



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2010

**Daniela Soraia dos
Santos Tavares**

**Remoção de arsénio de águas usando um
bioresíduo como adsorvente**



**Daniela Soraia dos
Santos Tavares**

**Remoção de arsénio de águas usando um
bioresíduo como adsorvente**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Dr.^a Marta Otero Cabero, Investigadora Auxiliar do CESAM da Universidade de Aveiro e co-orientação da Dr.^a Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

Presidente

Professor Doutor João António Baptista de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura
Investigador Principal da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutora Marta Otero Cabero
Investigadora Auxiliar do CESAM/Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Agradeço em especial, à Doutora Marta Otero e à Professora Eduarda Pereira, pelos seus ensinamentos, ajuda, apoio, orientação e amizade que me deram ao longo da realização deste trabalho.

À Dr^a Cláudia Lopes, agradeço pelo seu interesse, sugestões, simpatia e amizade, bem como toda a sua vontade e disponibilidade de ajuda manifestada ao longo de todo o trabalho.

Ao Dr^o Pedro Coelho pela ajuda na análise das amostras e ensinamentos de HG-AFS.

À Professora Doutora Ana Isabel Garcia, da Universidade de Léon de Espanha que nos cedeu as Lamas de ETAR pirolizadas.

A todos os meus colegas de laboratório de quem sempre recebi uma grande simpatia, ajuda e amizade.

À minha família, em especial aos meus pais, por todo o apoio e compreensão manifestada durante todo o meu percurso académico.

A todos os meus sinceros agradecimentos!

palavras-chave

Validação de métodos, arsénio, despoluição de águas, carvão activado, lamas pirolizadas, adsorção, espectrometria de fluorescência atómica com geração de hidretos

resumo

A avaliação da qualidade da água é fundamental para estabelecer as suas possíveis utilizações. Assim, é importante que os laboratórios de análise de águas disponham de métodos validados para efectuar a sua análise e controlo da qualidade. Tendo por base este pressuposto, o presente trabalho iniciou-se com a avaliação das condições de aplicabilidade da espectrometria de fluorescência atómica com geração de hidretos (HG-AFS) recentemente adquirida pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro, na análise de arsénio em águas. Para tal foi efectuada a validação do método de quantificação de arsénio através do estudo de diversos parâmetros de avaliação directa e indirecta.

A poluição das águas com arsénio é um problema ambiental à escala global, devido não só a emissões naturais como antropogénicas, o que tem obrigado a políticas ambientais restritivas de modo a reduzir os níveis de arsénio em águas. A adsorção em carvão activado constitui uma das vias mais comuns para a remoção de arsénio das águas. No entanto, devido ao elevado preço de mercado do carvão activado, o desenvolvimento e a utilização de novos materiais de baixo custo pode ser uma alternativa económica e eficiente. Assim, neste trabalho foram utilizadas lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) pirolizadas, com o objectivo de avaliar a sua capacidade para remover o arsénio de soluções aquosas, em comparação com um carvão activado comercial.

Inicialmente foi realizado um estudo cinético, que permitiu verificar que a remoção de arsénio por parte do carvão activado era mais rápida do que por parte das lamas pirolizadas, sendo que, neste último caso, a influência da velocidade de agitação e do pH da solução no processo de remoção foram mais notórias. Para ambos os materiais, os modelos cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem descreveram a cinética adequadamente. Após definir o tempo de equilíbrio, determinaram-se as isotérmicas ($T = 294 \pm 1\text{K}$) de adsorção de arsénio e o ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir. O ajuste do modelo de Langmuir permitiu determinar a capacidade (Q) dos materiais estudados, sendo que o carvão activado comercial apresentou uma $Q = 229 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que as lamas pirolizadas apresentaram uma $Q = 71 \mu\text{g g}^{-1}$.

keywords

Methods validation, arsenic, water decontamination, activated carbon, pyrolysed sludge, adsorption, atomic fluorescence spectrometry with hydride generation

abstract

Evaluation of the water quality is an important issue in order to establish a possible use. Thus, it's important that laboratories where water analysis are done, have validated methods to perform the analysis and also have quality control. Based on that assumption, the present work started to evaluate the applicability conditions of atomic fluorescence spectrometry with hydride generation (HG-AFS) recently acquired by Chemistry's Department at University of Aveiro, in arsenic analysis in waters. To achieve that purpose, the validation of arsenic determination methods was made, through the study of various parameters of direct and indirect evaluation.

The water pollution with arsenic is a environmental problem at global scale, due not only to natural sources of the element but also to anthropogenic sources, which forces to strict environmental policies, in order to reduce arsenic levels in waters. The adsorption of arsenic in activated carbon is one of the most common pathways to remove this element from waters. However, due to the high costs of activated carbon in the market, the development and use of new low-cost materials might be an economic and efficient alternative. So, in this work, WWTP (waste water treatment stations) pyrolysed sludge was used in order to remove arsenic from aqueous solutions, compared with a commercial activated carbon.

Initially, a kinetics study was realised, which allowed to verify that the arsenic removal through activated carbon was faster then through the pyrolysed sludge, and also, in the latter case, the influence of agitation velocity and the pH of the solution in the removal process was most notorious. For both materials, kinetic models of first and second pseudo orders describe the kinetic efficiently. After defining the equilibrium time, the adsorption of arsenic isotherms ($T= 294\pm 1K$) and the adjustment to Freundlich and Langmuir models were determined. The adjustment to Langmuir model allowed the determination of studied materials capacity, and thus, activated carbon presented a $Q= 229 \mu\text{g g}^{-1}$, while the sludge presented a $Q = 71 \mu\text{g g}^{-1}$.

Índice

Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xiii
1. Introdução e objectivos	1
1.1. Arsénio	2
1.1.1. Propriedades físicas e químicas do arsénio	2
1.1.2. Principais formas químicas do arsénio	3
1.1.3. Toxicidade do arsénio.....	4
1.1.4. Fontes e ciclo do arsénio	6
1.1.5. Legislação para o arsénio em águas	7
1.2. O recurso água.....	7
1.2.1. Tratamento de águas contendo elementos potencialmente tóxicos.....	8
1.3. O processo de adsorção para remoção de poluentes de águas.....	10
1.4. Principais materiais adsorventes.....	12
1.4.1. Carvão activado	13
1.4.2. Outros adsorventes	17
1.5. Remoção de arsénio de águas por adsorção	19
1.6. Objectivos do trabalho realizado	20
2. Material e métodos	21
2.1. Lavagem do material de laboratório.....	22
2.2. Quantificação de arsénio em águas	22
2.3. Validação do método de quantificação de arsénio	25
2.3.1. Avaliação indirecta.....	26
2.3.2. Avaliação directa	29
2.3.3. Preparação das soluções para realizar a validação	30
2.4. Estudo de remoção de arsénio de soluções aquosas	31
2.4.1. Estudo da cinética do processo de remoção de arsénio.....	39

2.4.2. Estudo do equilíbrio	43
3. Resultados e discussão	47
3.1. Validação do método para análise de arsénio por HG-AFS.....	48
3.1.1. Avaliação indirecta.....	48
3.1.2. Avaliação directa.....	62
3.2. Remoção de arsénio de soluções aquosas	68
3.2.1. Estudo da cinética.....	68
3.2.2. Estudo do equilíbrio	76
4. Conclusões e sugestões para trabalho futuro.....	81
4.1. Conclusões	82
4.2. Sugestões para trabalho futuro	84
5. Referências bibliográficas.....	85
Anexo	93

Índice de figuras

Figura 1 - Diagrama Eh-pH das espécies de arsénio numa solução aquosa num sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25°C e a uma pressão total de 1 bar (Vaclavikova et al., 2008).....	4
Figura 2 - Ciclo do arsénio no ambiente (adaptado de EPA (2000)).	6
Figura 3 - a) Distribuição da água na Terra, (b) consumo de água doce em várias actividades (Gupta et al., 2009).	8
Figura 4 - Esquema da representação de diferentes tipos de poros num sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) aberto, (F) fechado, e (G) gaiola.	16
Figura 5 - Representação da estrutura de um carvão activado (Reinoso et al., 1997).....	16
Figura 6 - Diagrama das diferentes transições energéticas que acontecem na absorção e fluorescência atómica. A- absorção; F- fluorescência.....	23
Figura 7 - Esquema do sistema de fluxo contínuo de geração de hidretos.	24
Figura 8 - Exemplo de uma carta de controlo para valores médios	30
Figura 9 - Seringa polimérica com tubo para recolha da amostra e processo de filtração.	40
Figura 10 - Membrana de acetato de celulose e unidade de filtração.	40
Figura 11 - Intensidade do sinal vs. concentração de arsénio e respectivos intervalos de confiança.....	49
Figura 12 - Curva de calibração para o arsénio.....	50
Figura 13 - Gráfico de resíduos para o arsénio.....	51
Figura 14 - Carta de controlo para o declive (m) da recta de calibração.....	64
Figura 15 - Carta de controlo para o coeficiente de correlação (r).....	65
Figura 16 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ em contacto com 10 g L^{-1} de material adsorvente, $T = 294 \pm 1$, a pH inicial 3,0-3,5 e agitada a 150 rpm]	68
Figura 17 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ em contacto com 10 g L^{-1} de material adsorvente, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$, a pH inicial 6,0-6,5 e agitada a 150 rpm]	69
Figura 18 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida, em ensaios com lamas pirolizadas ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e agitada a 150 rpm]	70

Figura 19 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida em ensaios com carvão activado ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e agitada a 150 rpm].....	70
Figura 20 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5	71
Figura 21 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 6,0-6,5	71
Figura 22 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 3,0-3,5.....	72
Figura 23 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 6,0-6,5.....	72
Figura 24 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo a diferentes velocidades de agitação em ensaios com lamas pirolizadas (solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = (294 \pm 1 \text{ K})$)	73
Figura 25 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida o ao longo do tempo a diferentes velocidades de agitação em ensaios com carvão activado (solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$).....	74
Figura 26 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo a diferentes velocidades de agitação (solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de carvão activado comercial, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e a pH inicial 3,0-3,5).....	74
Figura 27 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5 e a 150 rpm	75
Figura 28 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5 e a 1000 rpm	75
Figura 29 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 3,0-3,5 e a 150 rpm	75
Figura 30 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 3,0-3,5 e a 1000 rpm	75
Figura 31 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo em ensaios com lamas pirolizadas [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $T (294 \pm 1 \text{ K})$ e agitada a 150 rpm].....	77

Figura 32 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo em ensaios com carvão activado [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $T (294\pm 1 \text{ K})$ e agitada a 150 rpm] 77

Figura 33 - Ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais obtidos pelas lamas pirolizadas [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $T = 294\pm 1 \text{ K}$, a pH 3,0-3,5 e agitada a 150 rpm] 78

Figura 34 - Ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais obtidos pelo carvão activado [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $T = 294\pm 1 \text{ K}$, a pH 3,0-3,5 e agitada a 150 rpm] 79

Índice de tabelas

Tabela 1 - Características gerais e propriedades do arsénio.	2
Tabela 2 - Estruturas químicas do arsénio (Hung et al., 2004).....	3
Tabela 3 - Classificação dos poros segundo o seu diâmetro (Gregg et al., 1991).....	15
Tabela 4 - Tipos de resíduos que podem ser utilizados como bioadsorventes ou como precursores na produção de adsorventes.	18
Tabela 5 - Condições usadas em diferentes estudos com vários materiais adsorventes para a remoção de arsénio.	33
Tabela 6 - Análise química (%) das lamas de ETAR.....	36
Tabela 7 -Propriedades do carvão activado comercial (Gax-35).....	36
Tabela 8 - Equipamento, marca e respectivo modelo do equipamento utilizado no laboratório.....	37
Tabela 9 - Intensidade do sinal em função da concentração, desvio padrão e intervalo de confiança do sinal.....	48
Tabela 10 - Teste de hipóteses (Teste <i>t</i>).....	49
Tabela 11 - Parâmetros da recta de calibração.....	50
Tabela 12 - Intensidade do sinal para o primeiro e último padrão.....	52
Tabela 13 - Leituras da concentração de um padrão.....	55
Tabela 14 - Teste G para os valores anómalos.....	56
Tabela 15 - Leituras da concentração de um material de referência da RELACRE, Maio de 2010.....	56
Tabela 16 - Teste G para os valores anómalos.....	56
Tabela 17 - Leituras da concentração de um padrão.....	57
Tabela 18 - Teste G para os valores anómalos.....	57
Tabela 19 - Resultados para a avaliação da repetibilidade.....	58
Tabela 20 - Limite e coeficiente de variação de repetibilidade para as diferentes amostras.....	59
Tabela 21 - Precisão intermédia para P2, fazendo variar os dias de análise.....	60
Tabela 22 - Precisão intermédia para P3, fazendo variar os dias de análise.....	60
Tabela 23 - Avaliação dos duplicados.....	61
Tabela 24 - Percentagem de recuperação de arsénio em amostras.....	61

Tabela 25 - Desvio padrão relativo para diferentes amostras	62
Tabela 26 - Cálculo do erro para o material de referência RELACRE, Março de 2010....	63
Tabela 27 - Cálculo do erro para o material de referência RELACRE, Maio de 2010.....	63
Tabela 28 - Valores de Z-score para os materiais de referência	64
Tabela 29 - Requisitos para a validação do método para análise de arsênio por HG-AFS	67
Tabela 30 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e 2ª ordem para o modelo não linear.....	72
Tabela 31 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e 2ª ordem para o modelo não linear.....	76
Tabela 32 - Constantes das isotérmicas de Freundlich e Langmuir para a adsorção de arsênio utilizando lamas pirolizadas	78
Tabela 33 - Constantes das isotérmicas de Freundlich e Langmuir para a adsorção de arsênio utilizando lamas pirolizadas	80

Capítulo 1

Introdução e objectivos

1.1. Arsénio


O arsénio é um semi-metal tóxico e carcinogénico, descoberto em 1250 a.c. pelo filósofo e cientista Alberto Magnus (Mandal et al., 2002).

Este elemento encontra-se em abundância na natureza, em solos, rochas, água, ar e em organismos vivos (Mandal et al., 2002), proveniente não só de origem natural, mas também de fontes antropogénicas, devido à sua utilização em medicina, na agricultura, na indústria e na actividade mineira (EPA 2000).

1.1.1. Propriedades físicas e químicas do arsénio

O arsénio é classificado como um semi-metal (metalóide) do grupo 15 da Tabela Periódica. O seu número atómico é o 33 e a massa atómica $74,922 \text{ g mol}^{-1}$. Na Tabela 1 apresentam-se as suas principais propriedades (disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic>).

Tabela 1 - Características gerais e propriedades do arsénio.

Características Gerais		Propriedades	
Nome	Arsénio	Estado da matéria	Sólido
Símbolo	As	Densidade	$5,7 \text{ g cm}^{-3}$
Número	33	Ponto de fusão	1090 K (28 atm)
Categoria do elemento	Metalóide	Ponto de ebulição	887 K
Grupo, período, bloco	15, 4, p	Ponto crítico	1673 K
Massa atómica	$74,922 \text{ g mol}^{-1}$	Aparência	
Configuração electrónica	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$	Cinza metálico 	

Este elemento pode ser encontrado sob três formas alotrópicas, a amarela, a preta e a cinza. A forma cinza é a mais comum e estável.

Quanto aos estados de oxidação, nas diferentes espécies orgânicas e inorgânicas, o arsénio existe em quatro estados, +5 (arseniato), +3 (arsenito), -3 (arsina) e 0 (arsénio)

elementar); em sistemas naturais, os estados de oxidação -3 e 0 raramente ocorrem (Mohan et al., 2007; Hung et al., 2004).

1.1.2. Principais formas químicas do arsênio

A especiação de um elemento consiste no conhecimento das diferentes formas químicas do elemento presentes numa amostra. O arsênio existe numa grande variedade de formas químicas orgânicas e inorgânicas. As duas formas químicas inorgânicas de arsênio mais comuns em águas naturais, de origem superficial ou subterrâneas, são o arsenito (AsO_3^{3-}) que apresenta um estado de oxidação +3 e é designado por As (III), e o arseniato (AsO_4^{3-}), de estado de oxidação +5 ou As (V) (Mohan et al., 2007; Hossain et al., 2006). O As (V) predomina e é mais estável em águas superficiais, onde a quantidade de oxigênio é maior, ou seja em meio aeróbico, enquanto que o As (III) é mais frequente e estável em águas subterrâneas em que as condições são geralmente anaeróbicas (Mohan et al., 2007; Otles et al., 2010). As espécies orgânicas, tais como ácido metilarseniato $[\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2]$ e ácido dimetilarseniato DMA $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})]$ estão também presentes em águas mas em menores quantidades (Rahaman et al., 2008).

Outras espécies pentavalentes ou arseniatos são, AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , e as espécies trivalentes ou arsenitos são, H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-} (Mohan et al., 2007; Kamala et al., 2005). Na Tabela 2 estão apresentadas algumas das estruturas químicas de arsênio.

Tabela 2 - Estruturas químicas do arsênio (Hung et al., 2004)

Composto	Estrutura molecular	Composto	Estrutura molecular
Arseniato	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{HO}-\text{As}^{\text{V}}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Dimetilarsenito [DMAs (III)]	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^{\text{III}}-\text{CH}_3 \end{array}$
Arsenito	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{HO}-\text{As}^{\text{III}}-\text{OH} \end{array}$	Metilarsenito [MAs (III)]	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{HO}-\text{As}^{\text{III}}-\text{CH}_3 \end{array}$
Dimetilarseniato [DMAs (V)]	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^{\text{V}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Metilarseniato [MAs (V)]	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{HO}-\text{As}^{\text{V}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$

A especiação de arsênio depende do potencial redox (Eh) e do pH da solução aquosa (Sharma et al., 2009). Na Figura 1 apresenta-se um diagrama com as espécies inorgânicas de arsênio de acordo com o pH e o potencial redox (Vaclavikova et al., 2008).

Em condições oxidantes, a valores de pH menor que 6,9, a forma dominante é H_2AsO_4^- , enquanto que para valores mais elevados de pH, está presente essencialmente a espécie HAsO_4^{2-} . Já em condições redutoras e a pH inferior a 9,2, a espécie que predomina é H_3AsO_3 (Mohan et al., 2007). Em condições extremamente ácidas ou básicas, apenas estão presentes as espécies H_3AsO_4^0 e AsO_4^{3-} , respectivamente (Vaclavikova et al., 2008).

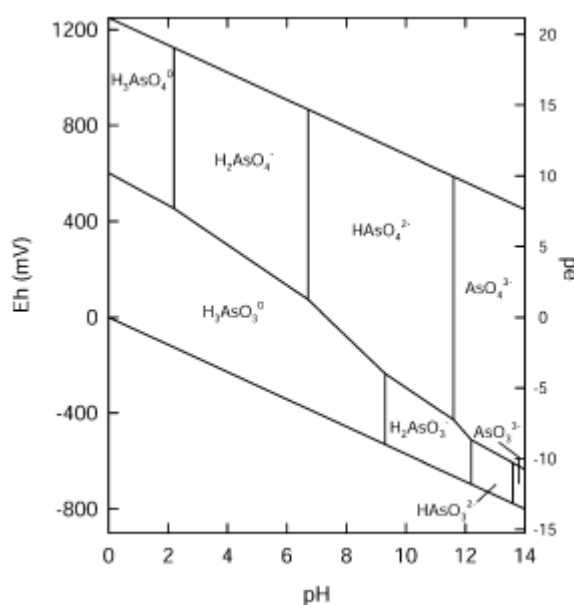


Figura 1 - Diagrama Eh-pH das espécies de arsênio numa solução aquosa num sistema As-O₂-H₂O a 25°C e a uma pressão total de 1 bar (Vaclavikova et al., 2008).

1.1.3. Toxicidade do arsênio

A toxicidade do arsênio depende principalmente da sua forma química e do seu estado de oxidação (Mandal et al., 2002). Devido às diferentes propriedades físico-químicas que cada espécie apresenta, os estudos do metabolismo e cinética do arsênio nos organismos humano e animal, torna-se uma questão complexa.

Em seres humanos e outros animais, as espécies inorgânicas de arsênio são mais tóxicas que as orgânicas (Sharma et al., 2009). O arsênio (III) é considerado mais tóxico que o arsênio (V) aproximadamente sessenta vezes (Mandal et al., 2002; Jain et al., 2000), e estudos recentes indicam ainda que os compostos inorgânicos são mais tóxicos, cerca de cem vezes mais que as formas orgânicas (MMA e DMA) (Jain et al., 2000; Sharma et al.,

2009). A toxicidade de diferentes espécies de arsénio segundo Jain et al. (2000) varia na ordem decrescente: As (III) (arsenito) > As (V) (arseniato) > MMA (V) (monometilarseniato) > DMA (V) (dimetilarseniato).

O ser humano está exposto a diferentes espécies de arsénio através de três principais vias: a inalação através do ar, a ingestão através de alimentos e água e a absorção pela pele. É através da cadeia alimentar que ocorre uma maior fonte de exposição ao arsénio (Jain et al., 2000), já através da exposição pela pele, poucos estudos foram realizados (Mandal et al., 2002).

Uma vez absorvido o destino do arsénio no organismo depende de factores tais como, das reacções de oxidação e redução entre espécies de arsenito e arseniato no sangue e das reacções de metilação no fígado. No fígado, a maior parte do arsénio absorvido é transformado na forma menos tóxica (espécie orgânica), e é eliminado de seguida pela urina. Quando inalado o arsénio pode também passar para a corrente sanguínea através dos pulmões, mas em muito menores quantidades.

As formas inorgânicas de arsénio dissolvidas em água são a forma mais significativa de exposição natural ao elemento; no entanto, quando absorvidas pelo organismo não tendem a acumular-se, sendo excretadas naturalmente, mas quando se verifica que a ingestão é mais rápida do que a excreção, tendem a acumular-se no organismo, até em unhas e cabelo (Hossain et al., 2006; Otles et al., 2010). Já as formas orgânicas presentes em alimentos são menos tóxicas para o ser humano, e são rapidamente removidas do organismo através da urina (Hossain et al., 2006), das fezes e do suor, embora através do suor seja libertado em muito menores quantidades (Mandal et al., 2002).

A intoxicação por arsénio pode ser aguda ou sub-aguda, dependendo das concentrações no organismo. Uma situação de toxicidade aguda pode levar a uma secura na boca e garganta, hematúria, problemas a nível musculares, disfunções cardiovasculares, diabetes, problemas hematológicos e neurológicos, problemas gastrointestinais, como diarreia, cólicas e vómitos, alteração da pigmentação e descamação da pele (Ng et al., 2003) e também pode causar problemas carcinogénicos em diferentes órgãos (fígado, rins, pele, pulmão), mas tal geralmente só se verifica quando a exposição se prolonga durante vários anos. Quando se trata de uma intoxicação sub-aguda, esta provoca patologias a nível cutâneo (hiperpigmentação, hiperqueratose), problemas gastrointestinais (vómitos, dor abdominal, gastrites), problemas cardiovasculares (arritmias cardíacas, hipertensão,

problemas no sistema circulatório vascular), diabetes (Oglesby et al., 2010), anemias, fibroses, problemas neurológicos, icterícia e também uma perda de peso (Mandal et al., 2002).

1.1.4. Fontes e ciclo do arsénio

O arsénio encontra-se, em solos, sedimentos, água, ar e organismos vivos, sendo o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre, o décimo quarto na água do mar e o décimo segundo no corpo humano (Mohan et al., 2007).

Quanto às suas fontes, o elemento pode ter origem natural ou antropogénica. Entre as fontes naturais encontram-se os solos, sedimentos e rochas, a actividade geotérmica e a actividade vulcânica. As fontes antropogénicas são as fontes mais significativas do arsénio, por exemplo, o uso de pesticidas na agricultura, de fertilizantes, herbicidas e insecticidas nos solos (EPA, 2000); na pecuária muitos dos aditivos alimentares apresentam na sua constituição arsénio, na indústria através da eliminação de resíduos e da queima de combustíveis fósseis, através de actividades mineiras (EPA 2000) e também devido às lixeiras a céu aberto. Na Figura 2 representa-se o ciclo do arsénio no ambiente.

