inferior deste, em relação ao GEH-102, para tratar o mesmo volume de solução contaminada.
3. A capacidade de carga real de ambos os sorbentes não foi alcançada.

De forma resumida, apresenta-se na Tabela 16 todos os parâmetros envolvidos nos ensaios.

Tabela 16: Valores globais dos ensaios

Ensaio	Sorbente GEH-120			Sorbente ARM-300		
	1	2	3	1	2	3
Concentração Inicial da Solução (µg/L)	1002	1012	1136	854	1012	1136
Volume da Solução (L)	28,8	33,4	30,5	30	30,9	26,4
Tempo de trabalho laboratorial (horas)	164,9	221,3	265,9	67,2	221,4	216,2
Caudal da solução na coluna (L/h)	0,174	0,151	0,115	0,450	0,140	0,127
Massa do Sorbente (mg)	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Massa total de arsénio passada (µg)	28877,6	33785,6	34680,9	25620	31336,6	29958,6
Massa total de arsénio retido (µg)	7746,6	10753,5	18342,2	4064,4	13145,5	19542,8
Capacidade Carga (µg/mg, g/kg)	5,16	7,17	12,23	2,71	8,76	13,03
Rendimento da extração (%)	26,8%	31,8%	52,9%	15,9%	41,9%	65,2%
Densidade média do sorbente (kg/dm ³)		1,12	1,12			
Superfície específica do sorbente (m ² /g)		220	220			
Densidade média dos grãos do sorbente (kg/dm ³)		1,6	1,6			
Porosidade do sorbente (%)		30%	30%			
Volume real do sorbente (cm ³)		0,94	0,94			
Volume do sorbente com vazios (cm ³)		1,22	1,22			
Volume de vazios (cm ³)		0,28	0,28			
Caudal de médio de passagem (cm ³ /s)		0,04	0,03			
Tempo de contacto (s)		6,7	8,82			

4.7 Mapeamento do arsénio depois dos ensaios

A interpretação dos dados anteriores foi realizada em função das concentrações de arsénio no efluente. Os resultados obtidos desta interpretação foram importantes para avaliação dos sorbentes. Mais uma vez, procurou-se reforçar esta interpretação, em função do arsénio que é retido no sorbente, compreender sua distribuição e mecanismo de sorção.

Para esclarecer os mecanismos de sorção, recolheram-se amostras de partículas de sorbente depois de submetidas a reações de sorção na coluna de leito fixo e foram analisadas usando um *electron probe microanalyser*.

Impregnou-se as amostras em resinas e de seguida foram polidas com pasta de diamante para análise, usando-se um *Field Emission Electron Microprobe*, modelo Jeol JXA-8500F. Seguidamente foram cobertas por uma camada de carbono para garantir a condutividade da superfície, e finalmente produziram-se imagens por elétrons refletidos das partículas dos sorbentes. Efetuaram-se análises quantitativas em pontos selecionados e mapeamento das concentrações do arsénio.

4.7.1 Sorbente ARM-300

Selecionou-se para este sorbente uma partícula e analisou-se o mapeamento do arsênio, e outros elementos. Da partícula, foram selecionados três pontos, 11, 12 e 13 para análise química quantitativa. Os resultados da distribuição espacial das concentrações são apresentados na tabela 17.

A partícula analisada é apresentada na Figura 44.

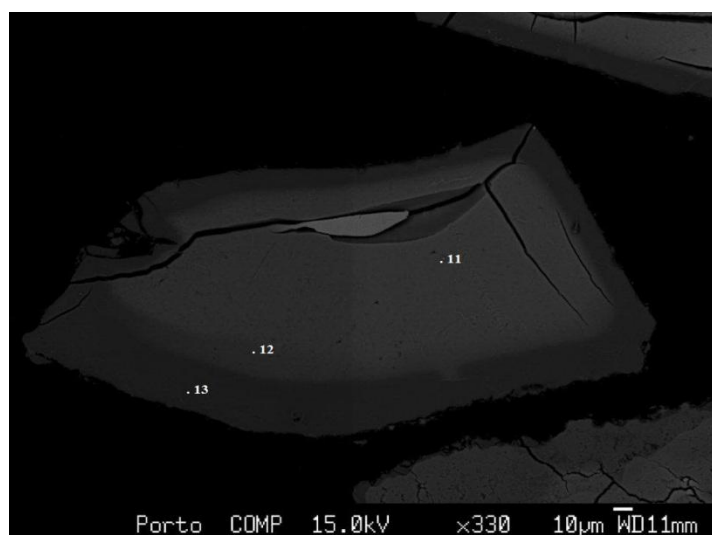


Figura 44: Partícula de ARM-300

Tabela 17: Distribuição espacial das concentrações numa partícula de ARM-300

Elemento	11	12	13
SiO ₂	1,3759	1,1374	0,6826
Cl	0,6966	0,6976	0,6902
As ₂ O ₅	2,82	3,07	3,59
MgO	0,0974	0,0964	0,0505
FeO	64,51	64,91	54,84
Cr ₂ O ₃	0,005	0,0076	0,0541
SO ₃	0,6799	0,7282	1,1243
Al ₂ O ₃	0,2535	0,0919	0,2078
MnO	0,2564	0,2846	0,1925
NiO	0,794	0,7465	0,0507
TiO ₂	0,0747	0,0817	0,0209
ZnO	0,5027	0,7062	0,0392
CaO	0,475	0,5304	0,7395
Total	72,541	73,088	62,282
Relação As ₂ O ₅ /FeO	0,0437	0,0472	0,0654

Da figura e tabela anterior podem tirar-se observações como:

- A quantidade de arsénio sorbido é maior na superfície externa da partícula, e uma pequena quantidade difundiu-se para a superfície interna da mesma.
- Apesar da partícula do sorbente apresentar algumas fraturas, o arsénio não penetrou no interior do sorbente através dessas fraturas.
- Existe mais arsénio captado ou sorbido na face inferior da partícula em relação a face superior, provavelmente porque esta face não estaria acessível à solução devido possivelmente ao contacto com outra partícula de sorbente ou areia.
- De qualquer forma as concentrações de arsénio diminuem à medida que nos afastamos da camada externa do sorbente.

