

Raphael Ricardo Zepon Tarpani

**REMOÇÃO DE ALUMÍNIO MONOMÉRICO DE ÁGUA PARA
ABASTECIMENTO ATRAVÉS DA AÇÃO DA
CARBOXIMETILCELULOSE E DA QUITINA**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação da Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr. María Ángeles Lobo Recio
Coorientador: Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli

Florianópolis
2012

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

Tarpani, Raphael Ricardo Zepon

Remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina [dissertação] / Raphael Ricardo Zepon Tarpani ; orientadora, Maria Ângeles Lobo-Recio ; co-orientador, Flávio Rubens Lapolli. - Florianópolis, SC, 2012.
116 p. ; 21cm

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

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Água para abastecimento. 3. alumínio. 4. carboximetilcelulose. 5. quitina. I. Lobo-Recio, Maria Ângeles. II. Lapolli, Flávio Rubens. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Raphael Ricardo Zepon Tarpani

**REMOÇÃO DE ALUMÍNIO MONOMÉRICO DE ÁGUA PARA
ABASTECIMENTO ATRAVÉS DA AÇÃO DA
CARBOXIMETILCELULOSE E DA QUITINA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

Florianópolis, 17 de julho de 2012.

Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Ana Lúcia Ramalho Mercê
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant’Anna
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. William Gerson Mathias
Universidade Federal de Santa Catarina

(...) a natureza não é cruel, apenas implacavelmente indiferente. Esta é uma das lições mais duras que os humanos têm de aprender.

Richard Dawkins

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de pesquisa necessária para a realização desta pesquisa e a FAPESC pelo financiamento dos materiais e equipamentos necessários para a realização dos experimentos.

Ao LABTOX por ceder gentilmente a quitina utilizada neste trabalho, e a HABITASUL e SAMAE - Ararangua por terem cedido as amostras de água analisadas nessa pesquisa.

A Prof^ª Maria Ángeles Lobo Recio, pela cuidadosa orientação e apoio ao longo desses dois anos de trabalho.

Ao Prof. Flávio Rubens Lapolli, pela confiança e atenção despendida, e por proporcionar toda a ajuda necessária durante toda a pesquisa.

Aos Professores Fernando Soares Pinto Sant'Anna, William Gerson Mathias e Ana Lucia Ramalho Mercê, pela participação em minha defesa e pelas importantes contribuições para a finalização desse trabalho.

À direção do Campus UFSC de Araranguá, Prof. Sérgio Peters, Prof^ª Patrícia Hass e Sra. Lucia Maria Loch Góes, por disponibilizar o carro oficial do Campus para o transporte das amostras.

A todos os alunos da Pós Graduação 2010 em Engenharia Ambiental da UFSC, por proporcionar momentos dos quais me lembrarei para sempre.

A minha família.

RESUMO

Existem cada vez mais evidências de que o alumínio é prejudicial para a saúde. Seu excesso no organismo prejudica o transporte de ferro e as funções do ATP, além de provocar osteomalacia, encefalopatia por diálise e anemia microcítica. Suspeita-se também que possa ser um fator desencadeante da doença de Alzheimer e da esclerose múltipla. Uma das fontes mais importantes de entrada de alumínio no organismo humano é a água potável. A tecnologia empregada para remover o alumínio foi a remoção via uso de biopolímeros, por serem materiais abundantes e biodisponíveis, renováveis, de custo relativamente baixo e não tóxicos. Os biopolímeros escolhidos em base à literatura foram a carboximetilcelulose e a quitina. Estes biomateriais podem remover alumínio via processos de adsorção e/ou de complexação via formação de ligações entre seus grupos funcionais e o alumínio.

O presente trabalho objetivou: a) determinar a capacidade de remoção de Al^{3+} por ambos os biopolímeros na faixa de concentração do metal encontrada em água de abastecimento público; b) caracterizar o mecanismo e a velocidade do processo de remoção de Al^{3+} pelos biopolímeros por meio de estudos isotérmicos, espectroscópicos e cinéticos; c) efetuar estudos de remoção de alumínio em fluxo contínuo visando encontrar os melhores parâmetros operacionais.

Os ensaios de remoção de alumínio foram efetuados em regime de batelada utilizando soluções aquosas sintéticas contendo diferentes concentrações de alumínio e diferentes quantidades de biopolímeros. Foram efetuados diferentes experimentos para determinar as condições ideais de pH, temperatura, relação quantidade de biopolímero/concentração de alumínio e tempo de contacto água/biopolímero que levam às melhores remoções de alumínio. Os resultados permitiram concluir que a carboximetilcelulose não é um agente de remoção de alumínio adequado quando este se encontra presentes em baixas concentrações características de águas para abastecimento. Em contraste, a quitina demonstrou uma capacidade de remoção excelente, mesmo a temperatura ambiente e sem necessidade de modificar o pH da amostra.

Com objeto de caracterizar o mecanismo que rege a remoção de alumínio pelos biopolímeros, foram efetuados estudos de isotermas de adsorção utilizando soluções sintéticas. Os dados experimentais dos ensaios foram comparados com os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth. O modelo que melhor ajustou-se foi o de Tóth, o que indica um mecanismo de remoção via quimissorção, mas com

interações Al-biopolímero mais fracas que as correspondentes ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima de remoção de alumínio calculada foi de 20,144 mg Al³⁺ / g quitina, valor muito adequado para o emprego de quitina em procedimentos em maior escala. Análises por espectroscopia infravermelha (IFTR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) contribuíram para uma melhor caracterização do material, antes e após o processo de remoção, bem como do mecanismo envolvido no processo.

Os estudos cinéticos, efetuados com soluções sintéticas, água de poço e água decantada de estação de tratamento de água, revelaram cinéticas de pseudo-segunda ordem, atingindo-se os residuais de alumínio permitidos pela normativa em ~30 minutos para o biopolímero quitina. Para a remoção total de alumínio foram necessários tempos de contacto de ~160 minutos, dependendo da relação Al³⁺/biopolímero usada.

Os ensaios em fluxo contínuo e descendente de água de poço através de uma coluna contendo quitina compactada mostraram-se muito promissores. A técnica mostrou-se capaz de remover alumínio de grandes volumes de água com tempos curtos de contacto sem atingir a saturação do biopolímero, demonstrando uma capacidade de remoção máxima de 9,53 mg Al³⁺/ g quitina, sendo capaz de manter a água abaixo do valor máximo permitido nas condições analisadas por mais de 2 horas com uma taxa de 6,7 m³ m⁻² h⁻¹.

O estudo efetuado demonstrou que a quitina é um biomaterial muito adequado para a remoção de alumínio de água para abastecimento, tanto em regime de batelada como em contínuo. Estes resultados, junto com seu baixo custo, que faz desnecessário aplicar processos para sua regeneração após saturação, permitem concluir que a quitina é um excelente agente de remoção de alumínio a escala de laboratório que pode ser testado em experimentos em maior escala.

Palavras-chave: Água de abastecimento; remoção de alumínio; água de ETA; água de poço; carboximetilcelulose; quitina.

ABSTRACT

There is increasing evidence that aluminum may be harmful to human health. Its excess impairs the body iron transport and functions of ATP, besides causing osteomalacia, dialysis encephalopathy and microcytic anemia. It is suspected that can also be a trigger factor of Alzheimer's disease and multiple sclerosis. One of the most important sources of aluminum intake and ingestion in the human body is drinking water. Therefore, this study aimed to remove the aluminum present in water supplies, from both natural and introduced from coagulants used in water treatment stations. The technology employed to remove the aluminum was via use of biopolymers, to be bioavailable, abundant, renewable, relatively inexpensive non-toxic materials. The polymers chosen were based on literature were carboxymethylcellulose and chitin. Those biomaterials can remove aluminum via adsorption processes and/or complexing via the formation of bonds between their functional groups and aluminum.

This study aimed to: a) determine the removal capacity of Al^{3+} for both polymers in the concentration range of metal found in public water supply, b) to characterize the mechanism and speed the process of Al^{3+} removal by the biopolymers through isothermal, kinetic and spectroscopic studies; c) conduct aluminum removal studies in continuous flow in order to find the best operating parameters.

The aluminum removal tests were made under batch conditions, using synthetic aqueous solutions containing different concentrations of Al^{3+} and different amounts of biopolymers. Several experiments were performed to determine the optimal conditions of pH, temperature, relative amount of biopolymer/aluminum concentration and contact time water/biopolymer that lead to a better Al^{3+} removal. The results showed that carboxymethylcellulose is not a suitable agent for Al^{3+} removal when it is present in low concentrations of features for water supply. In contrast, a chitin demonstrated excellent ability to remove Al^{3+} , even at room temperature and without need to modify the pH of the sample.

Aiming characterizing the mechanism governing the removal of aluminum by biopolymers, adsorption isotherms studies using synthetic solutions were carried out. The experimental tests were compared with the Langmuir, Freundlich, Sips and Toth isothermal models. The model that best fitted the experimental data was Tóth model, which indicates a removal mechanism through chemisorption, but with a Al-biopolymer interaction weaker than those corresponding to the Langmuir model. The maximum aluminum removal was estimated to be 20.144 mg Al^{3+} /g

chitin, a very suitable value for the use of chitin in procedures on a larger scale.

Analysis by infrared spectroscopy (IFTR) and scanning electron microscopy (SEM) contributed to a better characterization of the material before and after the removal process as well as the mechanism involved. The kinetic studies performed with synthetic solutions, well water and decanted Water Treatment Plant water, showed kinetics of pseudo-second order, reaching the residual aluminum allowed by WHO guide in ~ 30 minutes for the biopolymer chitin, with a complete Al^{3+} removal from the solution within a contact time of ~ 160 minutes, depending on the relationship $\text{Al}^{3+}/\text{QTN}$ used. The tests and downstream flux of well water through a packed column containing QTN were very promising. The QTN was capable of removing aluminum from large volumes of water with short times of contact without reaching the saturation of the biopolymer, showing a maximum adsorption capacity of 9.53 mg Al^{3+}/g chitin, being capable of maintaining the water below the maximum permitted concentration for over two hours at a rate of $6,7 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$.

The studies performed demonstrated that chitin is a biomaterial very suitable for the removal of water for aluminum, both under batch and continuous. These results, along with its low cost, which makes it unnecessary to apply processes for regeneration after saturation, allow to conclude that the chitin is an excellent agent for removing aluminum laboratory scale that can be tested in experiments on a larger scale.

Keywords: Water supply, removal of aluminum, W.T.P. water, well water, carboxymethylcellulose, chitin.

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
2.1 OBJETIVO GERAL.....	03
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 ALUMÍNIO NO MEIO AMBIENTE	05
3.2 ALUMÍNIO EM ÁGUAS TRATADAS.....	07
3.3 ALUMÍNIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	18
3.4 INGESTÃO DE ALUMÍNIO E PROBLEMAS À SAÚDE HUMANA.....	21
3.5 REMOÇÃO DE Al^{3+} EM SOLUÇÃO POR BIOMATERIAIS.....	27
3.5.1 Carboximetilcelulose e a remoção de íons metálicos.....	28
3.5.2 Quitina e a remoção de íons metálicos	30
4 MATERIAIS, TÉCNICAS ANALÍTICAS E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	36
4.3 MÉTODOS.....	38
4.3.1 Solubilidade da CMC	38
4.3.2 Ensaio de remoção e isotérmicos.....	39
4.3.3 Ensaio de remoção e cinéticos	41

4.3.4 Ensaio de remoção em coluna.....	42
4.3.5 Caracterização das amostras.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 SOLUBILIDADE DA CMC EM FUNÇÃO DO pH.....	45
5.2 REMOÇÃO DO ALUMÍNIO	46
5.2.1 Remoção de Al^{3+} em solução sintética.....	46
5.2.2 Efeito do pH na remoção de Al^{3+}	52
5.2.3 Remoção em água de ETA e de poço artesiano	53
5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Al^{3+}	57
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Al^{3+}	75
5.5 ENSAIOS DE REMOÇÃO EM COLUNA.....	87
5.7 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....	90
5.8 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA (FTIR)	93
6 CONCLUSÕES.....	97
7 SUGESTÕES.....	101
8 BIBLIOGRAFIA.....	103

LISTA DE FIGURAS

- Figura 01 – Diagrama de especiação do alumínio em água pura (STUMM e MORGAN, 2002).....06
- Figura 02 - Diagrama de coagulação do alumínio para água com turbidez e cor verdadeira elevadas - valores de cor aparente remanescente em porcentagem de cor aparente inicial (DI BERNARDO e DANTAS, 1993).....09
- Figura 03 – Média da concentração de alumínio particulado mensal vs turbidez da água bruta entre 1996 e 1998 na ETA de Bufalo (adaptado de SRINIVASAN, 2002).....12
- Figura 04 – Complexos e formas de alumínio encontradas em água de abastecimento (adaptado de SRINIVASAN e VIRARAGUAN, 2002).....13
- Figura 05 - Variação sazonal das concentrações de alumínio total e dissolvida na água bruta (a) e tratada (b) da ETA de Bufalo entre 1996 e 1997 (adaptado de SRINIVASAN et al, 1999).....15
- Figura 06 – Especiação e quantidade de alumínio ao longo do tratamento na ETA de Bufalo (adaptado de SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2002).....17
- Figura 07 - Alumínio dissolvido e particulado na água bruta das ETAs estudadas (adaptado de SCHINTU et al, 1998).....18
- Figura 08 - Frações do alumínio dissolvido na água tratada das ETAs estudadas (adaptado de SCHINTU et al, 1998).....19
- Figura 09 - Comportamento da CMC-PAN na remoção de vários metais de acordo com o pH (adaptado de ZOHURIAAN et al, 2004).....29
- Figura 10 – Estrutura química da Carboximetilcelulose de sódio (esquerda) e quitina (direita).....34
- Figura 11 - (a) Caboximetilcelulose de sódio 700000 Da; (b) Carboximetilcelulose de sódio 250000 Da; (c) quitina bruta; (d) quitina final preparada.....35

Figura 12 – Banho termostático utilizado nos experimentos isotérmicos e cinéticos em batelada.....	35
Figura 13 - Coluna para ensaio em fluxo descendente contínuo preenchida com 1,4 gramas de quitina.....	36
Figura 14 - Esquema dos experimentos isotérmicos e de remoção em solução sintética.....	40
Figura 15 – Esquema dos experimentos cinéticos e de remoção em solução sintética, água decantada de ETA e de água de poço artesiano.....	42
Figura 16 – Esquema dos ensaios em coluna de fluxo contínuo descendente.....	43
Figura 17 - Espectro ultravioleta da CMC 700000 Da, demonstrado a solubilidade em função da quantidade de CMC e pH.....	46
Figura 18 - Espectro ultravioleta da CMC 250000 Da, demonstrado a solubilidade em função da quantidade de CMC e pH.....	46
Figura 19 - Remoção de Al^{3+} em solução sintética pela carboximetilcelulose.....	48
Figura 20 - Formação de "gomos" na aplicação de CMC em soluções..	48
Figura 21 - Comparação da remoção de Al^{3+} em solução sintética entre a CMC e QTN.....	49
Figura 22 - Remoção mínima, média e máxima pela CMC e QTN em solução sintética; (a) pH ácido, (b) CMC solubilizada, (c) experimento a 35°C.....	50
Figura 23 - Espectro ultravioleta típico do filtrado de solução sintética contendo Al^{3+} após tratamento com CMC.....	51
Figura 24 - Espectro ultravioleta típico de solução sintética contendo Al^{3+} após tratamento com QTN.....	51

Figura 25 – Variação do pH <i>versus</i> remoção de Al^{3+} pela CMC e QTN (2,00 g CMC/L e 0,15 g QTN/L) em solução sintética.....	52
Figura 26 - Variação de pH <i>versus</i> remoção de Al^{3+} nos experimentos com CMC e QTN em solução sintética.....	53
Figura 27 – Comparação gráfica entre as médias de remoção de Al^{3+} , Fe_t , Mn_t , SiO_2 e SO_4^{2-} em água de ETA e de poço artesiano.....	56
Figura 28 – Linearização do modelo de Langmuir para: (a) CMC e (b) QTN; Linearização do modelo e Freundlich para: (c) CMC e (d) QTN.....	64/65
Figura 29 – Linearização do modelo de Sips para: (a) CMC e (b) QTN; Linearização do modelo de Tóth para: (c) CMC e (d) QTN.....	66/67
Figura 30 – Modelos de isotermas para a CMC: (a) 0,80 g CMC/L; (b) 1,00 g CMC/L; (c) 1,00 gCMC/L em pH ácido; (d) 1,00 g CMC/L solubilizada; (e) 2,00 g CMC/L; (f) 2,00 g CMC/L a 35°C (V = 200 mL; 180 rpm).....	69
Figura 31 - Modelos de isoterma para QTN (0,15 g QTN/L; V = 200 mL; 180 rpm).....	70
Figura 32 - Variação da concentração de Al^{3+} em função do tempo nos experimentos cinéticos com CMC em solução sintética.....	76
Figura 33 - Variação da concentração de Al^{3+} em função do tempo nos experimentos cinéticos com QTN em solução sintética, água de ETA e água de poço artesiano.....	77
Figura 34 - Porcentagens de remoção de Al^{3+} pelos biopolímeros em função do tempo nos experimentos cinéticos utilizando CMC e QTN.....	77
Figura 35 – Linearizações cinéticas: (a) modelo pseudo primeira-ordem para QTN; (b) modelo pseudo segunda-ordem para CMC; (c) modelo pseudo segunda-ordem para QTN; (d) difusão intra-partícula para QTN.....	81/82

Figura 36 - Comparação entre modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para: (a) 0.15 g QTN/L em solução sintética e (b) 0.80 g QTN em água de poço artesiano.....	83
Figura 37 - Dados e experimentais cinéticos e respectivos modelos de pseudo segunda ordem para a QTN em solução sintética, água decantada de ETA e poço artesiano.....	83
Figura 38 - Remoção de Al^{3+} versus tempo de ensaio em coluna de fluxo descendente (0,55 g de QTN; fluxo 19,8 mL/min; taxa $6,7\ m^3\ m^{-2}\ min^{-1}$; tempo de contato 0,4 minutos).....	88
Figura 39 - C_t/C_o versus tempo no ensaio em coluna de fluxo descendente.....	89
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura da quitina (magnificação 50x) e análise EDX.....	91
Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura da quitina (magnificação 50x) e respectiva análise EDX.....	91
Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura da quitina (magnificação 4000x) e análise EDX.....	92
Figura 43 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 50x) e respectiva análise EDX.....	92
Figura 44 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 500x) e respectiva análise EDX.....	92
Figura 45 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 4000x) e respectiva análise EDX.....	93
Figura 46 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 4000x) e respectiva análise EDX.....	93
Figura 47 - Espectro na faixa Infravermelha da QTN e QTN após saturação com Al^{3+} em SS e água de poço artesiano.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Alumínio residual total em ETAs de Estados Norte-americanos (adaptado de SCHENK et al, 1989).....	11
Tabela 02 – Elementos analisados por colorimetria.....	37
Tabela 03- Parâmetros dos experimentos isotérmicos em solução sintética.....	41
Tabela 04 – Parâmetros dos experimentos cinéticos.....	42
Tabela 05 - Taxas de filtração aplicadas nos ensaios em coluna laboratorial.....	43
Tabela 06 - Remoção (mg/L) e desvio padrão em Solução Sintética.....	50
Tabela 07 - Remoção de Al^{3+} , Fe_t , Mn_t , SiO_2 e SO_4^{2-} pela QTN em água de ETA e poço artesiano.....	55
Tabela 08 – Coeficiente de correlação da linearização e erros entre os dados experimentais e modelos de isotermas para a CMC e QTN.....	71
Tabela 09 – Parâmetros isotérmicos para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth para CMC e QTN.....	73
Tabela 10 - Comparação dos parâmetros isotérmicos entre diversos biomateriais dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para remoção de Al^{3+}	75
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intraparticula em SS.....	85
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intraparticula em água decantada de ETA e poço artesiano.....	86
Tabela 13 – Comparação entre parâmetros cinéticos de pseudo segunda ordem entre quitina e quitosana.....	87