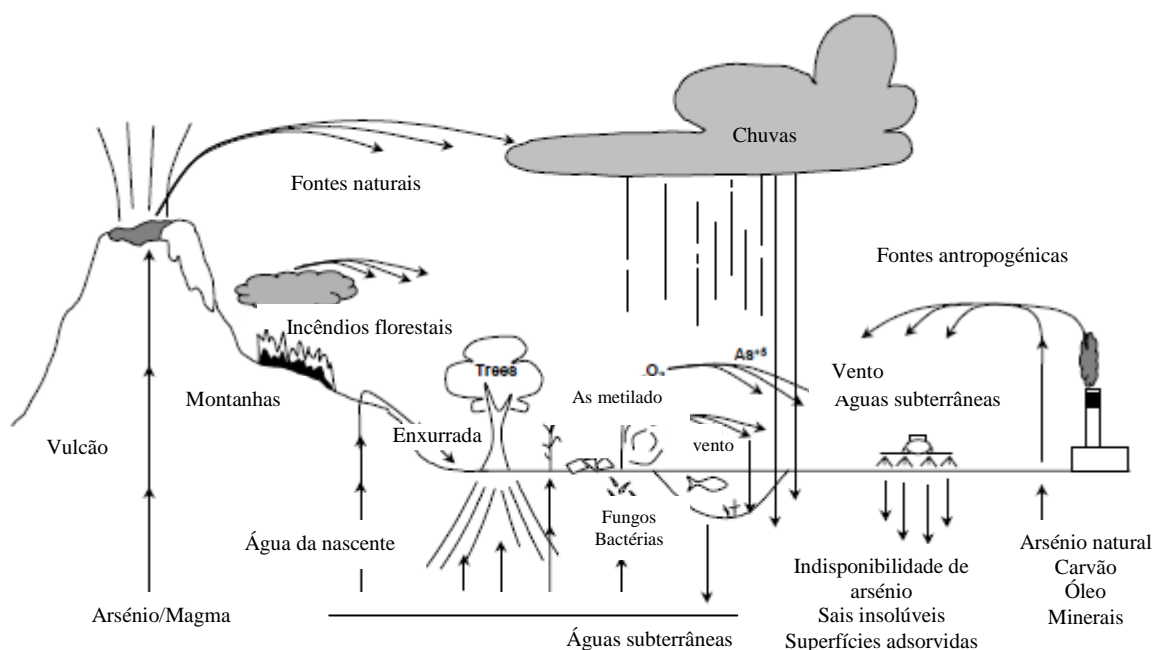


Figura 2 - Ciclo do arsénio no ambiente (adaptado de EPA (2000)).

O arsénio é um elemento que apresenta grande disponibilidade, representando por isso um perigo para o ambiente e para o Homem.

1.1.5. Legislação para o arsénio em águas

Sendo o arsénio um elemento preocupante para a saúde humana, várias autoridades competentes para a avaliação dos níveis de poluentes em águas, têm vindo a tomar medidas e a propor a redução dos níveis de arsénio nas águas.

Em 1984, a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu que as águas para consumo humano poderiam apresentar um máximo de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénio. Mais tarde, em 1993, com o avanço do conhecimento e a descoberta dos problemas causados pelo arsénio na saúde humana, a OMS, recomendou uma diminuição da concentração máxima de arsénio para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Em Portugal, a autoridade competente para a qualidade de água para consumo humano, ao abrigo do Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, é o Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR) e o limite máximo de arsénio impostos são $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Quanto às águas residuais o valor limite de emissão na descarga destas águas ao abrigo do Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de Agosto, são $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénio.

1.2. O recurso água

A água é um dos recursos mais importantes de que dispomos para a existência da vida, dominando totalmente a composição química de todos os organismos vivos.

No planeta a água está disponível de forma desigual (Figura 3). Do total da água presente na Terra, 97,5% são água salgada e os restantes 2,5% são água doce, mas a sua maior parte (70%) está sob a forma de gelo e os restantes 30% da água doce está sob a forma de humidade nos solos ou em aquíferos subterrâneos, lagos e rios (Gupta et al., 2009).

A água doce potável disponível é apenas cerca de 0,007% a 1% do total da água na Terra, o que é realmente muito pouco e torna a procura de água limpa, fresca e potável uma das prioridades da humanidade.

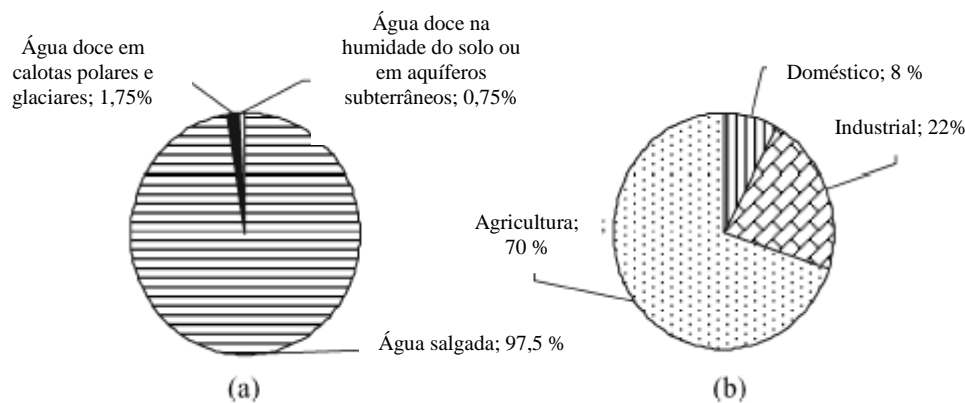


Figura 3 - a) Distribuição da água na Terra, (b) consumo de água doce em várias actividades (Gupta et al., 2009).

A água é uma substância complexa e, pelas suas propriedades, é considerada “dissolvente universal”, sendo muito difícil encontra-la na natureza no seu estado de pureza absoluta (Cooney, 1998).

Antes do desenvolvimento industrial, na maior parte dos casos, a água presente nos lagos, rios e reservatórios subterrâneos era pura e adequada para a vida humana; mais tarde, com o crescimento populacional, e o desenvolvimento da indústria começaram-se a gerar grandes volumes de águas residuais que apresentam uma grande quantidade de poluentes prejudiciais tanto para a vida humana como animal.

Para evitar que este aumento na produção de águas residuais leve associado a degradação dos recursos hídricos, é necessário um controlo rígido dos detritos e resíduos lançados nos cursos de água. A presença de metais e metalóides em águas naturais e residuais é uma questão preocupante, devido aos efeitos tóxicos que muitos deles provocam nos seres vivos.

1.2.1. Tratamento de águas contendo elementos potencialmente tóxicos

Existem muitos processos para o tratamento de águas, dependendo do objectivo final pretendido para as mesmas. Através da análise das características físicas, químicas, biológicas e radioactivas da água, pode-se determinar a ausência ou presença de elementos, substâncias e organismos vivos que, em função da quantidade, indicam se a qualidade dessa água é própria para o fim a que se destina, ou, caso contrário, permitem estabelecer um processo ou técnica de tratamento adequado.

Quando se pretende um tratamento para que a água se torne potável, ou seja, própria para consumo humano, podem ser usados diferentes processos, por exemplo, a filtração, a desinfecção, a coagulação, etc. No caso de águas residuais que podem ter diferentes origens (doméstica, comercial e/ou industrial) após a utilização humana, apresentam as suas características naturais alteradas, pelo que é necessário prever se é preciso um tratamento prévio antes de serem encaminhadas para os lagos, rios, mares ou até para usos domésticos, para evitar efeitos nocivos no ambiente.

Hoje em dia, é dada uma maior importância à remoção de vários elementos potencialmente tóxicos no tratamento de águas, devido à redução do valor limite legal da sua concentração nas descargas. Deste modo, é esperado que muitas indústrias e estações de tratamento de águas precisem de técnicas de tratamento adicionais ou alterem os processos já existentes para cumprirem os limites legais.

Muitos processos têm vindo a ser desenvolvidos para o tratamento de águas contaminadas com elementos potencialmente tóxicos, seja para produzir água de qualidade para o consumo, seja para reduzir os efeitos tóxicos causados no ambiente. Em áreas onde as águas estejam contaminadas, existem duas alternativas, ou é procurada uma nova origem de água potável e a este processo denomina-se mitigação, ou então quando não existe outra alternativa, quer a nível de recursos, quer a nível económico, a solução é remover o elemento tóxico da água contaminada, designando-se o processo por remediação (Garelick et al., 2005).

Todas as técnicas usadas na remediação baseiam-se em princípios físico-químicos e bioquímicos (Malick et al., 2009) nomeadamente:

- Pré - oxidação
- Métodos de adsorção
- Métodos de separação por membrana
- Métodos combinados
 - Coagulação/ precipitação/ adsorção/ filtração
 - Oxidação/ coagulação/ precipitação/ filtração
 - Oxidação/ filtração/ adsorção
 - Adsorção/ filtração
- Remoção biológica.

Para a remoção de elementos potencialmente tóxicos das águas, a aplicação e operação de cada técnica ou técnicas depende de cada caso em concreto, de modo a atingir o nível de qualidade da água pretendido. Para muitos elementos, tais como o arsénio, a técnica de remoção mais comum, tanto para obter água potável como para tratamento de águas residuais, é a adsorção através do uso de diferentes adsorventes (Guo et al., 2009; Malick et al., 2009).

1.3. O processo de adsorção para remoção de poluentes de águas

A adsorção é um processo de separação que envolve a acumulação de moléculas na superfície externa ou interna (poros) de um adsorvente. A fase fluida, que pode ser gasosa ou líquida, é colocada em contacto com a fase porosa sólida. Esta última apresenta propriedades selectivas que permitem a fixação de uma ou mais espécies que estavam contidas na fase fluida. A fase porosa sólida que adsorve é denominada adsorvente e a substância que é removida da fase fluida e adsorvida é denominada por adsorvato.

Dependendo do tipo de forças de atracção na fixação do adsorvato ao adsorvente, podem considerar-se dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química. A adsorção física ou fisissorção, é um processo que pode ser facilmente revertido e que envolve somente forças intermoleculares relativamente fracas, tal como forças de Van der Waals. A substância adsorvida permanece inteiramente sobre a superfície, podendo formar camadas moleculares, em que a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta, não ocorrendo alteração química das moléculas adsorvidas. É caracterizada por uma energia de adsorção relativamente baixa e é favorecida por baixas temperaturas. Quanto à adsorção química ou quimissorção, tem-se essencialmente a presença de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, levando à formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. O processo é frequentemente irreversível e as forças de interacção adsorvato-adsorvente são relativamente superiores, quando comparadas com as forças observadas na adsorção física.

Existem dois modos de operação dos sistemas de adsorção em fase líquida: o modo descontínuo e o modo contínuo utilizando colunas de leito fixo. No modo em descontínuo, o material adsorvente é colocado em contacto com o líquido que contém a substância ou substâncias que se pretendem remover, submetido a agitação para que ocorra uma melhor

homogeneização e transferência de massa entre as fases sólida e líquida. O tempo de contacto depende do tempo que o material demora a captar a substância do meio. Este modo de operação é simples e apresenta baixo custo. Quanto ao modo em contínuo, consiste numa coluna ou num arranjo de várias colunas onde o material adsorvente é colocado de modo a ficar fixo, para que quando se faça passar a solução líquida que contenha a substância ou substâncias que se pretendem remover, com escoamento ascendente ou descendente, o material adsorvente não se mova. O modo ascendente é o melhor método de contacto líquido sólido. Quando o material adsorvente estiver saturado, a coluna é retirada e o material ou é regenerado ou utilizado em novos ciclos de adsorção. Duas ou mais colunas podem ser utilizadas para que ocorra um processo de adsorção mais eficiente.

O processo de adsorção depende de vários factores, principalmente da natureza do adsorvente e do adsorvato e das condições experimentais. Estes factores podem afectar tanto a velocidade com que ocorre o processo de adsorção (cinética) como a quantidade de adsorvato que o adsorvente é capaz de adsorver (capacidade). As características do adsorvente que influenciam a adsorção são a área superficial, distribuição de tamanho de poros, grupos superficiais presentes na superfície, densidade e o conteúdo de cinzas; quanto à natureza do adsorvato depende da polaridade, hidrofobicidade, solubilidade, tamanho das moléculas e do pH da solução.

Em fase líquida, os principais factores que afectam a capacidade de adsorção e a sua cinética são: a velocidade de agitação, que leva a uma maior dispersão das partículas, aumenta a taxa de transferência de massa e diminui a espessura da camada limite; a relação sólido-líquido, quanto maior for a relação melhor a taxa de adsorção; o tamanho das partículas, que deve ser pequeno, para assim aumentar a área de contacto; a concentração inicial (adsorvato e adsorvente), pois a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada; a ionização, pois baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que elevados valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas, sendo o valor óptimo do pH determinado para cada adsorvato; a natureza do adsorvente e a temperatura, pois temperaturas mais elevadas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção. Entre os parâmetros experimentais, os que mais influenciam a capacidade e a cinética de adsorção são a temperatura e o pH. Entre as características do

adsorvente e do adsorvato, um factor muito importante para a eficiência de adsorção é o tamanho das moléculas a serem adsorvidas e o tamanho dos poros de adsorvato.

Também é de destacar que, além dos factores mencionados, no caso da presença simultânea de várias espécies diferentes de adsorvato, pode haver competição pelo local de sorção, o que afectará a capacidade e a cinética de adsorção. As águas e efluentes geralmente apresentam vários elementos na sua constituição, mesmo não poluentes, mas que podem interferir na adsorção devido à competição pelos locais de adsorção.

1.4. Principais materiais adsorventes

Materiais adsorventes são sólidos com propriedades superficiais que lhes proporcionam uma certa capacidade para remover iões ou moléculas de um fluido. Em geral, os adsorventes têm uma elevada resistência, elevada estabilidade térmica e os seus poros apresentam diâmetro de tamanho regular e definido.

No caso do tratamento de águas, para a escolha de um adsorvente deve-se ter em atenção vários factores tais como: a concentração e tipo de substância que se pretende remover, o destino final da água tratada e factores técnicos, económicos e ambientais.

Existe uma grande variedade de adsorventes disponíveis comercialmente. Estes podem se subdivididos em três classes:

- Sólidos contendo oxigénio na sua estrutura: são adsorventes hidrofílicos e polares e incluem materiais tais como sílica gel e zeólitos.
- Adsorventes constituídos à base de carbono: são adsorventes hidrofóbicos e apolares como por exemplo o carvão activado e a grafite.
- Materiais poliméricos: têm grupos funcionais polares ou apolares, numa matriz polimérica, como é o caso das resinas poliméricas.

Em particular os adsorventes carbonosos são materiais porosos constituídos principalmente por carbono (naturais ou sintéticos) que apresentam uma forma microcristalina. Devem ser materiais resistentes, possuir uma elevada capacidade de adsorção e elevada área específica. Para o desenvolvimento ou aumento da porosidade interna dos adsorventes carbonosos, é realizado normalmente um tratamento de activação (físico ou químico) do material original.

1.4.1. Carvão activado

O carvão activado é um material constituído essencialmente por carbono, de origem natural, poroso, sendo considerado um dos adsorventes com maior capacidade de adsorção. A sua principal característica, e que o define é a sua elevada área superficial interna desenvolvida durante a activação, formada por milhares de poros classificados em micro, meso e macroporos. Os carvões activados normalmente são usados para purificar ou separar misturas de gases e líquidos (Kruk et al., 1999, Minkova et al., 2001) devido à sua elevada capacidade de adsorção; no entanto, os carvões activados comerciais possuem, em geral custos elevados (cerca de 50-60 € kg⁻¹) o que pode limitar o seu uso.

As formas mais comuns em que se comercializam são o carvão activado em pó (PAC, de “powdered activated carbon”) e carvão activado granular (GAC, de “granular activated carbon”). O GAC é utilizado com maior frequência na remoção de poluentes de águas, uma vez que permite um processo contínuo em colunas de leitos fixos e imóveis, através dos quais o fluido passa e é purificado (Gupta et al., 2009). O carvão activado granular é produzido a partir de matérias-primas rígidas, de modo a adquirirem dureza necessária para evitar perdas excessivas devido à fricção e manuseio. Este tipo de carvão pode ser utilizado em fase líquida e gasosa, e podem ser regenerados usando vapor, solventes ou ar comprimido (Gupta et al., 2009). O tamanho máximo das partículas do carvão activo granular varia entre 0,6 e 4 mm. O PAC tem um tamanho máximo das partículas de aproximadamente 50 µm, o que lhe confere uma elevada área de superfície de contacto. Pode ser utilizado em fase líquida e gasosa e após a adsorção, o carvão é separado do líquido por filtração, decantação ou centrifugação, não sendo normalmente possível a sua regeneração.

A selecção de um determinado carvão activado para a retenção de um soluto em particular deve considerar, além de um elevado valor de superfície específica, existência de poros de transporte (meso e macroporos) que facilitam os fenómenos de difusão e finalmente grupos funcionais (locais de adsorção) dependendo do tipo de adsorvato. Apesar de muitos materiais possuírem propriedades adsorptivas, o carvão activado é o mais utilizado no tratamento de águas residuais, devido à sua versatilidade, sendo capaz de adsorver diferentes tipos de poluentes, tais como iões metálicos, fenóis, corantes, pesticidas, substâncias húmicas, e muitos outros produtos químicos (Gupta et al., 2009). Embora a sua eficiência e aplicabilidade para a adsorção de uma ampla variedade de

poluentes seja muito boa, os carvões activados são materiais caros, o que por vezes limita a sua utilização.

Produção de carvão activado - O carvão activado é obtido através de duas etapas, a carbonização da matéria e a activação. A carbonização consiste no tratamento térmico denominado por pirólise, do agente precursor pelo qual ocorre uma ruptura da estrutura molecular original por acção de temperaturas entre 350°C a 600°C e numa atmosfera inerte (Budinova et al., 2006; Gupta et al., 2009). Nesta etapa são removidos componentes voláteis e gases leves (monóxido de carbono, hidrogénio, dióxido de carbono e metano), causando a formação de poros na estrutura da matéria-prima, e formando assim uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa (Reinoso et al., 1997). A temperatura final de aquecimento, a taxa de aquecimento e a natureza da matéria-prima são os factores que irão determinar a qualidade do produto pirolisado. O produto carbonizado poderá apresentar uma pequena capacidade de adsorção devido ao tamanho dos poros, sendo que o objectivo do processo de activação é aumentar a porosidade e o diâmetro dos poros do material final. A activação é um processo posterior ou simultâneo à carbonização e consiste em submeter o material carbonizado a reacções secundárias. As propriedades finais do carvão activado dependem em grande medida do modo como é realizado o processo de activação, pois durante a activação é removida grande parte dos átomos de carbono formando uma superfície heterogénea em que são formados poros com diferentes tamanhos. É desejável que os produtos obtidos apresentem elevadas porosidades e superfícies activas. Há duas possíveis vias para levar à activação, a activação química e a activação física. A activação química envolve geralmente a impregnação prévia do material ainda não pirolisado (não carbonizado), com substâncias tais como o ácido fosfórico (H_3PO_4) carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Sabio et al., 1995; Hayashia et al., 2002). Seguidamente o material sofre uma pirólise durante a qual estas substâncias promovem o desenvolvimento da porosidade. Após a pirólise do material activado quimicamente, são removidos os resíduos dos agentes de activação tais como $ZnCl_2$ e H_3PO_4 empregando-se, por exemplo, a extracção ácida e a neutralização, respectivamente (Ródenas et al., 2007). A activação física ou a activação térmica é um processo subsequente à pirólise, que consiste em submeter o material carbonizado a uma reacção secundária, aumentando assim

a porosidade. A activação física é realizada a partir da reacção do material carbonizado com gases contendo oxigénio combinado, geralmente água (H₂O) e o dióxido de carbono (CO₂) (Phan et al., 2006) ou uma mistura de ambos.

Porosidade do carvão activado - A eficiência dos carvões activados depende, em grande parte, da sua estrutura porosa, e da sua área de superficial (Gupta et al., 2009). Os carvões activados apresentam áreas superficiais de 500 a 1200 m² g⁻¹, o que se consegue obter devido a uma estrutura porosa bem desenvolvida (Gupta et al., 2009). Os poros formam lacunas no esqueleto estrutural e podem ter um tamanho mais ou menos uniforme que facilita ou impede a adsorção de determinadas moléculas ou iões em função do seu diâmetro molecular ou iónico. Esta estrutura porosa é a característica mais importante dos carvões activados e é influenciada pelo tratamento inicial dado ao material carbonoso, pelo tipo de matéria-prima e condições de pirólise e activação (Gupta et al., 2009; Reinoso et al., 1997). Quanto à estrutura final de um carvão activado, formada por poros de vários tamanhos (L, diâmetro de um poro cilíndrico ou a largura de uma fenda), a IUPAC propõe a seguinte classificação indicada na Tabela 3 (Gregg et al., 1991):

Tabela 3 - Classificação dos poros segundo o seu diâmetro (Gregg et al., 1991).

Classificação	Diâmetro do poro (nm)
Macroporos	L > 50
Mesoporos	2 < L < 50
Microporos	L < 2

Os macroporos de um carvão activado agem como meio de transporte para as moléculas de adsorvato, capacitando-as para encontrar os poros menores, situados no interior da partícula de carvão, não tendo importância para a adsorção. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas com maiores dimensões. Os microporos constituem a maior parte da superfície interna e, conseqüentemente, o processo de adsorção acontece principalmente dentro deles. Uma vez que 90% da área superficial total de um carvão activado corresponde aos microporos, estes proporcionam elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas tais como gases e solventes comuns. Os poros existentes dentro do carvão activado podem ser designado por poros abertos ou poros fechados. Os poros fechados são buracos isolados e os abertos são

buracos que se comunicam com a superfície externa e quando permitem o fluxo de um fluido são designados por poros de transporte. Na Figura 4 podem-se observar os diferentes tipos de poros (Greeg et al., 1991).

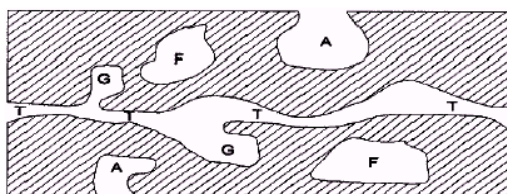


Figura 4 - Esquema da representação de diferentes tipos de poros num sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) aberto, (F) fechado, e (G) gaiola.

Grupos funcionais superficiais no carvão ativado - Os carvões ativados são materiais caracterizados por uma estrutura bastante heterogênea, tanto a nível de geometria devido à diferença entre o tamanho e forma dos poros, como a nível de composição química. O carvão ativado é constituído por camadas de grafite distorcidas e cruzadas, ligadas umas às outras, formando uma rede tridimensional. Os espaços entre essas camadas dão origem à porosidade do carvão, como mostra a Figura 5 (Reinoso et al., 1997).



Figura 5 - Representação da estrutura de um carvão ativado (Reinoso et al., 1997).