Analisando os pontos marcados na figura podemos dizer que:

O ponto 13 encontra-se na superfície externa da partícula, que esteve em contacto com a solução contaminada, o ponto 12 encontra-se no interior da partícula, mas perto da superfície externa, que possivelmente pertence a esta superfície, já o ponto 11 fica no núcleo da partícula.

- Encontramos no ponto 13 a maior concentração de arsénio, associa-se esta situação devido à alta exposição que esta camada tem com a solução.
- Encontramos no ponto 12 uma concentração considerável de arsénio, indicando que a reação de sorção não foi superficial e que o arsénio se difundiu na partícula.
- Encontramos no ponto mais interno, ponto 11, uma concentração mínima de arsénio, reforçando a ideia anterior que ocorreu a difusão do arsénio no interior do sorbente.

4.7.2 Sorbente GEH-102

Na Figura 45, apresenta-se um mapeamento das concentrações em arsénio feito num conjunto de partículas de GEH-102.

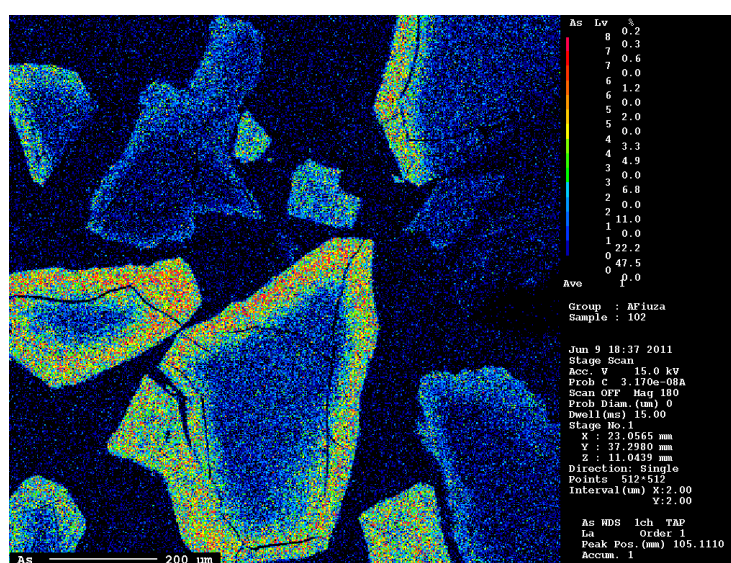


Figura 45: Mapeamento das concentrações em arsénio

Da figura verifica-se que:

- A deposição do arsénio é feita nas superfícies expostas das partículas.
- Existe uma partícula que não captou arsénio; provavelmente, estava em contacto com outras partículas e não ficou exposta à solução.
- Em algumas partículas o arsénio se difundiu no interior das mesmas.

Mais uma vez, seleccionou-se para este sorbente uma partícula e fez-se a análise química quantitativa da mesma. Seleccionou-se cinco pontos, de 6 a 10 e foram submetidos a análise química quantitativa.

Os pontos 10 e 7 encontram-se na superfície externa da partícula, que possivelmente esteve em contacto com a solução contaminada. Os pontos 6 e 9 encontram-se no interior da partícula e muito próximos da superfície externa e finalmente o ponto 8, no núcleo da partícula.

Os resultados das análises realizadas na partícula estão representados na Tabela 18. A partícula analisada é apresentada na Figura 46.

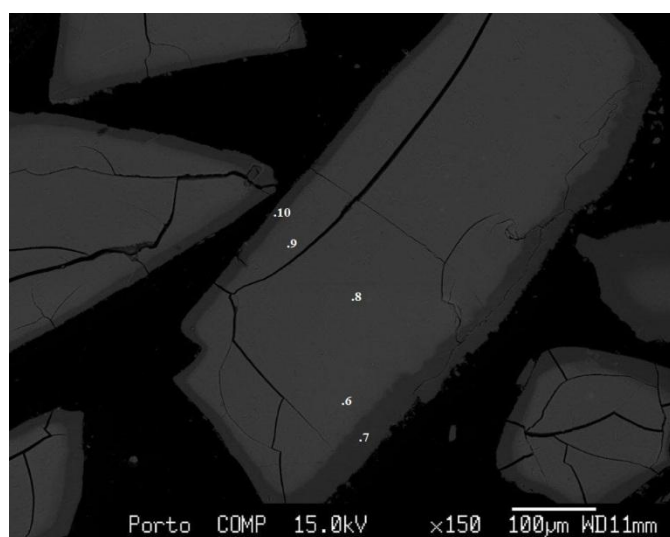


Figura 46: Partícula de GEH-102

Tabela 18: Distribuição espacial das concentrações numa partícula de GEH-102

Elemento	6	7	8	9	10
SiO ₂	1,804	0,9861	2,0836	1,5214	0,841
Cl	0,6641	0,607	0,6755	0,7179	0,69
As ₂ O ₅	1,0785	0,9742	-----	1,92	2,47
MgO	0,0279	0,1015	-----	0,1326	0,0187
FeO	64,08	51,01	65,68	67,16	56,78
Cr ₂ O ₃	----	0,0351	-----	0,0161	-----
SO ₃	0,7387	0,4951	1,024	1,0029	0,6738
Al ₂ O ₃	0,1067	0,1179	0,0862	0,1914	0,1233
MnO	0,2855	0,0286	0,1215	0,1568	0,2214
NiO	1,0415	0,0078	1,0148	0,9871	-----
TiO ₂	0,1859	-----	0,1353	0,0069	0,0017