Tabela 14- Bandas de absorção mais características do espectro infravermelho da quitina e respectivos número de onda.....94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MS - Ministério da Saúde
ETA - Estação de Tratamento de Água
CMC - Carboximetilcelulose
QTN - Quitina
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX - Energia Dispersiva de Raio X
FTIR - Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier
UV - Ultravioleta
pH - Potencial Hidrogeniônico
PACl - poli(cloreto de alumínio)
PAFC - poli(cloreto férrico de alumínio)
WHO - World Health Organization
VMP - Valor Máximo Permitido
COD - Carbono Orgânico Dissolvido
CAG - Carvão Ativado Granular
ATP - Adenosina Trifostafato
AD - Mal de Alzheimer
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
LIMA - Laboratório Integrado de Meio Ambiente
LaRA - Laboratório de Reuso de Águas
Da - Daltons
kV - kilovolt
USP - Universidade de São Paulo
SS - Solução Sintética
SM - Solução Mãe
P.M. - Peso Molecular
 Λ - Comprimento de onda
nm - nanômetros
°C - Graus Celsius
 C_o - Concentração inicial
 C_e - Concentração no Equilíbrio
w - massa em gramas
V - volume
 q_e - quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g)
 q_{max} - capacidade máxima de adsorção (mg/g)
 q_t - quantidade adsorvida no tempo t (mg/g)
 K_L - constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg)
 K_F - constante de Freundlich (L/g)
 n - constante de heterogeneidade da superfície modelo de Freundlich

LOG - Logaritmo

K_S - constante de Sips (L/mg)

m - indicativo da homogeneidade do adsorvente modelo de Sips

K_T - constante do modelo de Tóth (mg/g)

a_T - constante do modelo de Tóth

t - expoente do modelo de Tóth

Σ - somatório

ERRSQ/SSE - somatória quadrática dos erros

EABS - soma absoluta dos erros

ARE - erro relativo médio

HYBRID - erro fracional híbrido

MPSD - desvio padrão percentual de Marquardt

R^2 - Coeficiente de Correlação

RPM - rotações por minuto

K_1 - constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem (min^{-1})

K_2 constante de velocidade da adsorção de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

h - taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_D - constante de difusão intra-partícula ($\text{mg/g min}^{-1/2}$)

min – minutos

t_e - tempo de exaustão (minutos)

t_b - tempo de avanço (minutos)

Q - fluxo (mL/minuto)

ν – banda (cm^{-1})

1 INTRODUÇÃO

Quando a qualidade da água captada para o abastecimento humano no Brasil não atende aos padrões de qualidade exigidos pelo Ministério da Saúde (MS) brasileiro, o tratamento das mesmas é necessário de modo a garantir que a água que abastece a população atinja os requisitos exigidos pela legislação (BRASIL, 2011).

Geralmente esse tratamento é realizado nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs). Este pode ser enquadrado em dois grandes grupos: com e sem coagulação química. No Brasil, comumente utiliza-se o tratamento dito convencional com coagulação química, compreendendo geralmente as etapas de aeração, coagulação/floculação, decantação, filtração e desinfecção (DI BERNARDO e DANTAS, 1993). Devido a diversos fatores, a adição de coagulantes derivados do alumínio na etapa da coagulação pode elevar a quantidade de alumínio na água tratada final, o chamado alumínio residual. Em água de poços artesianos, geralmente não é realizado tratamento. Porém, devido ao tipo de solo, poluição, contaminação entre outros fatores, a mesma pode conter altas concentrações de alumínio (SORENSEN et al, 1974; USDHHS, 2009; LOFGREN e CORY, 2010; SAMAE, 2011). Para água potável o valor máximo permitido (VMP) no Brasil para o alumínio é atualmente de 0,20 mg/L, de acordo com a portaria 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011).

A ingestão de alumínio é atualmente associada a problemas crônicos à saúde humana, como complicações nos rins, anemia microcítica, osteoporose, demências como mal de Alzheimer (AD) e de Parkinson (CAMPBELL, 2002; RONDEAU et al, 1999 e 2008; USDHHS, 2009; BONDY, 2010) entre outras complicações. Apesar de estudos não apontarem inequivocamente uma correlação direta entre ingestão de alumínio contido em água potável e os males supracitados, sempre é de interesse a condução de estudos sobre técnicas que possam vir a melhorar a qualidade da água, prevenindo assim possíveis danos à saúde humana (LOBO-RECIO et al, 2011).

O controle e boa operação de ETAs e poços artesianos deve ser a primeira opção para evitar o excesso de alumínio (WANG et al, 2009). Contudo imprevistos podem fazer com que o VMP seja excedido. Para solucionar esse problema o presente trabalho apresenta uma alternativa para a remoção deste alumínio: a utilização de biopolímeros para

remover o alumínio dissolvido na água, retirando-o através da formação de complexos insolúveis, sejam complexos adsorvente-adsorvato, seja complexo de coordenação. Neste trabalho são utilizados para esse intento os biopolímeros carboximetilcelulose (CMC) e a quitina (QTN), que são materiais abundantes, atóxicos e naturais.

A técnica de complexação remove quantitativamente os metais presentes na água via formação de complexos, ou seja, o metal dissolvido na água é tratado com um agente complexante (no caso os biopolímeros) formando um complexo de fácil extração. Geralmente, os compostos orgânicos utilizados como ligantes para complexar o alumínio são sintéticos e de alto custo. Em contraste, os biopolímeros são substâncias de ocorrência natural, abundantes, renováveis, não tóxicos e possuem menor custo relativo (MERCÊ et al, 2011).

Em suma, o presente trabalho analisa o comportamento destes biopolímeros (CMC e QTN) na remoção de alumínio dissolvido, mais especificamente da forma monomérica deste metal (Al^{3+}). Foram realizados ensaios em batelada e em contínuo. Diferentes temperaturas, pHs, concentrações de alumínio e quantidades de biopolímero foram testadas com objeto de encontrar as melhores condições de remoção. A influência sobre a remoção da presença de substâncias interferentes (utilizando águas pré-filtro de ETA e de poço artesiano) foi também avaliada. Diferentes modelos isotérmicos e cinéticos foram analisados para a caracterização do mecanismo e velocidade da remoção. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDX), e de espectroscopias infravermelha (FTIR) e ultravioleta (UV) foram também realizadas com o biopolímero que apresentou melhor resultado de remoção, de modo a caracterizar o biopolímero e a interação do alumínio com o mesmo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de alumínio monomérico (Al^{3+}), na faixa de concentração encontrada em águas de ETAs e poços artesianos, através da adsorção/complexação do mesmo com os biopolímeros carboximetilcelulose e quitina

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a eficiência dos biopolímeros carboximetilcelulose e quitina na remoção de Al^{3+} em meio aquoso, na faixa de concentração presente em águas de abastecimento tratadas e poços artesianos;
- Realizar estudos isotérmicos de adsorção do Al^{3+} pelos biopolímeros aplicando diferentes modelos (Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth), com objeto de determinar o mecanismo que rege a remoção de alumínio pelos biopolímeros;
- Avaliar as interações Al-biopolímero por meio de estudos espectroscópicos (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDX);
- Realizar estudos cinéticos da adsorção de Al^{3+} pelos biopolímeros (modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intra-partícula), utilizando água sintética, pré-filtro de ETA e de poço artesiano, com objeto de determinar a ordem e velocidade do processo de remoção;
- Realizar ensaios de fluxo contínuo em coluna de adsorção com o biopolímero que apresentou melhor eficiência na remoção, utilizando água de poço artesiano com concentração relativamente alta de Al^{3+} , com objeto de efetuar os primeiros ensaios necessários para realizar estudos posteriores em maior escala;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALUMÍNIO NO MEIO AMBIENTE

O alumínio é o metal mais abundante e terceiro elemento mais comum no planeta, sendo um elemento não essencial à vida. O alumínio adentra no meio ambiente e ecossistemas naturais através da ação do intemperismo em rochas e minerais da crosta terrestre. Porém, através da interferência humana, o alumínio é introduzido no meio ambiente também por meio de emissões de gases, efluentes líquidos, descartes de produtos que contenham alumínio entre outras maneiras. Assim, a exposição humana deste metal se torna mais frequente e em concentrações maiores que anteriormente (SORENSEN et al, 1974; SONI et al, 2000; ATSDR, 2009; USDHHS, 2009). Como o presente trabalho está focado na presença de alumínio em águas potáveis, esta breve revisão da literatura pertinente, trata da presença do alumínio em meio aquático analisando as formas em que ele pode ser encontrado, substâncias com as quais reage, concentrações e especiações no qual é encontrado em ambientes aquáticos e em águas de abastecimento público e subterrâneas.

Observando a Figura 01 conclui-se que as espécies de alumínio em meio aquoso são dependentes do pH do meio. O íon trivalente de alumínio hidratado (Al^{3+}) é a forma predominante em pHs ácidos abaixo de 4. Em pHs entre 5 e 6, os produtos de hidrólise predominantes são $Al(OH)^{2+}$ e $Al(OH)_2^+$, enquanto que a formação do sólido $Al(OH)_3$ é mais prevalente para pHs levemente ácidos (5,2) tendendo a alcalinos (8,8). A espécie solúvel $Al(OH)_4^-$ é predominante pHs básicos, acima de 9, sendo a única espécie presente em pHs fortemente alcalinos acima de 10. Hidróxidos de alumínio poliméricos aparecem em pHs no intervalo de 4,7 e 10,5, e aumentam de tamanho até que sejam transformados em partículas coloidais amorfas de $Al(OH)_3$ (STUMM e MORGAN, 2002).

No entanto, as argilas podem atuar como fator ou de absorção/adsorção ou de descarga de alumínio solúvel, dependendo do grau de saturação de alumínio sobre a superfície da argila, tal como apontado no mesmo estudo. A presença de níveis elevados de sólidos suspensos em rios durante tempestades resulta geralmente em maiores concentrações de alumínio adsorvido do que na ausência de sólidos em suspensão. Na faixa de pH de 5 a 6 há a formação de complexos de

alumínio com fosfatos, que é removido da solução em suspensão, precipitando-se (GOENAGA e WILLIANS, 1988).

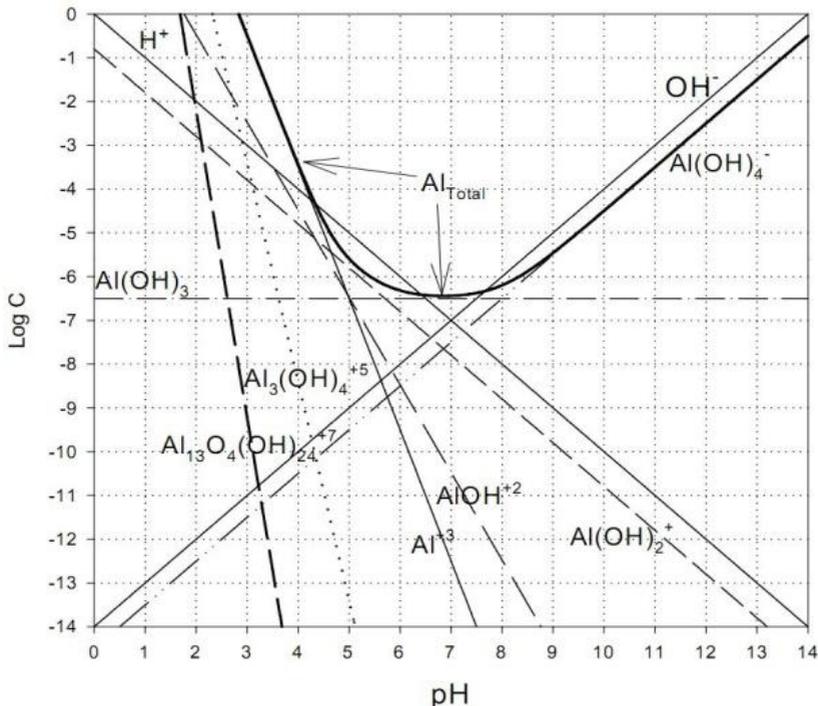


Figura 01 – Diagrama de especiação do alumínio em água pura (STUMM e MORGAN, 2002).

O alumínio é encontrado no meio aquático natural formando compostos dos tipos silicatos, hidróxidos, criólitos e complexados com ânions como cloretos, fluoretos, sulfatos, nitratos, fosfatos e grupos carregados negativamente como material húmico e argila. A especiação desse alumínio em águas superficiais naturais é também controlada pelas propriedades químicas que afetam a solubilidade do mesmo. Em pHs acima de 5,5 é predominante a presença das formas não dissolvidas, tais como aluminossilicatos e a gibsita, exceto na presença de grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida e ácido fúlvico. Já sob pHs mais ácidos a forma predominante se torna a monomérica (Al^{+3}). A mobilidade do alumínio nos corpos d'água é controlada principalmente pela solubilidade dos seus complexos. A adsorção do alumínio em superfícies de argila, por exemplo, foi verificada em um estudo

conduzido em pHs entre 3,0 e 4,1, sendo observados resultados de adsorção rápidos (WALKER et al, 1988).

Como o alumínio é apenas parcialmente solúvel em águas de pH entre 6 e 8, e o pH de 95% das águas naturais superficiais está entre 6 e 9, a concentração de alumínio na maioria das águas naturais é baixa. As concentrações de alumínio nas águas superficiais com pH acima de 5,5 é geralmente menor que 0,1 mg/L. No entanto, mesmo em níveis de pH neutro, grandes concentrações de alumínio foram encontrados em lagos com um alto teor de ácido húmico (SORENSEN et al, 1974; SNOEYINK e JENKINS 1980).

Em relação as águas subterrâneas, estudos realizados em diversas regiões do mundo sugerem que o alumínio pode apresentar naturalmente altas concentrações devido a solos contendo compostos com alumínio, bem como devido a atuação de retenção de alumínio que tanto o solo quanto a vegetação podem realizar em certos sistemas naturais (ASUBIOJO et al, 1997; SONI et al, 2000; LOFGREN & CORY, 2009).

3.2 ALUMÍNIO EM ÁGUAS TRATADAS

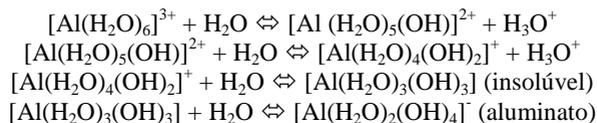
De acordo com FLATEN (2001) e SNOEYINK et al (2003) o alumínio presente em sistemas de abastecimento público de água é originário de três fontes: (i) presença de alumínio dissolvido naturalmente na água; (ii) através do tratamento da água nas ETAs com coagulantes com base em alumínio e; (iii) presença de alumínio no sistema de distribuição. Dentre os coagulantes utilizados para o tratamento das águas de abastecimento, o sulfato de alumínio é considerado o que produz mais Al^{3+} efluente à ETA (YANG et al, 2010), chamado alumínio residual. Sabe-se também que o sulfato de alumínio é o coagulante mais utilizado no tratamento de água potável no Brasil, pois é barato, fácil de manejar, de transportar, além de ser encontrado em diversas regiões do Brasil (SPINELLI, 2001).

Devido à utilização predominante desta classe de coagulantes no país, e que a presença de alumínio residual em ETAs está relacionada ao uso de coagulantes baseados no alumínio, o presente estudo foca a questão do alumínio residual proveniente da utilização do $Al_2(SO_4)_3$, e mais especificamente na presença do íon alumínio Al^{3+} .

Em síntese, o tratamento convencional da água para abastecimento público pode ser entendido da seguinte maneira: (i) a primeira etapa, de aeração, pode ser associada a vários propósitos, sendo geralmente empregada primordialmente para o controle de sabor

e do odor. Isso se faz através da remoção e da oxidação de substâncias voláteis, e da subsequente precipitação de alguns íons metálicos inicialmente dissolvidos, principalmente o Fe^{2+} ; (ii) Na etapa seguinte, de coagulação/floculação, trata-se a água com produtos químicos coagulantes, geralmente sais de Al^{3+} ou Fe^{2+} , aplicados para agregar as partículas suspensas dificilmente sedimentáveis (colóides) em aglomerados (ou flocos) que podem ser retirados mais facilmente por efeito da gravidade no processo conhecido por decantação e; (iii) na etapa final ocorre a clarificação da água, na qual a mesma passa por um filtro onde são retidas as partículas menores que não decantaram. Uma última etapa consiste na desinfecção da água, onde são eliminados os patógenos, geralmente através da adição de cloro ou compostos de cloro, para finalmente estar apta a ser distribuída pela rede.

A eficiência da etapa de coagulação, e, conseqüentemente das etapas subseqüentes, está relacionada com a formação dos primeiros complexos de cátions metálicos (Al ou Fe procedentes do coagulante utilizado), cuja composição depende das condições da água e do ponto de aplicação do agente coagulante, quando este entra em contato com a água a ser tratada. Os equilíbrios de formação dos aquocomplexos de alumínio são os seguintes (LOBO-RECIO et al, 2011):



O tempo de reação de hidrólise é curto, e para haver a desestabilização dos colóides é indispensável à dispersão de alguns gramas de coagulante sobre toda a massa de água em um tempo muito curto. Isso implica na necessidade de aplicá-lo em região de grande turbulência (chamada etapa de mistura rápida). Assim, a quantidade de coagulante utilizada depende da qualidade da água bruta, do tipo de sistema de tratamento, da eficiência requerida, dentre outros fatores.

Caso algum fator comprometa o desempenho de alguma das etapas, o tratamento pode ser ineficiente e/ou na ineficaz, e como consequência uma má qualidade da água efluente final (incluindo o aumento do alumínio residual), aumento de gastos de operação, entre outros reveses.

É aceito que o sulfato de alumínio também é o coagulante que em média produz maior quantidade de Al^{3+} efluente, se comparado a outros baseados em alumínio como poli(cloreto de alumínio) (PACl) e poli(cloreto férrico de alumínio) (PAFC) (WANG et al, 2009). A Figura 02 apresenta um exemplo de diagrama exemplo indicativo da dosagem ótima de sulfato de alumínio. São mostradas curvas de níveis de remoção de turbidez de uma água bruta.