As propriedades de adsorção do carvão ativado são determinadas não só pela sua estrutura porosa, mas também pela sua composição química. Nas extremidades do carvão ativado está associada uma enorme quantidade de heteroátomos como o oxigénio e o hidrogénio e componentes inorgânicos (cinzas). Os grupos de oxigénio são o grupo mais importante uma vez que influenciam as características da superfície e o comportamento de adsorção do carvão. A presença de grupos funcionais oxigenados localizados nas extremidades dos anéis grafíticos: carboxílicos, fenólico, carbonilo e ainda, grupos éter, peróxido ou éster, enxofre e hidrogénio, é discutida por diversos investigadores como Figueiredo et al. (1999), e podem conferir propriedades ácidas ou básicas à superfície do carvão. As características químicas superficiais dos materiais carbonosos determinadas

pela acidez ou basicidade podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa em tratamento existir agentes oxidantes. Estes tratamentos fixam uma certa quantidade de complexos com oxigénio na superfície do adsorvente, como carboxilos, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH, a sua estabilidade e aument

ando a densidade de carga superficial (Castilla et al., 2000). Esta variedade de compostos na superfície do carvão activado tem consequências no processo da adsorção, afectando a eficiência e velocidade de adsorção, e a sua caracterização é portanto útil para definir a aplicação do carvão activado.

1.4.2. Outros adsorventes

Devido principalmente ao elevado custo do carvão activado comercial, como alternativa ao seu uso para a remoção de contaminantes de águas de consumo e principalmente, de águas residuais, há actualmente um crescente interesse na procura de adsorventes alternativos mais baratos. Os materiais que têm sido investigados para esta fim incluem tanto materiais naturais como resíduos e/ou subprodutos industriais. Estes materiais têm sido utilizados directamente como adsorventes ou, noutros casos, após um tratamento e são conhecidos na sua generalidade como adsorventes de baixo custo (Gupta et al., 2009).

Entre os materiais residuais utilizados na produção de adsorventes de baixo custo há uma larga gama de precursores, como por exemplo resíduos florestais, agrícolas, lodos e outros resíduos sólidos (Bhatnagar et al., 2010; Ranjan et al., 2009; Mohan et al., 2005; Babel et al., 2003; Gupta et al., 2009; Budinova et al., 2009). Geralmente estes materiais têm de apresentar um elevado teor de carbono fixo e um baixo teor de matéria inorgânica, de modo a serem precursores adequados à produção de materiais adsorventes equivalentes ao carvão activado.

Bioresíduo - É um termo usado para referir resíduos orgânicos que são putrescíveis. Este termo pode ser aplicado a resíduos alimentares, agrícolas, lamas de depuração, etc. Como resíduo que é, um bioresíduo é um material (sólido, líquido ou gasoso) ao qual o seu produtor não atribui valor suficiente que justifique a sua conservação. Também, como qualquer resíduo, os bioresíduos exigem, além da necessária estratégia de redução, que seja

definido qual o método de tratamento mais adequado. A solução encontrada deverá ser direccionada à melhoria da qualidade de vida do cidadão, tendo em conta a conjugação dos vários impactos de ordem ambiental, social e económica.

A primeira atitude que se deve tomar é tentar sempre reduzir a produção dos resíduos, em segundo lugar deve-se verificar se é possível ou não encontrar uma nova utilidade para o produto, e por fim, quando não é possível aproveitar grande parte do valor do produto, será feita a reciclagem; estes três princípios constituem a chamada regra dos três erres (reduzir, reutilizar e reciclar).

Sendo os bioresíduos matérias sem qualquer valor económico e causando impactos negativos no ambiente quando a sua gestão é inexistente ou inadequada, se os podermos transformar em adsorventes, poderão ter um certo valor económico e, por outro lado, deixarão de ser considerados resíduos e será evitada a problemática associada à sua acumulação no ambiente.

Na Tabela 4 são apresentados alguns bioresíduos que podem ser utilizados como adsorventes ou como precursores na produção de adsorventes para a remoção de poluentes em águas (Mohan et al., 2007; Gupta et al., 2009). A utilização deste tipo de materiais como adsorventes ou como precursores de adsorventes pode oferecer uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais e outros poluentes (Bhatnagar et al., 2010; Mohan et al., 2007).

Tabela 4 - Tipos de resíduos que podem ser utilizados como biossorventes ou como precursores na produção de adsorventes.

	Tipo de Resíduo
Resíduos Florestais	Cascas, serragem, restos de plantações (galhos, raízes)
Resíduos Agrícolas	Casca e polpa de vegetais. Casca e pó de grãos secos.
Resíduos Industriais	Polpa e cascas de frutas. Sub-produtos de diferentes indústrias fermentativas (leveduras)
Resíduos Urbanos	Resíduos domésticos urbanos Lixo orgânico Lamas de ETAR ^a

^aEstação de tratamento de águas residuais

1.5. Remoção de arsênio de águas por adsorção

Devido à diminuição dos limites de concentração de arsênio em águas residuais, muitos processos têm sido desenvolvidos para a remoção deste elemento. Os meios adsorventes que têm sido mais utilizados são a alumina activada, resina de troca iónica, o ferro elementar ou compostos de ferro, polímeros orgânicos, carvão, argila, areia de sílica, etc. Por vezes também é utilizado um conjunto destes meios adsorventes de modo a maximizar o processo de adsorção de compostos de arsênio. Os meios adsorventes podem também ser utilizados em combinação com compostos oxidantes, como o manganês para oxidar alguns arsenitos presentes em arseniats que são removidos mais facilmente da água contaminada. A pré-filtração da água contaminada também pode ser necessária para remover as partículas em suspensão que pode desactivar os locais de adsorção.

A adsorção e troca iónica tendem a ser utilizadas com maior frequência quando o arsênio é o único elemento contaminante a ser tratado, quando os sistemas são pequenos, ou então como um processo auxiliar para tratamento de efluentes a partir de sistemas maiores. O método de adsorção é um método bastante utilizado e de fácil manuseio, produz o mínimo de resíduos e tem a capacidade de regeneração. Vários materiais foram referenciados para a sua aplicação na remoção de arsênio tanto em águas de consumo como em águas residuais, como a alumina activada, carvão activado, areia revestida de ferro e manganês, óxido férrico hidratado, óxido de silício, e diferentes adsorventes de baixo custo (Daus et al., 2004; Mohan et al., 2007).

Adsorção de arsênio em adsorventes de baixo custo - Diferentes adsorventes de baixo custo têm sido utilizados e/ou sintetizados para a remoção de arsênio em águas (Mohan et al., 2007). Budinova et al. (2009) investigaram a preparação de materiais precursores de carvão activado de baixo custo e com elevada actividade de adsorção de As (III), utilizando resíduos agrícolas (a vagem de feijão). Estes bioresíduos foram submetidos a pirólise, na presença de vapor de água e seguidamente activados; o material poroso obtido foi utilizado para a remoção de arsênio e manganês. Verificaram então que devido à sua composição química, pirólise e activação, o carvão obtido derivado da biomassa comparando com outros adsorventes presentes na literatura, apresenta uma grande capacidade de adsorção de As (III) ($1,01 \text{ mg g}^{-1}$). Cascas de milho e arroz foram também investigados como potenciais adsorventes para a remoção de As (III) e As (V), tendo sido a

capacidade de adsorção de 0,041 e 0,049 mg g⁻¹, respectivamente (Hasan et al., 2009). Ghimire et al. (2002) estudaram resíduos de sumo de laranja contendo ferro fosforilado a fim de remover arsénio. A capacidade máxima de adsorção de As (III) e As (V) foi determinada como 0,94 e 0,91 mol kg⁻¹, aos valores de pH óptimo 3,1 e 10,0 respectivamente. Manju et al. (1998) carbonizaram parte da casca de côco para remover As (III) e obtiveram uma capacidade máxima de adsorção 146,30 mg g⁻¹, a pH 12.

1.6. Objectivos do trabalho realizado

O principal objectivo deste trabalho foi contribuir para o estudo de materiais de baixo custo, em alternativa ao carvão activado comercial para a remoção de arsénio da água, com potencial para futura aplicação em efluentes industriais e em águas residuais.

Para atingir este objectivo, dois tipos de materiais foram comparados: um material adsorvente de baixo custo produzido a partir de bioresíduos (lamas de ETAR), e um carvão activado comercial. Foi estudada a influência do pH inicial da solução, de diferentes velocidades de agitação e de diferentes massas de material adsorvente na cinética e na capacidade de adsorção de arsénio por parte destes materiais.

Tendo sido recentemente adquirido pelo Laboratório do grupo de Química Analítica e Ambiental, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, um equipamento de fluorescência atómica com geração de hidretos, para quantificação de arsénio, este trabalho iniciou-se pela avaliação do método de ensaio químico, nas condições em que é praticado. É a validação de uma metodologia que garante que a metodologia analítica é exacta e reprodutível. Assim, outro objectivo deste trabalho foi efectuar a validação de um método analítico para a análise de arsénio em águas usando a espectrometria de fluorescência atómica com geração de hidretos. A validação do método foi realizada através de experiências laboratoriais usando amostras, soluções padrão e material de referência.

Capítulo 2

Material e métodos

2.1. Lavagem do material de laboratório

Antes de realizar o trabalho experimental, todo o material de laboratório utilizado nos ensaios foi lavado adequadamente para evitar contaminações.

Numa primeira etapa todo o material foi lavado com água corrente. De seguida foi lavado com água destilada e colocado durante 24 horas numa solução de detergente (Decon) 2-5%. Retirado da solução de detergente, o material foi novamente passado por água e colocado numa solução de ácido nítrico (HNO_3) a 20% durante 24 horas. Por fim foi lavado novamente com água destilada e seco à temperatura ambiente e armazenado protegido do ar.

2.2. Quantificação de arsénio em águas

Muitas técnicas têm sido utilizadas para a quantificação e especiação de arsénio em amostras ambientais. As técnicas espectrométricas têm sido as mais vulgares, como a absorção atómica com geração de hidretos (HG-AAS) e a fluorescência atómica com geração de hidretos (HG-AFS), a espectrometria de massa com plasma indutivo (ICP-MS) e a espectrometria de fluorescência atómica com plasma indutivo (ICP-AFS) (Hung et al., 2004).

Neste trabalho para a quantificação de arsénio foi utilizada a técnica de geração de hidretos acoplada à espectrometria de fluorescência atómica. Esta técnica tem-se revelado muito adequada devido à sua sensibilidade, selectividade e simplicidade, na determinação de elementos que formem hidretos voláteis (Fabiya et al., 2008). O moledo do sistema de detecção por fluorescência atómica foi o PSA Millennium Excalibur (10,055) equipado com uma lâmpada de cátodo oco como fonte de excitação.

A técnica de geração de hidretos é um processo de derivatização química, que produz hidretos voláteis de um determinado elemento, pelo tratamento da amostra em meio ácido com um agente redutor, para posteriormente estes poderem ser detectados (Hung et al., 2004). Este processo apresenta grandes vantagens, uma vez que permite separar o analito da matriz da amostra. A espectrometria de fluorescência atómica, é uma das técnicas mais utilizada na detecção de hidretos, e baseia-se no processo de fluorescência de átomos (Corns et al., 1993). Este fenómeno consiste na absorção de energia dos electrões no átomo, passando do estado fundamental para o estado excitado (níveis de energia mais

altos) e quando retorna ao seu estado fundamental, liberta o excesso de energia através de emissão de radiação fluorescente. A quantidade de energia emitida é proporcional à concentração do analito na amostra. Como se pode ver na Figura 6 existem diferentes tipos de fluorescência, e os mais comuns são a fluorescência ressonante e a não ressonante. A fluorescência ressonante ocorre quando toda a energia absorvida é reemitida sem alteração de frequência, ou seja, o comprimento de onda de absorção é igual ao de emissão, enquanto que na fluorescência não ressonante os comprimentos de onda de absorção e emissão são diferentes.

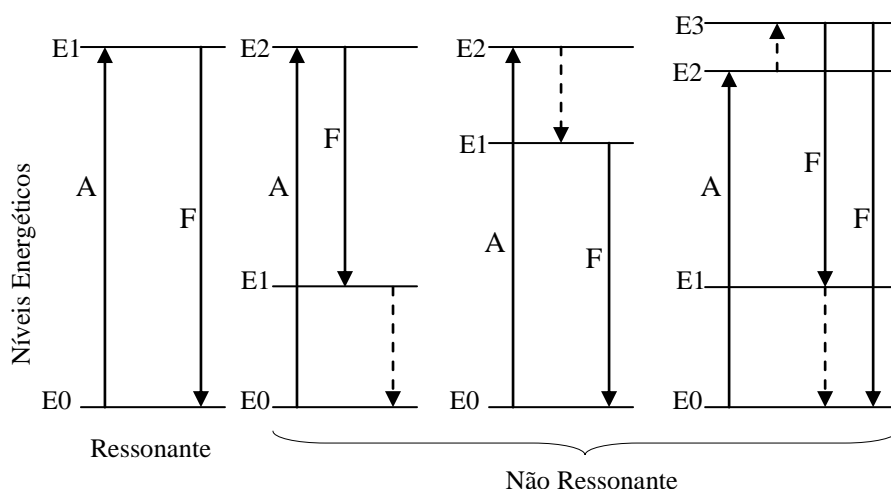


Figura 6 - Diagrama das diferentes transições energéticas que acontecem na absorção e fluorescência atômica. A- absorção; F- fluorescência.

Componentes principais e funcionamento do método HG-AFS

O equipamento usado tem um fluxo contínuo da geração de vapor através de duas bombas peristálticas, uma que bombeia o agente redutor, e a outra o branco ou a amostra, uma válvula de comutação electronicamente controlada para alternar a passagem da amostra e do branco, um separador gás líquido, uma chama, um sistema de gás de secagem, uma fonte de excitação constituída por uma lâmpada de cátodo oco e um detector. Na Figura 7 encontra-se um esquema do sistema de geração de hidretos. Este processo envolve três passos importantes; o primeiro é designado por tempo de atraso, demora 10 segundos, o branco vai para o separador gás/liquido com o tetrahydroborato de sódio para estabelecer uma linha de base. De seguida corresponde ao tempo de análise, que demora no total 30 segundos, em que a válvula de comutação é activada e a amostra é introduzida no separador gás-líquido com o NaBH_4 ; ao longo deste tempo o sinal atinge o

estado estacionário em 20 segundos e é mantido durante 10 segundos para estabelecer a altura máxima do sinal; por fim a amostra é eliminada e é bombeado o branco para o sistema durante 40 segundos.

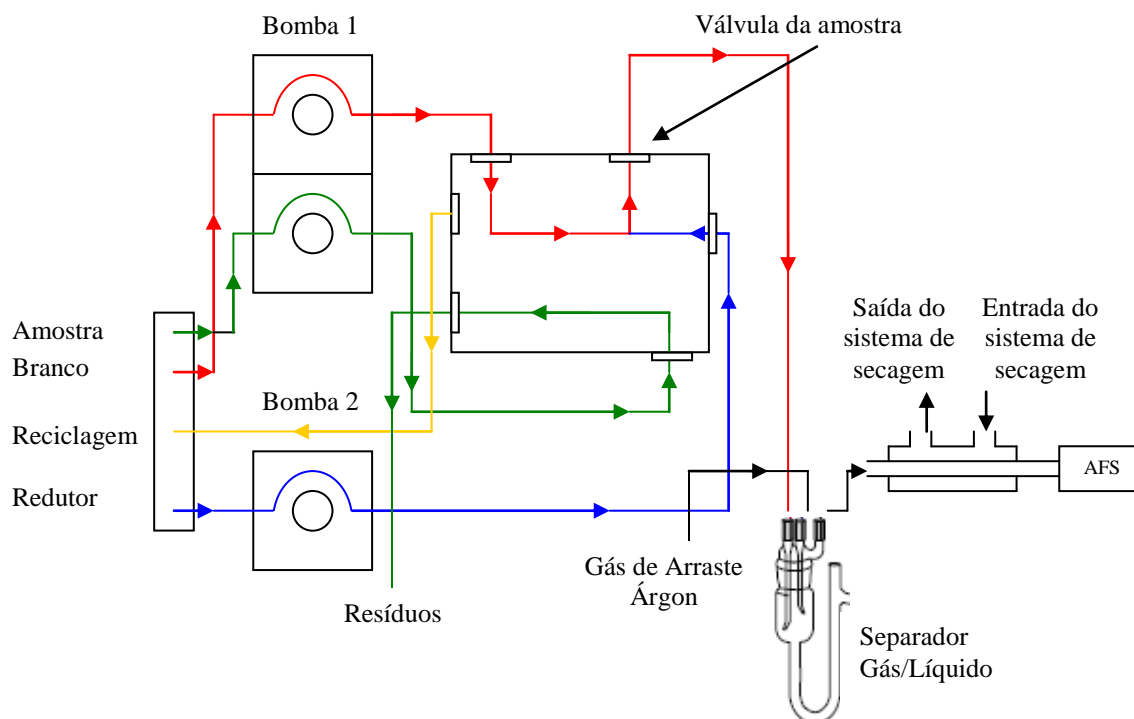


Figura 7 - Esquema do sistema de fluxo contínuo de geração de hidretos.

A determinação de arsénio usando o método de geração de hidretos foi realizada através do tratamento da amostra em meio ácido (HCl) com agente redutor, o tetraidroborato de sódio (NaBH_4). Esta reacção leva à formação de hidretos voláteis, que posteriormente são transferidos para o atomizador através de um fluxo de argón.

Os hidretos que se formam são separados da fase gasosa no separador gás-líquido e arrastados pelo fluxo de argón (300 mL min^{-1}) até ao sistema de secagem, onde o vapor de água é eliminado por um fluxo de ar. Posteriormente os hidretos são arrastados pelo fluxo de gás até ao atomizador, que consiste numa chama de hidrogénio e argón, sendo este hidrogénio proveniente da reacção do tetraidroborato de sódio em contacto com o meio ácido. Os átomos formados são então excitados pela radiação proveniente da fonte de excitação (lâmpada de cátodo oco) e o sinal de fluorescência atinge o fotomultiplicador e é registado o sinal, sendo a intensidade do sinal proporcional à concentração de arsénio na amostra.

Uma vez que o arsénio ocorre em dois estados de oxidação, o As (III) e o As (V), e esta técnica determina o As (III), uma vez que a reacção entre o As (III) e o NaBH_4 é mais rápida (Boutakhrit et al., 2005), é necessário converter todo o arsénio presente na amostra em As (III). Para reduzir o As (V), é feita uma digestão da amostra com ácido clorídrico concentrado. Desta forma, irá ser determinada a concentração total de arsénio, o As (III) e o As (V) que foi convertido, e assumindo que não existem outras formas de arsénio presentes na amostra. As espécies orgânicas de arsénio não reagem com o tetraborato de sódio, requerendo outros processos de digestão, mas geralmente a sua concentração em águas potáveis e rios é insignificante.

Foram utilizadas neste trabalho uma solução de HCl (35-37% m/m) e uma solução de NaBH_4 (0,7% m/v) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH. As soluções foram preparadas no próprio dia de análise e o NaBH_4 foi filtrado. A solução de HCl é transferida para o equipamento a $8-10 \text{ mL min}^{-1}$ e a solução de tetrahydroborato é bombeada $4,5 \text{ mL min}^{-1}$.

2.3. Validação do método de quantificação de arsénio

O principal objectivo de um laboratório de análises químicas, é a obtenção de resultados. Contudo, estes resultados só serão satisfatórios se forem credíveis e tiverem a qualidade pretendida. Para que se obtenham resultados analíticos confiáveis, é necessário proceder à validação do método analítico escolhido, para assim os laboratórios disporem de meios e critérios objectivos que demonstrem que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados satisfatórios (Guia RELACRE, nº 13, 2000). Assim, o desenvolvimento de um novo método analítico, ou a adaptação de um método antes de o implementar e colocar em rotina no laboratório, requer um processo de validação que permita estimar a sua eficiência (Eurachem, 2000).

O objectivo da validação de um método é, então, demonstrar que o método nas condições em que é praticado, apresenta as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida, ou seja, pretende demonstrar que um método é adequado ao uso que lhe vai ser dado (Eurachem, 2000). Quando se pretende validar um método interno de ensaio, terá de se efectuar a sua descrição e caracterização e deverá ser tudo documentado de forma detalhada (Guia RELACRE, nº 13, 2000). O laboratório

deverá indicar quais os parâmetros a incluir no seu plano de validação, perante o tipo de metodologia em questão.

Uma vez que foi adquirido recentemente um novo equipamento de Fluorescência atômica, com geração de hidretos, pelo Departamento de Química, que permite a análise de arsénio em águas, foi importante iniciar este trabalho fazendo a validação do método de análise. Este processo envolveu o estudo de parâmetros por dois tipos de avaliação, a avaliação directa e a avaliação indirecta (Guia RELACRE, nº 13, 2000).

A avaliação indirecta envolveu a determinação dos seguintes parâmetros: curva de calibração, linearidade, gama de trabalho, limites de detecção e limites de quantificação; precisão, que engloba repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia e estudos de recuperação do analito adicionado à amostra. A avaliação directa envolveu o estudo da exactidão, utilizando-se, em geral, dois materiais de referência certificado e cartas de controlo.

2.3.1. Avaliação indirecta

Quantificação do analito - No processo de quantificação, foram estudados os seguintes parâmetros: Curvas de calibração; gama de trabalho; limites de detecção; limites de quantificação; sensibilidade.

Curvas de calibração - Em análise quantitativa, a calibração constitui um processo pelo qual a resposta de um sistema de medida se relaciona com uma concentração ou uma quantidade de substância conhecida. A calibração deste método analítico processou-se do seguinte modo: foram preparadas uma série de soluções padrão com diferentes concentrações e lidas as concentrações no equipamento analítico, nas mesmas condições das amostras a analisar, estabeleceu-se o gráfico de calibração (intensidade do sinal em função da concentração) e determinou-se a concentração do parâmetro nas amostras, por interpolação.

Coefficiente de correlação - O coeficiente de correlação (r) das curvas de calibração, é um dos parâmetros que avalia a calibração analítica e devem ter valores superiores a 0,995 (Guia RELACRE, nº 13, 2000). Este valor foi determinado a partir da equação da recta de calibração.

Sensibilidade - A sensibilidade avalia a capacidade de um método ou equipamento para distinguir pequenas diferenças de concentração de um analito. A sensibilidade é definida como o quociente entre o acréscimo do valor de sinal lido (ΔL) e a variação da concentração (ΔC) correspondente aquele acréscimo. Se a curva de calibração for definida por um modelo linear, a sensibilidade é constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa recta, o que aconteceu neste trabalho.

Gama de trabalho - A gama de trabalho é determinada dependendo do modelo de calibração. O mais comum é o uso de métodos de calibração linear. O primeiro e o último padrão foram analisados em dez réplicas independentes e foi calculado o coeficiente de variação do método, expresso em % (Guia RELACRE, nº 13, 2000.)

Linearidade - A linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam directamente proporcionais à concentração do analito na amostra, numa determinada gama de concentração. A linearidade do método analítico foi observada pelo gráfico do sinal (intensidade do pico) em função da concentração do analito e/ou determinada a partir da equação de regressão linear, obtida pelo método dos mínimos quadrados (Guia RELACRE nº13, 2000).

Limite de detecção e de quantificação - O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito que é possível detectar numa amostra, com uma certeza analítica razoável, mas não necessariamente com exactidão. Em termos qualitativos, o conceito de limite de detecção corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco. Para determinar o limite de detecção em termos quantitativos analisou-se o branco, realizando no mínimo dez leituras e aplicou-se a seguinte expressão:

$$LD = x_0 + 3,3 \times \sigma_0$$

Em que x_0 é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos, preparados de forma independente e σ_0 é o desvio padrão associado a x_0 .

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e exactidão. Para a sua determinação foi realizado o mesmo processo mas aplicando a expressão:

$$LQ = x_0 + 10 \times \sigma_0$$

Precisão - A precisão é o parâmetro que pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. Para avaliar a dispersão existem duas hipóteses: a reprodutibilidade e a repetibilidade, neste trabalho apenas foi estudada a repetibilidade.