ZnO	0,7099	0,1025	0,3875	0,299	0,0551
CaO	0,393	0,5452	0,2898	0,3702	0,6351
Total	71,1157	55,011	71,498	74,482	62,510
Relação $\text{As}_2\text{O}_5/\text{FeO}$	0,0168	0,0190	-----	0,0285	0,0435

Analisando os pontos notamos que:

- O ponto 10 apresentou a concentração mais elevada em arsénio, associa-se esta situação ao facto de se encontrar na superfície mais externa, o ponto 9 encontra-se muito próxima desta, pode-se dizer que pertence à mesma.
- Na face inferior da partícula encontramos os pontos 6 e 7, que devido à pequena diferença de concentração que os mesmos apresentam, se pode considerar como pertencentes a mesma camada de sorção. Relativamente à face superior, esta, captou menos arsénio.
- Estranhamente o ponto 6 teve maior concentração em relação à camada mais externa (ponto 7), possivelmente neste ponto o arsénio foi muito mais difundido.
- Não há arsénio no interior da partícula, (ponto 8), o que indica que o arsénio não se difundiu na totalidade no sorbente.

Analisando os resultados obtidos para os dois sorbentes, pode-se dizer que as reações de sorção não foram somente superficiais, uma pequena parte de arsénio difundiu-se no interior das partículas.

O arsénio não preencheu na totalidade a superfície específica dos sorbentes, existe uma grande superfície específica remanescente não preenchida.

Mas uma vez, a análise da distribuição do arsénio nos sorbentes reforça as interpretações feitas em função das concentrações de arsénio no efluente. Como exemplo, verificou-se que o arsénio não preencheu na totalidade a superfície específica dos sorbentes. Esta situação é associada ao pouco tempo de contacto interfásico, que deste modo não permitiu que a capacidade de carga máxima dos sorbentes fosse alcançada.

Um outro facto relevante é a existência de uma partícula de sorbente que não captou arsénio, indicando-nos que possivelmente o tempo de residência da solução em contacto com o sorbente é insuficiente e/ou a partícula encontrava-se em contacto com outras partículas e não ficou exposta a solução.

Capítulo 5

Conclusões Finais

5.1 Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal testar a aplicabilidade dos hidróxidos de ferro granulares e adsorventes híbridos, vulgarmente chamados de sorbentes baseados no ferro (SBF), em laboratório para a mitigação do arsénio em águas subterrâneas usando barreiras reativas permeáveis.

Desenvolveram-se trabalhos experimentais com dois SBF's, e foram analisados aproximadamente em 30 dias. Os ensaios foram conduzidos em colunas de leito fixo, contendo areia de quartzo e o sorbente, com circulação ascendente da solução através destas, o que simula a barreira reativa permeável.

Procurou-se determinar, a partir das curvas de carga em coluna, a capacidade de carga de cada sorbente, bem como a percentagem de arsénio removido da solução contaminada, tendo em conta o caudal de solução na coluna e o tempo de contacto interfásico sorbente-solução.

Os valores máximos obtidos para a capacidade de carga do sorbente ARM-300 foi de 13,03g/kg com um rendimento de extração de 65,2% e do sorbente GEH-102 foi de 12,23g/kg com o rendimento de extração de 52,9%.

Apesar dos ensaios terem sido desenvolvidos sobre as mesmas condições operacionais para os dois sorbentes, o ARM-300 mostrou-se ser mais eficiente em relação ao GEH-102.

O tempo de contacto interfásico, sorbente-solução não foi suficiente, não permitiu alcançar a situação de saturação dos sorbentes. Os resultados obtidos sugerem que alcançaríamos possivelmente essa situação com um aumento significativo do volume de solução tratado ou aumento do tempo de contacto.

Apesar de não termos determinado o volume de saturação e nem alcançado a capacidade de carga máxima dos sorbentes, os resultados aqui encontrados demonstram a viabilidade da aplicação destes sorbentes em barreiras reativas permeáveis para mitigação do arsénio em águas subterrâneas.

Trabalhou-se com soluções com concentrações em arsénio muito superior ao estabelecido pela OMS, no entanto, os sorbentes tiveram rendimentos consideráveis, indicando-nos mais uma vez a sua aplicabilidade.

Os resultados aqui obtidos podem servir como base para estudos futuros, tanto em laboratório, como em ambiente industrial. A aplicação desta tecnologia em escala industrial permite proteger o meio ambiente envolvente, além de ser uma tecnologia inovadora e económica.

5.2 Perspetivas futuras

Apesar das condições laboratoriais não permitirem alcançar todos os objetivos que se pretendia, podemos dizer que este trabalho foi satisfatório em relação aos objetivos planeados e atingidos.

Pretendeu-se em todos os ensaios maior tempo de contacto do sorbente com a solução, de forma a aumentar o rendimento da extração ou simplesmente determinar o volume de saturação do sorbente, de forma a facilitar o dimensionamento da aplicação industrial destes sorbentes.

Em estudos futuros, o parâmetro tempo de contacto deverá ser melhorado, optando por exemplo por uma configuração em série. Nesta configuração, utilizar-se-á uma solução com uma concentração conhecida para alimentar duas ou mais colunas em série, tendo as colunas somente um tipo de sorbente, misturado uniformemente com areia. Esta configuração permite que a solução descontaminada da primeira coluna passe para segunda coluna até à enésima coluna pretendida, permitindo maior tempo de residência da solução contaminada com o sorbente, consequentemente maior remoção. Desta forma no final o volume de saturação poderá ser determinado, tal como se pretendia.