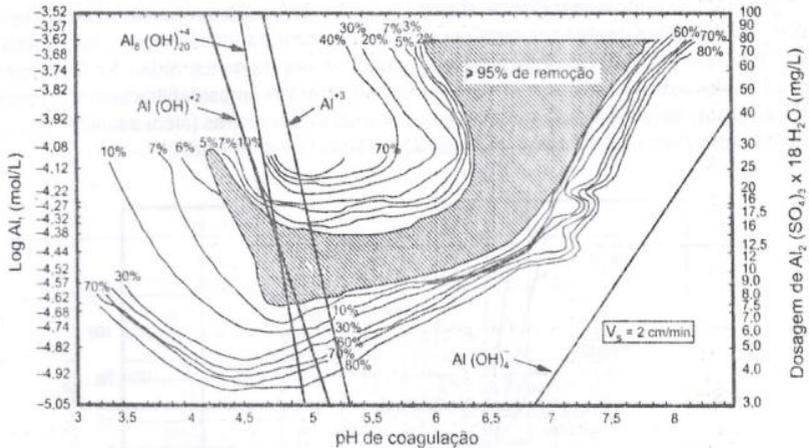


Figura 02 - Diagrama de coagulação do alumínio para água com turbidez e cor verdadeira elevadas - valores de cor aparente remanescente em porcentagem de cor aparente inicial (DI BERNARDO e DANTAS, 1993)

Diversos fatores interferem no processo da coagulação da água para abastecimento. Dentre os principais destacam-se: pH, alcalinidade, natureza das partículas coloidais, tamanho das partículas causadoras da turbidez, adequação do coagulante à água bruta, uniformidade da dispersão dos produtos químicos e operação incorreta da ETA (DI BERNARDO e DANTAS, 1993; SNOEYINK et al, 2003). Em menor grau podem também ser relacionadas concentração e idade da solução coagulante, bem como a temperatura ambiente. Assim, se o uso do coagulante não for bem monitorado, este pode deixar um residual de alumínio na água tratada maior que o permitido pela legislação.

Estudos observaram que aproximadamente 11% do alumínio utilizado para a coagulação não são retidos no tratamento em ETAs. A bibliografia relata também que a utilização do coagulante sulfato de alumínio como sendo o responsável pelo aumento de 50% na chance de

uma maior concentração de alumínio residual efluente à ETA (DRISCOLL e LETTERMAN, 1988 e 1995). O estudo de FIGUEIRÊDO (2004) demonstra a variação ao longo de 13 meses da concentração de alumínio total residual em reservatório de água potável da cidade de João Pessoa, na Paraíba. O trabalho demonstrou que o nível de alumínio residual foi quase sempre acima do VMP pela legislação Brasileira nas medições realizadas, chegando a valores maiores que 1,50 mg/L. SCHENK et al (1989) realizaram um estudo de compilação de resultados obtidos da concentração de alumínio total residual em ETAs de diversos estados dos Estados Unidos da América.

O estudo gerou a Tabela 01, a qual lista os valores máximos e mínimos encontrados em cada estado norte-americano. Os valores únicos correspondem a uma única coleta. Percebe-se que a maioria dos estados americanos apresentou alumínio residual maior que o VMP estabelecido pela WHO. Uma análise mais precisa evidencia também valores altos de alumínio residual, com diversas medições acima de 500 µg/L, chegando a valores maiores que 1000 µg/L.

Outro estudo realizado com amostras de água de torneira coletada na área servida pela ETA East Houston (EUA), que utiliza sulfato de alumínio como coagulante, demonstrou que 44% das amostras continham concentrações de alumínio total superior àquela recomendada (200 µg/L), com amostras de concentrações de até 530 µg/L. O estudo também conclui que a utilização de sulfato de alumínio como coagulante aumenta significativamente a quantidade de alumínio na água tratada (CECH e MONTERA, 2000).

SRINIVASAN et al (1999) e SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN (2002) analisaram as águas bruta e tratada da ETA, respectivamente, da ETA de Bufalo (Canadá) durante três anos (1996, 1997 e 1998). Os estudos demonstraram que a concentração de alumínio é um parâmetro dinâmico na água efluente tratada, variando rapidamente com as mudanças na qualidade da água bruta ou com transtornos e/ou mudanças operacionais na ETA. A quantidade máxima relatada de alumínio total efluente da ETA estudada foi de 0,375 mg/L, sendo que foi superior a 0,20 mg/L durante aproximadamente os 3 primeiros meses de 1997. Uma das razões para as baixas concentrações de alumínio dissolvido, tanto na água bruta quanto na água tratada, foi que os pHs das mesmas permaneceram na faixa de $7,2 \pm 8,0$, na qual a solubilidade do alumínio é mínima.

Tabela 01 - Alumínio residual total efluente de ETAs de Estados Norte-americanos (adaptado de SCHENK et al, 1989)

Estados (EUA)	Concentração de Al (ug/L)
California	0-274
Colorado	42-166
Hawai	12-124
Idaho	28-63
Illinois	3-467
Indiana	1-137
Kansas	12-245
Kentucky	9-400
Louisiana	12-210
Michigan	6-123
Minnesota	24-93
Missouri	2-368
Montana	11-98
Nova Iorque	254-299
Nevada	5-126
Ohio	2-245
Oregon	0-483
Pensilvânia	688
Carolina do Sul	2-1,029
Dakota do Sul	2-502
Tennessee	45
Texas	1-520
Utah	19-51
Washington	0-118
Wisconsin	12-118
Wyoming	16-608

O mesmo estudo também concluiu que baixas temperaturas podem comprometer a floculação e conseqüentemente, aumentar a quantidade de alumínio residual de uma ETA, já que temperaturas menores diminuiriam a velocidade da reação de hidrólise do coagulante, podendo levar à má formação dos flocos que podem chegar à água finalizada. O estudo demonstrou que existe alguma relação entre o alumínio particulado na água bruta com os sólidos suspensos da mesma, indicando que grande parte do alumínio particulado na água bruta pode ser derivada de sólidos em suspensão nela presentes. Porém, uma correlação ainda maior foi obtida pelo estudo quando a quantidade de alumínio particulado foi plotado contra a turbidez da água bruta, tal como visualizado na Figura 03.

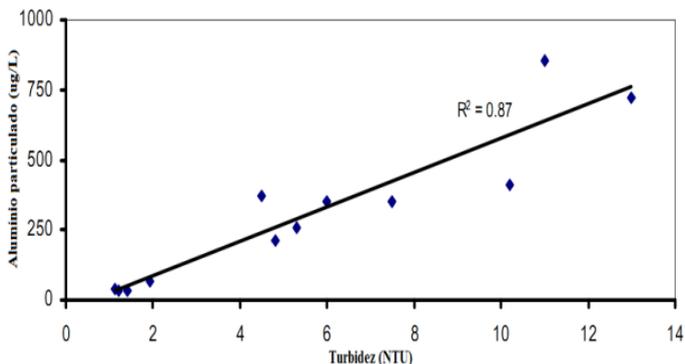


Figura 03 – Média da concentração de alumínio particulado mensal vs turbidez da água bruta entre 1996 e 1998 na ETA de Bufalo (adaptado de SRINIVASAN, 2002)

O efeito da temperatura e pH sobre as concentrações de alumínio na água afluente e efluente em ETAs foi estudado por VAN BENSCHOTEN al (1994), em Tonawanda (EUA) e em outras três ETAs americanas e canadenses. Dados de amostragem sazonal das ETAs estudadas indicaram concentrações de alumínio residual efluente variando entre 0,05 a 0,45 mg/L. O estudo mostrou que nas quatro ETAs de tratamento convencional estudadas, a temperatura teve uma forte influência sobre as concentrações de alumínio residual.

Outro estudo realizado por SAIYED e YOKEL (2005), nos Estados Unidos, conclui que a concentração média de alumínio na água potável de águas que não recebem tratamento com coagulação e águas que recebem tratamento com coagulação têm sido 0,043 e 0,112 mg/L, respectivamente, nas amostras coletadas. Outros dados sobre a concentração de alumínio em água potável e em alimentos e produtos industrializados podem ser encontradas em ATSDR (2009), WHO (1998) e USDHHS (2009).

Percebe-se que as concentrações de alumínio residual em várias ETAs brasileiras e de outros países freqüentemente atingem valores acima do permitido e devem, portanto, ser controladas em certas épocas ou condições para atender à legislação vigente. Infere-se, com os exemplos apresentados, que mesmo com controle operacional da ETA, a quantidade de alumínio residual nas águas tratadas diversas vezes ultrapassa o valor máximo estipulado em lei chegando aos consumidores em quantidades por vezes muito superiores ao limite estipulado.

As formas de alumínio na água potável são de grande importância para estudos epidemiológicos. Algumas formas de alumínio não são

bem absorvidas pelo trato gastrointestinal, enquanto outras podem passar mais rapidamente para o sangue e deste para os outros órgãos e cérebro (BONDY, 2010). A especiação do alumínio na água de abastecimento e naturais é variável, dependendo do pH, temperatura, qualidade da água bruta, quantidade de coagulante utilizado e outros fatores. A Figura 04 apresenta um diagrama das espécies de alumínio encontradas nas águas de abastecimento (adaptado de SRINIVASAN e VIRARAGUAN, 2002).

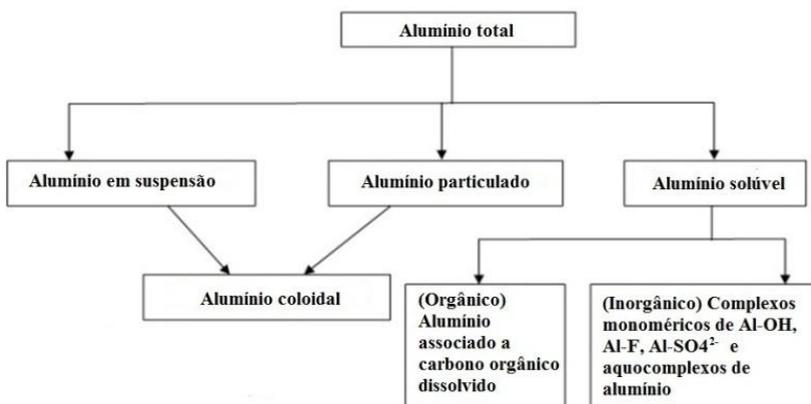


Figura 04 – Complexos e formas de alumínio encontradas em água de abastecimento (adaptado de SRINIVASAN e VIRARAGUAN, 2002)

O alumínio total dissolvido consiste de espécies inorgânicas como, por exemplo, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlF^{2+} , e complexos solúveis de alumínio com o do carbono orgânico dissolvido (COD). A especiação do alumínio em ETAs é determinada pela concorrência do cátion do alumínio com ligantes como íons hidroxila, fluoreto, sulfato e os grupos funcionais do COD. Após o tratamento, as proporções entre as formas inorgânicas e orgânicas na água tratada geralmente se diferenciam.

DRISCOLL e LETTERMAN (1988) estudaram a quantidade e a especiação do alumínio da água do lago Ontário, em Syracuse (EUA), coagulada com sulfato de alumínio. O estudo indicou que 52% do alumínio das amostras de água tratada estavam na forma monomérica ou como hidróxidos-complexos. Outros 29% foram associadas à matéria orgânica, 19% estava complexado com flúor e um pequeno montante era de particulados. Uma variação sazonal considerável foi observada nas distribuições de formas de alumínio na água potável.

A variação anual das quantidades de alumínio total e dissolvido na água bruta e tratado da ETA de Bufalo (Canadá) foi observada por SRINIVASAN et al (1999) nos anos de 1996 e 1997. Conforme pode ser visualizado na Figura 05, de maio a outubro de 1996 as concentrações de alumínio dissolvido na água bruta foram ligeiramente mais elevadas (cerca de 30 µg/L) comparadas às observadas no restante daquele ano. Uma tendência semelhante foi observada nos meses de maio a julho de 1997. Em adição, pode ser visto também que as concentrações de alumínio total foram também muito elevadas durante maio a novembro (≥ 200 µg/L) com um pico de 750 µg/L em setembro no ano 1996, e durante abril a novembro, com pico de 1180 µg/L, para o ano de 1997.

Comparando-se as Figuras 05a e 05b vê-se que a concentração de alumínio dissolvido na água tratada foi, no período em que se realizaram as análises, maior que para o alumínio dissolvido na água bruta. Isso sugere que o sulfato de alumínio utilizado na coagulação aumenta a concentração de Al^{3+} efluente ao tratamento. Análises realizadas demonstraram que a maior parte do alumínio particulado presente na água tratada derivou dos sólidos suspensos na água bruta. Dados adicionais correlacionando o alumínio residual e suas espécies com outras variáveis como carbono orgânico total, turbidez e adição de Carvão Ativado Granular (CAG) podem ser encontrados neste mesmo trabalho.

A caracterização das espécies de alumínio presentes ao longo do tratamento na mesma ETA acima citada foi realizada por SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN (2002) nos anos de 1997 e 1998. O estudo mostrou que as concentrações totais de alumínio foram variáveis ao longo da ETA e que a forma suspensa filtrável de alumínio foi a espécie predominante na água bruta total. O estudo evidenciou que o alumínio total na água tratada não aumentou significativamente com a utilização do sulfato de alumínio, pois a coagulação foi praticada em pH ~ 7 , na qual o alumínio é menos solúvel. Contudo, os níveis de alumínio dissolvido antes da filtração e a adição de sulfato de alumínio foram responsáveis pelo aumento do alumínio dissolvido na água tratada devido aos produtos de hidrólise, como pode ser confirmado na Figura 06. O alumínio dissolvido aumentou de 22 µg/L para 48 µg/L, devido à adição do sulfato de alumínio. Entretanto, a filtração, a sedimentação e a adição de GAC diminuíram o alumínio dissolvido para 32 µg/L na água tratada, como também mostrado na Figura 06.

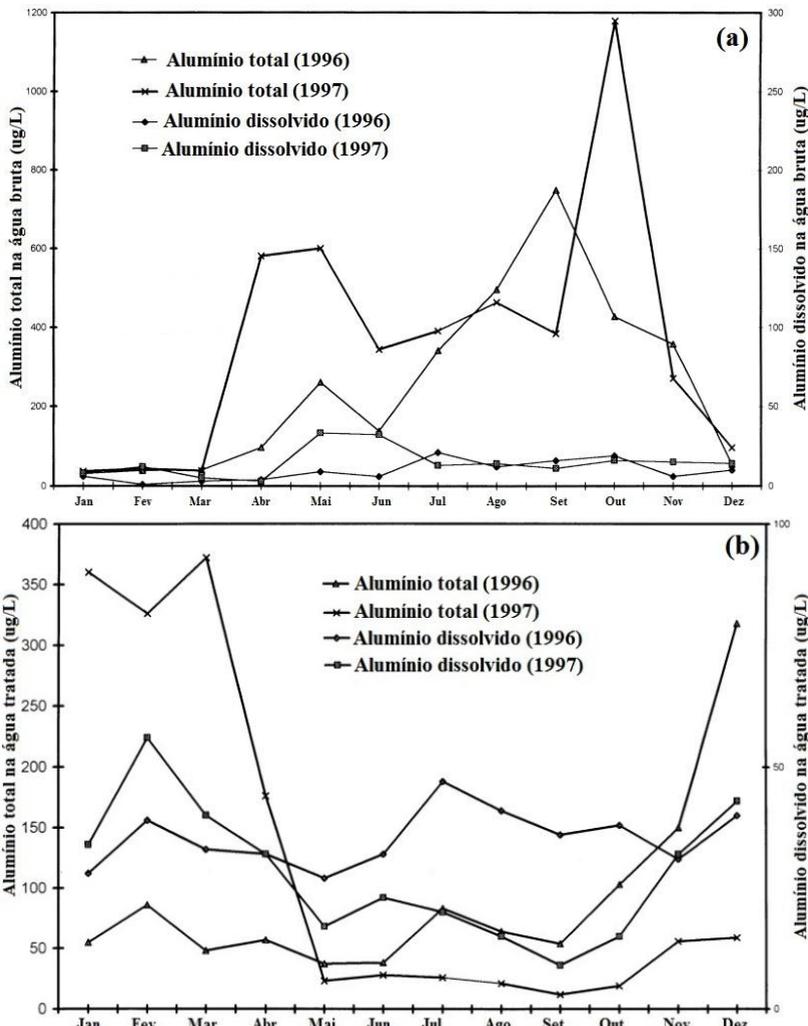


Figura 05 - Variação sazonal das concentrações de alumínio total e dissolvida na (a) água bruta e, (b) tratada da ETA de Bufalo entre 1996 e 1997 (adaptado de SRINIVASAN et al, 1999)

Através da comparação entre o valor médio de alumínio inorgânico, antes e após a adição do sulfato de alumínio, foi observado que a concentração do mesmo aumentou quase três vezes, de 9 na água bruta para 24 µg/L na água final. Houve um aumento de 5 µg/L do

alumínio orgânico devido à adição do sulfato de alumínio, e seus níveis se mantiveram relativamente constante durante o tratamento (24 µg/L) e nos filtros de areia (22 µg/L). No entanto na água tratada o valor do alumínio orgânico foi reduzido para 12-15 µg/L, o que demonstra a capacidade parcial do GAC para remover parte do alumínio dissolvido na forma orgânica. O estudo conclui que aproximadamente 33% do alumínio da ETA estão na forma particulada, enquanto que em águas naturais 90% do alumínio estão nesta forma (SNOEYINK et al, 2003).

A Figura 06 resume as formas de alumínio encontradas durante o estudo, em que foram acompanhadas as formas presentes durante as etapas da ETA analisada, bem como as espécies de água bruta. Concluiu-se que a adição de sulfato de alumínio aumentou a concentração de alumínio inorgânico dissolvido entre outubro e dezembro de 1998, porém não aumentou entre setembro e novembro de 1997.

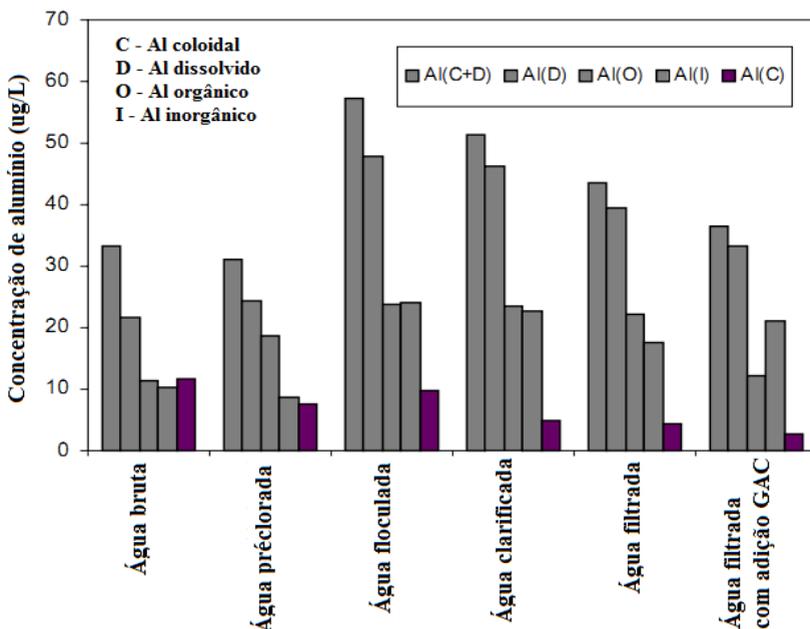


Figura 06 – Especificação e quantidade de alumínio ao longo do tratamento na ETA de Bufalo (adaptado de SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2002)

O estudo de SCHINTU et al (1998) fornece informações sobre a especiação de alumínio na água bruta e na água tratada. Foram analisadas amostras de água de três reservatórios de água potável na Sardenha (Itália) e nas respectivas saídas das ETAs. As ETAs analisadas utilizaram cloreto de poli(cloreto de alumínio) (PACI) como agente coagulante. Os resultados mostraram que o tratamento da água bruta com esse coagulante diminuiu o teor de alumínio total na água tratada, mas aumentou em geral o alumínio dissolvido. As frações de alumínio encontradas na água bruta e na água tratada foram diferentes. Mais de 80% do alumínio na água bruta estava na forma particulada.