Repetibilidade - A repetibilidade exprime o grau de concordância entre resultados de medições sucessivas, da mesma amostra e efectuadas em condições idênticas, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, usando o mesmo equipamento, o mesmo tipo de reagentes e num curto intervalo de tempo (Guia RELACRE, nº13, 2000). O limite de repetibilidade (r) é o valor abaixo do qual se deve situar, com uma probabilidade específica (95%), a diferença absoluta entre dois resultados de ensaio obtidos nas condições acima referidas. A repetibilidade poderá ser determinada, tal como foi neste trabalho através de ensaios efectuados no próprio laboratório, efectuando-se uma serie de medições (≥ 10) sobre a mesma amostra ou padrões, em condições de repetibilidade.

Precisão intermédia - A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada, sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exactamente quais as condições ou a condição a variar, como diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes épocas/dias. Esta medida de precisão é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório. Para avaliar a precisão do método, efectuaram-se um determinado número de medições sobre a mesma amostra, variando os dias de análise. Parar a determinação e controlo deste parâmetro de qualidade, existem vários métodos, neste caso foi determinado o desvio padrão de precisão intermédia (Guia RELACRE, nº 13, 2000).

Ensaio de recuperação - Através de testes de recuperação, verifica-se a capacidade de recuperação do analito presente na amostra, e para isso foram adicionados volumes de soluções com concentração conhecida do elemento a uma amostra (spike).

2.3.2. Avaliação directa

Exactidão - A avaliação directa, permite avaliar a exactidão dos métodos de ensaio, ou seja, permite avaliar a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro (Guia RELACRE nº13, 2000). Para avaliar a exactidão da metodologia, foram utilizados materiais de referência certificados (MRC).

Materiais de referência certificados - Um material de referência possui um valor de concentração para cada parâmetro e uma incerteza associada, e o valor obtido na análise do material deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se o erro e exactidão de análise. Quando o valor obtido não se encontra dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar eliminá-las ou aceitá-las, dependendo do rigor que cada laboratório pretenda para os seus resultados (Guia RELACRE, nº 13, 2000). A avaliação da qualidade dos resultados obtidos na análise de um material de referência pode ser efectuada por diversos processos, entre os quais, através do erro relativo e do índice z (z -score). O erro relativo exprime a componente de erros sistemáticos, avaliando a exactidão do método de ensaio. O laboratório é que define qual o seu grau de exigência em termos de exactidão do método em estudo, devendo sempre que possível ser baseado em dados bibliográficos referente ao método em questão (Guia RELACRE, nº 13, 2000). Segundo o Guia ISO/CEI 43, se o valor do índice z , em módulo, for menor ou igual a dois, o ensaio é satisfatório, se for entre dois e três inclusive, o ensaio é questionável e se for maior que três é incorrecto.

Cartas de controlo - As cartas de controlo permitem visualizar a evolução e controlar continuamente os resultados obtidos através de um determinado método. Um processo estatístico está sob controlo quando a exactidão e a precisão dos resultados se mantêm, produzindo resultados cujos valores médios e os respectivos desvios padrão são previsíveis, quando aplicado repetidamente ao mesmo material ao longo do tempo. Neste caso, o método está apenas sujeito a erros aleatórios, que através das cartas de controlo poderão ser detectados, para que posteriormente possam ser identificados e eliminados, não se tornando em erros sistemáticos. Para a elaboração de cartas de controlo, é conveniente utilizar valores de concentração determinados em dias diferentes, e sempre que possível, material de referência certificado. Existem diferentes tipos de cartas de

controle, como por exemplo as cartas de médias ou de indivíduos (Miller et al., 2000). As cartas de controle de médias ou indivíduos representam ao longo do tempo um determinado parâmetro, ou uma média, em função do teor de analito; na Figura 8 está representado um esquema de uma carta.

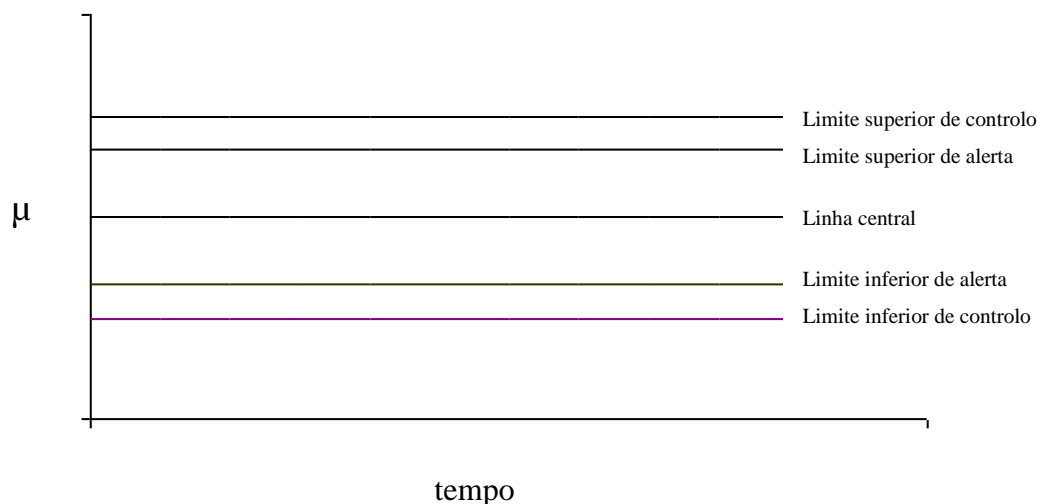


Figura 8 - Exemplo de uma carta de controle para valores médios

A linha central corresponde à média das leituras efectuadas ou à média dos desvios. A linha que define o limite superior ou inferior de controle, corresponde ao valor da linha central acrescida ou diminuída respectivamente três vezes o desvio padrão da grandeza a ser controlada. A linha do limite de alerta, serve para alertar o analista que poderá estar numa zona de “perigo” e define-se a partir da linha central acrescida ou diminuída duas vezes o desvio padrão.

2.3.3. Preparação das soluções para realizar a validação

Para efectuar o processo de validação, inicialmente preparou-se uma solução-padrão mãe com o elemento de interesse, o arsénio.

Num balão volumétrico de 100 mL foi preparada uma solução-padrão mãe de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsénio em HCl. Para a preparação da solução de HCl foram colocados num balão de 2000 mL, 800 mL de ácido clorídrico a 37%, 8 mL de ácido nítrico a 65% e 40 mL de uma solução de iodeto de potássio a 50% m/v; no final perfez-se o volume do balão

com água ultra-pura. A solução de iodeto de potássio foi preparada num balão de 100 mL, em que foram adicionadas 50 g de iodeto de potássio e 10 g de ácido ascórbico, diluídos em água ultra-pura. Após a preparação da solução-padrão mãe, foram preparadas 4 soluções padrão a partir desta, com concentrações, $0 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Em balões volumétricos de 100 mL foram medidos rigorosamente, 0 μL , 100 μL , 500 μL , 1000 μL , e 2000 μL , respectivamente para P₀, P₁, P₂, P₃ e P₄, e perfeitou-se o volume com a solução de ácido clorídrico.

As amostras contendo arsénio foram obtidas a partir dos ensaios de adsorção, diluídas 100 vezes em balões volumétrico de 100 mL e preparadas em HCl.

2.4. Estudo de remoção de arsénio de soluções aquosas

Com o objectivo de estudar a remoção de arsénio de águas usando como materiais adsorventes um carvão activado comercial e um adsorvente produzido a partir de bioresíduos, foram realizados ensaios de adsorção em descontínuo, mantendo em contacto e sob agitação cada tipo de material com soluções de arsénio.

Quando uma quantidade de material adsorvente (fase sólida) com afinidade pelo arsénio é colocada em contacto com um volume de solução com uma determinada concentração inicial do elemento (fase líquida), é de esperar que a concentração de arsénio na solução diminua, aumentando a concentração no material adsorvente.

A velocidade e o grau de remoção dependem de vários factores como a natureza do material adsorvente e as condições experimentais e/ou operacionais. Assim, neste trabalho, para cada um dos dois adsorventes considerados, os ensaios de adsorção foram efectuados em duas etapas consecutivas: inicialmente foi realizado o estudo cinético e de seguida, com base nos resultados obtidos, foi realizado o estudo do equilíbrio.

A cinética do processo de remoção indica a taxa do processo de captação /remoção do adsorvato pelo adsorvente desde o momento (t_0) em que este último é colocado em contacto (t_0) com uma solução contendo uma certa concentração inicial de adsorvato (C_i), até ao tempo de equilíbrio (t_e). Neste intervalo, a concentração de adsorvato no material adsorvente (q_t) vai aumentando enquanto que a concentração do mesmo na fase líquida (C_t) vai diminuindo, até atingir o equilíbrio. Assim o equilíbrio é caracterizado por uma

determinada concentração de adsorvato no material (q_e) e na fase líquida (C_e) (Lopes, 2009).

Alguns estudos de remoção de arsénio em fase aquosa a partir da utilização de diversos materiais têm sido encontrados na literatura, destacando o facto de diferentes autores usarem diferentes condições experimentais. A Tabela 5 mostra os materiais e as condições experimentais usadas em diferentes estudos. No trabalho presente as condições experimentais utilizadas encontram-se indicadas na última linha da tabela.

Tabela 5 - Condições usadas em diferentes estudos com vários materiais adsorventes para a remoção de arsênio.

	Forma de As	Solução de arsênio			Adsorvente			pH		Agitação (rpm)	tempo contacto (min)	T (K)	Capacidade de adsorção $\mu\text{g g}^{-1}$
		Reagente para a preparação solução de arsênio	C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$)	V (mL)	Material	m_a/V_s^* (g L^{-1})	Massa (g)	pH	Ajuste				
Haron et al., 2008	As (V)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200×10^2 - 960×10^3	20	CeZP (zeólito)	-	0,15 0,30, 0,60	3-10	NaOH HCl		960	298, 343	23420
Chutia et al., 2009	As (V)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Água desionizada	100×10^2 - 150×10^3	50	Zeólitos H24 H 90	-	0,10	H24 6,5 H90 3,2	HNO_3 NaOH	200	10 - 150	293- 343	H24 35800
Jeon et al., 2009	As (V)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Água desionizada	200×10^1	20, 30	ICZ	-	3	4, 10	HCl NaOH 0,1 M	3000	1440	-	680
Chuang et al., 2005	As (V)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	25, 0-200	-	Casca de aveia	0,015	-	5-9	HCl NaOH	120, 90	420, 1440	297	3080
Budinova et al., 2009	As (III)	As_2O_3	510×10^1 - 200×10^1	25	Casca de Feijão	-	0,25	2-12	HCl NaOH		5-900	298	1393
Hasan et al., 2009	As (III)	$\text{As}(\text{III})-\text{NaAsO}_2$ As (V)- $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + água desionizada	500×10^3 - 100×10^4	50	Casca de arroz	-	1	As (III) 5-9 As (V) 2-6	HCl 0,1M NaOH 0,1M	200	150	293- 313	As (III) 41 As (V) 49

Tabela 5 - Continuação

	Forma de As	Solução de arsênio			Adsorvente			pH		Agitação (rpm)	tempo contacto (min)	T (K)	Capacidade de adsorção $\mu\text{g g}^{-1}$
		Reagente para a preparação solução de arsênio	C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$)	V (mL)	Material	m_a/V_s^* (g L^{-1})	Massa (g)	pH	Ajuste				
Makris et al., 2006	As (V) As (III)	As (V) - $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ As(III) - NaAsO_2	375×10^3 - 300×10^4	-	Al-WTR Fe-WTR	-	-	6-9	HCl	120	60-2880	296	As (V) 15000 As (III) 15000
Ghimire et al., 2002	As (III) As (V)	-	158×10^2	-	Resíduos de sumo de laranja	-	-	As (V) 2-6 As (III) 9-12	HCl NaOH	-	1440	303	As (III) 70430 As (V) 67430
Manju et al., 1998	As (III)	-	500×10^2 - 600×10^3	50	Casca de côco CHC ClCHC	-	0,1	2-12	HCl 0,5 M NaOH 0,5 M	120	60-960	303- 313	146300
Ranjan et al., 2009	As (III) As (V)	As (III) - NaAsO_2 As (V) - $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100- 100×10^1	50	Arroz	20	-	As (V) 2-10 As (III) 10-12	NaOH 0,1 M HCl 0,1 M	200	10-150	293- 313	As (III) 139 As (V) 147
Pandey et al., 2009	As (III)	-	100- 100×10^3	50	Planta <i>Momordica charantia</i>	1-50	-	2-11	NH_3 0,1 M H_2SO_4 0,1 M	-	5-60	301	880
Oke et al., 2008	As (V)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250×10^1	300	Casca de ovo em pó	-	0,25-1	3,2- 11,5	NaOH 0,1 M HCl 0,1 M	60	3-1080		3110

Tabela 5 - Continuação

	Forma de As	Solução de arsénio			Adsorvente			pH		Agitação (rpm)	tempo contacto (min)	T (K)	Capacidade de adsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$)
		Reagente para a preparação de solução de arsénio	C_i ($\mu\text{g L}^{-1}$)	V (mL)	Material	m_a/V_s^* (g L^{-1})	Massa (g)	pH	Ajuste				
Oliveira et al., 2008	As (V)	$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$100 - 100 \times 10^3$	-	Resíduos da indústria do Couro	-	-	1.9	NaOH HCl	-	1440	298	25000
Budinova et al., 2006	As (III)	As_2O_3	$500 \times 10^1 - 200 \times 10^2$	25	Resíduos de polpa de azeitona e caroço de azeitona	-	0,25	3-10	NaOH 0,1 M HCl 0,1 M	-	10-20		Polpa de azeitona 855 Caroço de azeitona 738
No presente trabalho	As (III)	Solução comercial de As 1000 mg L^{-1}	100×10^1	-	Carvão activado e lamas de ETAR pirolizadas	1-12	-	3 - 3,5 6 - 6,5	NaOH 1,0 M	150-1000	15-3840	294	Carvão activado 228,9 Lamas pirolizadas 70,9

* m_a/V_s = Razão entre a massa de adsorvente e o volume da solução

Material adsorvente

No presente trabalho, foi estudada a remoção de arsénio de águas usando dois tipos de material adsorvente: um adsorvente de baixo custo, produzido a partir de bioresíduos, e um carvão activado comercial.

Os bioresíduos utilizados para a produção do material adsorvente de baixo custo foram lamas de ETAR, e para a sua produção foi realizada uma pirólise tendo as lamas sido sujeitas durante 60 minutos a 550°C, com um caudal de He de 200 mL min⁻¹. Na Tabela 6 encontram-se as características deste material original, antes de sofrer a pirólise.

Tabela 6 - Análise química (%) das lamas de ETAR

Lamas	
Humidade	6,8
Matéria volátil ^a	59,2
Cinzas ^a	32,4
Carbono Fixo ^{a,c}	8,4
Carbono ^b	55,3
Hidrogénio ^b	7,8
Azoto ^b	9,8
Enxofre ^b	1,4
Oxigénio ^{b,c}	25,7

a Resultados expressos em percentagem de matéria seca.

b Resultados expressos em percentagem de matéria seca sem cinzas.

c Calculado por diferença.

O carvão activado granular comercial tipo GAX 35 utilizado neste trabalho, foi oferecido pela Chemviron Carbon. Algumas das suas propriedades encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 -Propriedades do carvão activado comercial (Gax-35).

Propriedades	GAX 35
Dureza	90
Área superficial específica (Método N ₂ , BET) m ² g ⁻¹	750
Diâmetro médio das partículas, mm	1,1

Para os ensaios experimentais, tanto as lamas pirolizadas como o carvão activado, foram moídos e crivados de modo a obterem-se partículas com a mesma ordem de grandeza, com diâmetro entre 0,4-1 mm.

Reagentes

Os reagentes utilizados durante a realização de todo o trabalho experimental foram de qualidade analítica (p.a.). Na preparação das soluções padrão foi utilizada água de qualidade ultra-pura.

Para preparar as soluções de arsênio com concentração inicial de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, colocou-se um certo volume de água em balões volumétricos de 500 mL e pipetou-se com uma micropipeta 500 μL de uma solução padrão de As (III) (da marca Spectrosol de 1000 mg L^{-1} , preparada em HCl) e acertou-se o volume do balão volumétrico com água ultra pura.

Nas experiências efectuadas a pH 6,0-6,5 foi adicionado um certo volume de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para ajustar o valor do pH.

Equipamentos utilizados

Na Tabela 8 encontra-se enumerada a lista do equipamento utilizado durante a execução do trabalho experimental, bem como a sua marca e respectivo modelo.

Tabela 8 - Equipamento, marca e respectivo modelo do equipamento utilizado no laboratório.

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica	Mettler	AE 200
Medidor de pH	InoLab	pH 720
Estufa	-	-
Micropipeta	Eppendorf	-
Sistema de água ultra-pura	Milli-Q Plus	185
Espectrómetro de fluorescência atômica com geração de hidretos HG-AFS	PS Analytical	10,055
Incubadora com agitação orbital	Ivymen	200D
Unidades de filtração	Millipore 10	-
Filtros acetato de celulose	Sartorius Stedium	-
Seringa	-	-

Procedimento experimental usado nas experiências de adsorção

De uma forma geral, o procedimento experimental consistiu em adicionar a um volume (V) de solução aquosa de arsénio com uma determinada concentração inicial (C_i), uma massa de material adsorvente (m), e colocar a mistura em agitação.

Para cada material adsorvente, a temperatura ambiente e a agitação foi mantida constante ao longo de diferentes períodos de tempo, após os quais foi medida a concentração residual de arsénio total em solução. A cada tempo t considerado, a quantidade de arsénio adsorvido pelo material é determinada a partir o seguinte balanço de massa:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \quad (1)$$

Em que,

C_i = Concentração inicial de arsénio na solução ($\mu\text{g L}^{-1}$)

C_t = Concentração de arsénio na solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) no tempo t .

V = Volume de solução de arsénio (L)

m = Massa de adsorvente (g)

q_t = Quantidade de arsénio adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$) no tempo t .

Assim poderá ser determinado o tempo de equilíbrio (t_e), momento a partir do qual a concentração de arsénio em solução aquosa se mantém constante.

No equilíbrio, a percentagem de adsorção é determinada pela expressão:

$$\% \text{adsorção} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Por outro lado, uma vez atingido o equilíbrio, foi determinado o balanço de massa correspondente:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

Em que,

C_e = Concentração de arsénio na solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) no equilíbrio.

q_e = Quantidade de arsénio adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$) no equilíbrio.

2.4.1. Estudo da cinética do processo de remoção de arsênio

Neste trabalho, realizando o procedimento experimental que será descrito a seguir, estudou-se, inicialmente, a influência do pH no processo de adsorção, realizando experiências a dois valores de pH diferentes, a pH inicial entre 3,0-3,5 e a pH 6,0-6,5.

Depois de estudada a influência do pH, estudou-se a influência da velocidade de agitação da solução e realizaram-se ensaios com duas velocidades de agitação diferentes: a 150 e a 1000 rpm.

O procedimento iniciou-se com a preparação da solução de arsênio com concentração inicial aproximada de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, ao valor de pH da solução de 3,0-3,5. Para as experiências a pH 6,0-6,5, foi adicionado à solução um volume necessário de NaOH a 1 mol L^{-1} . Em erlenmeyers foi colocado um certo volume de solução de arsênio em contacto com uma massa previamente pesada de carvão activado ou de lamas pirolizadas numa razão de 10 g L^{-1} . Cada erlenmeyer foi colocado no agitador incubador e foram agitadas a uma velocidade constante e a temperatura constante ($294 \pm 1 \text{ K}$). Neste estudo foram preparados ensaios em triplicado para cada tempo de agitação e em simultâneo e nas mesmas condições foram feitos ensaios de controlo, ou seja, foram agitadas soluções de arsênio com concentração igual à C_i dos ensaios mas na ausência de material adsorvente, para assim comprovar se existem perdas de arsênio que não sejam devido à adsorção no adsorvente; foram também feitos ensaios brancos, ou seja, foram preparados ensaios com uma massa de material adsorvente em águas, para verificar se existe libertação de arsênio por parte dos próprios materiais adsorventes ou se o elemento está presente na própria água ou material utilizado.

O momento ao qual a agitação foi iniciada foi considerado o instante inicial (t_0), e dependendo de cada experiência, o tempo de agitação mais prolongado foi 2880 ou 3840 minutos, permitindo determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio (t_e).

Em todas as experiências foi analisada a concentração inicial de arsênio, bem como a concentração dos ensaios de controlo, o que permitiu verificar a ausência de perdas de arsênio e estabelecer a C_i exacta.

A comparação da remoção de arsênio a pH 3,0-3,5 e a pH 6,0-6,5 foi realizada a uma velocidade de agitação de 150 rpm; de seguida e uma vez verificado que para as soluções com ajuste de pH inicial a 6,0-6,5, os resultados foram menos satisfatórios,

realizaram-se ensaios de comparação da influência de agitação usando uma velocidade de agitação maior (1000 rpm) apenas a pH 3,0-3,5.

Após o tempo de agitação correspondente, alíquotas de solução (5 mL) foram recolhidas usando uma seringa polimérica com um tubo adaptado na extremidade para facilitar a recolha da amostra do interior dos erlenmeyers (Figura 9). Cada alíquota foi introduzida em tubos de fundo cónico de poliestireno, passando previamente por uma unidade de filtração (Figura 9 e 10) contendo uma membrana de acetato de celulose com abertura de poro de 0,45 μm (Figura 10). As alíquotas foram de imediato acidificadas com 20 μL de HNO_3 a 65%. Todo este procedimento foi efectuado para os dois materiais adsorventes em estudo e para as diferentes condições experimentais consideradas.

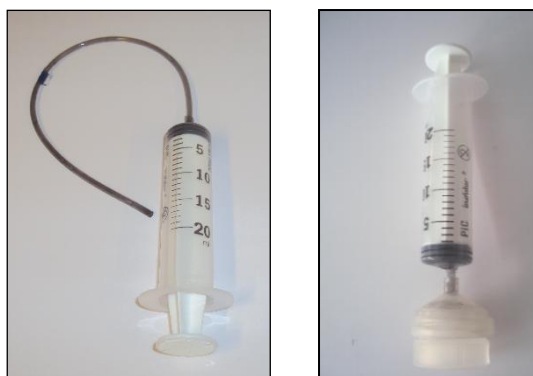


Figura 9 - Seringa polimérica com tubo para recolha da amostra e processo de filtração.



Figura 10 - Membrana de acetato de celulose e unidade de filtração.

A análise da concentração de arsénio nas alíquotas recolhidas foi efectuada no espectrómetro de fluorescência atómica com geração de hidretos, tal como foi anteriormente descrito.

Modelos cinéticos

Para comparar os diferentes materiais sob o ponto de vista cinético em relação à adsorção de arsénio, os ajustes dos resultados experimentais de q_t vs. t aos modelos

cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram determinados. Ambos os modelos são empíricos e têm sido utilizados com frequência para descrever a cinética de adsorção com base na adsorção total. Estes modelos são descritos a seguir:

Modelo de pseudo-primeira ordem - O modelo de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren para a adsorção em sistemas sólido/líquido com base na capacidade de adsorção de sólido é determinado pela equação a seguir (Ranjan et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Onde,

k_1 - constante cinética de primeira-ordem (h^{-1})

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio ($\mu g g^{-1}$)

q_t - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no tempo t ($\mu g g^{-1}$)

Reorganizando a equação (4):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 \times dt \quad (5)$$

Integrando a equação (5) e após integração, aplicando as condições de limite, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t = q_t$, obtém-se:

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{(q_e - q_t)} dq_t = \int_0^t k_1 dt \quad (6)$$

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 \times t \quad (7)$$

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 \times t \text{ ou } \log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = \frac{-k_1}{2.303} t \quad (8)$$

A equação (8) pode ser rearranjada de forma se obter a forma linear:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

Um bom ajuste linear do $\log (q_e - q_t)$ versus t indica que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve satisfatoriamente o processo.