Dados os resultados obtidos dos ensaios, podemos pensar na possibilidade de combinação destes sorbentes com outros, de modo a melhorar a eficiência dos mesmos.

Em resumo, espera-se que os trabalhos futuros venham realçar aspetos que sofreram pouca atenção ou não foram retratados neste trabalho e que de certa forma contribuam para a implementação destes sorbentes em barreiras reativas permeáveis, visto se tratar de uma tecnologia económica, de fácil manuseio, inovadora e amiga do ambiente.

Bibliografia

Aptel, P. and C.A. Buckley, 1996. Categories of Membrane Operations, chapter in water treatment Membrane Processes, American Water Works Research Foundation, Water Research Commission Of South Africa . ed.: McGraw Hill.

AWWA, American Water Works Association. 1990. Water Quality and Treatment-A Handbook of Community Water Systems . New York : McGraw-Hill Publishing Company.

AWWARF, American Water Works Association Research Foundation, Benjamin, M. 1998. Arsenic Treatability Options and Evolution of Residuals Management Issues, Draft Report.

Benjamin, M. 1998. Sorption of Arsenic by Various Adsorbents,. AWWA Inorganic Contaminants Workshop, San Antonio, TX, February 23-24.

Brookins, D. 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry. Arsenic exposure and health. [Science and Technology Letters]. Springer-Verlag, Berlín, Alemanha. pp. 91-100.

Cheng, R.C. 1994. Enhanced Coagulation for Arsenic Removal. J.AWWA, vol. 9 pp. 79-90.

Clifford, D. 1986. Arsenic Removal From Groundwater in Hanford, California- A Preliminary Report, Universidade of Houston, Department of Civil/Environmental Engineering Cite in: AWWA (1990). Water Quality and Treatment-A Handbook of Community water Systems. New York : McGraw-Hill Publishing Company.

Clifford, D., Lin C.C. 1995. Ion Exchange, Activated Alumina, and Membrane Processes for Arsenic Removal from Groundwater, Proceedings of the 45th Annual Environmental Engineering Conference. : University of Kansas, 1995.

Cortina J., Fiúza A., Silva A. e Litter M. 2011 "Tecnologías de tratamiento in-situ de aguas subterráneas", Capítulo 7 da monografia "Tecnologías Económicas Para El Abatimiento de Arsénico En Aguas", Rede Cyted; Editores M.I. Litter. Ana Maria Sancha,

Craw D., Falconer D., and Youngson J.H. 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. Chemical Geology (199) pp. 71-82.

Edwards, M.A. 1994. Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation and Fe-Mn Oxidation. s.l. : J.AWWA, September, pp. 64-77.

EPA, Environmental Protection Agency. 1994. Review of the Draft Drinking Water Criteria Document on Inorganic Arsenic . EPA SAB-DWC94-004.

Fiúza, A. 2008. Apontamentos teóricos para a disciplina de Hidromineralogia do 1º ano do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente.

Fiúza, A. 2009. Apontamentos teóricos para a disciplina de Análise de Riscos e Regeneração de Solos do 2º ano do Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente.

Focazio, MJ. 2000. A Retrospective analysis of the occurrence of arsenic in groundwater resources of the United States and limitations in drinking water supply characterizations. : U.S Geological Survey, Water Investigation Report. pp 99-4279.

Gulledge, J.H., O'Connor J.T. 1973. "Removal of Arsenic (V) From Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides," *J. AWWA*, 8:548-552.

Hathaway, S.W., F. Rubel. Jr. 1987 . Removing Arsenic From Drinking Water .: *J.AWWA* 79:8 pp 61-65.

Hering, J.G. 1996. Arsenic Removal by Enhanced Coagulation and Membrane Processes . *J.AWWA* , Denver .

Hydrometrics. 1997. Summary Report on the Sulfur-Modified Iron (SMI) Process, Helena, Montana.

Logsdon, G.S. 1974. Removal of Heavy Metals by Conventional treatment.: University Bulletin No.71 U. of Illinois.

McNeill, L.S. 1997b. Predicting Arsenic Removal During Metal Hydroxide Precipitation . : *J.AWWA* 89:1:75.

NIOEH. 2007. Vietnam National Institute of Occupational and Environmental Health, Hanoi, Vietnam.

Oremland, S., Stolz, JF. 2003. Ecology of arsenic. *Science* 300, pp. 939-944.

Scott, K.N. 1995. Arsenic Removal by Coagulation. s.l. : *J.AWWA*, 4, pp. 114-126.

Shand, P., Edmund, V.W., Smedley, P. 2007. The natural (baseline) quality of ground water in England and Wales. British Geological Survey and Environment Agency , 99, pp 24-74

Simms, J. 1997. Pilot Trials on the Removal of Arsenic from Potable Water Using Activated Alumina. Proceedings AWWA Water Quality Technology Conference, November pp. 9-12.

Smedley, P. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *appl. Geochem* . 17, pp. 517-568.

Smedley, P., Knudsen, J., and Maiga. 2007. Arsenic in groundwater from mineralised Proterozoic Basement rocks of Burkina Faso. . : *Applied Geochemistry* , Vol. 22, pp. 1074-1092.

Sorg, T.J, Longsdon. G.S. 1978. Treatment technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics: Part 2. : *J.AWWA*, 7, pp. 379-392.

Subramanian, K.S. 1997. Manganese Greensand for Removal of Arsenic in Drinking. : *Water Quality Research Journal Canada*.