Na fração dissolvida, as formas orgânicas estavam presentes em concentrações mais elevadas na água bruta, enquanto, após o tratamento, a maioria do alumínio estava na forma inorgânica (Figuras 07 e 08). A maior parte do alumínio dissolvido na água bruta estava fortemente ligada ou em forma coloidal polimérica, enquanto que a porcentagem de alumínio monomérico variou de 40 a 62%. O alumínio particulado na água tratada foi cerca de 20% do alumínio total, com os maiores valores no reservatório Cixerri. Resultados semelhantes foram encontrados por DRISCOLL e LETERMANN (1988), que aplicaram um procedimento de fracionamento do alumínio em uma ETA em Nova York, com 85% do alumínio na água tratada se apresentando na forma dissolvida, e por VAN BENSCHOTEN e EDZWAL (1990), que demonstrou que 70 a 80% do alumínio da água tratada estavam presente em forma dissolvida.

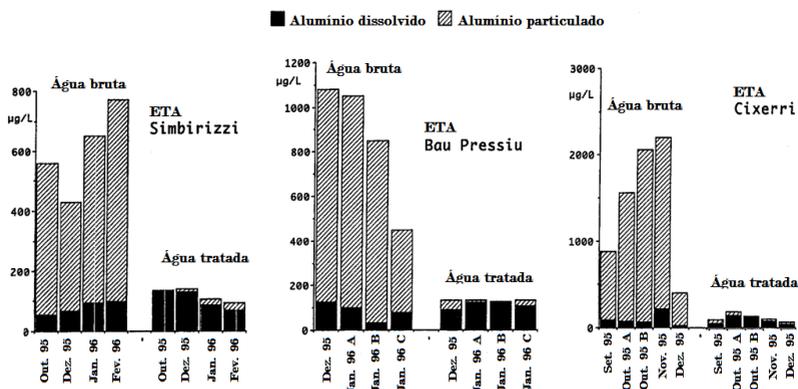


Figura 07 - Alumínio dissolvido e particulado na água bruta das ETAs estudadas (adaptado de SCHINTU et al, 1998)

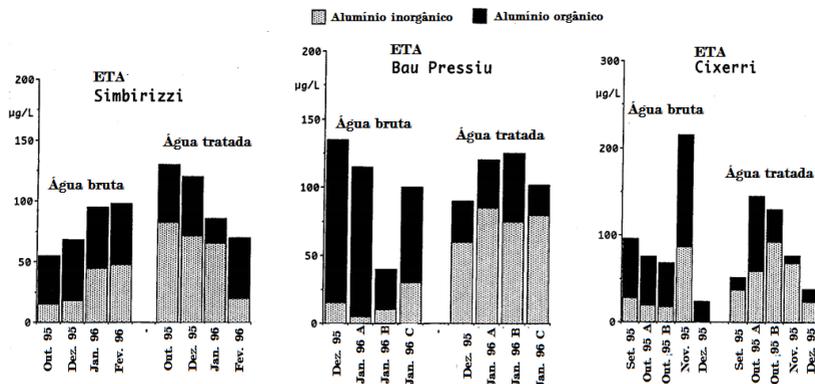


Figura 08 - Frações do alumínio dissolvido na água tratada das ETAs estudadas (adaptado de SCHINTU et al, 1998)

WANG et al (2009) estudaram a especiação do alumínio em água com diferentes compostos, variando o pH e a temperatura das amostras. O estudo analisou águas naturais que utilizam PACl como coagulante e em pHs normalmente encontrados em ETAs. A concentração de alumínio total teve influência significativa sobre as concentrações de Al^{3+} e de alumínio solúvel no momento inicial; contudo, com o aumento do tempo de reação, os efeitos de alumínio total tornam-se, em geral, mais fracos. O tempo para a estabilidade das espécies é de cerca de quatro dias, o que não é favorável ao controle de Al^{3+} , já que o tempo de retenção de água na maioria dos sistemas de distribuição é inferior a quatro dias. O estudo demonstra que controlar a concentração de alumínio total é o método mais direto para reduzir a quantidade de Al^{3+} e solúvel na água potável.

3.3 ALUMÍNIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A Agência de substâncias tóxicas e registro de doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 2009) em sua compilação de estudos sobre o contato humano com o alumínio conclui que atividades humanas, principalmente industriais, podem aumentar a concentração de alumínio tanto nas águas superficiais quanto nas subterrâneas. SORENSON (1974) e USDHHS (2009) fazem também uma compilação de dados de concentração de alumínio em águas subterrâneas em várias partes do mundo. Os estudos demonstraram que as concentrações encontradas são geralmente baixas, não ultrapassando 0,10 mg/L nos locais analisados.

Contudo, NORRSTROM (1993) analisou a concentração de alumínio no solo em área de recarga de aquífero no sudoeste da Suécia. Altas concentrações desse elemento foram encontradas no solo, possivelmente porque o tipo de solo e vegetação do local favorece a retenção de alumínio. O estudo demonstrou também que a quantidade de alumínio inorgânico no solo está ligada à quantidade do íon NO_3^- . O estudo demonstra também que áreas de recargas de aquíferos que possuem vegetação tendem a reter o alumínio provindo de diversas fontes. Assim, geralmente áreas em que a vegetação for retirada ou prejudicada, ficarão geralmente mais expostas e susceptíveis a contaminação por alumínio gerada pela chuva ácida ou contaminação difusa. O estudo de JOHNSON et al (1981), também da Suécia, discute a química no solo da chuva ácida em uma bacia hidrográfica de controle. O estudo demonstrou que a quantidade de alumínio tende a diminuir e se estabilizar em bacias de segunda ordem, devido à neutralização causada pelas espécies contidas em águas naturais.

Os níveis de diversos metais em água potável tratada e de poços artesianos foram analisados em diversos locais no sul da Nigéria por ASUBIOJO et al (1997). Nos locais estudados, a água subterrânea era responsável por 70% do abastecimento da população. Foi estabelecido que os valores máximos de metais na água seriam os valores guia da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1998). O estudo demonstrou que nos locais analisados a concentração média de alumínio em poços foi de 94,4 $\mu\text{m/L}$, variando de 22,4 a 268 $\mu\text{m/L}$. Cerca de 50% das amostras apresentaram uma concentração de 120 $\mu\text{m/L}$, com valores maiores que o limite máximo estabelecido observado periodicamente. Essa maior concentração foi atribuída ao intemperismo e formação geológica da região. Infelizmente, a variação sazonal do alumínio não foi medida na pesquisa. Outro fato de interesse foi que as concentrações de alumínio nos poços foram maiores que as encontradas nas águas tratadas nos locais estudados.

HODGKINSON et al (2007) estudaram a concentração de alumínio e ferro em aquíferos em contato com água salina, juntamente com o estudo da interferência da geologia e tipo de aquífero em relação a concentração de metais na região. O estudo foi realizado em uma pequena ilha na costa australiana. Vários postos de controle foram dispostos na área determinada, sendo que um posto em particular que apresentou alta concentração de alumínio também demonstrou um pH baixo (entre 3,6 e 4,6). Essa variação de pH, e conseqüentemente de alumínio na água subterrânea, foi devido ao tipo de solo ácido do local.

As concentrações de alumínio variaram bastante nos postos analisados, com uma média de 3,57 mg/L, variando entre 0 a 79,7 mg/L no posto que apresentou o menor pH. A mediana dos valores analisados foi de 0,474 mg/L, valor maior que o dobro como o estabelecido como limite máximo pelo WHO (1998).

LOFGREN (2010) promoveu um extenso estudo que englobou uma grande área da Suécia, contando com três locais de controle ao longo do país, para avaliar a dinâmica do alumínio em suas águas subterrâneas, em diferentes profundidades. O estudo concluiu que as águas que continham maiores concentrações de alumínio foram aquelas providas de poços rasos, fato esse devido a fluxos laterais de alumínio provenientes do solo e ao tipo de rocha local. O estudo demonstra a especiação do alumínio comparado a outros componentes do solo, inferindo que o solo é essencial para o controle do alumínio no meio ambiente, tendo um papel importante no transporte desse íon pelo solo.

BURAGOHAJIN et al (2010) analisaram a variação sazonal da concentração de arsênio, cádmio, chumbo e alumínio em águas subterrâneas em Dhemaji, na Índia. O estudo discorre que alta concentração de metais na água subterrânea ocorre mais frequentemente do que relatado, permanecendo desconhecida pela população. As amostras foram coletadas em 20 locais diferentes, tanto na estação seca quanto chuvosa. Foram observadas concentrações muito altas de alumínio (até 6,61 mg/L - média de 3,18 mg/L na época de seca). As concentrações relativamente elevadas de alumínio nas águas subterrâneas foram atribuídas à dissolução do elemento de argilas e outros alumina-silicato minerais encontrados no solo, sedimentos e rochas.

FRANKOWSKI et al (2011) apresenta os resultados obtidos das concentrações de amostras de água subterrâneas de aquífero, em Poznan, Polônia. A concentração de alumínio variou de 0,0001 a 752,7 µg/L. O estudo demonstra que acima de pH 7,0 há diminuições de solubilidade de alumínio, e em consequência da concentração da forma mais tóxica Al^{3+} . Em pHs menores que 7,0 a forma Al^{3+} começa a dominar principalmente com ligantes inorgânicos presentes na amostra. No entanto cerca de 20% de alumínio permanece na forma Al^{3+} .

Não foram encontrados na bibliografia científica estudos sobre o teor de alumínio em águas de poço artesiano no Brasil. Contudo o presente estudo possui um estudo de caso, analisando água de poço artesiano da cidade de Araranguá, sul do estado de Santa Catarina. A água utilizada provém de poço artesiano, que é consumida diariamente

pela população residente no entorno. A análise dessa água demonstrou que a mesma possui um pH baixo ($\leq 4,8$) e alta concentração de Al^{3+} ($\geq 0,80$ mg/L) (SAMAE, 2011). Assim, mesmo se tendo pouca bibliografia relatando altas concentrações em poços artesianos brasileiros, sabe-se que o mesmo pode ocorrer em diversos locais ainda não estudados.

3.4 INGESTÃO DE ALUMÍNIO E PROBLEMAS À SAÚDE HUMANA

Devido a presença de alumínio naturalmente no meio ambiente, o corpo humano está acostumado a tolerar o contato com diferentes concentrações desse metal (PEARL, 2006). Contudo, devido ao maior contato derivado da industrialização deste metal, os efeitos a saúde do mesmo se tornam mais preocupantes.

A ingestão de alumínio através da água ou alimentos naturais é baixa se comparada com a de pessoas que se utilizam de produtos manufaturados que contenham alumínio, como antitranspirantes, antiácidos, cosméticos, cereais e queijos industrializados, inalação de partículas de pó, analgésicos internos, etc (USDHHS, 2009; ATSDR, 2009). A ingestão média de alumínio através da alimentação gira em torno de 10 a 100 mg/dia por pessoa, variando de acordo com o tipo de alimentação. Para efeitos de comparação, a maioria dos antiácidos possui de 104 a 208 mg de alumínio por cápsula (SONI, 2001; BERTAGNOLLI, 2004; ATSDR, 2009;). Segundo SAIYED e YOKEL (2005), que tomaram como base os resultados mínimo e máximo de concentração de alumínio nas águas avaliadas no trabalho de MCLACHLAN et al (1991), a dose diária total de alumínio ingerido por pessoa, para um consumo médio admitido de 1,4 L/dia, seria de, respectivamente, 0,06 e 0,16 mg/dia por pessoa.

Os efeitos à saúde humana do consumo de alumínio residual de águas de abastecimento estão relacionados às espécies do mesmo. Já as espécies orgânicas de alumínio são as menos danosas aos seres humanos. As espécies suspensas de alumínio em água potável estão relacionadas com a diminuição da desinfecção desta (WANG et al, 2009). A especiação do alumínio em águas tratadas não recebe tanta atenção por parte do monitoramento de rotina nas águas tratadas, informando, portanto, pouco sobre a toxicidade da água tratada (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2002).

No corpo humano, o alumínio é excretado pela urina, mas parte pode se acumular nos ossos e no cérebro. Ao ser ingerido o metal é transportado pelo sangue através da proteína transferrina, em

substituição ao ferro. Em presença de alumínio, o ATP liga-se a ele ao invés de se ligar ao Mg. Logo, o transporte de Fe e as funções da ATP ficam prejudicadas. O excesso de alumínio no organismo pode então provocar doenças ósseas (osteomalacia), encefalopatia por diálise e anemia microcítica (EXLEY, 1995; BERTAGNOLLI, 2004).

A bibliografia sobre alumínio e danos cerebrais é extensa. É estabelecido que a forma monomérica (Al^{3+}) é a mais neurotóxica, pois foi associada à formação de emaranhados neurofibrilares e placas senis no cérebro (ANDRÁSI et al, 19995; DOMINGO, 1995; EXLEY, 1995; FORBES, 1998; KIM, 2000; ; BERTHON, 2002; ZHOU, 2005; WALTON, 2006; BONDY, 2010). Contudo a quantidade de alumínio que chega ao cérebro continua a ser objeto de estudo. A seguir são apresentados alguns trabalhos que visam verificar a associação entre formação de danos cerebrais provocados por alumínio à demência em populações de controle.

Na bibliografia consultada há tanto trabalhos que relacionam positivamente a presença de alumínio à maior ocorrência de demência na população de controle, quanto que correlacionam o alumínio como fator secundário ou conseqüência desse tipo de demência. Dentre essa demência a mais estudada é, sem duvida, a relação entre alumínio e o mal de Alzheimer (AD). Devido ao grande número de trabalhos sobre o tema, a seguir apresentam-se os principais trabalhos consultados no que concerne essas duas correntes de pesquisa sobre a relação, embora alguns estudos contemplem ambos os pontos de vista e/ou possuam conclusões parecidas.

Dois estudos sobre a associação alumínio/AD são o de RONDEAU et al (2000 e 2008), que estudaram entre os anos de 1988 e 2003 o estado de saúde mental de idosos franceses, buscando uma correlação entre o nível de alumínio e sílica ingeridos e o aparecimento de demência e AD na população estudada. Esse estudo foi realizado durante 8 e posteriormente 15 anos, com 1677 idosos com mais de 65 anos em cidades do sudoeste da França. Os dados sobre os componentes da água de abastecimento consumida pela população em estudo estavam disponíveis. Os estudos analisaram a quantidade de água ingerida por cada indivíduo, bem como a quantidade de alumínio e sílica da água de abastecimento ingerida por pessoa em cada residência. As análises estatísticas demonstraram que altas doses diárias de alumínio (no estudo $\geq 0,1$ mg/L) estão significativamente associadas a um maior risco de demência e mal de Alzheimer entre os idosos estudados.

Outro estudo, realizado por GAUTHIER et al (2000), possui metodologia e objetivos semelhantes ao estudo acima descrito. Porém analisou-se também a especiação e a associação do alumínio em águas tratadas (alumínio total, alumínio dissolvido total, alumínio monomérico orgânico, alumínio monomérico inorgânico, alumínio polimérico, Al^{3+} , $AlH_3SiO_4^{2+}$, hidróxidos de alumínio, fluoro e sulfato complexos de alumínio), bem como a predisposição genética, o nível de estudo, o sexo, o tempo de exposição além da concentração máxima do elemento estabelecida para a área. Esses parâmetros por vezes não foram avaliados em estudos anteriores sobre o tema. A pesquisa foi conduzida em Quebec (Canadá), na região Saguenay-Lac-Saint-Jean, e contou com a participação de 1924 idosos com mais de 70 anos. As variáveis foram obtidas e estimadas através de dados concretos. O estudo chegou à conclusão de que não houve associação significativa entre alumínio total e alumínio dissolvido com o AD. Contudo foram obtidas maiores associações estatísticas entre Al^{3+} e o AD. Em outros estudos sobre associações de espécies de alumínio com flúor e sílica com o AD, nenhuma relação foi encontrada.

Para FLATEN (2001) há evidências consideráveis de que o alumínio pode desempenhar um papel na causa do AD em seres humanos. Nove dos treze estudos epidemiológicos publicados sobre alumínio em água potável e AD analisados pelo autor mostraram uma relação positiva estatisticamente significativa entre essas variáveis. O autor analisa que há dificuldade em se produzirem dados de alta confiabilidade sobre a ocorrência de AD e exposição ao alumínio. Há ainda muitos erros envolvidos nas associações relatadas. Embora a maioria dos estudos epidemiológicos entre alumínio na água potável e AD mostrar uma relação positiva, os riscos relativos não foram altos, havendo assim a possibilidade de que os resultados poderiam ter sido devido a erros metodológicos e/ou experimentais de acordo com o autor. Além disso, o diagnóstico correto da AD é dificultoso, especialmente sem material de autópsia, e muitos dos estudos não têm sequer utilizado AD como variável desfecho, mas sim o comprometimento cognitivo e a demência. Contudo, é improvável que todos os estudos com relação positiva tenham sofrido os mesmos erros, além de os estudos terem sido realizados em diferentes regiões geográficas. Pelo contrário, é bem sabido que os erros de diagnóstico, e também má classificação na variável de exposição, geralmente trabalham no sentido oposto em estudos epidemiológicos.

O autor discorre sobre que um dos principais problemas na interpretação das quantidades ingeridas de alumínio em água potável é que apenas uma fração desta contribui para a ingestão total de alumínio. O alumínio é pouco absorvido no trato gastrointestinal, aproximadamente 0,1% da ingestão dietética é absorvida, dependendo da forma química do alumínio. Assim, é certamente possível que o alumínio presente na água potável seja mais biodisponível do que aquele presente nos alimentos e medicamentos, embora haja pouca evidência concreta para isso, segundo o autor. Intuitivamente, espera-se que a especiação do alumínio em alimentos ingeridos ou provindos da água seriam de menor importância para a biodisponibilidade deste, pois devido ao ambiente ácido do estômago pode ocorrer uma completa re-especiação do alumínio. No entanto, não pode ser excluída a possibilidade de que certas espécies de alumínio podem ser estáveis o suficiente para passar o trato gastrointestinal inalteradamente. O peso combinado das evidências apresentadas parece então sugerir que o alumínio desempenhe um papel ativo na AD, agindo como um cofator em algum lugar na cadeia de eventos que levam aos eventos patológicos no cérebro demente, assim como acontece com o câncer.

Contudo, a questão é de que baixas quantidades de alumínio residual em águas, especialmente com baixa quantidade de sílica, são associadas a demências do tipo Alzheimer, e grandes concentrações de alumínio provenientes de outras fontes podem induzir a intoxicação aguda. BERTHON (2002) faz uma revisão sobre o alumínio e sua biodisponibilidade, sua interação com outros ligantes, seus efeitos sobre células nervosas e sua relação com ocorrência de demências. O autor utilizou programas computacionais para avaliar a especiação dos alumínio no sistema gastro-intestinal e no sangue, e assim avaliar a especiação e quantidade do alumínio passível de chegar às células nervosas. O íon alumínio e o mesmo ligado a compostos orgânico foram tidos como os mais preocupante, pois são rapidamente absorvidos pela corrente sanguínea através das primeiras membranas intestinais e levado para todo o corpo, podendo então comprometer particularmente as células cerebrais. Conclui-se que a relativa baixa capacidade do alumínio em ser absorvido em condições normais de vida não é suficiente para garantir a total segurança no longo prazo. Embora o alumínio livre presente na água potável seja rapidamente complexado e muitas vezes precipitado, por constituintes de alimentos e água que entram no trato gastrointestinal, resultando em numa concentração muito baixa de Al^{+3} biodisponível, caso haja qualquer saturação de

compostos com o alumínio é de se esperar que isso permita que uma boa parte permaneça biodisponível.