Modelo de pseudo-segunda ordem - O modelo de pseudo-segunda ordem é também baseado na capacidade de adsorção do material adsorvente, q_e , e é expresso pela equação (Ranjan et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Onde,

k_2 - constante cinética de segunda ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$)

q_e - quantidade de adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$)

q_t - quantidade de adsorvato adsorvido pela superfície no momento t ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Separando as variáveis da equação (10)

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (11)$$

Para as condições de limite, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t= q_e$, a forma integrada da equação anterior é:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (12)$$

Rearranjando:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (13)$$

Linearizando obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Um bom ajuste linear de t/q_t versus t indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é aplicável.

Pela representação gráfica pode determinar-se k_2 e q_e .

A velocidade inicial de adsorção é $h=k_2 \times q_e^2$, assim tem-se:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}} \quad (16)$$

Designa-se por tempo de meia vida $t_{1/2}$, o tempo necessário para que o adsorvente remova metade da quantidade de adsorvato inicial. É usado como medida de velocidade de adsorção e é dada pela equação seguinte:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (17)$$

2.4.2. Estudo do equilíbrio

Uma vez definido o tempo necessário para atingir o equilíbrio (t_e) foi efectuada a determinação das isotérmicas de adsorção correspondentes. Realizando o procedimento experimental acima descrito, usando diferentes razões de massa de adsorvente e volume de solução de adsorvato (m_a/V_s), foram determinadas as quantidades de arsénio adsorvido no equilíbrio (q_e), de maneira a definir a isotérmica de adsorção de arsénio para cada um dos materiais em estudo. Para definir a isotérmica de adsorção foram determinados, para o carvão activado quatro pontos correspondentes às razões $m_a/V_s = 1 \text{ g L}^{-1}$, 2 g L^{-1} , 5 g L^{-1} e 10 g L^{-1} e para as lamas pirolizadas seis pontos (4 g L^{-1} , 8 g L^{-1} , 10 g L^{-1} , 15 g L^{-1} , 20 g L^{-1} e 30 g L^{-1}).

Nesta parte do trabalho apenas se realizaram ensaios a pH 3,0-3,5, e com agitação a 150 rpm.

As isotérmicas de adsorção descrevem a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de adsorvato, neste caso arsénio, adsorvido no adsorvente (q_e), e a quantidade de adsorvato em equilíbrio na solução (C_e). Assim, a determinação das isotérmicas de adsorção reflecte a capacidade dum material adsorvente para remover o adsorvato em questão.

Existem diferentes modelos teóricos que tentam descrever as isotérmicas de adsorção. Neste trabalho, será determinado o grau de ajuste dos valores experimentais da quantidade de arsénio adsorvido no equilíbrio (q_e) através de dois modelos, o de Langmuir e o de Freundlich.

Modelos de isotérmicas de equilíbrio

Modelo de Langmuir - O modelo de Langmuir é um modelo teórico que assume que a adsorção máxima por parte dum adsorvente corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de adsorvato sobre a superfície do tal adsorvente. A energia de adsorção é constante e uniforme em toda a superfície do adsorvente e não ocorre transmigração das moléculas de adsorvato no plano superficial. Assim, no equilíbrio, o modelo de Langmuir expressa a quantidade de adsorvato adsorvida (q_e) através da equação a seguir (Oliveira et al., 2008; Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{Q \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (18)$$

onde Q ($\mu\text{g g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção do material e K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) a constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção. As constantes podem ser estimados de forma simples através da linearização da equação de Langmuir.

A linearização do modelo (equação 18) pode ser conseguida através da representação de $1/q_e$ (y) versus $1/C_e$ (x), como mostra a equação a seguir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{K_L \times Q \times C_e} \quad (19)$$

Sendo o declive determinado pela expressão $\frac{1}{K_L \times Q}$ e a ordenada na origem, $\frac{1}{Q}$

Através do perfil da isotérmicas é possível prever se a adsorção é favorável ou desfavorável. Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um factor de separação, R_L dado por:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_i)} \quad (20)$$

Onde C_i é a concentração inicial de espécie adsorvida.

Quando há uma boa adsorção do adsorvato por parte do adsorvente, $R_L < 1$, por outro lado quando a adsorção não é favorável, $R_L > 1$, e quando $R_L = 1$, a isotérmica é linear (Lopes, 2009).

Modelo de Freundlich - Freundlich propôs um modelo empírico para o caso de energias superficiais heterogéneas, correspondente a uma distribuição exponencial dos calores de adsorção. A isotérmica é definida pela seguinte equação:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (21)$$

A linearização do modelo (equação 21) pode ser conseguida através da representação de $\log q_e$ (y) versus $\log C_e$ (x), como mostra a equação a seguir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (22)$$

onde K_f [$(\mu\text{g L}^{1/n})/(\text{g } \mu\text{g}^{1/n})$] é a constante de Freundlich e n (adimensional) uma constante relacionada com a intensidade do processo de adsorção.

Pelo gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ com declive $1/n$ e com ordenada na origem $\log K_f$ podem ser calculados facilmente os valores de K_f e n .

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1. Validação do método para análise de arsénio por HG-AFS

Nesta parte do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados da validação do método para a análise de arsénio em águas por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos.

Todas as fórmulas aplicadas para este estudo que não se encontram ao longo do trabalho estão em anexo.

3.1.1. Avaliação indirecta

Apresentam-se de seguida os resultados do processo de validação que envolveu o estudo de parâmetros por avaliação indirecta.

Quantificação do analito

Inicialmente foi realizada a calibração do equipamento. Na Tabela 9, estão apresentados os valores da intensidade do sinal para cada concentração e o respectivo desvio padrão e intervalo de confiança.

Tabela 9 - Intensidade do sinal em função da concentração, desvio padrão e intervalo de confiança do sinal

	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Intensidade 1	Intensidade 2	Média intensidade \bar{x}	Desvio padrão	Intervalo de confiança (95%)
P0	0	0,631	1,13	0,883	0,36	$0,883 \pm 0,49$
P1	0,10	36,7	35,8	36,3	0,67	$36,3 \pm 0,93$
P2	0,50	184,2	190,1	187,2	4,2	$187,2 \pm 5,8$
P3	1,00	383,7	385,6	384,6	1,4	$384,6 \pm 1,9$
P4	2,00	752,7	760,0	756,4	5,1	$756,4 \pm 7,1$

Na Figura 11 pode-se observar a variação da intensidade do sinal em função da concentração, em que se verifica uma relação linear entre os dois parâmetros, mais à frente através da recta de calibração é comprovada a linearidade pelo teste F.

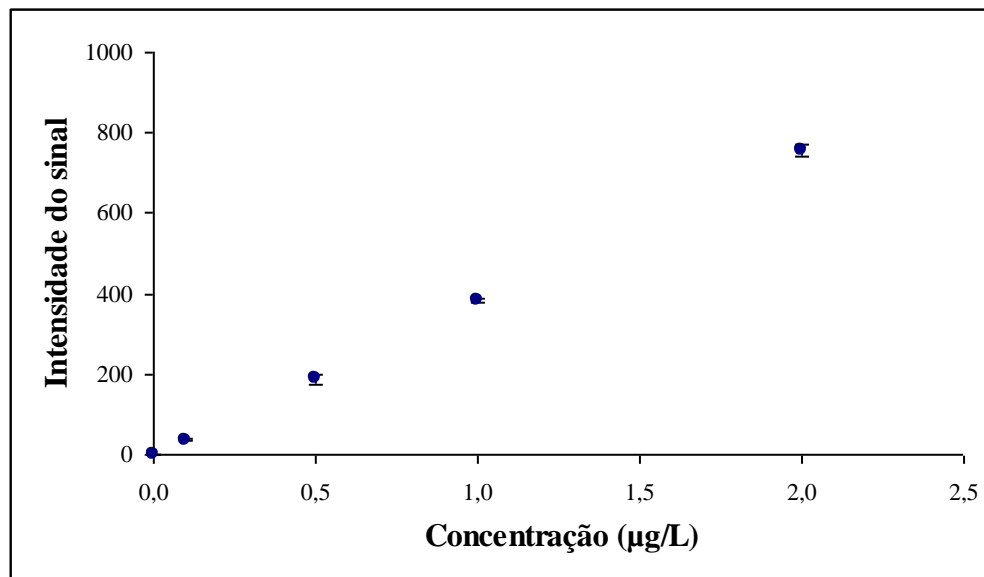


Figura 11 - Intensidade do sinal vs. concentração de arsénio e respectivos intervalos de confiança

Curva de calibração

Antes de se efectuar a recta de calibração, aplica-se o teste *t* para avaliar quais os pontos que pertencem à recta de calibração. Na Tabela 10, estão apresentados os valores do Teste *t* que permitem verificar se um ponto pertence ou não à recta.

Tabela 10 - Teste de hipóteses (Teste *t*)

Concentração (µg L ⁻¹)	Média intensidade (\bar{x})	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0	0,883	0,813	0,36	3,20	O ponto pertence à recta
0,10	36,3	-1,75	0,67	-3,68	O ponto pertence à recta
0,50	187,2	-2,46	4,2	-0,832	O ponto pertence à recta
1,00	384,6	5,40	1,4	5,63	O ponto pertence à recta
2,00	756,4	5,63	5,1	-0,55	O ponto pertence à recta

Como se pode verificar todos os pontos pertencem à recta, uma vez que ao fazer o teste t para estes padrões, o valor para $t_{\text{calculado}}$ é inferior que o valor de t_{tabelado} para $n-1$ e com um intervalo de confiança de 95%. Procede-se então à determinação da curva de calibração com todos os pontos referidos anteriormente.

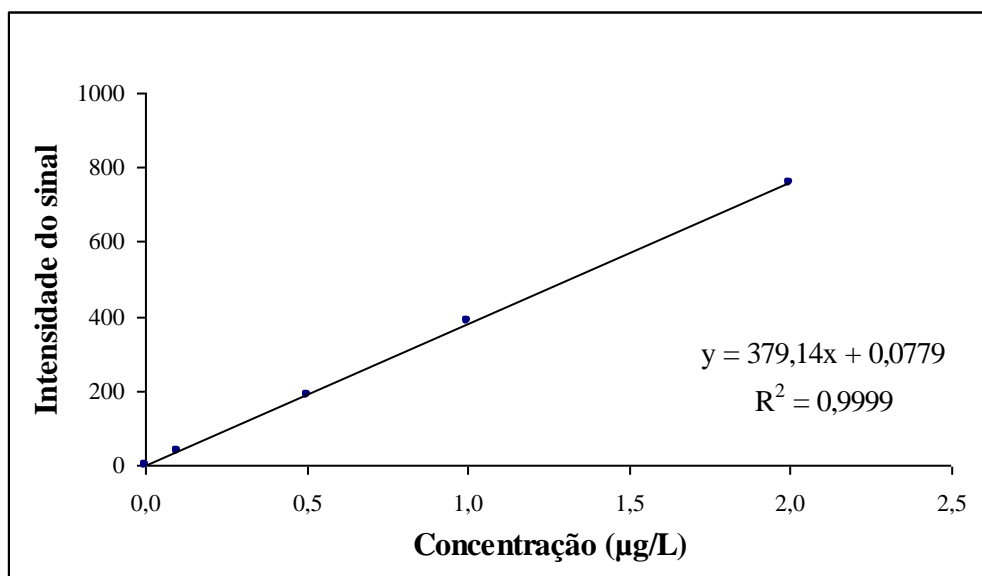


Figura 12 - Curva de calibração para o arsénio.

Na Tabela 11 estão apresentados os parâmetros da recta de calibração.

Tabela 11 - Parâmetros da recta de calibração

Declive	$3,79 \times 10^2 \pm 7,4$
Ordenada na origem	$7,79 \times 10^{-2} \pm 7,6$
Coeficiente de correlação	$0,99989 > 0,995$
Sensibilidade	$3,79 \times 10^2 \mu\text{g L}^{-1}$

$S_{y/x}$	3,78
S_m	2,31
S_b	2,37
S_{x_0}	0,009

Na Figura 13 é apresentado o gráfico dos resíduos, no qual se pode verificar a diferença entre a intensidade lida e a intensidade estimada, relativamente à intensidade estimada, para comprovar que esta recta é uma boa representação sinal vs. concentração.

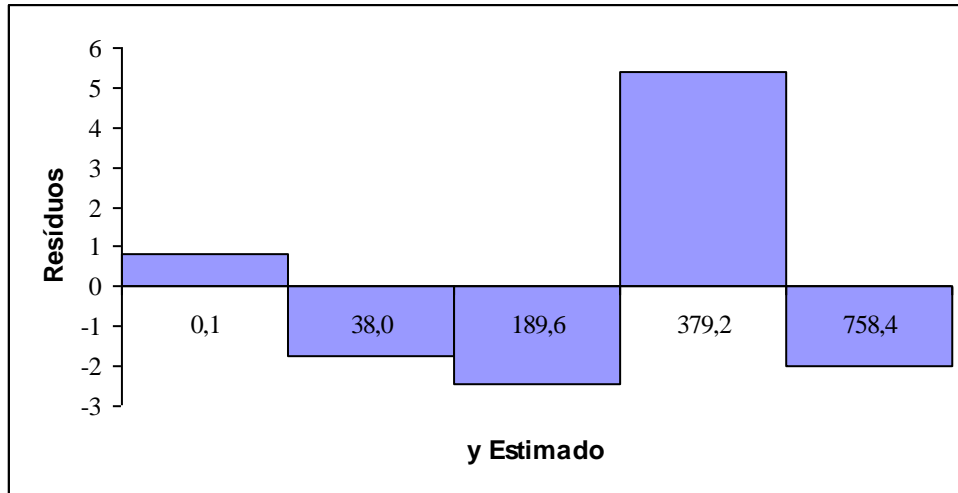


Figura 13 - Gráfico de resíduos para o arsénio

Da Figura 13 retira-se a informação de que nenhum padrão tem um desvio à recta de calibração superior a 10%, o que revela que não há tendência dos padrões num determinado sentido, ou seja, o erro não é sistematicamente superior ou inferior.

Coefficiente de correlação - Como o valor do coeficiente de correlação é superior a 0,995 (estipulado pela RELACRE), considera-se que há linearidade e que a recta de calibração é uma boa representação do sinal em função da concentração.

Sensibilidade - Como a curva de calibração é definida por um modelo linear, a sensibilidade é constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa recta, sendo o seu valor $3,79 \times 10^2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Gama de trabalho - Na Tabela 12 estão apresentados as leituras efectuadas para o padrão com concentração maior e para o padrão com menor concentração, para se ajustar a gama de trabalho. O teste seguinte serve para provar que a variabilidade no padrão mais baixo é igual à variabilidade no padrão mais alto.

Pelo teste PG

$$PG = \frac{S_4^2}{S_1^2}, \text{ sendo } S_4^2 > S_1^2$$

Quando o valor do teste $PG \leq F_{\text{tabelado}}$ a diferença entre as variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada. Quando o valor do teste $PG > F_{\text{tabelado}}$ a diferença entre as variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao primeiro e último padrão permitam obter $PG \leq F_{\text{tabelado}}$.

Tabela 12 - Intensidade do sinal para o primeiro e último padrão

Leituras	Intensidade	
	P ₁	P ₄
1	37,80	728,6
2	37,81	721,1
3	36,43	728,9
4	37,75	722,5
5	37,93	710,5
6	38,09	719,1
7	38,16	717,9
8	37,95	717,3
9	36,81	711,9
10	36,90	724,9
Média (\bar{x})	37,46	720,3
S ₁ ² e S ₄ ²	0,3895	38,98

$$PG = \frac{38,98}{0,3895} = 100,1$$

$$F_{\text{tabelado}} = 5,37 < F_{\text{calculado}} = 100,1$$

Como se pode ver na Tabela 12, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Isto quer dizer que existem diferenças significativas entre a variabilidade no

padrão mais baixo e a variabilidade no padrão mais alto. Frequentemente os métodos analíticos não possuem uma variância uniforme em toda a gama de concentrações, uma vez que são utilizadas gamas alargadas. Isto acontece porque se estão a comparar sinais com grandezas diferentes, sendo por isso também a variância de grandeza diferente.

Uma das formas de ajustar a gama seria efectuar uma calibração pesada, por aplicação de um factor de peso associado ao grau de confiança que se tem nas estimativas do sinal, ou seja, um peso inversamente proporcional à variância correspondente ao sinal. Neste trabalho não irá ser realizada a calibração pesada, uma vez que a curva de calibração desenhada mostra que a linearidade da resposta em função da concentração é sempre boa, e os resultados foram todos ajustados à recta. Sendo assim optou-se por prosseguir com a curva de calibração determinada anteriormente.

Linearidade - A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração de analito. Este parâmetro pode ser avaliado pelo estudo da homogeneidade de variâncias.

S_{yy}	$1,75 \times 10^6$
$S_{y/x}$	3,78
Número de pontos	5

Diferença de variâncias (DS^2)

$$DS^2 = (N - 2) * S_{x/y}^2 - (N - 3) * S_{yy}^2$$

$$DS^2 = -6,12 \times 10^{12}$$

Teste PG

$$PG = \frac{DS^2}{S_{yy}^2}$$

$$PG = -2,00$$

$$F_{\text{tabelado}} = 5,31 > F_{\text{calculado}} = -2,00$$

Como o valor de F tabelado é superior ao valor de F calculado, a função de calibração é linear.

Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) - Relativamente ao limite de detecção e quantificação, estes foram determinados pela leitura de brancos.

Média de 100 leituras a brancos (\bar{x}_0)	0,0048
Desvio padrão (S_0)	0,0049

$$LQ = \bar{x}_0 + 10S_0$$

$$LQ = 0,054 \mu\text{g L}^{-1}$$

$$LD = \bar{x}_0 + 3,3S_0$$

$$LD = 0,021 \mu\text{g L}^{-1}$$

Como se pode observar tanto o limite de detecção (LD) como o limite de quantificação (LQ) apresentaram um valor baixo, o que indica que o método apresenta uma elevada sensibilidade.

Coefficiente de variação do método

O desvio padrão do método (S_m) é uma característica que permite ao analista verificar a qualidade do seu trabalho e pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{b}$$

O coeficiente de variação do método (CV_m), expresso em percentagem, é dado por:

$$CV_m = \frac{S_m}{x} \times 100$$

S_m	0,010
CV_m	1,4 %

Como se pode observar, tanto o desvio padrão do método como o coeficiente de variação do método apresentam valores relativamente pequenos, podendo-se concluir que há uma boa qualidade do trabalho, pois o coeficiente de variação do método cumpre com o imposto pela Lei-quadro da Água, ou seja, é inferior a 10%.

Correlação linear

Para avaliar a correlação entre os valores obtidos, aplica-se o teste t .

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

t calculado	165
t tabelado (95%; 4)	2,78

Como o valor de $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$ pode-se concluir com um grau de confiança de 95% que os resultados apresentam uma boa correlação linear.

Precisão

Antes da precisão ser avaliada, é necessário testar se existem, ou não, valores anómalos. Para isso recorre-se ao teste de Grubbs. Na Tabela 13 apresentam-se as leituras efectuadas ao padrão com concentração baixa preparado no laboratório, para testar se existem valores anómalos.

Tabela 13 - Leituras da concentração de um padrão

Leitura	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração ordenadas
1	0,47	0,47
2	0,47	0,47
3	0,48	0,47
4	0,47	0,47
5	0,48	0,48
6	0,48	0,48
7	0,48	0,48
8	0,47	0,48
9	0,47	0,48
10	0,49	0,49

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{s} = \frac{0,49 - 0,48}{6,60 \times 10^{-3}} = 1,42$$

$$G_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} = \frac{0,47 - 0,48}{6,60 \times 10^{-3}} = -1,45$$

Tabela 14 - Teste G para os valores anómalos

Média	0,48	
Desvio Padrão (S_{ri})	6,60×10 ⁻³	
G_p	1,42	< G _{tabelado} = 2,29
G₁	-1,45	< G _{tabelado} = 2,29

Como se pode observar na Tabela 14, o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites, isto é, não existem valores anómalos.

Na Tabela 15 apresentam-se as leituras efectuadas a um material de referência da RELACRE de Maio de 2010, para testar se existem valores anómalos.

Tabela 15 - Leituras da concentração de um material de referência da RELACRE, Maio de 2010

Leitura	Concentração µg L⁻¹	Concentração ordenadas
1	1,10	1,07
2	1,08	1,08
3	1,08	1,08
4	1,10	1,09
5	1,10	1,09
6	1,09	1,10
7	1,09	1,11
8	1,07	1,10
9	1,11	1,10
10	1,11	1,11

$$G_p = \frac{x_p - \bar{x}}{s} = \frac{1,11 - 1,10}{1,30 \times 10^{-2}} = 1,28$$

$$G_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} = \frac{1,07 - 1,10}{1,30 \times 10^{-2}} = -1,89$$

Tabela 16 - Teste G para os valores anómalos

Média	1,10	
Desvio Padrão (S_{ri})	1,30×10 ⁻²	
G_p	1,28	< G _{tabelado} = 2,29
G₁	-1,89	< G _{tabelado} = 2,29

Como se pode observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites e não existem valores anómalos.

Na Tabela 17 apresentam-se as leituras efectuada a um padrão com uma maior concentração, para testar se existem valores anómalos.

Tabela 17 - Leituras da concentração de um padrão

Leitura	Concentração $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração ordenadas
1	2,09	2,04
2	2,07	2,04
3	2,09	2,06
4	2,07	2,06
5	2,04	2,06
6	2,06	2,07
7	2,06	2,07
8	2,06	2,08
9	2,04	2,09
10	2,08	2,09

$$G_p = \frac{x_p - x}{s} = \frac{2,09 - 2,07}{1,80 \times 10^{-2}} = 1,38$$

$$G_1 = \frac{x_1 - \bar{x}}{s} = \frac{2,04 - 2,07}{1,80 \times 10^{-2}} = -1,56$$

Tabela 18 - Teste G para os valores anómalos

Média	2,07	
Desvio Padrão (S_{ri})	$1,80 \times 10^{-2}$	
G_p	1,38	< $G_{\text{tabelado}} = 2,29$
G_1	-1,56	< $G_{\text{tabelado}} = 2,29$

Como se pode observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites e não existem valores anómalos.

Repetibilidade - Para a determinação do desvio padrão de repetibilidade (S_{ri}), limites de repetibilidade (r) e respectivos coeficientes de variação de repetibilidade (CV_r) foram analisados 3 padrões e 4 amostras preparados no laboratório. Na Tabela 19 está exemplificado o tratamento matemático que se fez a dez leituras de um padrão e de uma amostra.

Para um intervalo de confiança de 95%, o limite de repetibilidade (r) é avaliado segundo:

$$r = t \times \sqrt{2} \times S_{ri} = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_{ri} = 2,8 \times \sqrt{S_{ri}^2}$$

Sendo S_{ri} o desvio padrão associado aos resultados considerados.

O coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r), para cada nível de concentrações, expresso em percentagem, é dado por:

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{x} \times 100$$

Tabela 19 - Resultados para a avaliação da repetibilidade

Leitura	P ₂	Amostra 1
1	0,47	0,52
2	0,47	0,51
3	0,49	0,52
4	0,48	0,49
5	0,48	0,51
6	0,48	0,50
7	0,48	0,49
8	0,48	0,50
9	0,47	0,50
10	0,49	0,59
Média (\bar{x})	0,48	0,50
Desvio padrão (S_{ri})	$0,70 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$
r	0,018	0,024
CV_r	1,40	1,70

Na Tabela 20 está determinado o desvio padrão de repetibilidade (S_{ri}), os limites de repetibilidade (r) e os respectivos coeficientes de variação de repetibilidade (CV_r) para todos os ensaios efectuadas para o estudo da repetibilidade.