USEPA, US Environmental Protection Agency. 2003. Draft Final Guidance for Carcinogen Risk Assessment Forum . Washington

Westerhoff, G. 1996. Water treatment systems Chapter in Water Resources Handbook . New York
edit: McGraw.

Anexos

Resultados e cálculos efetuados nos ensaios.

Anexo I: Resultados e cálculos para o GEH-102 (ensaios preliminares)

Tempo de Ensaio (horas)	Volume Passado (ml)	Massa de (As) Passada (µg)	Concentração final (µg /L)	Concentração alisada (µg/L)	Co-C(t) (µg/L)	Massa de (As) retirado (µg)	Massa de (As) retirado Cumulativo (µg)	Rendimento da extração
0,00	0,0	0,0	0	0	1002			
0,33	15,0	15,0	377	377	625	12,2	12,2	81,2%
0,48	68,0	68,1	400	400	602	32,5	44,7	65,6%
0,63	163,0	163,3	406	410	592,2	56,7	101,4	62,1%
0,88	258,0	258,5	418	399	602,8	56,8	158,2	61,2%
1,05	353,0	353,7	448	424	578,4	56,1	214,3	60,6%
2,35	407,0	407,8	324	455	546,6	30,4	244,7	60,0%
2,72	461,0	461,9	522	489	512,8	28,6	273,3	59,2%
3,17	515,0	516,0	565	518	484,4	26,9	300,2	58,2%
3,62	569,0	570,1	587	569	432,8	24,8	325,0	57,0%
4,13	623,0	624,2	590	589	413,2	22,8	347,8	55,7%
4,63	1663,0	1666,3	582	607	394,8	420,2	768,0	46,1%
4,80	2703,0	2708,4	620	622	380	402,9	1170,9	43,2%
4,97	3743,0	3750,5	657	640	361,6	385,6	1556,5	41,5%
5,97	3923,0	3930,8	661	660	342,4	63,4	1619,9	41,2%
6,97	4125,0	4133,3	682	672	329,6	67,9	1687,7	40,8%
7,97	4327,0	4335,7	678	681	320,6	65,7	1753,4	40,4%
8,97	4529,0	4538,1	684	689	313,2	64,0	1817,4	40,0%
10,60	4731,0	4740,5	702	686	316,4	63,6	1881,0	39,7%
11,47	4933,0	4942,9	698	683	319,2	64,2	1945,2	39,4%
12,55	5053,0	5063,1	666	692	309,8	37,7	1983,0	39,2%
13,62	8253,0	8269,5	664	727	275	935,7	2918,6	35,3%
13,62	9050,5	9068,6	731	747	255,2	211,4	3130,0	34,5%
32,82	9848,0	9867,7	876	731	270,6	209,7	3339,7	33,8%
33,82	10645,5	10666,8	797	739	263	212,8	3552,5	33,3%
34,82	11443,0	11465,9	589	748	254,4	206,3	3758,8	32,8%
36,07	12240,5	12265,0	702	722	280	213,1	3971,9	32,4%
37,23	13038,0	13064,1	774	643	359,4	255,0	4226,8	32,4%
39,40	13835,5	13863,2	748	673	328,8	274,4	4501,3	32,5%
39,57	14633,0	14662,3	400	680	322	259,5	4760,8	32,5%
68,37	15430,5	15461,4	742	682	320	256,0	5016,8	32,4%
69,37	16228,0	16260,5	736	661	341	263,6	5280,3	32,5%
70,37	16442,0	16474,9	784	740	262,2	64,5	5344,9	32,4%
71,70	16656,0	16689,3	643	748	254,4	55,3	5400,2	32,4%
110,10	16870,0	16903,7	794	746	256	54,6	5454,8	32,3%
110,27	17084,0	17118,2	781	747	255	54,7	5509,5	32,2%
111,85	17298,0	17332,6	728	784	218	50,6	5560,1	32,1%
112,87	21368,0	21410,7	789	797	205,4	861,6	6421,7	30,0%
113,27	24968,0	25017,9	828	818	183,8	700,6	7122,2	28,5%
116,85	28568,0	28625,1	857	857	145	591,8	7714,1	26,9%
164,85	28820,0	28877,6	889	889	113	32,5	7746,6	26,8%

Anexo II: Resultados e cálculos para o ARM-300 (ensaios preliminares)

Tempo de ensaio (horas)	Volume Passado (litros)	Massa de (As) Passada (mg)	Concentração Final ($\mu\text{g/L}$)	$C_0-C(t)$ ($\mu\text{g/L}$)	Massa de (As) retirado (μg)	Massa de (As) retirado Cumulativa (μg)	Extração cumulativa
0							
0,00	0,00	0,000	0	854		0	
0,12	0,05	0,045	439,0	415	33,1	33,1	74%
0,33	0,15	0,127	555,0	299	34,6	67,6	53%
0,50	0,22	0,191	410,0	444	27,7	95,3	50%
0,70	0,31	0,267	468,0	386	37,1	132,4	50%
1,20	0,54	0,458	514,0	340	81,1	213,5	47%
1,70	0,76	0,649	568,0	286	69,9	283,4	44%
2,20	0,98	0,839	612,0	242	59,0	342,3	41%
3,20	1,43	1,221	614,0	240	107,7	450,0	37%
4,20	1,88	1,602	644,0	210	100,5	550,5	34%
17,75	7,93	6,772	725,0	129	1026,1	1576,6	23%
18,78	8,39	7,166	761,0	93	51,2	1627,9	23%
19,78	8,84	7,548	783,0	71	36,6	1664,5	22%
20,78	9,29	7,930	682,0	172	54,3	1718,8	22%
21,78	9,73	8,311	711,0	143	70,4	1789,2	22%
22,78	10,18	8,693	734,0	120	58,7	1847,9	21%
23,78	10,63	9,074	712,0	142	58,5	1906,4	21%
24,78	11,07	9,456	720,0	134	61,7	1968,1	21%
42,78	19,11	16,323	708,0	146	1125,8	3093,9	19%
43,78	19,56	16,705	697,0	157	67,7	3161,6	19%
44,78	20,01	17,086	626,0	228	86,0	3247,6	19%
45,78	20,45	17,468	677,0	177	90,5	3338,1	19%
46,78	20,90	17,849	706,0	148	72,6	3410,7	19%
47,78	21,35	18,231	698,0	156	67,9	3478,6	19%
48,78	21,79	18,612	710,0	144	67,0	3545,6	19%
49,78	22,24	18,994	755,0	99	54,3	3599,9	19%
66,35	29,64	25,315	829,0	25	458,9	4058,8	16%
67,15	30,00	25,620	847,0	7	5,7	4064,5	16%