Mais recentemente, BONDY (2010) estudou a relação da presença de alumínio na água ingerida com o seu acúmulo em neurônios. O autor chegou à conclusão de que o alumínio aumenta o processo de inflamação dos neurônios, processo este que está diretamente associado ao AD e ao mal de Parkinson. O estudo buscou realizar uma revisão bibliográfica que elucidasse questões sobre o aparecimento de inflamações neurais na presença de alumínio, buscando evidências de se esse aparecimento era a causa ou a consequência da demência na população de estudo. Contudo, o estudo não chega a realizar relações de causa e efeito, porém evidencia que o alumínio pode causar danos aos neurônios. Embora o potencial do alumínio para a promoção da doença neurodegenerativas permaneça controverso, as seguintes declarações parecem serem indiscutíveis de acordo com os trabalhos consultados pelo autor: o alumínio é ingerido pelo ser humano e a exposição aguda ao alumínio pode causar neurotoxicidade. Níveis elevados e inflamação de neurônios estão associados com o envelhecimento neural natural, sendo esses níveis exacerbados nas doenças neurodegenerativas. Baixos níveis de alumínio na água potável ingerida por animais experimentais elevaram os níveis de inflamação nos neurônios dos mesmos. O estudo finaliza afirmando que a idade mediana da população está aumentando rapidamente, e há a expectativa de um aumento correspondente na incidência da doença de Alzheimer, Parkinson e outras doenças crônico-degenerativas. O alumínio é então considerado um forte candidato como promotor de sutil de acontecimentos tipicamente associados com o envelhecimento do cérebro.

Entre os estudos em que há maior precaução ao associar alumínio com AD está o trabalho de MCLACHLAN et al (1991), os quais frisam que, apesar de existirem outras fontes de ingestão de alumínio, como comidas processadas, antitranspirantes, cosméticos, etc., e estas possuem elevadas concentrações de alumínio, a concentração em águas tratadas desse metal deve ser controlada a valores menores que 0,05 mg/L. Neste mesmo trabalho os autores ainda reforçam que os estudos epidemiológicos demonstram associação, mas não estabelecem causa e efeito com problemas de saúde da população mundial. Contudo, todos os trabalhos científicos do levantamento bibliográfico realizado pelos autores chegaram à conclusão que o alumínio em águas de abastecimento está associado ao risco de aumento da demência e/ou ao mal de Alzheimer.

CAMPBELL (2002) faz uma revisão sobre estudos que analisaram o papel do alumínio na saúde humana. O estudo discorre principalmente sobre a concentração de alumínio nos neurônios e ocorrência de doenças degenerativas. Apesar de esses estudos apontarem evidências de associação entre ingestão de alumínio e aumento da ocorrência de AD, algumas das chamadas evidências são controversas. Contudo, o estudo demonstra que há de se ter precaução com a ingestão de altas concentrações desse metal.

MESHITSUKA et al (2002) apresenta uma revisão de diversos estudos em diversas localidades sobre a quantidade de alumínio residual e a incidência de AD na população. O estudo conclui que concentrações menores que 0,1 mg/L de alumínio não obtiveram uma relação positiva com demência do tipo Alzheimer, porém identifica que outras variáveis devem ser consideradas e muitos estudos ainda são necessários para provar que há, de fato, uma relação entre alumínio na água de abastecimento e AD. Conclui também que o alumínio complexado com matéria orgânica é mais propenso a apresentar riscos à saúde, pois aumenta a biodisponibilidade deste. Aponta também que uma alta concentração de sílica diminui a incidência de alumínio e alta concentração de flúor aumenta a toxicidade do mesmo (alumínio).

De acordo com PASCOAL (2008) “O alumínio provavelmente não é uma causa principal do AD, mas sim um cofator nos eventos moleculares que geram uma progressão da doença”. Assim, o alumínio isolado não seria considerado um fator de risco por si só, devendo ser considerado conjuntamente com fatores genéticos, metabólicos, exposicionais e outros fatores ainda não elucidados.

Vê-se que ainda há diversos pontos a serem esclarecidos sobre o alumínio e males como a AD, que ainda estão em estudos tanto no que abrangem estudos biológicos quanto estudos estatísticos em populações controle. As principais razões para se crer que haja uma relação positiva entre alumínio e AD seriam os estudos populacionais que obtiveram associações positivas entre água de abastecimento contendo alumínio residual em excesso e aumento da incidência de AD na população. Do outro lado há trabalhos que defendem a opinião de que a toxicidade do alumínio pode ser um fator decorrente do AD, sendo um fator secundário ou conseqüência da doença. A dificuldade de se obter dados precisos dificulta ainda mais os estudos e conclusões definitivas sobre o assunto. De qualquer modo, admite-se que o alumínio possui alguma participação negativa à saúde humana, e que, portanto, o seu controle deve ser estudado de modo a diminuir a ingestão deste metal.

3.5 REMOÇÃO DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO POR BIOMATERIAIS

A seguir são apresentados alguns estudos sobre a remoção de íons metálicos nos quais são utilizadas tecnologias de adsorção e/ou complexação semelhantes à utilizada no presente trabalho. Os estudos apresentados se valem principalmente de materiais de baixo custo e atóxicos para a remoção do alumínio em meio aquoso. Contudo, a faixa de concentração de alumínio analisada difere significativamente das analisadas neste trabalho. Abaixo são apresentados três autores que utilizaram metodologia de análise dos biomateriais semelhantes à utilizada neste trabalho, cujos resultados foram úteis para a comparação de dados.

SINGH et al (2006) promoveram a investigação da adsorção de Al^{3+} utilizando 3 diferentes adsorventes de baixo custo: casca de arroz, casca de arroz carbonizada e carvão ativado granular (GAC). Os materiais foram caracterizados em relação à área superficial, porosidade, densidade e quantidade de carbono. Microscopia eletrônica de varredura foi realizada para uma melhor caracterização dos materiais. O material que obteve a melhor capacidade de adsorção foi a casca de arroz carbonizada (em ótimo de pH 4,2), obtendo uma remoção maior que 90% nas concentrações analisadas. O modelo isotérmico que melhor descreveu adsorção em grãos de casca de arroz e com GAC foi o modelo de Freundlich, enquanto a adsorção pela casca de arroz carbonizada seguiu o modelo de Langmuir. Foi observado que a capacidade de adsorção de grãos de casca de arroz diminuiu com o aumento da concentração de Al^{3+} .

A adsorção de Al^{3+} de soluções aquosas por outro biopolímero, a quitosana, foi estudada em sistema de batelada por SEPTHUM et al (2007). Isotermas e cinética de adsorção, bem como estudos térmicos foram investigadas pelos autores na faixa de concentração de Al^{3+} de 5,0 a 40 mg/L. Foi observado que a capacidade de adsorção pela quitosana também diminuiu com o aumento da concentração de Al^{3+} . Os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich foram aplicados para descrever os dados experimentais obtidos, mostrando que o modelo de Langmuir é o que melhor se aplica na faixa de concentração analisada. O modelo cinético de pseudo segunda-ordem descreveu bem o comportamento da adsorção. Os estudos indicaram que a capacidade de adsorção de Al^{3+} é dependente do pH da solução.

LODEIRO (2010) utilizou matrizes compostas de algas marinhas para a remoção de alumínio, realizando estudos isotérmicos e cinéticos

com solução sintética e proveniente de fábrica de tratamento de alumínio. O estudo focou os experimentos e conclusões em ensaios em coluna. Os resultados demonstraram que a capacidade máxima de adsorção de alumínio pela matriz de algas marinhas em solução sintética foi de 22,5 mg/g em pH ótimo de 4. Os resultados em coluna foram comparados a de outros autores, chegando a resultados de 6,65 mg/g com GAC comercial; 9,78 mg/g com casca de arroz (SINGH, 2006) e 10,5 mg/g com *Pseudomonas aeruginosa* (TUZEN e SOYLAK, 2008). Os experimentos em coluna foram feitos em diversas condições, e entre outras conclusões, o estudo obteve uma remoção maior que 80% em menos de 30 minutos de contato com a matriz.

Outros estudos com biomateriais podem também serem consultados na bibliografia a seguir (LOMBARDI e MERCÊ, 2002; RODIL et al, 2003; SIMIONATO et al, 2006; VANLOOT et al 2007; OTHMAN et al, 2010; DENIZLI et al, 2002; PÉREZ-MÁRIN et al, 2007; GARCÍA-MENDIETA et al, 2008; RAJIC et al, 2009; WITEK-KROWIAK et al, 2011).

3.5.1 Carboximetilcelulose e a remoção de íons metálicos

A carboximetilcelulose (CMC) foi obtida primeiramente na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial. Contudo o seu uso se propagou comercialmente após a Segunda Guerra Mundial. Seu uso é muito amplo, variando desde aplicações na indústria têxtil, alimentícia até a indústria farmacêutica. O seu principal uso, anteriormente ao uso comercial em alta escala, estava ligado a sua propriedade de detergência. A CMC é um biopolímero derivado da celulose, sendo um agente complexante via oxigênio (MERCÊ et al, 2011), apresentando áreas de maior e menor substituição. Esta substituição é predominantemente ligada em 2-O- e 6-O-.

As propriedades da CMC formando complexos com Co^{2+} e Al^{3+} são relatadas no trabalho de FRANCO et al (2006). No estudo também podemos encontrar estudos potenciométricos com a Carboximetilcelulose. O estudo utilizou amostras do rio Iraí (PR), às quais foram adicionadas sais de metais de Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e V^{5+} , sendo a CMC adicionada como agente complexante. Em diferentes tempos, alíquotas de amostras de água foram analisadas para conteúdos de metal, mostrando que a CMC obteve percentagens diferentes de remoção de cada um dos íons metálicos. Foi observada a remoção total do alumínio em aproximadamente 120 minutos na água do rio estudada.

Nos trabalhos de ZOHURIAAN et al (2004) a carboximetilcelulose de sódio foi duplamente modificada, adicionando poliacrilonitrila (PAN) para preparar uma resina quelante (CMC-PAN), almejando-se obter maiores capacidades absorptivas para íons metálicos divalentes como o Cu(II). A capacidade de adsorção da resina para os íons metálicos bivalentes foi avaliada durante a variação do pH, concentração da PAN e concentração de íons de metal inicial em ensaios em batelada. A cinética de adsorção foi investigada para o íon cúprico. No trabalho realizou-se também um estudo em paralelo apenas com a CMC sem a modificação. A Figura 09 demonstra a capacidade de sorção de alguns metais pela CMC-PAN de acordo com o pH.

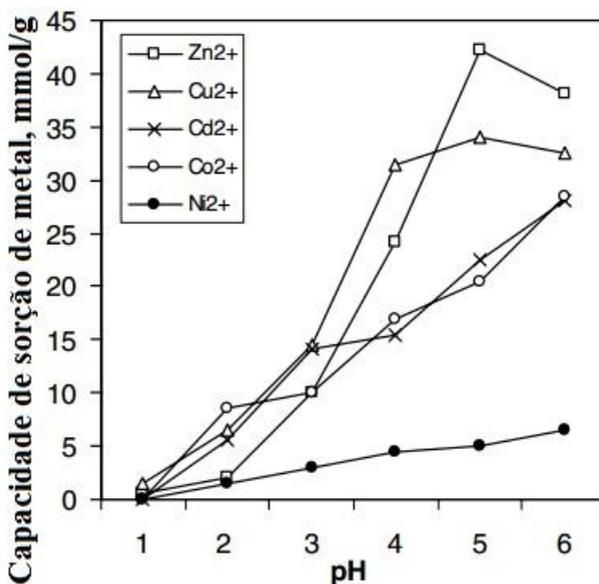


Figura 09 - Comportamento da CMC-PAN na remoção de vários metais de acordo com o pH (adaptado de ZOHURIAAN et al, 2004)

HARA et al (2004) investigaram as propriedades de absorção de gel de CMC reticulada através de irradiação com raios gama na remoção de Cu²⁺. O gel de CMC revelou ter boa capacidade para remoção de Cu²⁺, capacidade esta variando com a dose de radiação recebida pelo gel e da concentração de CMC, indicando que ocorreu quelação por grupo carboxila no final da cadeia lateral. O estudo concluiu que a diminuição do pH pode facilmente descomplexar o alumínio do gel.

3.5.2 Quitina e a remoção de íons metálicos

A quitina é um termo amplamente empregado para denominar diversos biopolímeros, embora não represente uma estrutura química única. É um polissacarídeo natural importante, identificado pela primeira vez em 1884, de fórmula química poli (β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina). Quando o número de poli (β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina) ultrapassa 50% do material, o mesmo é considerado quitina (KHOR e LIM, 2003; ANTONINO, 2007). Este biopolímero é sintetizado por um grande número de organismos vivos e é considerado como o segundo biopolímero mais abundante, logo após a celulose (RINAUDO, 2006).

De acordo com CARDOSO (2008), a quitina é encontrada em animais invertebrados, nos quais é um dos componentes da parede celular. O termo quitina é derivado da palavra grega *khitón*, que significa envoltório ou caixa de revestimento. É um polissacarídeo encontrado abundantemente em animais invertebrados dos filos *Arthropoda*, *Annelida*, *Mollusca* e *Coelenterata*, e também fungos dos filos *Eusomycetes*, *Zygomycetes* e *Deuteromycetes*. A quitina é obtida através da biomassa após o emprego de processos de purificação rigorosos, que removem outros componentes e também podem provocar modificações na estrutura nativa do biopolímero. Assim a quitina pura corresponde ao material isolado e purificado, e não a um produto de composição química bem definida, podendo restar substâncias contaminantes como proteínas e sais inorgânicos. Esse processo de purificação constitui de três etapas em seqüência: desmineralização, desproteinização e despigmentação. Dependendo da origem, a quitina pode ser encontrada em três diferentes formas polimórficas: α , β e γ (BATTISTI e CAMPANA-FILHO, 2007).

ROBINSON-LORA et al (2009a) utiliza complexos de quitina para remediação de águas de minas impactadas com SO_4^{2-} , metais e metalóides. O estudo conclui que a quitina neutraliza águas ácidas devido à rápida liberação de seus minerais contendo carbono, a sua capacidade de suportar atividades de bactérias redutoras de sulfato, graças à sua natureza lentamente fermentáveis, e à presença de nutrientes essenciais. A quitina obteve uma remoção considerada eficiente dos metais Fe, Mn e Al nas amostras analisadas do composto. Foi analisado também que a mesma suporta atividade de bactérias redutoras de sulfato. Os complexos de quitina removeram completamente o alumínio da água impactada analisada. ROBINSON-

LORA et al (2009b) avaliou a quitina extraída de crustáceos para o tratamento de efluente ácido de indústria de mineração.

Foi observado que a quitina removeu a acidez da água, aumentando o pH de 3,5 para 7,4 em 2 dias, além de aumentar a alcalinidade. Os ensaios realizados em coluna demonstraram que um tempo de detenção hidráulico de 11,5 horas realizou a remoção total dos metais da água impactada, bem como a neutralização do pH da mesma. O estudo concluiu que a remoção dos metais foi realizada majoritariamente pela precipitação na fase insolúvel, e que a quitina é um bom substrato para a promoção de alcalinidade e remoção de acidez de águas impactadas, concordando com DAUBERT e BRENNAN (2007).

SIMIONATO et al (2006) isolaram a quitina a partir de crisálidas do bicho da seda, utilizando um processo modificado empregado para a extração de quitina de crustáceos. A quitina extraída foi então caracterizada através da análise com (MAS)¹³C NMR e MEV. Esta quitina foi empregada para a adsorção de alumínio de um efluente de uma indústria têxtil, que continha altas concentrações de metais, corantes e surfactantes. O pH das soluções foi ajustado e então agitadas a 250 rpm, a uma temperatura de 20°C. O efluente da indústria têxtil ensaiado foi coletado após o tratamento na indústria por floculação e coagulação com sulfato de alumínio. Os ensaios do efluente da indústria têxtil foram realizados através de cromatografia em colunas. Os ensaios mostraram que a quitina foi capaz de remover o alumínio em níveis abaixo do nível máximo permitido pelo CONAMA para lançamento de efluentes (3,0 mg/L), possuindo grande capacidade de remoção de Al³⁺, tanto em efluentes quanto em água sintética. A adsorção pela quitina se ajustou melhor ao modelo de isoterma de Freundlich.

4 MATERIAIS, TÉCNICAS ANALÍTICAS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (LIMA e LaRA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Universidade de São Paulo (EESC–USP/SMM). A parte experimental foi realizada no período de abril de 2011 a março de 2012. As amostras de água de ETA foram provenientes da Estação de Tratamento de Água Habitasul (localizada em Jurerê Internacional - Florianópolis/SC) coletadas nos meses de novembro, dezembro de 2011 e janeiro de 2012. A água de poço artesiano foi coletada na cidade de Araranguá/SC nos meses de outubro de 2011 e março de 2012. De acordo com os itens 3.2 e 3.3, a faixa estimada de Al^{3+} encontrada em águas tratadas e de poços artesianos admitida nesse estudo foi de zero a 3,00 mg Al^{3+} /L.

4.1 MATERIAIS

A Carboximetilcelulose de sódio (CMC) foi adquirida da Sigma Aldrich®. Foram adquiridas CMC de pesos moleculares diferentes: 700000 Daltons (Figura 11a) e 250000 Daltons (Figura 11b). Os testes preliminares de solubilidade e filtração demonstraram que ambas possuíam a mesma solubilidade, contudo a CMC 250000 Daltons possui maior facilidade para a filtração em membranas de 45 µm, sendo por isso utilizada nos experimentos posteriores. A fórmula química da CMC é $(C_{28}H_{30}Na_8O_{27})_n$ com grau de substituição de 0.9 (Figura 10).

A quitina utilizada provém da casca de camarão, e foi gentilmente cedida pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental (LabTox) da Universidade Federal de Santa Catarina. A quitina foi produzida através de procedimento normal de purificação. Esse processo consiste em um pré-tratamento com água corrente para separação do material grosseiro como material vegetal, porções de tecido e outros materiais. Logo após, é realizada a desmineralização através da adição de ácido clorídrico (HCl) é realizada. Em seguida ocorre a desproteíntização com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). A desodorização é então realizada com Hipoclorito de Sódio (NaClO) e finalmente é feita secagem do material a temperatura ambiente (Figura 11c) (CARDOSO, 2008; MOURA ET AL, 2006).

Após esse processo, a quitina foi pulverizada em liquidificador e peneirada para promover maior homogeneidade e superfície de contato,

sendo essa a utilizada nos experimentos (Figura 11d). A estrutura da QTN é apresentada na Figura 10.