Tabela 20 - Limite e coeficiente de variação de repetibilidade para as diferentes amostras

Amostra	N	Média (\bar{x})	Desvio Padrão (S_{ri})	$ x_2-x_1 $	$ x_3-x_2 $	$ x_4-x_3 $	r	Cv_r
Padrão 1	10	0,10	$3,27 \times 10^{-3}$	$3,66 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	$4,86 \times 10^{-4}$	$9,16 \times 10^{-3}$	3,4
Padrão 2	10	0,48	$6,61 \times 10^{-3}$	$1,88 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$	1,4
Padrão 4	10	2,07	$1,78 \times 10^{-2}$	$2,15 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$	0,9
Amostra 1	10	0,50	$8,59 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$9,19 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^{-2}$	$2,41 \times 10^{-2}$	1,7
Amostra 2	10	1,09	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,88 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-3}$	$3,65 \times 10^{-2}$	1,2
Amostra 3	10	0,52	$9,29 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-2}$	$8,73 \times 10^{-3}$	$8,71 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-2}$	1,8
Amostra 4	10	1,25	$1,79 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$9,20 \times 10^{-3}$	$2,39 \times 10^{-2}$	$5,01 \times 10^{-2}$	1,4
Amostra 5	10	0,46	$6,62 \times 10^{-3}$	$1,46 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-2}$	1,2

Pela análise da Tabela 20, verifica-se que para concentrações mais baixas o coeficiente de variação aumenta. Quanto ao limite de repetibilidade, este aumenta com o aumento do valor da concentração da amostra em estudo.

Precisão intermédia - A precisão intermédia foi estimada para dias de análise diferentes. Nas Tabelas 21 e 22 são apresentados os valores de leitura para a determinação da precisão intermédia. A estimativa da precisão intermédia é dada pela seguinte expressão:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{2 \times t} \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2}$$

O limite é dado pela expressão:

$$R_z = 1,96 \times \sqrt{2} \times S_i$$

Tabela 21 - Precisão intermédia para P2, fazendo variar os dias de análise

	X ₁ (µg L ⁻¹)	X ₂ (µg L ⁻¹)	(X ₁ -X ₂) ² *
Padrão 2	0,52	0,47	2,00×10 ⁻³
	0,50	0,47	7,56×10 ⁻⁴
	0,51	0,48	7,58×10 ⁻⁴
	0,50	0,47	7,84×10 ⁻⁴
	0,50	0,48	3,05×10 ⁻⁴
	0,51	0,48	6,13×10 ⁻⁴
	0,49	0,48	1,62×10 ⁻⁴
	0,51	0,48	1,16×10 ⁻³
	0,50	0,47	8,08×10 ⁻⁴
	0,50	0,49	1,67×10 ⁻⁴
Soma			7,52×10 ⁻³
Si (T)	1,68×10 ⁻²		
Rz	4,63×10 ⁻²		

Tabela 22 - Precisão intermédia para P3, fazendo variar os dias de análise

	X ₁ (µg L ⁻¹)	X ₂ (µg L ⁻¹)	(X ₁ -X ₂) ² *
Padrão 3	0,98	0,98	8,41×10 ⁻⁶
	0,96	0,93	7,14×10 ⁻⁴
	0,94	0,98	1,01×10 ⁻³
	0,97	0,96	3,99×10 ⁻⁵
	0,97	0,93	1,47×10 ⁻³
	0,97	0,96	3,40×10 ⁻⁵
	0,98	0,93	3,20×10 ⁻³
	0,95	0,94	2,57×10 ⁻⁵
	0,96	0,92	1,53×10 ⁻³
	0,97	0,95	2,16×10 ⁻⁴
Soma			8,24×10 ⁻³
Si (T)	1,84×10 ⁻²		
Rz	5,07×10 ⁻²		

* Valores obtidos a partir de números com mais algarismos significativos.

Os resultados obtidos para a determinação da precisão nos padrões intermédios, apresentaram valores relativamente baixos; deste modo, considera-se o valor do desvio padrão associado à precisão intermédia é aceitável.

Avaliação dos duplicados

Na Tabela 23 são representados os valores para algumas amostras realizadas em duplicado.

Tabela 23 - Avaliação dos duplicados

Amostra	Duplicados		Diferença	Média \bar{x}	Diferença relativa (%)
	1	2			
1	1,10	1,09	$-1,30 \times 10^{-2}$	1,09	1,2
2	1,08	1,13	$4,89 \times 10^{-2}$	1,11	4,4
3	1,02	1,03	$1,14 \times 10^{-2}$	1,02	1,1
4	0,97	0,95	$-2,30 \times 10^{-2}$	0,96	2,4
5	0,51	0,52	$1,14 \times 10^{-2}$	0,52	2,2
6	0,47	0,47	$-0,35 \times 10^{-2}$	0,47	0,8
7	0,52	0,50	$-1,95 \times 10^{-2}$	0,51	3,8
8	0,96	0,95	$-1,58 \times 10^{-2}$	0,96	1,7
9	0,50	0,50	$-0,55 \times 10^{-2}$	0,50	1,1
10	0,48	0,47	$-1,64 \times 10^{-2}$	0,48	3,4

Através da análise da diferença relativa entre duas análises da mesma amostra pode-se verificar que se obtiveram valores baixos, tendo-se obtido um máximo de diferença de aproximadamente 4%.

Ensaio de recuperação

Estes ensaios consistem na adição de quantidades conhecidas de arsênio, sob várias amostras diferentes. É estimada a percentagem de recuperação, calculada em relação ao valor adicionado. Na Tabela 24 são apresentados os valores de recuperação determinados a partir de amostras com concentração conhecida

Tabela 24 - Percentagem de recuperação de arsênio em amostras

Concentração da amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$5,95 \times 10^{-1}$	$2,96 \times 10^{-2}$	$4,70 \times 10^{-1}$	$5,70 \times 10^{-1}$	$6,17 \times 10^{-1}$
Concentração do spike ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Concentração amostra com spike ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,60	1,03	1,47	1,57	1,62
Concentração lida amostra com spike ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,58	1,03	1,47	1,57	1,66
% Recuperação	98,9	100,1	100,3	99,9	102,4

Para os ensaios de recuperação efectuados, pode-se verificar que se obteve um máximo de recuperação de arsénio de 102,4 % e um mínimo de 98,9 %. O valor de recuperação deve estar entre 80 e 120 %, podendo-se afirmar, portanto, que o método apresenta uma boa recuperação para o elemento.

Coefficiente de variação das amostras

Na Tabela 25 que se segue apresentam-se os valores do desvio padrão relativo para diferentes amostras lidas 10 vezes.

Tabela 25 - Desvio padrão relativo para diferentes amostras

Amostra	Desvio padrão relativo (%)
1	1,78
2	1,71
3	1,78
4	1,25
5	0,86
6	1,42
7	2,24
8	1,19
9	1,43
10	3,44

A partir dos valores de desvio padrão relativo das amostras pode-se verificar que apresentaram em todos os casos um desvio baixo, tendo-se obtido um máximo de 3,44 %.

3.1.2. Avaliação directa

Exactidão

Foram analisados dois materiais de referência da RELACRE. Um material de Março de 2010 com uma concentração de arsénio $1,35 \mu\text{g L}^{-1}$, e outro de Maio de 2010 com concentração exacta de $1,10 \mu\text{g L}^{-1}$. Nas Tabelas 26 e 27 é apresentado o erro relativo, em percentagem, relativamente a cada material de referência.

O erro relativo em percentagem é calculado pela seguinte expressão:

$$Er = \frac{(X_{lab} - X_v)}{X_v} \times 100$$

Sendo:

X_{lab} – o valor obtido pelo laboratório;

X_v – o valor aceite como verdadeiro, ou seja, o valor certificado no MRC.

Tabela 26 - Cálculo do erro para o material de referência RELACRE, Março de 2010

Concentração prevista ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração lida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Erro % *
1,35	1,27	5,9
1,35	1,26	6,7
1,35	1,25	7,4
1,35	1,23	9,1
1,35	1,25	7,3
1,35	1,22	9,4
1,35	1,26	6,9
1,35	1,24	8,2
1,35	1,26	6,5
1,35	1,28	5,3

Tabela 27 - Cálculo do erro para o material de referência RELACRE, Maio de 2010

Concentração prevista ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração lida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Erro % *
1,10	1,10	0,4
1,10	1,08	1,4
1,10	1,08	1,7
1,10	1,10	0,1
1,10	1,10	0,1
1,10	1,09	1,1
1,10	1,09	0,8
1,10	1,07	2,8
1,10	1,11	0,9
1,10	1,10	0,6

* Cálculo do erro obtido a partir de valores com mais algarismos significativos.

Neste trabalho foi estabelecido que o valor do erro relativo (desvio do valor obtido em relação ao valor verdadeiro) deve estar abaixo dos 10%, o que foi verificado.

Outra forma de avaliar o desempenho do laboratório na análise de um material de referência é o cálculo do factor de desempenho Z.

$$Z = \frac{X_{lab} - X_v}{S}$$

Sendo:

S – o desvio padrão, que pode ser a incerteza do material de referência.

Na Tabela 28 é avaliado o desempenho do laboratório, verificando se os valores obtidos são satisfatórios para os materiais de referência, recorrendo ao z-score. A

classificação do desempenho, segundo a RELACRE, depende da seguinte escala: $|Z| \leq 2$: Satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$: Questionável; $|Z| > 3$: Incorrecto

Tabela 28 - Valores de Z-score para os materiais de referência

	Z-score	Avaliação
MR Março 2010	0,98	Satisfatório
MR Maio 2010	0,07	Satisfatório

Como os valores obtidos foram inferiores a 2, o desempenho do laboratório foi satisfatório.

Cartas de controlo - Nas Figuras 14 e 15, estão representadas respectivamente as cartas de controlo para o declive e para o coeficiente de correlação, obtidos para as rectas de calibração efectuadas ao longo dos ensaios, que fornece a informação acerca do controlo do processo, ou seja, ao observar as cartas verifica-se facilmente se o processo está ou não sob controlo.

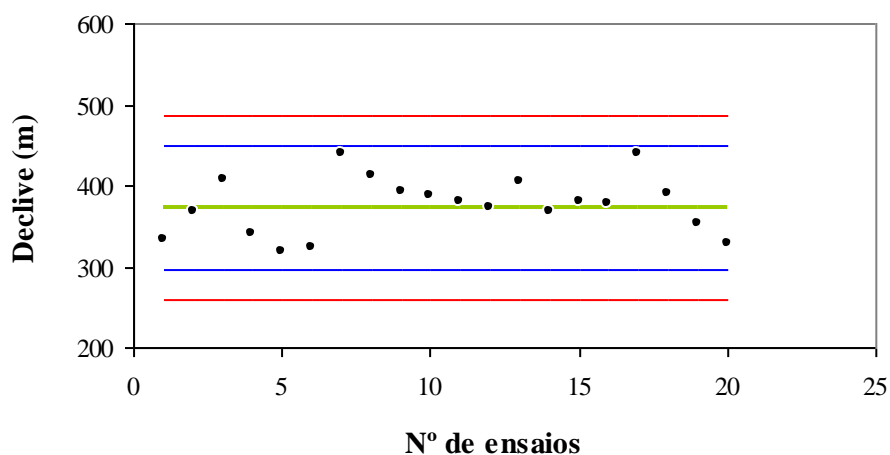


Figura 14 - Carta de controlo para o declive (m) da recta de calibração

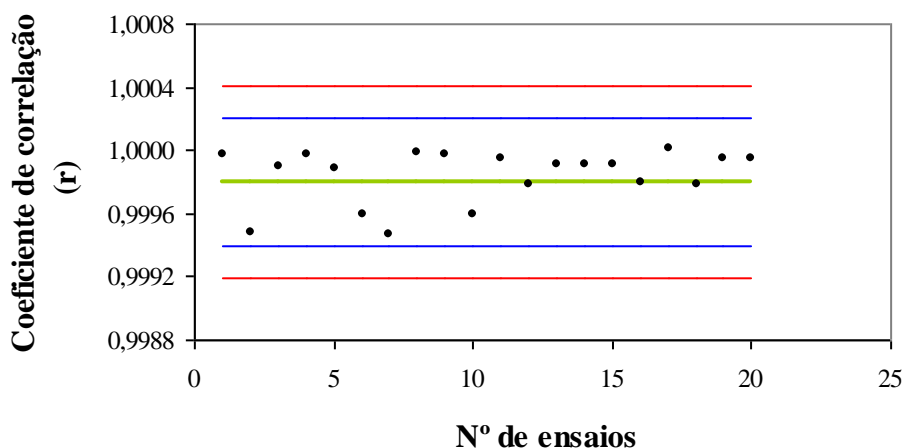


Figura 15 - Carta de controlo para o coeficiente de correlação (r)

Através da análise da globalidade dos resultados obtidos no âmbito da validação do método de quantificação de arsénio, pode-se inferir que o método para a determinação de arsénio apresenta uma boa sensibilidade, uma vez que o declive da recta de calibração é elevado; quanto ao valor do coeficiente de correlação, este é superior a 0,995, valor estipulado pela RELACRE, logo verifica-se que há uma boa correlação entre o valor da intensidade/sinal e o valor da concentração de arsénio.

O coeficiente de variação do método (CVM), é um parâmetro que avalia a qualidade do trabalho do analista, sendo o valor determinado pequeno (1,4%), verifica-se que há uma boa qualidade do trabalho.

Quanto ao limite de detecção (LD) e limite quantificação (LQ) determinados pela leitura dos brancos, observa-se que para o limite de detecção se obteve um valor baixo, o que indica que o método apresenta uma elevada sensibilidade.

Para a gama de trabalho, verifica-se que aplicando o teste de homogeneidade de variâncias, os valores da variância associada ao primeiro e último padrão são estatisticamente diferentes. No entanto, prosseguiu-se o processo de validação como a gama estipulada, uma vez que é frequente os métodos analíticos não possuírem variância uniforme em toda a gama de concentrações. A gama de trabalho usada foi de 0 a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Neste trabalho, quando se avaliou a precisão, os parâmetros que se tiveram em consideração foram a repetibilidade e a precisão intermédia. A precisão obtida para um determinado processo analítico é uma componente essencial da incerteza total. Quando se

avalia a precisão, antes de se efectuar a determinação da repetibilidade, é necessário verificar se existem valores anómalos. Efectuando este teste passa-se à determinação da repetibilidade. Avaliando a repetibilidade, verifica-se através da Tabela 20 que a diferença entre dois valores consecutivos é sempre inferior ao limite de repetibilidade (r), e assim pode-se afirmar que os valores obtidos apresentam boa concordância entre medições consecutivas e sob as mesmas condições. Na mesma tabela pode-se verificar também, que o método de análise utilizado apresenta um bom coeficiente de variação, uma vez que não ultrapassa os 2%.

A precisão intermédia avalia a análise de uma mesma amostra, variando uma condição; neste trabalho decidiu-se variar o factor tempo, isto é, a mesma amostra é analisada em dias diferentes. A análise dos resultados obtidos na determinação da precisão nos padrões intermédios, permite inferir que o valor do desvio padrão associado à precisão intermédia é aceitável, uma vez que este apresenta valores relativamente baixos.

A recuperação do analito foi avaliada pela análise de amostras fortalecidas, ou seja, foram adicionados volumes de solução de concentração conhecida. O valor de recuperação deve estar entre 80 e 120%. Para os ensaios de recuperação para este elemento em estudo, a percentagem de recuperação está dentro do esperado, podendo-se afirmar que o método apresenta uma boa recuperação para o arsénio.

No estudo da validação directa, estudaram-se parâmetros de exactidão através de material de referência, determinando o erro relativo e z-score. Neste trabalho estabeleceu-se que o erro relativo (desvio do valor obtido em relação ao valor verdadeiro) deve estar abaixo dos 10%, o que foi verificado. Sendo assim pode-se dizer que o método é exacto. Quanto ao valor de z-score, este é um parâmetro que avalia o desempenho do laboratório, tendo sido verificado que o desempenho foi satisfatório uma vez que os valores obtidos foram inferiores a 2.

As cartas de controlo efectuadas para o declive e para o coeficiente de correlação das rectas de calibração do método analítico, indicam o controlo do processo ao longo do tempo, podendo-se verificar que o processo esteve sob controlo e que os valores nunca ultrapassaram os limites de aviso.

Na Tabela 29 encontram-se sumariados os parâmetros e os requisitos, bem como todos os valores obtidos no processo de validação.

Tabela 29 - Requisitos para a validação do método para análise de arsénio por HG-AFS

Requisitos para o método de ensaio				
Parâmetro específico:		Requisito	Valor obtido	Observações
Quantificação	Coefficiente de correlação (r)	> 0,995	0,9994	Apresenta-se o menor valor calculado.
	Sensibilidade/ Declive	n.a.	Mínimo: 317 Máximo: 439	n.a.
	Limite de quantificação	0,1 µg L ⁻¹	0,05 µg L ⁻¹	Segundo o Diário da República, 1ª série – N.º. 164 – 27 de Agosto de 2007
	Gama de trabalho	n.a.	0-2,0 µg L ⁻¹	n.a.
Precisão	Coef. variação das amostras (Desvio padrão)	≤ 10 %	3,4 %	Segundo o Diário da República, 1ª série –N.º. 164-27 de Agosto de 2007. Apresenta-se o valor máximo calculado
	Coef. de variação de repetibilidade	≤ 10 %	1,8 %	Segundo o Diário da República, 1ª série –N.º. 164-27 de Agosto de 2007. Apresenta-se o valor máximo calculado
	Avaliação de duplicados	10 %	4,4 %	Segundo o Diário da República, 1ª série –N.º. 164-27 de Agosto de 2007. Apresenta-se o valor máximo calculado
	Precisão intermédia	10 %	2,2%	Valor máximo calculado
	Material de referência (erro)	10 %	9,4 %	Valor máximo obtido no material de referência RELACRE
Exactidão	Recuperações	80-120%	98-103%	Valor mínimo e máximo calculado

3.2. Remoção de arsénio de soluções aquosas

Nesta parte do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados dos estudos de adsorção do arsénio utilizando como adsorventes, as lamas pirolizadas e o carvão activado comercial.

3.2.1. Estudo da cinética

As concentrações residuais de arsénio em solução após os tempos de agitação considerados foram medidas, tendo sido verificado que para os materiais e nas condições estudadas, às 48 horas (2880 minutos), todos os sistemas tinham atingido o equilíbrio.

Efeito do pH na adsorção de arsénio

Como já foi dito anteriormente, numa primeira fase foram estudados dois valores de pH diferentes (pH 3,0-3,5 e pH 6,0-6,5).

A Figura 16 representa a concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida para o carvão activado comercial e para as lamas pirolizadas a pH inicial de 3,0-3,5 ($C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, razão $m_d/V_s = 10 \text{ g L}^{-1}$, à temperatura (T) ambiente ($294 \pm 1 \text{ K}$) e agitação a 150 rpm).

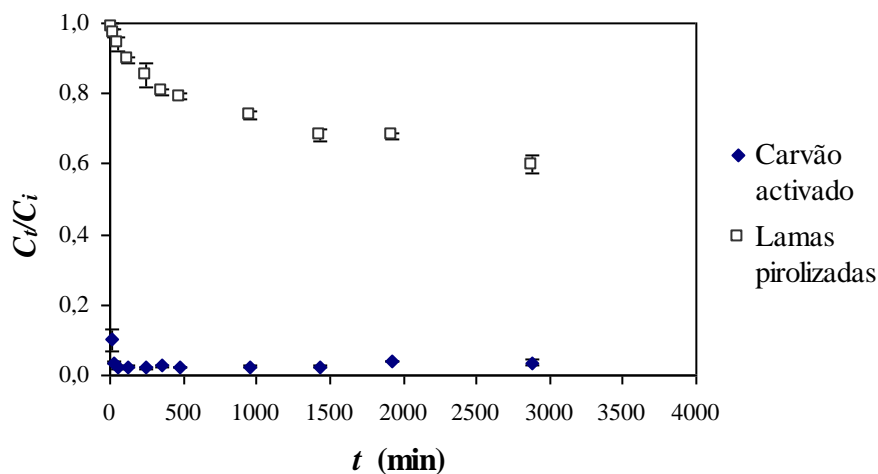


Figura 16 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ em contacto com 10 g L^{-1} de material adsorvente, $T = 294 \pm 1$, a pH inicial 3,0-3,5 e agitada a 150 rpm]

A Figura 17 representa a concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida para o carvão activado comercial e para as lamas pirolizadas a pH inicial de 6,0-6,5

($C_i \approx 1000 \mu\text{g.L}^{-1}$, razão $m_a/V_s = 10 \text{ g L}^{-1}$, a temperatura (T) ambiente ($294 \pm 1 \text{ K}$) e agitação a 150 rpm).

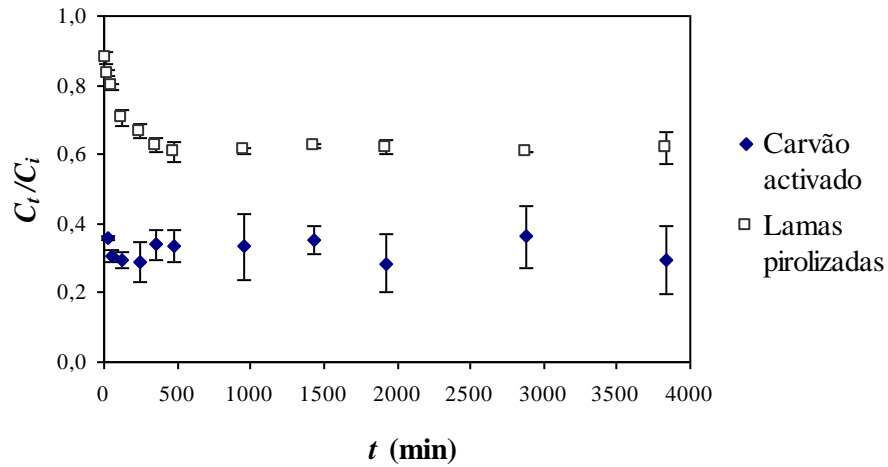


Figura 17 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$ em contacto com 10 g L^{-1} de material adsorvente, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$, a pH inicial 6,0-6,5 e agitada a 150 rpm]

As Figuras 16 e 17, com a concentração normalizada de arsénio na fase líquida vs tempo, permitem verificar que o comportamento é semelhante, apresentando duas fases características de uma curva típica de remoção. No início o processo é mais rápido, evoluindo para uma cinética mais lenta, a tender para um patamar de equilíbrio. Estas duas fases são mais evidentes para as lamas pirolizadas, uma vez que, para o carvão activado a primeira fase é muito rápida, isto é, o carvão activado remove quase todo o arsénio que é capaz de remover logo nos primeiros instantes de contacto, sendo o equilíbrio atingido ao fim de pouco tempo.

Nas Figuras 16 e 17, verifica-se que tanto para os ensaios a pH inicial 3,0-3,5 como a pH 6,0-6,5 e nas mesmas condições experimentais, o carvão activado tem uma maior velocidade e capacidade de remoção de arsénio da solução do que as lamas pirolizadas; este facto deve-se, possivelmente, às características do material, devido à sua elevada área superficial interna desenvolvida durante a activação, formada por muitos poros.

Na Figura 18 pode-se comparar o efeito do pH na remoção de arsénio utilizando as lamas pirolizadas, enquanto que na Figura 19 se compara o efeito do pH utilizando o carvão activado.