Anexo III: Resultados e cálculos para o ARM-300, sem mistura do sorbente com areia

Tempo de Ensaio (horas)	Volume Passado (litros)	Massa de (As) Passada (µg)	Concentração final (µg/L)	Concentração alisada (µg/L)	C _o -C(t) (µg/L)	Massa de (As) retirado (µg)	Massa de (As) retirado Cumulativo (µg)	Extração Cumulativa
0	0		0		1012			
0,13	0,02	18,87	395	395	617	15,19	15,19	80%
0,30	0,04	42,47	346	351	661	14,90	30,09	71%
0,58	0,08	82,58	311	303	709	27,15	57,24	69%
0,90	0,13	127,40	253	292	720	31,65	88,89	70%
1,17	0,16	165,15	311	293	719	26,85	115,74	70%
1,83	0,26	259,53	314	325	687	65,57	181,31	70%
2,33	0,33	330,31	350	358	654	46,88	228,20	69%
2,83	0,40	401,09	411	389	623	44,65	272,84	68%
3,97	0,55	561,52	406	392	620	98,50	371,34	66%
4,97	0,69	703,08	360	380	632	87,57	458,91	65%
5,97	0,83	844,64	373	378	634	88,54	547,45	65%
6,97	0,97	986,20	402	416	596	85,98	633,43	64%
23,77	3,32	3364,40	474	454	558	1355,56	1988,99	59%
23,97	3,35	3392,71	486	497	515	15,01	2004,00	59%
24,97	3,49	3534,27	531	534	478	69,45	2073,45	59%
25,97	3,63	3675,83	585	547	465	65,98	2139,43	58%
26,97	3,77	3817,39	524	551	461	64,81	2204,24	58%
27,97	3,91	3958,95	543	518	494	66,82	2271,06	57%
28,97	4,05	4100,51	487	539	473	67,66	2338,72	57%
47,85	6,69	6773,63	586	531	481	1260,84	3599,55	53%
47,97	6,71	6790,14	519	555	457	7,65	3607,21	53%
48,97	6,85	6931,70	561	567	445	63,06	3670,27	53%
49,97	6,99	7073,26	621	576	436	61,64	3731,91	53%
50,97	7,13	7214,82	545	577	435	60,96	3792,88	53%
51,97	7,27	7356,38	564	536	476	63,76	3856,64	52%
70,60	9,88	9994,11	498	535	477	1242,41	5099,05	51%
70,77	9,90	10017,70	543	540	472	11,07	5110,11	51%
71,77	10,04	10159,26	578	541	471	65,98	5176,09	51%
76,43	10,69	10819,87	502	526	486	312,46	5488,55	51%
77,43	10,83	10961,43	497	530	482	67,70	5556,25	51%
78,43	10,97	11102,99	592	560	452	65,28	5621,53	51%
79,43	11,11	11244,55	592	621	391	58,96	5680,49	51%
101,93	14,26	14429,64	678	625	387	1224,83	6905,33	48%
102,10	14,28	14453,24	605	630	382	8,96	6914,29	48%
103,10	14,42	14594,80	607	639	373	52,83	6967,12	48%
123,85	17,32	17532,16	704	612	400	1122,80	8089,91	46%
124,93	17,48	17685,51	524	623	389	59,81	8149,72	46%
143,83	20,12	20360,99	641	610	402	1045,16	9194,88	45%
143,93	20,13	20375,15	666	659	353	5,28	9200,16	45%
144,93	20,27	20516,71	671	671	341	48,54	9248,70	45%
145,93	20,41	20658,27	675	694	318	46,09	9294,79	45%
146,93	20,55	20799,83	737	660	352	46,86	9341,65	45%
168,77	23,61	23890,54	567	600	412	1167,16	10508,81	44%
168,77	23,61	23890,54	496	556	456	0,00	10508,81	44%
169,93	23,77	24055,70	606	568	444	73,38	10582,20	44%
170,93	23,91	24197,26	603	626	386	58,05	10640,25	44%
192,43	26,92	27240,79	668	649	363	1126,29	11766,53	43%
192,52	26,93	27252,59	677	675	337	4,08	11770,61	43%
193,52	27,07	27394,14	681	681	331	46,70	11817,31	43%
194,52	27,21	27535,70	685	668	344	47,19	11864,49	43%

195,52	27,35	27677,26	639	676	336	47,51	11912,01	43%
215,27	30,11	30473,07	705	662	350	947,59	12859,60	42%
215,35	30,12	30484,86	641	657	355	4,11	12863,71	42%
217,35	30,40	30767,98	624	649	363	100,43	12964,14	42%
218,52	30,57	30933,14	683	660	352	58,29	13022,43	42%
219,63	30,72	31091,21	674	705	307	51,44	13073,87	42%
221,10	30,93	31298,83	758	723	289	61,10	13134,98	42%
221,37	30,97	31336,58	738	738	274	10,49	13145,47	42%