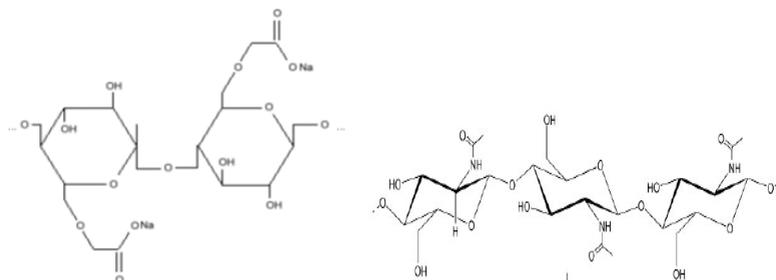


Figura 10 – Estrutura química da Carboximetilcelulose de sódio (esquerda) e quitina (direita)

Os biopolímeros foram aplicados em pó/grânulos em todos os experimentos, não sendo realizada nenhuma manipulação no que tange à presença de meio de suporte. As soluções sintéticas contendo Al³⁺ foram preparadas através da adição de sulfato de alumínio em pó à água desionizada. O sulfato de alumínio foi de fórmula molecular Al₂(SO₄)₃·(14-18) H₂O.

O banho-maria com agitação utilizado nos experimentos cinéticos e isotérmicos em batelada foi da marca Dubnoff modelo 252, com capacidade para 10 frascos simultaneamente (Figura 12). Nestes experimentos foram utilizados erlenmeyers de 250 mL de polipropileno de alta densidade, com objeto de evitar contaminação com alumínio proveniente de vidrarias comuns (GARCIA et al, 1996).

Os ensaios em fluxo contínuo foram realizados em colunas de vidro de diâmetro interno 1,50 cm e 65 cm altura, com torneira de teflon e placa porosa G3 anexada na extremidade inferior. As colunas preenchidas com quitina são apresentadas na Figura 13.



Figura 11 - (a) Caboximetilcelulose de sódio 700000 Da; (b) Carboximetilcelulose de sódio 250000 Da; (c) quitina bruta; (d) quitina final preparada



Figura 12 – Banho termostático utilizado nos experimentos isotérmicos e cinéticos em batelada

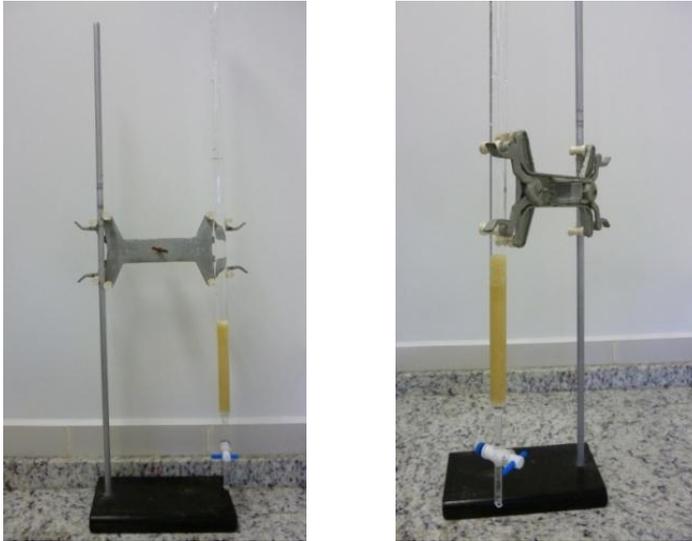


Figura 13 - Coluna para ensaio em fluxo descendente contínuo preenchida com 1,4 gramas de quitina

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

O medidor de pH utilizado foi da marca ThermoFisher modelo Scientiphic Orion 3 Star. Para as análises de espectrofotometria ultravioleta (UV) foi utilizado o espectrofotômetro da marca Varian, modelo E-11. Os reagentes utilizados para a mensuração das espécies analisadas na água sintética e na água bruta foram provenientes de kits para espectrofotometria visível da marca HACH[®]. O espectrofotômetro utilizado foi o modelo DR2010. As espécies analisadas no espectrofotômetro e as faixas de detecção de cada método utilizado estão apresentadas na Tabela 02.

O Aluminom Method é um método colorimétrico de determinação quantitativa de alumínio. Nos métodos colorimétricos, um espectrofotômetro operando em uma determinada faixa de onda no espectro visível analisa a absorbância de determinada solução, e através de curvas de calibração pré-determinadas, uma concentração de determinado elemento é atribuída à solução.

Nos métodos colorimétricos é necessário, de modo a se evitar interferências na leitura, que certas substâncias presentes na solução sejam estabilizadas para não serem medidas como a espécie de interesse.

No caso do Alumínom Method, é utilizado ácido ascórbico para retirar da amostra o Ferro e Manganês presentes, assim esses íons não influenciarão na coloração final pelo corante. O complexo “ácido ascórbico – metal” não é visível em espectrofotometria visível, pois possui diversas ligações duplas entre carbono e hidrogênio (covalentes) que são fortes e não possuem orbitais “d” e portanto não geram cor. As ligações duplas do ácido ascórbico são C=C e C=O, não existem ligações duplas com hidrogênio. Por outro lado, o Fe e o Mn têm, sim, elétrons d (FORNARO e COICHEV, 1998).

Tabela 02 – Elementos analisados por colorimetria

Elemento	Método de detecção	Espécie medida	Faixa de detecção	Sensibilidade
Alumínio	Aluminom Method	Al ³⁺	0 a 0,80 mg/L	0,01 mg/L
Ferro	Ferrozine Method	Fet	0 a 1,300 mg/L	0,001 mg/L
Manganês	PAN Method	Mnt	0 a 0,700 mg/L	0,001 mg/L
Sulfato	SulfaVer 4 Method	SO ₄ ⁻²	0 a 70 mg/L	1 mg/L
Sílica	Heteropoly Blue Method	SiO ₂	0 a 1,60 mg/L	0,001 mg/L

Fet - Ferro total

Mnt - Manganês total

No caso do Aluminom Method a espécie mensurada é a de Al³⁺, através da adição de uma substância corante (AluVer 3) no espectro visível após se ligar com o Al³⁺ presente nas amostras, apresentando uma coloração vermelho-alaranjada (522 nm), com intensidade mais intensa com o aumento da concentração de Al³⁺ na solução.

Após a coloração, um branco é preparado através da adição de um branqueador (Bleaching 3), o qual elimina a absorção de luz pelo composto corado. Os outros métodos colorimétricos utilizados seguem os mesmos princípios. Os métodos e reagentes utilizados na mensuração das outras substâncias podem ser consultados nos manuais do espectrofotômetros DR2010 da Hach®.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O aparelho utilizado foi um JEOL modelo JSM-6390LV. As amostras analisadas por MEV foram previamente cobertas com pó de ouro (gold sputtering). As análises foram realizadas com diversas ampliações (50-4000x) e potência de feixe de 10kV. As análises EDS (Sistema de Energia Dispersiva) para a caracterização qualitativa e caracterização química da superfície do material também foram realizadas.

A Espectroscopia infravermelha foi realizada através da técnica de transformada de Fourier (FTIR). Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva), contudo permite a realização de múltiplas leituras de uma mesma amostra, aumentando assim a sensibilidade da análise. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP). O modelo usado para essa análise foi da marca Perkin Elmer modelo Spectrum 400.

4.3 MÉTODOS

Em primeiro lugar, foram efetuados ensaios prévios de solubilidade da CMC. Experimentos de remoção de alumínio em regime de batelada, junto com estudos isotérmicos e cinéticos com objeto de caracterizar o mecanismo e a velocidade do processo de remoção foram também efetuados. Ensaios de remoção do íon metálico em regime de fluxo contínuo a escala laboratorial foram realizados. Com o intuito de caracterizar os complexos Al-QTN formados, estudos por MEV e FTIR foram também realizados posteriormente.

Os experimentos isotérmicos e cinéticos foram realizados em replicata e de maneira idêntica para ambos os biopolímeros. Visando minimizar erros experimentais devido à presença de alumínio no ambiente, os materiais utilizados nos experimentos foram previamente enxaguados com solução ácida concentrada de ácido clorídrico, lavados e enxaguados com água destilada e posteriormente secados (GARCIA et al, 1996).

4.3.1 Solubilidade da CMC

Previamente ao início dos ensaios isotérmicos, foram realizados ensaios de modo a estudar a solubilidade da Carboximetilcelulose (250000 e 700000 Daltons) em função do pH. Esse estudo prévio visou determinar o pH próximo da neutralidade no qual a solubilidade da CMC é mínima, facilitando uma possível futura retirada por processos mecânicos da CMC em excesso e dos complexos formados com o alumínio.

Foram aplicadas quantidades variadas do biopolímero em erlenmeyers de polipropileno (de 0,30 g/L a 1,00 g/L) em 200 mL de soluções sintéticas de Al^{3+} em diferentes pHs (3,5 a 7,2). As amostras de pH 6,5 7,0 e 7,2 foram preparadas com solução tampão de fosfato,

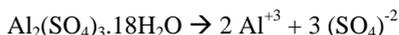
para a manutenção do pH durante o experimento. Essa solução tampão foi preparada através da adição de diidrogênio fosfato de sódio (NaH_2PO_4) e monoidrogênio fosfato de sódio (Na_2HPO_4). As amostras foram então agitadas durante aproximadamente duas horas em temperatura ambiente. Após este período, a solução foi filtrada em membranas de acetato de celulose de porosidade 45 μm (LETTERMAN e DRISCOLL, 1994). O filtrado foi então analisado por Espectrofotometria Ultravioleta (UV) na faixa de 200 a 380 nanômetros.

4.3.2 Ensaios de remoção e isotérmicos

Para realizar as isotermas, os biopolímeros foram dispostos em recipientes contendo soluções sintéticas (SS) com concentrações pré-determinadas de Al^{3+} , preparadas através da adição de sulfato de alumínio em água deionizada. O pH não foi controlado. As concentrações de Al^{3+} desejadas em cada amostra foram atingidas através da diluição de uma solução-mãe (SM) de 1,50 ou 3,00 mg Al^{3+}/L . A preparação da SM de 3,00 mg Al^{3+}/L seguiu a seguinte estequiometria:

P.M. Al = 27 g/mol

P. M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ a } 18\text{H}_2\text{O}$ = 666,43 g/mol



$$\frac{666,43 \text{ g/mol}}{X \text{ g}} = \frac{54 \text{ g/mol}}{3,0 \cdot 10^{-3} \text{ g}}$$

$$X = 0,037 \text{ g de Sulfato de alumínio}$$

Assim para se obter uma concentração de 3,00 mg Al^{3+}/L na SS, a quantidade de 0,074 g de Sulfato de Alumínio foi adicionada em um balão volumétrico contendo 2 litros de água desionizada, obtendo-se a SM correspondente. A SM contendo 1,50 mg Al^{3+}/L é obtida utilizando-se a metade da quantidade de sulfato de alumínio em uma mesma quantidade de água desionizada. Houve pequenas variações na SM preparada em cada experimento, refletindo posteriormente na concentração das soluções derivadas. O pH das SM, tanto de 1,50 quanto da de 3,00 mg Al^{3+}/L ficou entre 4,7 e 4,8 (Tabela 03).

Os experimentos isotérmicos e de remoção de alumínio foram efetuados segundo o esquema da Figura 14. Para cada ensaio foram

preparadas, por diluição da SM correspondente, nove soluções de 200 mL contendo diferentes concentrações de Al^{3+} (0,05 – 1,50 mg Al^{3+} /L ou 0,05 – 3,00 mg Al^{3+} /L) e um branco. As soluções foram adicionadas em erlenmeyers de polipropileno de alta densidade, e então aplicadas a cada frasco uma quantidade fixa pré-estabelecida do biopolímero a ser analisado. Os recipientes foram então acoplados a um banho termostático, permitindo o controle de temperatura e agitação durante todo o experimento. Para se certificar que o equilíbrio na solução foi atingido, os ensaios foram realizados em um período de 24h.

No final de cada experimento, cada solução foi retirada e filtrada em filtros de acetato de celulose (porosidade 45 μm). A quantidade de Al^{3+} no filtrado foi então mensurada e a espectroscopia na faixa do UV dos filtrados realizadas. Uma ilustração dos experimentos é demonstrada na Figura 14.

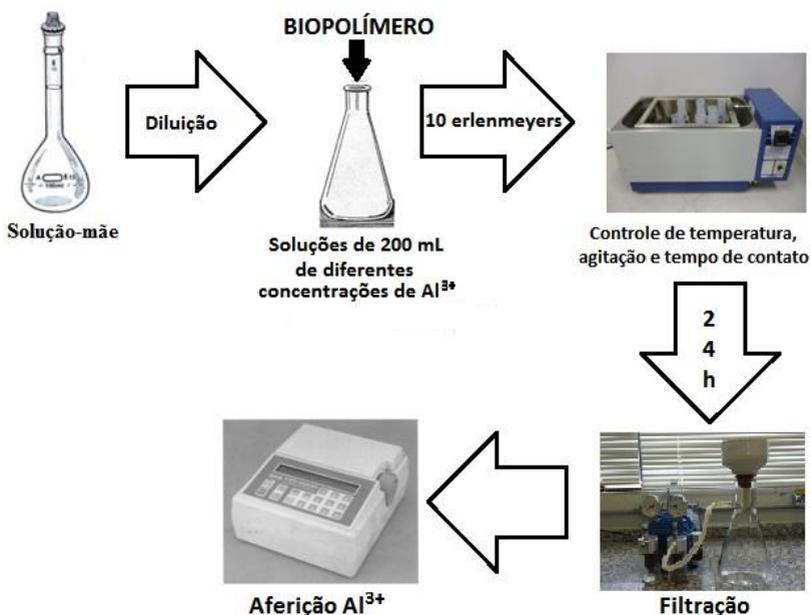


Figura 14 - Esquema dos experimentos isotérmicos e de remoção em solução sintética

Para o controle de pH nos experimentos que necessitaram de decréscimo mesmo, ácido nítrico (HNO_3 54%) foi utilizado. Os parâmetros controlados nos experimentos estão resumidos na Tabela 03.

Tabela 03- Parâmetros dos experimentos isotérmicos em solução sintética

Quant. CMC	[Al ³⁺] (mg/L)	pHi - pHf	tempo (horas)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Aplicação
0.80 g/L	0,05 - 1,50	4,3 - 7,0	0 - 24	180	23	em pó
	0,05 - 1,50	2,7 - 4,0*	0 - 24	180	23	em pó
1.00 g/L	0,05 - 1,50	4,5 - 6,8	0 - 24	180	23	em solução
	0,05 - 3,00	4,5 - 6,9	0 - 24	180	23	em pó
2.00 g/L	0,05 - 1,50	4,6 - 6,6	0 - 24	180	35	em pó
	0,05 - 1,50	4,5 - 7,0	0 - 24	180	23	em pó
Quant. QTN						
0.15 g/L	0,05 - 3,00	4,5 - 6,1	0 - 24	180	23	em pó
0.80 g/L	0,05 - 3,00	4,6 - 6,7	0 - 24	180	23	em pó

pHi = pH inicial da solução mais concentrada pHf = pH final da solução mais concentrada após tratamento * em presença de Ácido Nítrico

4.3.3 Ensaios de remoção e cinéticos

Os experimentos cinéticos e de remoção de alumínio foram efetuados segundo o esquema da Figura 15. Foram efetuados ensaios em SS, água proveniente de pré-filtro de ETA e água de poço artesiano. Os experimentos realizados em SS foram realizados com três diferentes concentrações iniciais de Al³⁺, de acordo com a Tabela 04. Nove erlenmeyers contendo a mesma concentração desejada de Al³⁺ foram então acoplados a um banho termostático com agitação e temperatura constantes durante intervalos a intervalos de tempo pré-estabelecidos.

No tempo $t_o = 0$ foram adicionadas quantidades iguais de CMC ou QTN e a intervalos de tempo t pré-determinados uma amostra foi retirada, filtrada em filtro de acetato de celulose (porosidade 45 µm) e a concentração de Al³⁺ medida. As concentrações iniciais e finais (após 24 horas – término do experimento) de Fe_t, Mn_t, SO₄⁻², SiO₂ foram também mensuradas para água de ETA e poço artesiano.

Os parâmetros e dados dos experimentos cinéticos em SS, em água de ETA e água de poço artesiano são apresentados na Tabela 04.

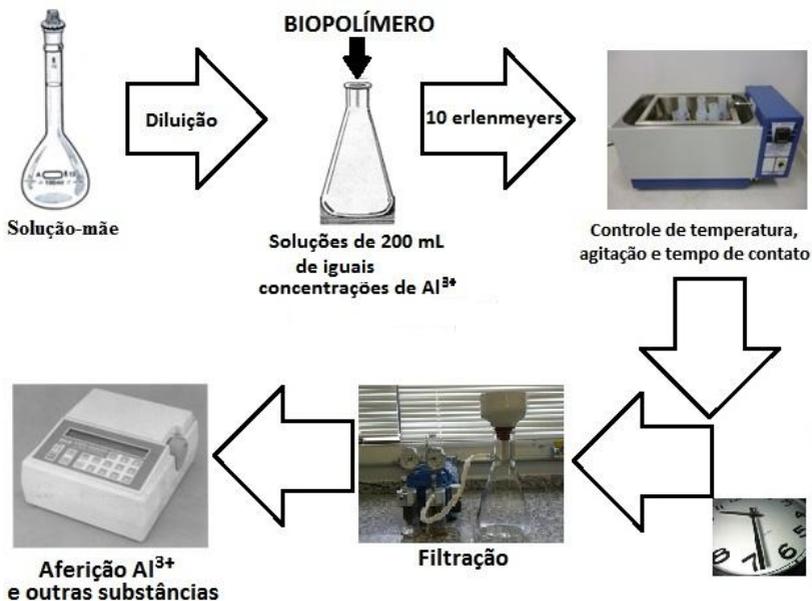


Figura 15 - Esquema dos experimentos cinéticos e de remoção em solução sintética, água decantada de ETA e de água de poço artesiano

Tabela 04 – Parâmetros dos experimentos cinéticos

Solução Sintética						
Quant. CMC	[Al ³⁺] (mg/L)	pHi - pHf	tempo (horas)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Aplicação
0,80 g/L	0,18	4,6 - 6,7	0 - 24	180	23	em pó
1,00 g/L	0,33	4,7 - 6,6	0 - 24	180	23	em pó
Quant. QTN						
0,15 g/L	0,83	4,6 - 6,4	0 - 24	180	23	em pó
0,80 g/L	0,83	4,7 - 6,6	0 - 24	180	23	em pó
Quant. QTN Água de ETA						
0,15 g/L	0,15	7,33 - 7,30	0 - 24	180	23	em pó
Quant. QTN Água de poço						
0,80 g/L	0,83	4,6 - 6,4	0 - 24	180	23	em pó
2,00 g/L	0,83	4,7 - 6,6	0 - 24	180	23	em pó

pHi = inicial da solução mais concentrada pHf = final da solução mais concentrada

4.3.4 Ensaios de remoção em coluna

Os ensaios de filtração em escala laboratorial em coluna (Figura 16) foram realizados em colunas de vidro de 80,00 cm de altura e 1,50 cm de diâmetro interno. A coluna foi preenchida com diferentes quantidades (5,00, 1,40 e 0,55 gramas – Tabela 05) de quitina previamente em contato com água destilada e deixada em descanso

durante um período de 24 horas. A alimentação do sistema foi realizada através de gravidade, com um reservatório acoplado à coluna e o fluxo descendente controlado através da coluna d'água formada acima da QTN. Os ensaios foram realizados apenas com água de poço artesiano.