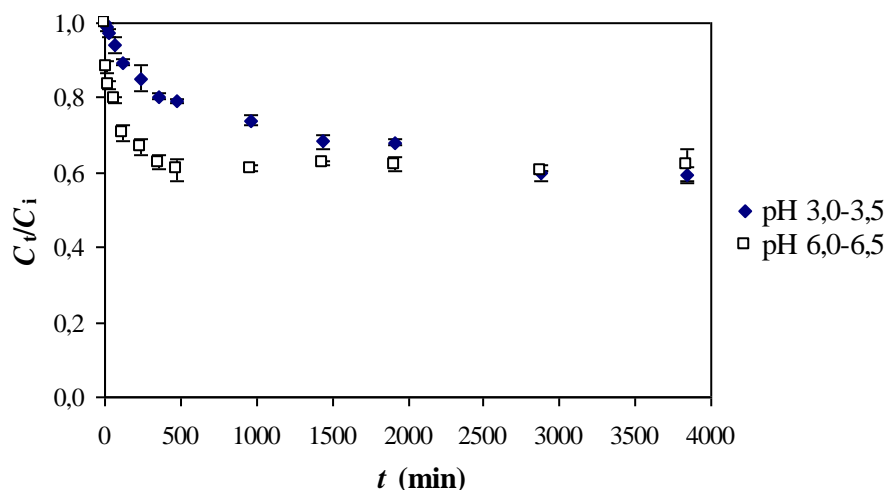


Figura 18 - Concentração normalizada (C/C_i) de arsénio na fase líquida, em ensaios com lamaz pirolizadas ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e agitada a 150 rpm]

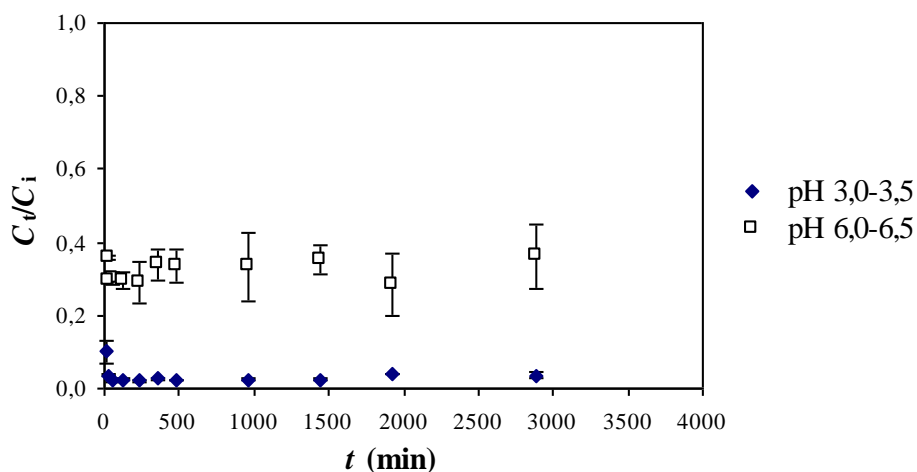


Figura 19 - Concentração normalizada (C/C_i) de arsénio na fase líquida em ensaios com carvão activado ao longo do tempo [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e agitada a 150 rpm]

Comparando o mesmo material para valores de pH diferentes, verifica-se que para as lamaz pirolizadas a velocidade de adsorção foi maior a pH 6,0-6,5 do que a pH 3,0-3,5. Assim para pH 6,0-6,5 (Figura 18) durante as primeiras 8 horas (480 minutos) é removido cerca de 40% da quantidade inicial de arsénio, atingindo-se depois o equilíbrio. A pH 3,0-3,5 o equilíbrio só se atingiu depois das 48 horas (2880 minutos), tendo-se também removido cerca de 40%. O facto de a cinética ser mais rápida nos instantes iniciais, deve

ser relacionado com a maior força directriz inicial para o transporte de massa, quando as partículas do material adsorvente se encontram livres de arsénio.

Para o carvão activado comercial (Figura 19) a diferentes valores de pH a velocidade de remoção do arsénio foi a mesma, embora a pH 6,0-6,5 a remoção de arsénio tenha sido cerca de 60-70% e a pH 3,0-3,5 foi cerca de 90-100%. Nestes ensaios, a cinética de remoção nos instantes iniciais foi de tal forma rápida, que não se conseguiram registar pontos experimentais, as medições feitas caíram praticamente todas sobre o patamar de equilíbrio logo após os 15 minutos de contacto da solução com o carvão activado.

Aplicação de modelos cinéticos

Como já foi indicado, com o objectivo de se determinarem os parâmetros cinéticos, aplicaram-se os seguintes modelos: o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Foi aplicado o modo de regressão não linear, utilizando o software GraphPad Prism 5 que usa o método dos mínimos quadrados e o logaritmo Marquardt-Levenberg para minimizar a função, para determinar os ajustes dos valores experimentais de arsénio adsorvido aos diferentes tempos de agitação (q_t), obtendo-se bons ajustes na sua aplicação.

Os Figuras 20 e 21 representam a aplicação do modelo, q_t vs t para as lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5 e 6,0-6,5 respectivamente e os Figuras 22 e 23, para o carvão activado.

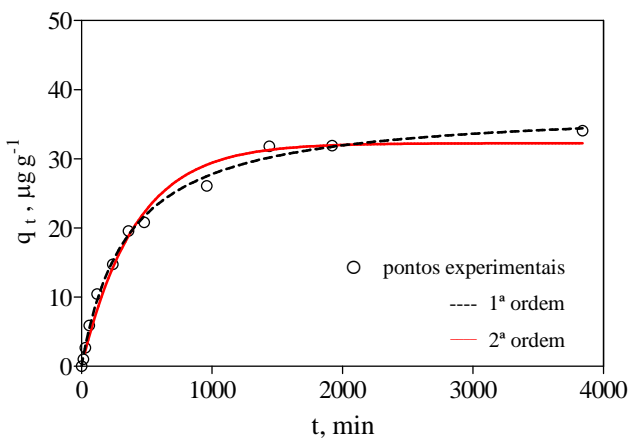


Figura 20 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5

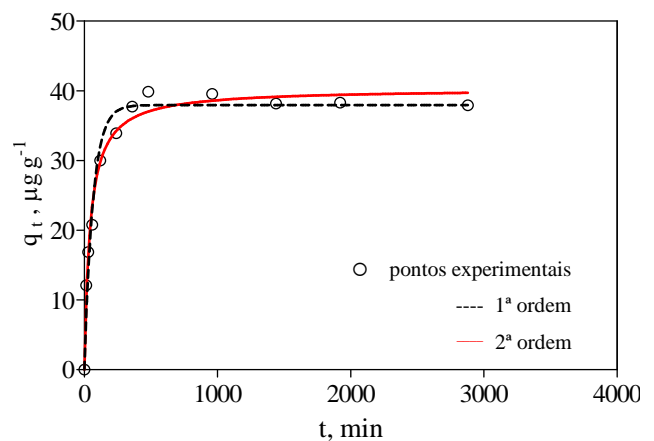


Figura 21 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 6,0-6,5

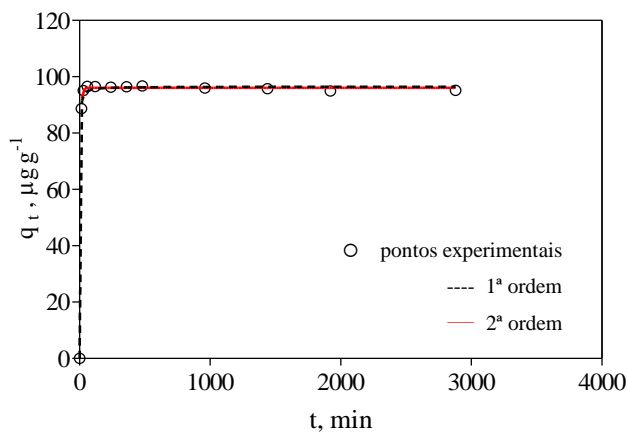


Figura 22 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 3,0-3,5

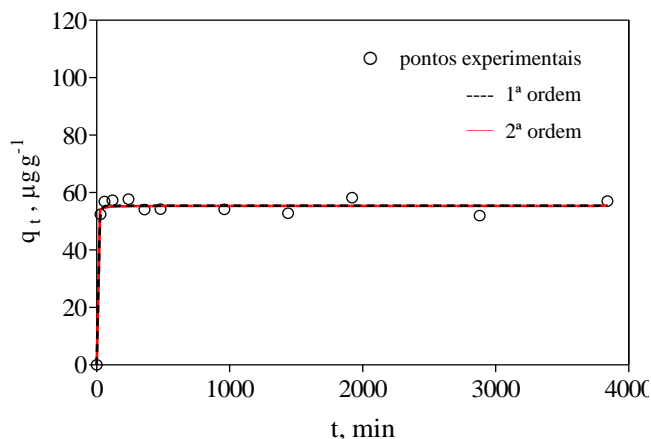


Figura 23 - Gráfico dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 6,0-6,5

A Tabela 30 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo cinético de 1ª e 2ª ordem para os resultados obtidos a diferentes valores de pH. Para cada modelo e material, obtiveram-se os valores teóricos de arsénio adsorvido no equilíbrio (q_e^t), que podem ser comparados com os valores experimentais (q_e^{exp}).

Tabela 30 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e 2ª ordem para o modelo não linear

	q_e^{exp} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cinética 1ª ordem				Cinética 2ª ordem			
		k_1 ($\times 10^{-2}$)	q_e^t ($\mu\text{g g}^{-1}$)	r^2	$S_{y/x}$	k_2 ($\times 10^{-3}$)	q_e^t ($\mu\text{g g}^{-1}$)	r^2	$S_{y/x}$
Lamas pirolizadas									
pH 3,0-3,5	34,06	0,24	32,25	0,9867	1,53	0,0755	37,56	0,9958	0,86
pH 6,0-6,5	37,93	1,54	37,95	0,9735	2,26	0,5559	40,29	0,9855	1,67
Carvão activado									
pH 3,0-3,5	95,16	17,08	96,02	0,9996	0,60	9,9870	96,48	0,9983	1,20
pH 6,0-6,5	52,00	9,94	55,45	0,9841	2,13	26,430	55,42	0,9819	2,27

Pela análise dos gráficos e dos coeficientes de relação (r^2) pode-se verificar que os ajustes dos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem aos resultados são satisfatórios uma vez que o valor de r^2 foi sempre superior a 0,97.

Pelos valores dos parâmetros cinéticos, tanto de 1ª como de 2ª ordem, verifica-se que o processo de remoção é mais rápido para o carvão activado comercial do que para as

lamas pirolizadas, especialmente a pH 3,0-3,5. Por outro lado, para o carvão activado e a pH 3,0-3,5, obteve-se uma maior quantidade de arsénio adsorvido no equilíbrio, que foi $q_e^{exp} = 95,16 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo as estimativas tanto do modelo de 1ª ordem ($q_e^t = 96,02 \mu\text{g g}^{-1}$) como do de 2ª ordem ($q_e^t = 96,48 \mu\text{g g}^{-1}$) ligeiramente superiores, mas muito próximas. Para as lamas pirolizadas a velocidade de adsorção foi mais rápida a pH 6,0-6,5 do que a pH 3,0-3,5. No entanto, para ambos os pHs, foram atingidas, no equilíbrio, quantidades de arsénio no sólido próximas ($q_e^{exp} = 34,06 \mu\text{g g}^{-1}$ a pH 3,0-3,5 e $q_e^{exp} = 37,93 \mu\text{g g}^{-1}$ a pH 6,0-6,5). O modelo de 2ª ordem sobrestimou ligeiramente estes valores ($q_e^t = 37,56 \mu\text{g g}^{-1}$ a pH 3,0-3,5 e $q_e^t = 40,29 \mu\text{g g}^{-1}$ a pH 6,0-6,5), enquanto que o modelo de 1ª ordem, no caso do pH 3,0-3,5 deu uma estimativa da capacidade no equilíbrio ($q_e^t = 32,25 \mu\text{g g}^{-1}$) ligeiramente inferior à experimental e a pH 6,0-6,5 proporcionou um valor ($q_e^t = 37,95 \mu\text{g g}^{-1}$) semelhante ao experimental.

Efeito da velocidade de agitação

Uma vez que a capacidade de remoção de arsénio pelo carvão activado a pH 3,0-3,5 foi mais elevada do que a pH 6,0-6,5, enquanto que as lamas pirolizadas mostraram uma capacidade de remoção similar a pH 3,0-3,5 e a pH 6,0-6,5, a comparação das duas velocidades de agitação consideradas foi estudada apenas a pH 3,0-3,5. Nas figuras seguintes mostram-se os resultados do estudo do efeito de duas velocidades de agitação da solução. Na Figura 24 está representado o efeito da velocidade de agitação na cinética de remoção de arsénio a pH 3,0-3,5 para as lamas pirolizadas e na Figura 25 para o carvão activado.

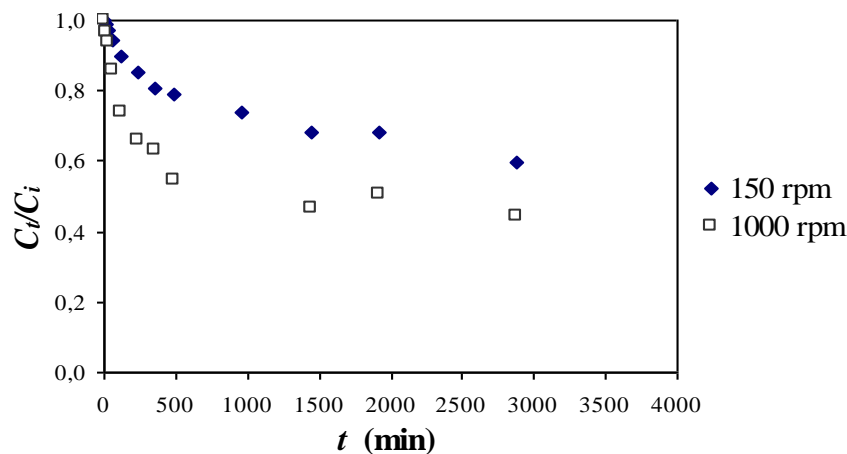


Figura 24 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo a diferentes velocidades de agitação em ensaios com lamas pirolizadas (solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10g L^{-1} de material, $T = (294 \pm 1 \text{K})$)

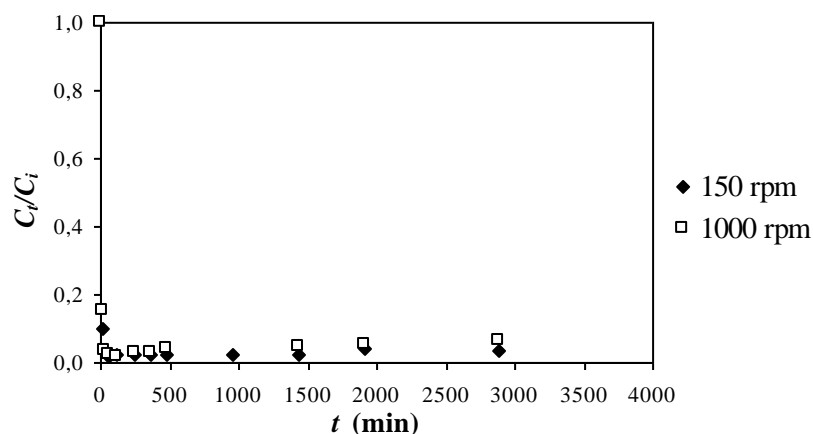


Figura 25 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo a diferentes velocidades de agitação em ensaios com carvão activado (solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de material, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$)

Nas Figuras 24 e 25 pode-se verificar que apenas para as lamas pirolizadas (Figura 24) a velocidade de agitação teve influência nos resultados, pois para uma maior velocidade de agitação ocorreu uma maior velocidade de remoção de arsénio. Para o carvão activado comercial não se verificaram diferenças, tendo o carvão uma grande velocidade e capacidade de remoção de arsénio em ambas as velocidades de agitação.

Na Figura 26 pode-se comparar a concentração normalizada de arsénio na fase líquida ao longo do tempo para os diferentes materiais a diferentes velocidades de agitação.

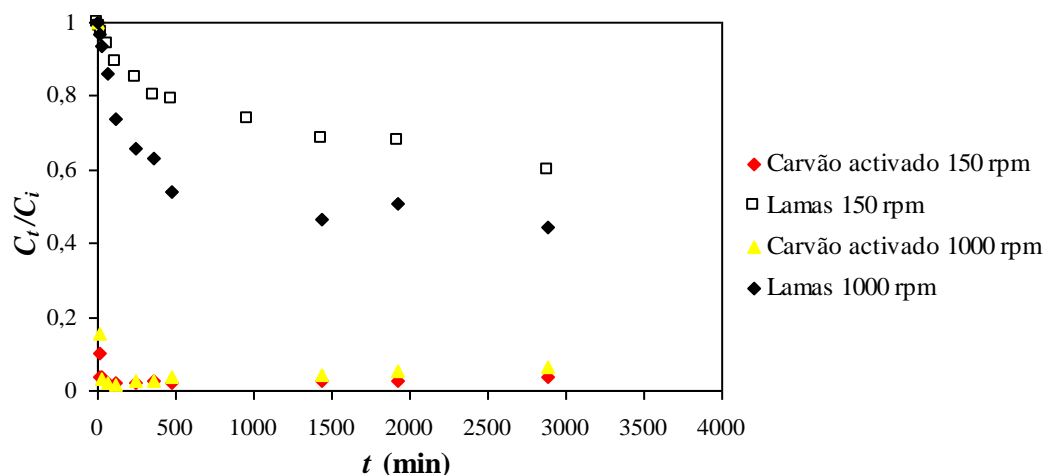


Figura 26 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo a diferentes velocidades de agitação (solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, em contacto com 10 g L^{-1} de carvão activado comercial, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e a pH inicial 3,0-3,5)

Aplicação de modelos cinéticos

Como referido anteriormente, foram determinados os ajustes dos resultados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Nas Figuras 27 e 28 encontram-se as representações gráficas dos modelos cinéticos para as lamas pirolizadas e nas Figuras 29 e 30 para o carvão activado, a diferentes velocidades de agitação.

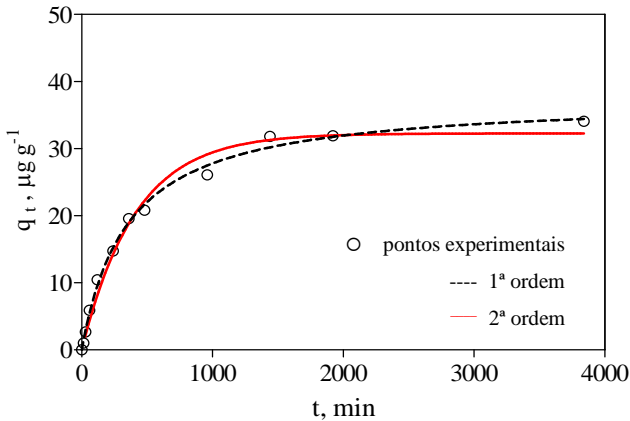


Figura 27 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5 e a 150 rpm

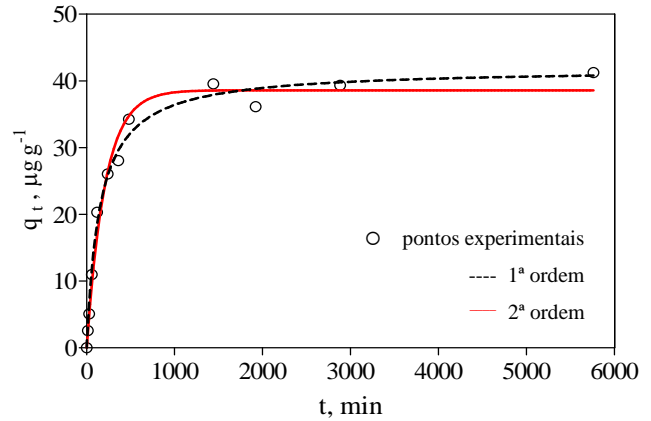


Figura 28 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando lamas pirolizadas a pH 3,0-3,5 e a 1000 rpm

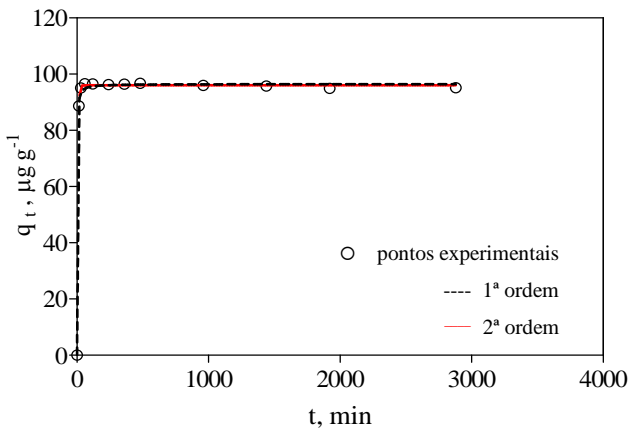


Figura 29 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 3,0-3,5 e a 150 rpm

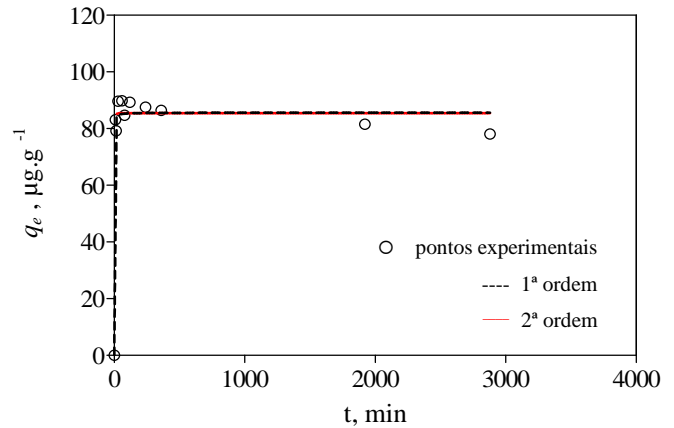


Figura 30 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsénio usando carvão activado a pH 3,0-3,5 e a 1000 rpm

A Tabela 31 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem, para os resultados obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação.

Tabela 31 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo 1ª e 2ª ordem para o modelo não linear

	q_e^{exp} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cinética 1ª ordem				Cinética 2ª ordem			
		k_1 ($\times 10^{-2}$)	q_e^t ($\mu\text{g g}^{-1}$)	r^2	$S_{y/x}$	k_2 ($\times 10^{-3}$)	q_e^t ($\mu\text{g g}^{-1}$)	r^2	$S_{y/x}$
Lamas pirolizadas									
150 rpm	34,06	0,24	32,25	0,9867	1,53	0,076	37,56	0,9958	0,86
1000 rpm	45,20	0,48	38,59	0,9840	2,05	0,12	41,85	0,9896	1,65
Carvão activado									
150 rpm	95,16	17,08	96,02	0,9996	0,60	9,99	96,48	0,9983	1,20
1000 rpm	75,80	30,67	85,42	0,9764	4,20	35,79	85,61	0,9761	4,23

Através dos resultados apresentados anteriormente, pode-se verificar que a velocidade de agitação afectou especialmente a cinética de remoção de arsénio por parte das lamas pirolizadas, sendo que a remoção foi mais rápida para a maior velocidade de agitação. Isto também se confirmou para o carvão activado, mas uma vez que a capacidade deste material foi, comparativamente à das lamas, muito elevada, o efeito da velocidade de agitação não foi tão evidente

3.2.2. Estudo do equilíbrio

Para o estudo do equilíbrio foram usadas diferentes razões m_a/V_s sob as mesmas condições experimentais, a $T=294\pm 1\text{K}$ e agitando os sistemas durante um tempo suficiente para atingir o equilíbrio (2880 minutos).

Nas figuras a seguir mostram-se os resultados obtidos para a menor e a maior das razões m_a/V_s utilizadas para o estudo do equilíbrio.