Anexo IV: Resultados e cálculos para o GEH-102, sem mistura do sorbente com areia

Tempo de Ensaio (horas)	Volume Passado (litros)	Massa de As Passada (µg)	Concentração final (µg/L)	Concentração ponderada (µg/L)	Co-C(t) (µg/L)	Massa de (As) retirado (µg)	Massa de (As) retirado Cumulativo (µg)	Extração cumulativa
0	0		0		1012			
0,10	0,02	15,26	495	495	517	11,53	11,53	76%
0,27	0,04	40,71	528	484	528	13,13	24,66	61%
0,55	0,08	83,96	430	481	531	22,62	47,28	56%
0,87	0,13	132,29	485	474	538	25,52	72,81	55%
1,13	0,17	173,00	508	490	522	21,31	94,12	54%
1,80	0,27	274,76	477	493	519	52,32	146,44	53%
2,30	0,35	351,09	495	496	516	39,00	185,45	53%
2,80	0,42	427,41	517	518	494	38,09	223,53	52%
3,93	0,59	600,41	541	554	458	81,43	304,96	51%
4,93	0,74	753,05	603	555	457	69,03	373,99	50%
5,93	0,89	905,70	521	562	450	68,38	442,37	49%
6,93	1,05	1058,34	563	565	447	67,60	509,97	48%
23,93	3,61	3653,32	612	597	415	1104,75	1614,72	44%
24,93	3,76	3805,97	616	636	376	59,68	1674,40	44%
25,93	3,91	3958,62	679	647	365	55,88	1730,28	44%
26,93	4,06	4111,26	647	669	343	53,40	1783,68	43%
27,93	4,21	4263,91	680	654	358	52,87	1836,55	43%
28,93	4,36	4416,55	636	661	351	53,45	1889,99	43%
47,82	7,21	7299,02	667	621	391	1056,24	2946,23	40%
47,93	7,23	7316,83	561	616	396	6,92	2953,15	40%
48,93	7,38	7469,47	621	619	393	59,48	3012,63	40%
49,93	7,53	7622,12	675	654	358	56,64	3069,27	40%
50,93	7,68	7774,76	666	663	349	53,30	3122,56	40%
51,93	7,83	7927,41	649	653	359	53,35	3175,91	40%
70,57	10,64	10771,71	645	655	357	1006,19	4182,09	39%
70,73	10,67	10797,15	670	645	367	9,10	4191,20	39%
71,73	10,82	10949,80	620	649	363	55,06	4246,25	39%
76,40	11,52	11662,14	657	603	409	271,71	4517,96	39%
77,40	11,67	11814,79	532	602	410	61,74	4579,70	39%
78,40	11,83	11967,44	618	615	397	60,86	4640,56	39%
79,40	11,98	12120,08	694	687	325	54,50	4695,07	39%
101,90	15,37	15554,61	748	680	332	1116,00	5811,06	37%
102,07	15,40	15580,06	597	697	315	8,14	5819,20	37%
103,07	15,55	15732,70	746	703	309	47,06	5866,26	37%
123,82	18,68	18900,10	766	752	260	889,92	6756,18	36%
123,90	18,69	18912,82	745	752	260	3,27	6759,45	36%
124,90	18,84	19065,47	745	733	279	40,63	6800,07	36%
143,80	21,69	21950,48	710	745	267	778,27	7578,34	35%
143,90	21,71	21965,74	779	733	279	4,12	7582,46	35%
144,90	21,86	22118,39	710	733	279	42,06	7624,52	34%
145,90	22,01	22271,03	711	710	302	43,82	7668,33	34%
146,90	22,16	22423,68	708	734	278	43,74	7712,08	34%
168,73	25,45	25756,45	784	728	284	924,31	8636,38	34%
168,73	25,45	25756,45	693	757	255	0,00	8636,38	34%
169,90	25,63	25934,53	795	739	273	46,43	8682,81	33%
170,90	25,78	26087,18	729	741	271	41,00	8723,81	33%
192,40	29,02	29369,07	700	721	291	910,73	9634,55	33%
192,48	29,03	29381,79	734	742	270	3,53	9638,07	33%
193,48	29,18	29534,43	792	742	270	40,73	9678,80	33%
194,48	29,34	29687,08	700	744	268	40,57	9719,37	33%
195,48	29,49	29839,72	740	732	280	41,33	9760,70	33%

215,23	32,46	32854,48	756	760	252	792,91	10553,61	32%
215,32	32,48	32867,20	783	786	226	3,01	10556,62	32%
217,32	32,78	33172,49	818	803	209	65,71	10622,34	32%
218,48	32,96	33350,58	807	805	207	36,60	10658,94	32%
219,60	33,12	33521,03	791	810	202	34,39	10693,33	32%
221,07	33,34	33744,91	833	772	240	48,89	10742,22	32%
221,33	33,39	33785,62	691	691	321	11,29	10753,51	32%