Tabela 05 - Taxas de filtração aplicadas nos ensaios em coluna laboratorial

	Quantidade de quitina		
	5.0 gramas	1.4 gramas	0.55 gramas
Taxa ($m^3 m^{-2} h^{-1}$)	0,84	2,75	6,71
Fluxo ($mL min^{-1}$)	2,50	14,2	19,8
Tempo de ensaio (min)	1440	720	780
Volume de quitina (cm^3)	70	19,8	7,8
Tempo de detenção hidráulico (min)	28	1,4	0,4

Em intervalos de tempo predeterminados amostras de 50 mL foram mensuradas em termos de Al^{3+} . As concentrações iniciais e finais (término do experimento) de Ferro total (Fe_T), Manganês total (Mn_T), Sulfato (SO_4^{-2}), e Sílica (SiO_2) foram também mensuradas.

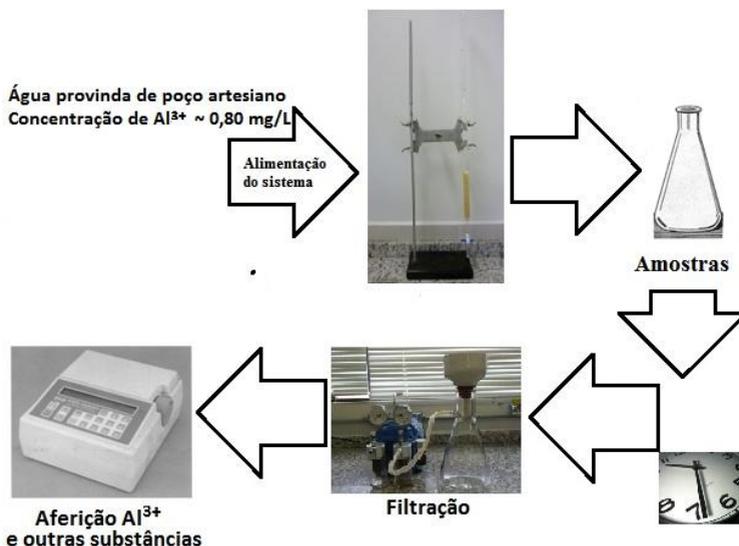


Figura 16 - Esquema dos ensaios em coluna de fluxo contínuo descendente

4.3.5. Caracterização das amostras

A quitina utilizada nos experimentos e os complexos Al-QTN foram caracterizados por MEV/EDX e espectroscopia infravermelha FTIR. Para a preparação das amostras para análises por MEV e FTIR, a quitina foi previamente saturada de Al^{3+} deixando a quitina em contato com solução sintética (SS) contendo 5,00 mg Al^{3+} /L durante 24 horas. Após esse período a solução foi removida por filtração e a quitina continuamente lavada com uma solução de 1,50 mg Al^{3+} /L até a variação na concentração do filtrado ser nula. A amostra de quitina saturada com Al^{3+} proveniente de água de poço foi a resultante do experimento de saturação do item 4.3.4 (terceiro ensaios da Tabela 05). As amostras foram secas à temperatura ambiente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SOLUBILIDADE DA CMC EM FUNÇÃO DO pH

Para determinar as solubilidades da CMC foram utilizados os dois tipos de CMC: Carboximetilcelulose de sódio 250000 Daltons e Carboximetilcelulose de sódio 700000 Daltons. A utilização preliminar destes dois tipos do mesmo biopolímero foi avaliar o comportamento entre as duas opções e posteriormente decidir pela melhor opção para a remoção do alumínio residual nos experimentos seguintes.

Os resultados demonstraram que em pHs na faixa da neutralidade (6,5 – 7,8), ambas CMCs apresentam pequena absorbância no espectro UV (λ : 200-260 nm), indicando baixa solubilidade das mesmas nesse pH. Em maiores quantidades, a CMC tende a se solubilizar mais, com um aumento de absorbância em soluções de mesmo pH porém maiores concentrações, como observado nos gráficos das Figuras 17 e 18.

Os ensaios seguintes consistiram tanto em modificar a concentração de ambas CMCs bem como o pH da amostra. A redução do pH foi feita através da adição de ácido (HNO_3 54%), diluído previamente em água deionizada na proporção 1:10. Os resultados demonstram que em pHs ácidos (≤ 6) as CMCs começa a se solubilizar, tornando-se visivelmente mais solúveis em pHs abaixo de 4.

Os testes preliminares demonstraram que em pH neutro as CMCs permanecem insolúveis, o que facilitaria a remoção do excesso das mesmas após a complexação/adsorção com o alumínio. Apesar dos resultados semelhantes, a filtração das amostras com 700000 Daltons foi dificultosa, fato que decidiu o uso da CMC 250000 Daltons para os experimentos posteriores. Com base nestes resultados e na bibliografia (FRANCO et al, 2006), uma quantidade de CMC 250000 Daltons de 0,80 g/L e um pH o mais próximo possível da neutralidade foi utilizado nos experimentos de remoção iniciais.

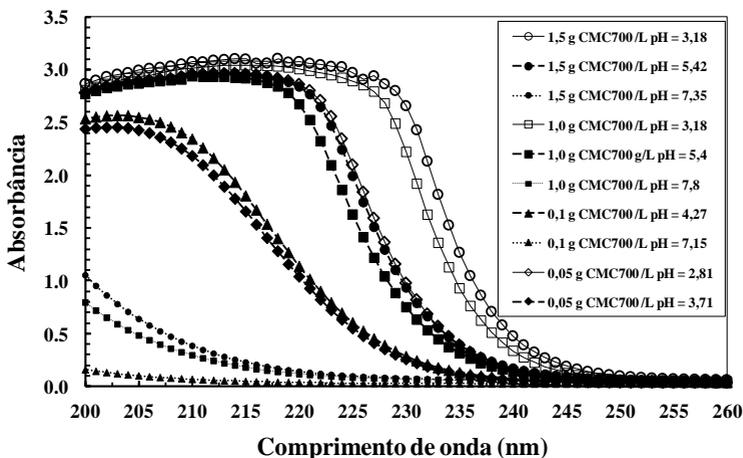


Figura 17 – Espectro ultravioleta da CMC 700000 Da, demonstrando a solubilidade em função da quantidade de CMC e pH

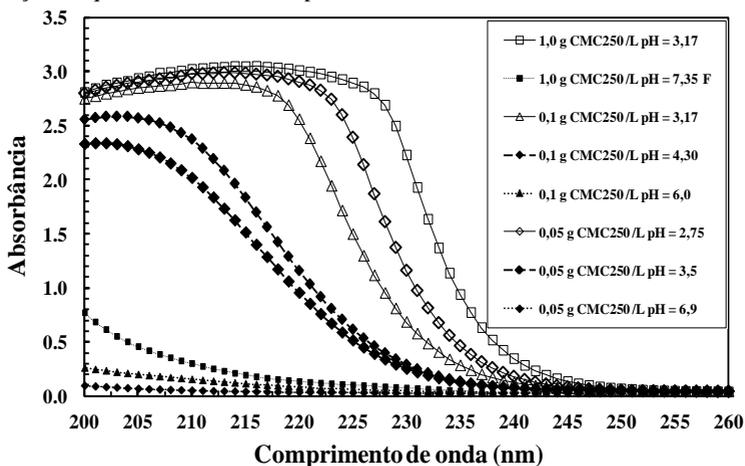


Figura 18 - Espectro ultravioleta da CMC 250000 Da, demonstrando a solubilidade em função da quantidade de CMC e pH

5.2. REMOÇÃO DO ALUMÍNIO

5.2.1 Remoção de Al^{3+} em solução sintética

Os primeiros experimentos foram realizados utilizando-se 0,80 g/L de CMC a 23°C e com concentrações de íon metálico variando entre 0,05 e 1,50 mg Al^{3+} /L. Os resultados são mostrados na Figura 19. A

remoção média na faixa analisada foi perto de 26%, sendo esse resultado considerado bem abaixo do esperado, e, portanto insatisfatório. Para o estudo da influência do aumento da quantidade inicial de CMC na remoção de alumínio, outro ensaio com concentração de 1,00 g/L de CMC foi realizado com concentrações 0,05 a 3,00 mg Al^{3+} /L. Foi observado através desses dois ensaios que o aumento no teor de CMC diminuiu a remoção média de Al^{3+} , a apenas 15%.

Foi observada uma grande variação no comportamento da remoção, com variações positivas e negativas na remoção entre pontos consecutivos analisados. (Figura 19). Esse fenômeno foi creditado à formação de “gomas” que ocorrem quando a CMC é aplicada em pó a soluções (Figura 20). Estas “gomas” são possivelmente devidas à tendência à formações de géis de CMC, e provavelmente interferem na capacidade da CMC na remoção de íons Al^{3+} ao modificar a superfície de contacto entre o biopolímero e a solução. Os ensaios com um teor de CMC de 2,0 g/L apresentaram resultados algo melhores, embora resultaram também em baixas remoções, pouco maior que 30% em média.

Outra tentativa realizada para promover o aumento da remoção pela CMC foi a diminuição de pH da solução, visando uma maior solubilização da CMC aplicada em pó na solução, propiciando um maior contato com Al^{3+} . A adição de 1,00 g/L de CMC a soluções de pH inicial de 2,8 e concentrações variando de 0,05 a 1,50 mg Al^{3+} /L foi utilizado nos experimentos seguintes. O resultado obtido foi significativamente maior que no teste anterior com a mesma quantidade de CMC, com uma remoção média de 30% de Al^{3+} , porém ainda distante de um resultado considerado satisfatório. Contudo, este ensaio a baixo pH permite concluir que nessas condições a remoção de alumínio é devida a interação do mesmo com a CMC e não a um processo de precipitação na forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Outra tentativa para aumentar significativamente a remoção foi a dispersão prévia da CMC (1,00 g/L), visando diminuir a formação de “gomas”. A CMC foi previamente dispersada aplicando a CMC em baixas quantidades em alta agitação a grande volume de água desionizada e aplicada em soluções variando de 0,05 a 1,50 mg Al^{3+} /L. Esse experimento foi o que obteve pior remoção média, por volta de 18%.

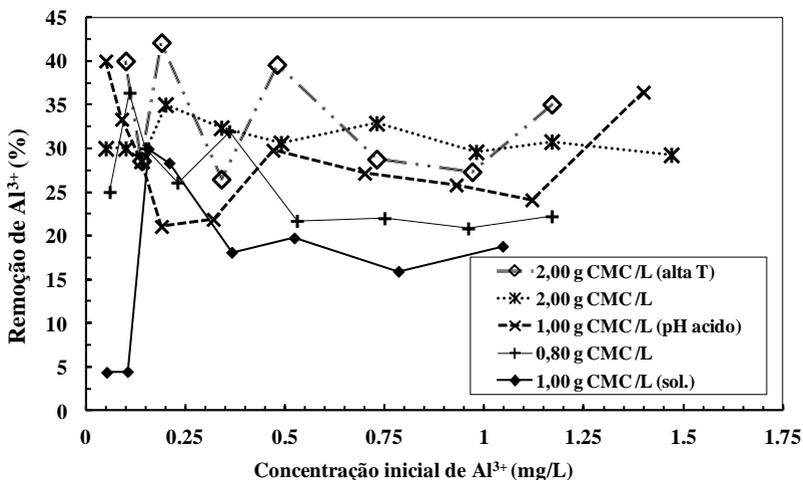


Figura 19 - Remoção de Al³⁺ em solução sintética pela carboximetilcelulose



Figura 20 - Formação de "gomas" na aplicação de CMC em soluções

Outra tentativa foi realizada através do aumento da temperatura (de 23°C para 35°C) e manutenção da quantidade de 2,00 g/L de CMC. Embora nestas condições fossem obtidos os melhores resultados, estes não foram satisfatórios, com remoção média não maior que 35%.

No caso da QTN, a concentração inicial utilizada para os experimentos foi de 0,80 g/L, sendo que a remoção com essa quantidade foi de 100% em todas as concentrações de Al³⁺ analisadas (0,05 a 3,00 mg Al³⁺/L). Assim, um experimento com concentração de 0,15 g/L de QTN foi conduzido, na faixa de 0,05 a 3,00 mg/L de Al³⁺. Essa concentração apresentou uma remoção superior a 94% em média na faixa analisada de Al³⁺. Os resultados comparativos entre CMC e QTN são apresentados na Figura 21.

Embora a remoção de alumínio via formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ insolúvel não possa ser absolutamente descartada, dado que em condições análogas com CMC apenas uma média de 26% foi removida, pode-se dizer que a remoção de Al^{3+} nos experimentos com QTN aconteceu principalmente por meio de interação com o biopolímero, seja via adsorção e/ou complexação.

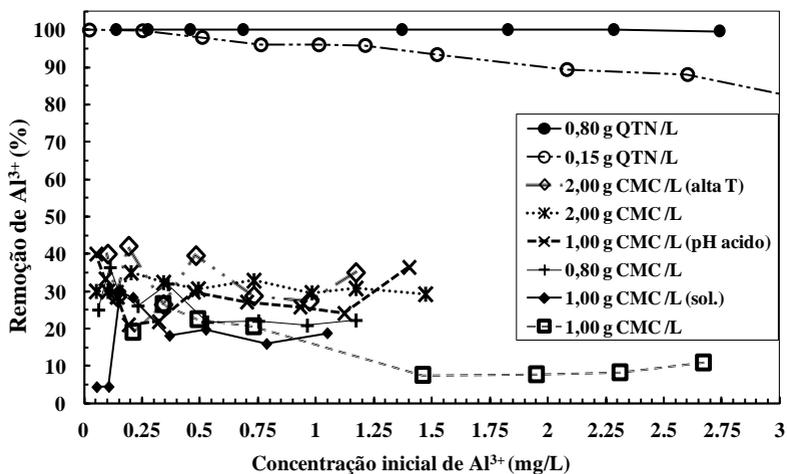


Figura 21 - Comparação da remoção de Al^{3+} em solução sintética entre a CMC e QTN

Uma comparação da remoção mínima, média e máxima entre a CMC e QTN é apresentado na Figura 22. De modo a verificar se após a filtração os biopolímeros continuavam presentes na solução, análises no espectro ultravioleta foram conduzidas. O espectro UV emite ondas de comprimento menores que 380 nanômetros, os quais os compostos orgânicos como os biopolímeros apresentam absorvância.

Os resultados para a CMC demonstraram que a mesma tende a estar presente em pequenas concentrações no filtrado nas amostras analisadas, como demonstrado na Figura 23. Em pH ácido a CMC aparece no espectro claramente, indicando grande solubilização da mesma, de acordo com os teste preliminares.

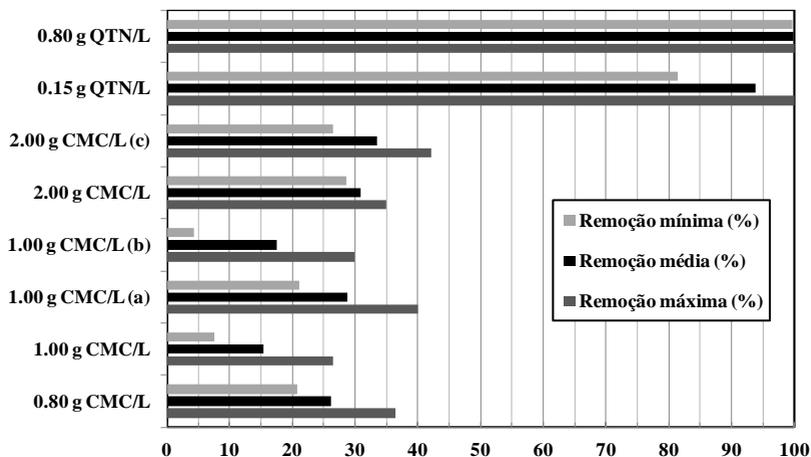


Figura 22 - Remoção mínima, média e máxima pela CMC e QTN em solução sintética; (a) pH ácido, (b) CMC solubilizada, (c) experimento a 35°C

Tabela 06 – Remoção (mg/L) e desvio padrão em Solução Sintética

	Concentração de Al ³⁺ (mg/L)					
	0,20	0,50	0,75	1,00	1,20	3,00
0,80 g/L QTN	0,20±0	0,50±0	0,75±0	1,00±0	1,20±0	3,00±0
0,15 g/L QTN	0,20±0	0,50±0	0,74±0,01	0,97±0	1,17±0,007	2,54±0,028
2,00 g/L CMC (c)	0,085±0,028	0,197±0,028	0,205±0,035	0,268±0,035	0,408±0,085	---
2,00 g/L CMC	0,065±0,014	0,153±0,007	0,248±0,007	0,292±0,007	0,367±0,162	---
1,00 g/L CMC (b)	0,064±0,007	0,113±0,14	0,115±0,014	0,202±0,07	---	0,12±0,07
1,00 g/L CMC (a)	0,045±0,007	0,13±0,014	0,2±0,014	0,235±0,007	0,280±0,014	---
1,00 g/L CMC	0,05±0,06	0,08±0,04	0,10±0,05	0,15±0,02	0,12±0,17	0,29±0,03
0,80 g/L CMC	0,06±0,01	0,16±0,02	0,18±0,02	0,20±0,02	0,26±0,18	---

No caso da QTN, a mesma esteve praticamente ausente nas amostras do filtrado, não apresentando nenhuma absorbância característica tanto na solução não filtrada quanto na filtrada (Figura 24). Isso indica que a QTN não se solubiliza no pH do experimento (4,4 – 6,8). Apesar de a QTN ser atóxica, o resultado é de interesse para evitar a perda da mesma durante um possível tratamento. O estudo de remoção de alumínio pelos biopolímeros e solubilidade dos mesmos cabe deduzir que a CMC não é um material adequado para a remoção de Al³⁺ nas concentrações baixas características de águas para abastecimento. Em contraste, a QTN apresenta-se como um biopolímero muito promissor para este tipo de tratamento. Devido à baixa remoção de Al³⁺ apresentada, a CMC foi descartada para os posteriores estudos neste trabalho.

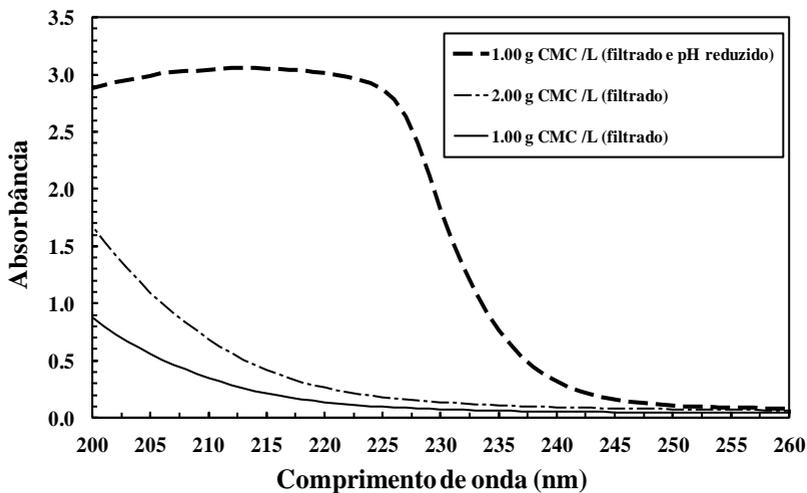


Figura 23 - Espectro ultravioleta típico do filtrado de solução sintética contendo Al^{3+} após tratamento com CMC

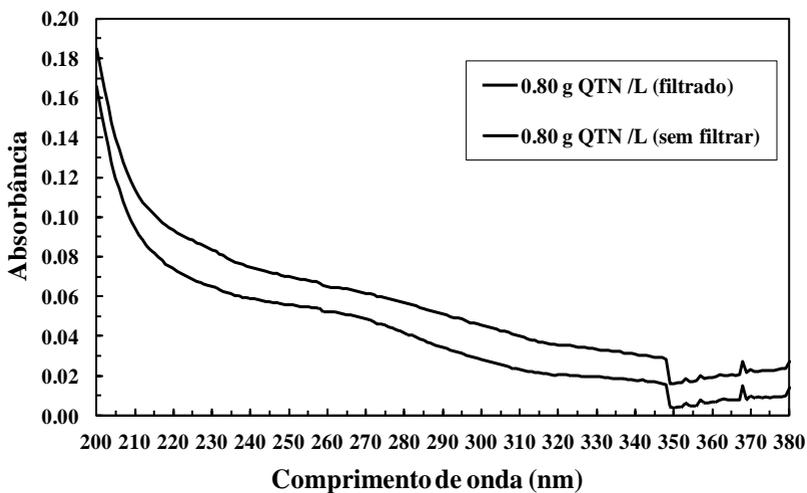


Figura 24 - Espectro ultravioleta típico de solução sintética contendo Al^{3+} após tratamento com QTN

5.2.2 Efeito do pH na remoção de Al^{3+}

No decorrer dos ensaios efetuados houve um aumento no pH das soluções (Tabela 03) devido à remoção do alumínio, o qual apresenta características de ácido de Lewis. Para elucidar se o mecanismo de remoção predominante nos ensaios realizados foi a variação de pH da solução (através da precipitação dos íons metálicos), uma análise da variação do pH nos experimentos foi realizada. Para esse intento, uma comparação gráfica entre pH e remoção foi elaborada, e está apresentada na Figura 25.