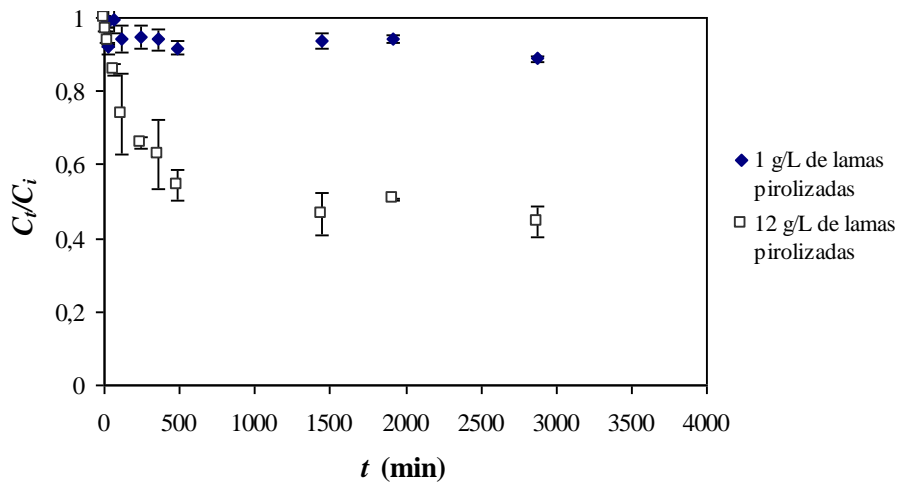


Figura 31 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo em ensaios com lamas pirolizadas [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $T (294 \pm 1 \text{ K})$ e agitada a 150 rpm]

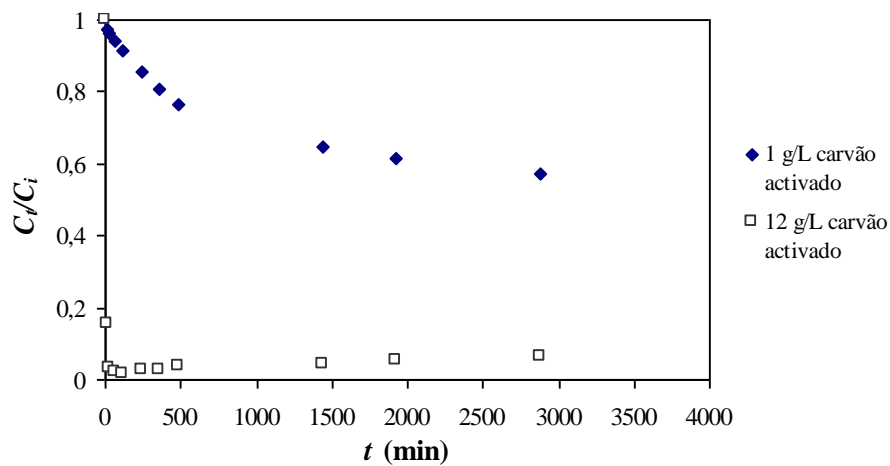


Figura 32 - Concentração normalizada (C_t/C_i) de arsénio na fase líquida ao longo do tempo em ensaios com carvão activado [solução de $C_i \approx 1000 \mu\text{g L}^{-1}$, $T (294 \pm 1 \text{ K})$ e agitada a 150 rpm]

Nas Figuras 31 e 32, verifica-se que tanto para o carvão activado como para as lamas pirolizadas, que a concentração normalizada de arsénio na fase líquida diminui ao longo do tempo, tanto para a maior como para a menor razão m_a/V_s estudadas.

Para a razão m_a/V_s maior, foi possível confirmar que ocorre uma maior diminuição da C_t/C_i tanto quando se utilizam lamas pirolizadas como quando se utiliza carvão activado. Quando m_a/V_s é menor, a diminuição da concentração de arsénio normalizada é menor. Como exemplo tem-se a Figura 32, em que se constata que o aumento da razão

m_a/V_s de 1 g L^{-1} para 12 g L^{-1} de lamas pirolizadas resultou num aumento de remoção final de arsénio de 3-4% para 60%.

Aplicação de modelos de Langmuir e Freundlich

As isotérmicas de adsorção de arsénio foram determinadas à $T = 294 \pm 1 \text{ K}$ e para o pH 3,0-3,5, tendo sido posteriormente determinados os ajustes dos pontos experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich, obtendo assim os respectivos parâmetros. O ajuste aos modelos foi determinado a partir de uma regressão não linear, utilizando o software GraphPad Prism 5, usando o método dos mínimos quadrados e o logaritmo Marquard-Levenberg para minimizar a função

A Figura 33 representa os resultados experimentais obtidos para o estudo do equilíbrio de adsorção de arsénio por parte das lamas pirolizadas e as isotérmicas teóricas correspondentes aos ajustes dos modelos de Langmuir e de Freundlich para os resultados obtidos. Os parâmetros dos ajustes das isotérmicas de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Tabela 32.

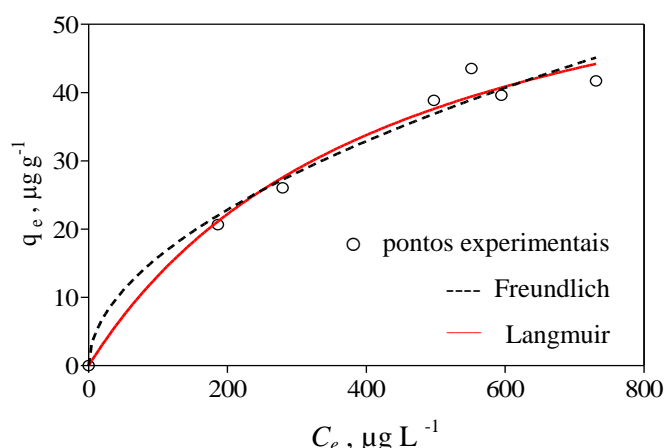


Figura 33 - Ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais obtidos pelas lamas pirolizadas [solução de $C_i \approx 1000 \text{ µg L}^{-1}$, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$, a pH 3,0-3,5 e agitada a 150 rpm]

Tabela 32 - Constantes das isotérmicas de Freundlich e Langmuir para a adsorção de arsénio utilizando lamas pirolizadas

Modelo	Q (µg g^{-1})	K_L (L µg^{-1})	n	K_f ($\text{µg}^{1-1/n} (\text{L})^{1/n} \text{g}^{-1}$)	r^2	$s_{y/x}$
Langmuir	70,60	$2,29 \times 10^3$	-	-	0,9809	2,39
Freundlich	-	-	1,9	1,411	0,9726	2,86

Da Tabela 32 pode-se concluir que as isotérmicas de Langmuir e Freundlich se ajustam aos dados experimentais. O valor de r^2 para Freundlich foi de 0,9726 e para Langmuir foi de 0,9809 e efectuando o estudo da homogeneidade de variâncias, confirma-se que ambas os modelos se ajustam aos dados experimentais.

Os parâmetros K_f e n são constantes empíricas relacionadas com a capacidade de adsorção do adsorvente e a intensidade de adsorção, respectivamente. Elevados valores de K_f indicam uma elevada capacidade de adsorção, enquanto que $1/n$ mostra a variação de adsorção com a concentração. $1/n$ é também uma medida de heterogeneidade da superfície, variando entre 0 e 1, sendo mais heterogéneo para quando o seu valor se aproxima de zero.

Para as lamas pirolizadas, os valores obtidos de K_f e n indicam que a capacidade de adsorção do arsénio da fase líquida foi baixa e a adsorção foi favorável ($n > 1$). De acordo com a isotérmica de Langmuir, a constante de Langmuir (K_L) é $2,29 \times 10^3 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ e a capacidade da monocamada (Q) é $70,60 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Pela determinação do factor de separação R_L pode-se verificar que houve uma boa adsorção de arsénio pelas lamas pirolizadas, uma vez que este valor foi menor que 1.

A Figura 34 representa os ajustes das isotérmicas para os resultados obtidos pelo carvão activado, cujos resultados dos ajustes estão apresentados na Tabela 33.

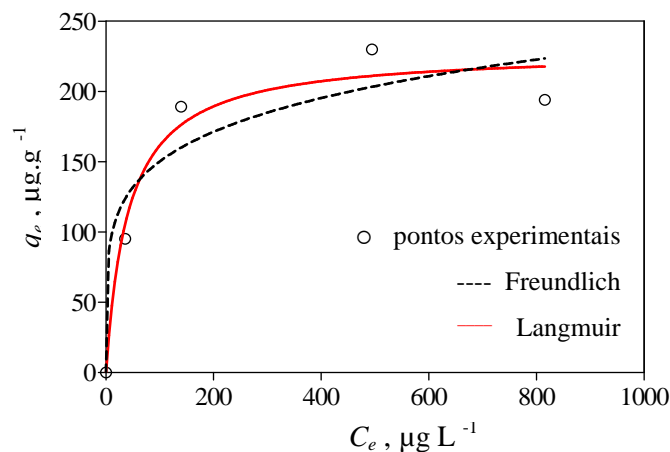


Figura 34 - Ajuste não linear dos modelos de Langmuir e Freundlich aos resultados experimentais obtidos pelo carvão activado [solução de $C_i \approx 1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $T = 294 \pm 1 \text{ K}$, a pH 3,0-3,5 e agitada a 150 rpm]

Tabela 33 - Constantes das isotérmicas de Freundlich e Langmuir para a adsorção de arsénio utilizando lamas pirolizadas

Modelo	Q ($\mu\text{g g}^{-1}$)	K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	n	K_f ($\mu\text{g}^{1-1/n} (\text{L})^{1/n} \text{g}^{-1}$)	r^2	$s_{y/x}$
Langmuir	228,90	$2,40 \times 10^{-2}$	-	-	0,9659	19,94
Freundlich	-	-	5,3	62,78	0,9075	32,85

Para o carvão activado, da Tabela 33 pode-se concluir que o modelo de Langmuir descreve melhor o comportamento do sistema. O valor de r^2 para Freundlich foi de 0,9075 e para Langmuir foi de 0,9659, o que determina que esta última se ajusta melhor aos resultados, embora ambos os modelos sejam uma boa representação dos resultados verificado através da análise da homogeneidade de variâncias.

Os valores obtidos de K_f e n indicam que a capacidade de adsorção do arsénio da fase líquida foi baixa e adsorção foi favorável ($n > 1$). De acordo com a isotérmica de Langmuir, a constante de Langmuir (K_L) é $0,024 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$ e a capacidade da monocamada (Q) é $228,9 \mu\text{g g}^{-1}$. Pela determinação do factor de separação R_L pode-se verificar que houve uma boa adsorção de arsénio pelo carvão activado, uma vez que esta valor foi menor que 1.

Comparando os dois materiais e nas condições experimentais utilizadas, pode-se verificar que o carvão activado foi mais eficiente na remoção de arsénio, tendo uma cinética mais rápida e uma maior capacidade de adsorção.

Capítulo 4

Conclusões e sugestões para trabalho futuro

4.1. Conclusões

Um dos aspectos importantes deste trabalho, foi a validação de um método de análise de arsénio em águas por espectrometria de fluorescência atómica com geração de hidretos. Para tal estudaram-se parâmetros tais como a sensibilidade, coeficiente de variação do método, limites de quantificação e detecção, gama de trabalho, precisão e a exactidão.

Através da análise destes parâmetros pode-se concluir que:

- Todas as determinações e testes realizados demonstram que os métodos cumprem pelo menos os mínimos estipulados pela Lei-quadro da Água e os princípios descritos nos manuais de RELACRE relativamente à validação indirecta de métodos.

- Conseguiu-se provar que o limite de detecção do método é pelo menos, 10% do valor paramétrico estipulado na Lei-quadro da Água para a concentração de arsénio, bem como que o método tem uma boa precisão, uma vez que os valores obtidos apresentam uma boa repetibilidade e uma boa precisão intermédia.

- Quanto à avaliação directa, que permite conhecer a exactidão dos métodos de ensaio, ficou provado que o erro relativo é inferior a 10%, valor estipulado pelo laboratório como aceitável.

- Sendo assim, podemos dizer que o método do laboratório é preciso e exacto.

Numa segunda fase, este trabalho permitiu também avaliar a capacidade das lamas pirolizadas para remover arsénio de soluções aquosas, e compará-la com a capacidade de um carvão activado comercial. Primeiro foi realizado um estudo cinético em descontínuo, com agitação e a temperatura constante ($T=294\pm 1\text{K}$), medindo-se a concentração da solução em função do tempo para valores de pH 3,0-3,5 e 6,0-6,5 e posteriormente a diferentes velocidades de agitação, a 150 e a 1000 rpm, mas apenas para soluções a pH 3,0-3,5. Uma vez determinado o tempo de agitação necessário para atingir o equilíbrio, realizaram-se experiências de equilíbrio, utilizando diferentes razões m_a/V_s com o objectivo de determinar as isotérmicas correspondentes ($T = 294 \pm 1\text{K}$).

Após a realização do trabalho e da análise dos resultados obtidos, pode concluir-se que:

- No estudo da influência do pH no processo de remoção, verifica-se que a adsorção de arsénio é mais favorável a pH 3,0-3,5 do que a pH 6,0-6,5, uma vez que a este valor de pH a adsorção por parte das lamas pirolizadas é mais rápida e para o carvão activado obteve-se uma menor concentração residual de arsénio.

- O efeito da velocidade de agitação foi verificado apenas para valores de pH 3,0-3,5, tendo-se verificado que para as lamas pirolizadas um aumento da velocidade de agitação leva a uma remoção de arsénio mais rápida, enquanto que para o carvão activado o aumento da velocidade não teve uma influencia tão notória nos resultados.

- Os dados experimentais do estudo cinético foram modelados com as equações não lineares de cinética de pseudo 1ª e pseudo 2ª ordem, tendo-se obtido bons ajustes para ambos os modelos.

- A seguir foi realizado o estudo do equilíbrio e determinado o ajuste dos resultados experimentais às isotérmicas de Langmuir e Freundlich, sendo que a isotérmica de Langmuir ofereceu uma melhor descrição dos resultados.

- O carvão activado apresentou uma elevada capacidade de adsorção no equilíbrio ($T = 294 \pm 1K$), sendo que, de acordo com o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção (Q) é de $229 \mu g g^{-1}$.

- As lamas pirolizadas apresentam uma menor capacidade de adsorção no equilíbrio ($T = 294 \pm 1K$), tendo-se determinado uma capacidade máxima de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir de $71 \mu g g^{-1}$.

- Em conclusão, pode-se dizer que as lamas pirolizadas mostram uma cinética mais lenta e uma menor capacidade de remoção de arsénio em comparação com o carvão activado comercial utilizado neste estudo e, portanto, as concentrações residuais de arsénio em solução após adsorção pelas lamas pirolizadas são superiores às do carvão activado comercial.

Os resultados obtidos permitem inferir que as lamas pirolizadas podem ser utilizadas para a remoção de arsénio, mas, sendo talvez mais indicadas para uma fase de pré-tratamento, antes da utilização de outros materiais mais eficientes como o carvão activado, pelo facto que se pode reduzir a quantidade gasta deste tipo de material ficando o processo mais económico.

4.2. Sugestões para trabalho futuro

Como sugestões para trabalho futuro, relativamente à utilização das lamas pirolizadas para remover arsénio de soluções aquosas, seria importante a caracterização das lamas pirolizadas, principalmente a sua porosidade, área superficial específica e carga superficial para se poder relacionar com o seu comportamento como adsorvente.

Teria interesse também a realização do estudo mais detalhado da cinética e do equilíbrio, bem como o estudo da influência de outros valores de pH, uma vez que este factor é muito importante no processo de adsorção de arsénio, e também a influência de outros parâmetros como a temperatura.

Por último, antes de se poder determinar a aplicabilidade dos adsorventes produzidos a partir de lamas de ETAR pirolizadas, seria necessário estudar em laboratório a utilização dos mesmos para a remoção de arsénio de águas residuais reais.

Capítulo 5

Referências bibliográficas

B

- Babel, S., Kurniawan, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* B97 (2003) 219–243.
- Bhatnagar, A., Vilar, V.J., Botelho, C.M., Boaventura, R.A. Coconut-based biosorbents for water treatment—a review of the recent literature. *Advances in Colloid Interface Science* 160 (2010) 1–15
- Boutakhrit, K., Claus, R., Bolle, F., Degroodt, J.M., Goeyens, L. Open digestion under reflux for determination of total arsenic in seafood by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydride generation. *Talanta* 88 (2005) 1042–1047.
- Budinova, T., Ekinici, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., Goranova, M. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 899–905.
- Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarski, B., Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B., Petrov, N. Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 255 (2009) 4650–4657.

C

- Castilla, C.M., Ramón, M.V.L., Marín, F.C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 38 (2000) 1995–2001.
- Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.S., Sung, S., Saha, B., Huang, C.P. Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls, *Chemosphere* 61 (2005) 478–483.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeólitos. *Journal of Hazardous Materials* 162. (2009) 440–447.
- Cooney, D.O. Adsorption design for wastewater treatment. *Lewis publishers* (1998).
- Corns, W.T., Stockwell, P.B., Ebdon, L.C., Hill, S.J. Development of an atomic fluorescence spectrometer for the hydride forming elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 71–77.

D

- Daus, B., Wennrich, R., Weiss, H. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water Research* 38 (2004) 2948–2954.

- Decreto-Lei nº236/1998, Diário da República, 1ª Série – 1 de Agosto de 1998.
- Decreto-Lei n.º 306/2007, Diário da República, 1.ª Série - 27 de Agosto de 2007

E

- Environmental Protection Agency (EPA). Arsenic occurrence in public drinking water supplies. (2000).
- Eurachem. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition (2000)

F

- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- Fabiyi, F.A.S., Sileo, M.A., Aremu, O.A. Hydride generation atomic absorption spectrophotometry method for the determination of arsenic at ultramicro levels. *Taylor & Francis Group* 38 (2008) 727-730.

G

- Garelick, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E., Priest, N.D. Remediation Technologies for Arsenic Contaminated Drinking Waters. *Journal of Soils and Sediments* 5 (2005) 182 – 190.
- Ghimire, K.N., Inoue, K., Makino, K., Miyajima, T. Adsorption removal of arsenic using orange juice residue. *Separation Science and Technology* 37 (2002) 2785–2799.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press* London 2 (1991) 40-48.
- Guia RELACRE nº 13. Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química, RELACRE, Lisboa, (2000).
- Guo, H., Stüben, D., Berner, Z., Yu, Q. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents. *Applied Geochemistry* 24 (2009) 657–663.
- Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Suhas. Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment- a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39 (2009) 783-842.

H

- Hasan, S. H., Ranjan, D., Talat, M. “Rice Polish” for the removal of arsenic from aqueous solution: Optimization of process variables. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4194–4201.
- Hayashia, J., Muroyama, K., Gomes, V.G., Watkinson, A.P. Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation. *Carbon* 40 (2002) 617–636.
- Haron, M.J., Rahim, F.A., Abdullah, A.H., Hussein, M.Z., Kassim, A. Sorption removal of arsenic by cerium-exchanged zeolite P. *Materials Science and Engineering B* 149 (2008) 204–208
- Hossain, M.F. Arsenic contamination in Bangladesh – An overview. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 113 (2006) 1-16.
- Hung, D.Q., Nekrassova, O., Compton, R.G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review. *Talanta* 64 (2004) 269–277.

J

- Jain, C.K., Ali, I. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34 (2000) 4304-4312.
- Jeon, C., Baek, K., Park, J., Oh, Y., Lee, S. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of hazardous materials* 163 (2009) 804–808.

K

- Kamala, C.T., Chu, K.H., Chary, N.S., Pandey, P.K., Ramesh, S.L. Sastry, A.R.K., Chandra Sekhar, K. Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass. *Water Research* 39 (2005) 2815–2826.
- Kruk, M., Jaroniec, M. Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions. *Langmuir* 15 (1999) 1442-1448.

L

- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403.

- Lopes, C.M.B. Mercury (II) removal from aqueous solutions by microporous materials. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro (2009)

M

- Malik, A.H., Khan, Z.M., Mahmood, Q., Nasreen, S., Bhatti, Z.A. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1–12.
- Mandal, B.K., Suzuki, R.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58 (2002) 201-235.
- Manju, G.N., Raji, C., Anirudhan, T.S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Research* 32 (1998) 3062-3070.
- Makris, K.C., Sarkar, D., Datta, R. Evaluating a drinking-water waste by product as a novel sorbent for arsenic. *Chemosphere* 64 (2006) 730 – 741.
- Miller, J.N. and Miller, J.C. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4th edition, Prentice Hall (2000).
- Minkova, V., Razvigorova, M., Bjornbom, E., Zanzi, R. Budinova, T., Petrov, N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Processing Technology* 70 (2001) 53–61.
- Mohan, D., Pittman, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *Journal of hazardous materials* 142 (2007) 1-53.

N

- Ng, J.C., Wang, J., Shraim, A. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52 (2003) 1353–1359.

O

- Oke, I.A., Olarinoye, N.O., Adewusi, S.R.A. Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. *Adsorption* 14 (2008) 73–83
- Oliveira, D.Q.L., Gonçalves, M., Oliveira, L.C.A., Guilherme, L.R.G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 280–284.

- Otles, S., Çaguindi, O. Health importance of arsenic in drinking water and food. *Environment Geochem Health* 32 (2010) 367-371

P

- Pandey, P. K., Choubey, S., Verma, Y., Pandey, M., Chandrashekhar, K. Biosorptive removal of arsenic from drinking water. *Bioresource Technology* 100 (2009) 634–637.
- Phan, N.H., Rio, S., Faur, C., Coq, L., Cloirec, P., Nguyen, T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* 44 (2006) 2569–2577.

R

- Rahaman, M.S., Basu, A., Islam M.R. The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology* 99 (2008) 2815–2823.
- Ranjan, D., Talat, M., Hasan, S.H. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue ‘rice polish’. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1050–1059.
- Reinoso, R.F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (1997) 159-175.
- Ródenas, L:M.A., Lozar, M.J.P., Amorós, C.D., Solano, L.A. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80 (2007) 166–174.

S

- Sabio, M.M., Reinoso, F.R., Caturla, F., Sellés M.J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 33 (1995) 1105-1113.
- Sharma, K.V., Sohn. M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 35 (2009) 743-759.

V

- Vaclavikova, M., Gallios, G.P., Hredzak, S., Jakabsky, S. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy* 10 (2008) 89–95.

Sites de Internet

- World Health Organization. 2001. Arsenic and arsenic compounds. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>. Acesso em Maio de 2010
- World Health Organisation. Arsenic. *Environmental health criteria*. (1981) Geneva <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v18je17.htm> Acesso em Maio de 2010
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic> Acesso em Junho de 2010

Anexo

Fórmulas que permitem realizar alguns dos cálculos apresentados neste trabalho:

- Valor médio de n valores de concentrações: $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1} x_i}{n}$
- Valor médio de n valores do sinal analítico: $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1} y_i}{n}$
- Desvio padrão de n determinações: $s = \sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$
- Variância = s^2
- Coeficiente de variação: $CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$
- Limite de confiança da média para poucas amostras: $\bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$
- Coeficiente de correlação: $r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}}$
- Teste t: $t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$
- Declive: $m = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$
- Ordenada na origem: $b = \bar{y} - m\bar{x}$

▫ O desvio padrão do declive: $s_m = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$

Em que: $s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}}$

▫ O desvio padrão da ordenada na origem: $s_b = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$

▫ Estimativa do desvio padrão para um determinado valor de concentração (x_0):

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{m} \sqrt{\frac{1}{c} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{m^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

▫ Limite de confiança de 95%: $m \pm t_{n-2} \times s_m$

$$b \pm t_{n-2} \times s_b$$

$$x_0 \pm t_{n-2} \times s_{x_0}$$

▫ Soma dos quadrados dos desvios das concentrações relativamente ao valor médio:

$$s_{xx} = \sum_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_i x_i^2 - n\bar{x}^2$$

▫ Soma dos quadrados dos desvios do sinal relativamente ao valor médio:

$$s_{yy} = \sum_i (y_i - \bar{y})^2 = \sum_i y_i^2 - n\bar{y}^2$$

▫ Soma dos produtos cruzados dos desvios das concentrações e dos desvios dos sinais relativamente aos respectivos valores médios:

$$s_{xy} = \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum_i x_i y_i - n\bar{x}\bar{y}$$