Anexo V: Resultados e cálculos para o ARM-300, sorbente misturado com areia

Tempo de ensaio (horas)	Volume passado (litros)	Massa de (As) passada (µg)	Concentração final (µg/L)	Concentração alisada (µg/l)	Coc(t) (µg/l)	Massa de (As) retirado (µg)	Massa de (As) retirado cumulativo (µg)	Extração cumulativa
0	0		0		1136			
2,07	0,02	17,04	37	37,0	1099,0	16,76	16,76	98%
2,35	0,05	55,664	0	15,0	1121,0	37,74	54,50	98%
2,63	0,09	102,24	8	15,7	1120,3	45,95	100,45	98%
2,95	0,13	146,544	39	64,3	1071,7	42,74	143,19	98%
4,15	0,29	333,984	146	93,0	1043,0	174,46	317,65	95%
5,33	0,46	521,424	94	103,0	1033,0	171,27	488,92	94%
6,13	0,55	629,344	69	106,3	1029,7	97,98	586,90	93%
25,22	2,99	3395,504	156	142,0	994,0	2463,81	3050,71	90%
25,38	3,00	3412,544	201	177,7	958,3	14,64	3065,36	90%
26,38	3,15	3577,264	176	180,3	955,7	138,77	3204,12	90%
27,38	3,27	3719,264	164	175,3	960,7	119,77	3323,89	89%
46,48	5,73	6508,144	186	207,0	929,0	2319,57	5643,46	87%
46,58	5,74	6525,184	271	248,7	887,3	13,62	5657,08	87%
47,55	5,87	6670,592	289	289,0	847,0	111,00	5768,08	86%
48,38	5,97	6777,376	307	297,0	839,0	79,24	5847,32	86%
76,75	9,55	10844,256	295	323,7	812,3	2955,89	8803,21	81%
76,92	9,56	10861,296	369	362,3	773,7	11,90	8815,10	81%
78,03	9,70	11020,336	423	381,0	755,0	107,01	8922,11	81%
96,57	12,02	13650,176	351	384,0	752,0	1744,35	10666,46	78%
96,70	12,03	13667,216	378	398,3	737,7	11,17	10677,63	78%
97,92	12,18	13836,48	466	433,0	703,0	107,33	10784,96	78%
119,05	14,80	16807,12	455	473,7	662,3	1785,17	12570,14	75%
119,17	14,81	16824,16	500	468,3	667,7	9,98	12580,11	75%
141,22	17,48	19851,6	450	482,7	653,3	1760,23	14340,34	72%
169,38	20,86	23696,96	498	500,0	636,0	2182,20	16522,54	70%
169,53	20,88	23714	552	536,0	600,0	9,27	16531,81	70%
170,18	20,95	23801,472	558	579,3	556,7	44,53	16576,34	70%
191,88	23,45	26635,792	628	597,3	538,7	1366,43	17942,77	67%
192,05	23,46	26652,832	606	611,3	524,7	7,98	17950,75	67%
193,05	23,59	26800,512	600	590,0	546,0	69,59	18020,34	67%
216,05	26,36	29941,552	564	586,7	549,3	1514,30	19534,64	65%
216,22	26,37	29958,592	596	596,0	540,0	8,17	19542,81	65%

Anexo VI: Resultados e cálculos para GEH-102, sorbente misturado com areia

Tempo de ensaio (horas)	Volume passado (litros)	Massa de (As) passado (µg)	Concentração final (µg/L)	Co-C(t) (µg/L)	Massa de (As) retirado (µg)	Massa de (As) retirado cumulativo (µg)	Extração cumulativa
0	0		0	1136			
0,23	0,02	17,04	123	1013	16,12	16,12	95%
0,52	0,05	61,34	102	1034	39,92	56,03	91%
0,83	0,09	105,65	99	1037	40,38	96,42	91%
2,03	0,26	293,09	34	1102	176,47	272,89	93%
3,22	0,42	480,53	138	998	173,25	446,14	93%
4,02	0,52	588,45	215	921	91,15	537,29	91%
23,10	2,81	3195,57	304	832	2011,57	2548,86	80%
23,27	2,83	3212,61	352	784	12,12	2560,98	80%
24,27	2,97	3369,38	337	799	109,23	2670,20	79%
25,27	3,09	3511,38	370	766	97,81	2768,02	79%
44,37	5,36	6084,42	423	713	1674,97	4442,98	73%
44,47	5,37	6101,46	396	740	10,90	4453,88	73%
45,43	5,50	6242,32	465	671	87,48	4541,36	73%
46,27	5,58	6341,15	452	684	58,94	4600,31	73%
74,63	8,84	10038,83	478	658	2184,11	6784,41	68%
74,80	8,85	10055,87	491	645	9,77	6794,18	68%
75,92	8,98	10205,82	546	590	81,51	6875,69	67%
94,45	11,06	12563,02	497	639	1275,09	8150,78	65%
94,58	11,07	12580,06	545	591	9,23	8160,01	65%
95,80	11,21	12732,29	488	648	83,01	8243,02	65%
116,93	13,53	15373,49	586	550	1392,68	9635,69	63%
117,05	13,55	15390,53	570	566	8,37	9644,06	63%
139,10	15,93	18099,89	634	502	1273,59	10917,65	60%
167,27	19,00	21581,73	643	493	1524,84	12442,49	58%
167,42	19,01	21598,77	608	528	7,66	12450,15	58%
168,07	19,08	21678,29	609	527	36,93	12487,07	58%
189,77	21,38	24285,41	587	549	1234,71	13721,78	57%
189,93	21,39	24302,45	616	520	8,02	13729,80	56%
190,93	21,51	24438,77	621	515	62,10	13791,90	56%
213,93	23,94	27193,57	647	489	1217,35	15009,25	55%
214,10	23,95	27210,61	628	508	7,48	15016,73	55%
215,27	24,07	27342,38	580	556	61,71	15078,44	55%
242,27	26,92	30585,66	628	508	1518,86	16597,30	54%
242,43	26,94	30602,70	638	498	7,55	16604,85	54%
264,35	29,20	33175,74	651	485	1113,25	17718,09	53%
264,52	29,22	33192,78	634	502	7,40	17725,50	53%
265,95	30,51	34663,90	697	439	609,30	18334,79	53%
265,95	30,53	34680,94	584	552	7,43	18342,23	53%