Segundo a literatura, um aumento do pH de 4,8 para 6,8 deve apresentar uma alta remoção de Al^{3+} na solução, através da precipitação do mesmo em hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ (STUMM e MORGAN, 2002). Contudo, a Figura 26 demonstra que a variação de pH nos experimentos com CMC foi maior que a apresentada pela QTN, e a remoção apresentada pela QTN ($\geq 94\%$) superior que a apresentada pela CMC ($\leq 35\%$). Esse fato permite-nos inferir que a variação de pH não foi o mecanismo de remoção predominante para a QTN, podendo ter apresentado um importante papel na remoção pela CMC.

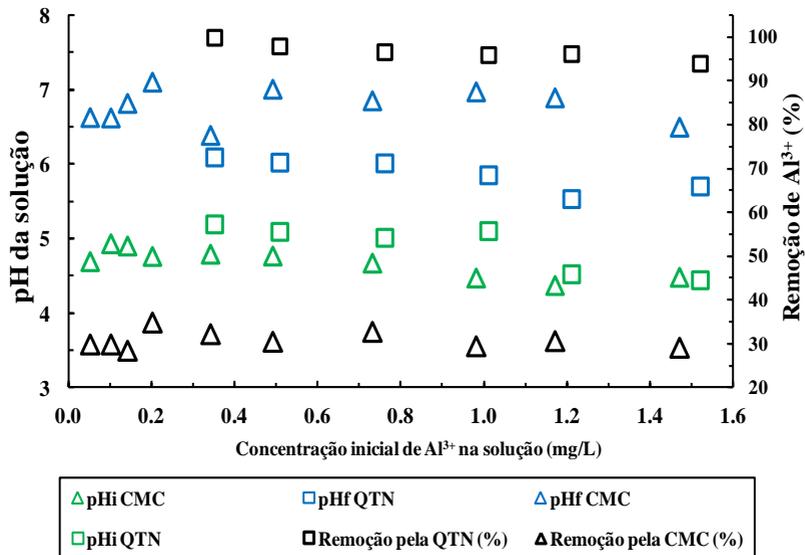


Figura 25 – Variação do pH versus remoção de Al^{3+} pela CMC e QTN (2,00 g CMC/L e 0,15 g QTN/L) em solução sintética

Na figura 23 estão apresentados os resultados das remoções *versus* a variação de pH. De modo geral a variação de pH nos experimentos com CMC variou entre 1,0 a 2,5, com a remoção girando entre 20 a 40%. No experimento com QTN a variação de pH ficou entre 0,8 e 1,3 e a remoção por volta de 94%. Esse estudo permite-nos inferir que, embora possa ter apresentado um importante papel na remoção de Al^{3+} pela CMC, a variação de pH não foi o mecanismo de remoção predominante para a QTN.

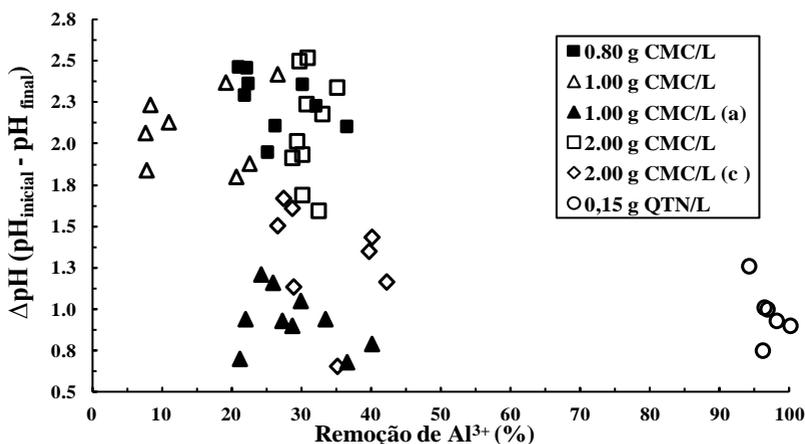


Figura 26 - Variação de pH *versus* remoção de Al^{3+} nos experimentos com CMC e QTN em solução sintética

5.2.3 Remoção em água de ETA e de poço artesiano

Para a realização dos experimentos em água de ETA, a água escolhida para a os testes foi a da etapa pré-filtro. Isso foi devido à essa etapa ser anterior à filtragem e possuir maior concentração de Al^{3+} , permitindo que a QTN seja removida na etapa da filtragem em um futuro uso em escala real.

A concentração de Al^{3+} na água pré-filtro da ETA analisada foi relativamente baixa (0,14 mg/L de Al^{3+}) e devido a esse motivo e aos resultados satisfatórios com água sintética, uma quantidade de 0,15 g QTN/L foi utilizada para remoção. Foi observado que essa concentração não foi suficiente para remover o alumínio de forma satisfatória da água de ETA, com uma remoção média de 25% de Al^{3+} . Porém, a QTN

removeu quase a totalidade do Fe_t (99%) e boa parte do Mn_t da água (53%). Esse fato pôde ter ocorrido provavelmente devido a uma maior afinidade da QTN por esses metais ou bem, à presença na composição da água de substâncias que interferem na remoção do Al^{3+} pela QTN.

Contudo, este fato não se repetiu na água de poço artesiano, na qual o Al^{3+} foi removido da solução de modo mais eficaz que o Fe_t e Mn_t , indicando que provavelmente a composição da água possui grande influência na remoção desses metais pela QTN. Experimentos focados à caracterização de substâncias húmicas presentes na água de ETA estão sendo atualmente efetuados em nosso laboratório (LaRA). Devido às baixas concentrações de Al^{3+} das águas captadas da ETA, os testes com a mesma foram finalizados apenas com esse único experimento e concentração de QTN.

Os testes posteriores foram conduzidos com a água de poço artesiano, com concentração de Al^{3+} variando entre 0,80 e 0,84 mg/L. Utilizando-se 2,00 g QTN/L obteve-se uma remoção de 100% de Al^{3+} , 98% do Fe_t , 68% do Mn_t , 4% de Sílica e 19% de Sulfato. Devido aos bons resultados apresentados, o experimento foi realizado com 0,80 g QTN/L nas mesmas condições anteriores. Os resultados foram semelhantes, com uma remoção de 100% de Al^{3+} , 94% de Fe_t , 58% de Mn_t , 31% de Sílica e 15% de Sulfato (Tabela 07).

Assim a concentração de 0,80 g QTN/L foi considerada a ideal para a remoção, pois apresentou resultado semelhante que uma concentração 2,00 g QTN/L, Na Figura 27 é apresenta a comparação gráfica entre as médias de remoção nos ensaios.

Tabela 07 - Remoção de Al^{3+} , Fe_b , Mn_b , SiO_2 e SO_4^{2-} pela QTN em água de ETA e poço artesiano

	[Al^{3+}]	[Fe_b]	[Mn_b]	[SiO_2]	[SO_4^{2-}]	pH
Água pré-filtro de ETA	0.14 ± 0.007	0.06 ± 0.004	0.125 ± 0.018	9.23 ± 1.23	90.5 ± 3.5	7.33
0,15 g QTN /L	0.11 ± 0.01	0.001 ± 0.007	0.058 ± 0.006	6.62 ± 0.06	88.5 ± 2.1	6.84
Remoção média (%)	25 ± 5	99 ± 1	53 ± 12	28 ± 10	2.2 ± 1.5	
Água de poço artesiano	0.83 ± 0.02	0.039 ± 0.007	0.025 ± 0.0007	8.75 ± 0.35	26 ± 1.4	4.75
0,80 g QTN /L	0.00	0.003 ± 0.0007	0.011 ± 0.0007	6.03 ± 0.18	22.00	6.36
Remoção média (%)	100 ± 0	94 ± 0.7	58 ± 0.5	31 ± 0.8	15 ± 10	
2,00 g QTN /L	0.00	0.001 ± 0.0007	0.008 ± 0.0015	8.4 ± 0.42	21 ± 2.82	6.56
Remoção média (%)	100 ± 0	98 ± 2	68 ± 7.5	4.0 ± 1	19 ± 15	

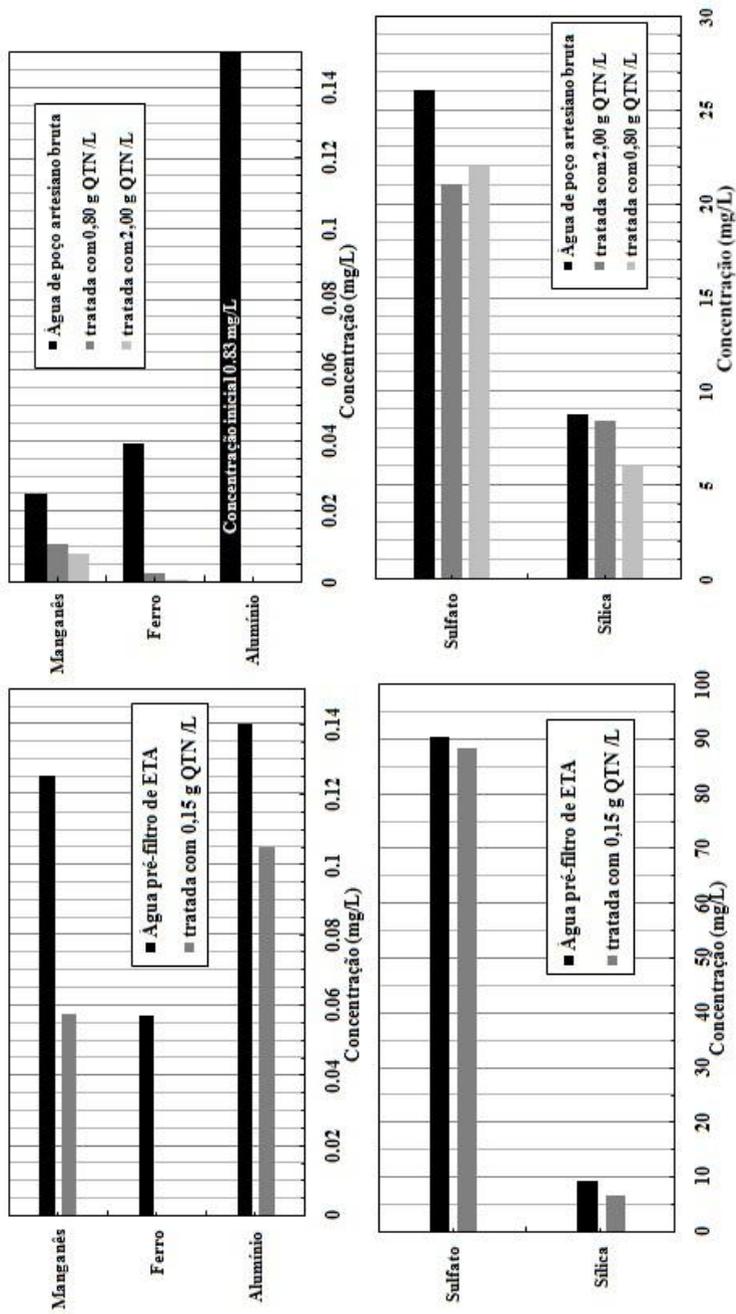


Figura 27 – Comparação grafica entre as médias de remoção de Al^{3+} , Fe_2 , Mn_2 , SiO_2 e SO_4^{2-} em água de ETA e de poço artesiano

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Al^{3+}

A adsorção pelo adsorbato pode ser física ou química. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as moléculas do adsorbato estão retidas na superfície do adsorvente através de forças de van der Waals. As forças que atuam nessas ligações são fracas e possuem interação apenas quando as moléculas estão próximas. Isso ocorre devido às forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida serem maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Como não ocorrem ligações químicas, as propriedades químicas do adsorbato não são modificadas, havendo a possibilidade da formação de diversas camadas de moléculas adsorvidas na superfície. A adsorção química (quimissorção) ocorre quando há transferências de elétrons entre as moléculas do adsorvente e adsorbato. É um processo que ocorre rapidamente, formando uma única camada na superfície, na qual ocorrem as ligações entre os radicais e átomos ligados ao adsorvente, geralmente sendo uma ligação irreversível. A ocorrência dessas ligações faz com que a adsorção química entre em equilíbrio rapidamente (VOLESKY, 1990; SCHIMMEL, 2008).

A caracterização da distribuição da energia dos sítios dos adsorventes é necessária para o estudo e aplicação da adsorção. A caracterização das energias dos sítios de ligação pode explicar como as moléculas são ligadas à superfície do adsorvente. A energia de ligação de qualquer adsorvente para uma molécula alvo pode ser determinada facilmente a partir de isotermas de adsorção. Teoricamente os parâmetros isotérmicos podem ser relacionados com distribuições nos locais de energia do adsorvente, e seus valores determinados podem ser interpretados no que diz respeito ao caráter energético do adsorvente (KUMAR et al, 2011).

A quantidade adsorvida de alumínio q (em mg de Al^{3+} adsorvido por grama de biopolímero) é obtido a partir da relação entre a diferença entre as concentrações inicial C_0 e de equilíbrio C_e (em mg Al^{3+} por litro de solução), dividido pela massa do adsorvente w (em gramas) multiplicados pelo volume de solução V (em litros), de acordo com a equação Eq.1.

Eq.1

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{w}$$

O valor de q apresentado pela equação Eq.1 nos dá o valor da adsorção experimental. Para analisar o comportamento dessa adsorção, quatro modelos isotérmicos foram analisados, permitindo identificar o comportamento da adsorção de Al^{3+} pelos biopolímeros. Foram utilizados modelos de dois parâmetros e de três parâmetros. Os modelos de dois parâmetros foram os modelos de Langmuir e de Freundlich. Os modelos de três parâmetros foram os modelos de Sips e de Tóth.

O modelo de Langmuir propõe uma superfície homogênea que possui sítios de adsorção da mesma energia, sendo a adsorção realizada em monocamada com energia de adsorção homogeneia. Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção, que assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química, configurando um mecanismo de quimissorção. Considera-se implicitamente que o sistema é ideal e que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados. Assume-se também que a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície, não dependendo da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas em sítios vizinhos, ou seja, que não há interação entre as moléculas adsorvidas. Essa isoterma é caracterizada pela formação de um platô no valor de q com o aumento da concentração de equilíbrio (HO et al, 2011; NG et al, 2002; FOO e HAMEED, 2009). Este modelo está representado pela equação Eq.2.

Eq.2

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

sendo q_e a quantidade adsorvida (mg de Al^{3+} /g de biopolímero) no equilíbrio, q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg Al^{3+} /g de biopolímero), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg) e C_e a concentração de Al^{3+} na solução em equilíbrio (mg Al^{3+} /L). Com a linearização da equação Eq.2 temos a equação Eq.3, com a qual podemos calcular os valores q_{max} e K_L por meio do gráfico C_e/q_e versus C_e .

Eq.3

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

O modelo de Freundlich foi formulado através de observações empíricas. Esse modelo admite superfície não homogênea, e que os sítios de adsorção não possuem energia equivalente e que a adsorção é reversível e em policamada. Admite-se que há uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, caracterizando o mecanismo de fisissorção. O modelo prevê que com os sítios mais fortes de ligação são ocupados em primeiro lugar, e então a energia de adsorção do sítio diminui exponencialmente até a conclusão do processo de adsorção (HO et al, 2011; FOO e HAMEED, 2009). A representação matemática é dada pela equação Eq.4.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

sendo q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_e a concentração de Al^{3+} na solução em equilíbrio, K_F a constante de Freundlich (L/g) e n a constante de heterogeneidade da superfície. Quando $1/n = 1$ temos uma isoterma linear e o sistema tem constante energia livre em todas as concentrações de adsorbato; um valor de $1/n < 1$ obtém uma isoterma côncava com o adsorbato ligado através de ligações cada vez mais fracas ao adsorbente; $1/n > 1$ obtemos uma isoterma convexa onde uma maior presença de adsorbato melhora a energia livre de adsorção (KELESOGLU, 2007). Um valor de n maior que 2 representa uma adsorção bastante favorável. Os valores K_F e n são obtidos através da forma linear do modelo, dado pela equação Eq.5, e pelo gráfico de *Log. C_e versus Log. q* .

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

O primeiro modelo de três parâmetros analisado foi o modelo de Sips. Esse modelo é formulado como uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo admite que a baixas concentrações de adsorbato a adsorção é realizada como proposto pelo modelo de Freundlich, enquanto que a concentrações maiores a adsorção se comporta como o modelo de Langmuir, com adsorção em monocamada pelo adsorbato (HO et al, 2011; FOO e HAMEED, 2009; KUMAR et al, 2011). Esse modelo é representado pela equação Eq.6.

Eq.6

$$q_e = \frac{q_{\max} K_S C_e^m}{1 + K_S C_e^m}$$

sendo q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção, C_e a concentração de Al^{3+} na solução em equilíbrio, K_S a constante do modelo (L/mg) e m o expoente do modelo de Sips. O expoente m é um indicativo da homogeneidade do adsorvente, sendo que valores próximos a um indicam alta homogeneidade (Langmuir) e valores próximos a zero grande heterogeneidade (Freundlich). A linearização desse modelo é dada pela equação Eq.7, com o gráfico linear do modelo apresentado pelos valores $\ln C_e$ versus $\ln K_S/q_e$.

Eq.7

$$m \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_S}{q_e}\right) + \ln(K_S)$$

O segundo modelo de três parâmetros é o modelo de Tóth, desenvolvido para aprimorar o modelo de Langmuir. Esse modelo busca adequar o modelo de Langmuir a altas e baixas concentrações, pressupondo uma distribuição assimétrica semi-Gaussiana de energia nos sítios de adsorção, com a maioria dos sítios possuindo energia de adsorção menor que o valor médio (HO et al, 2001; FOO e HAMEED, 2009). O modelo é representado pela equação Eq.8.

Eq.8

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$$

sendo q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_e a concentração de Al^{3+} na solução em equilíbrio, a_T a constante (mg/g) e t o expoente do modelo de Tóth. A linearização desse modelo é dada pela equação Eq.9.

Eq.9

$$\ln\left(\frac{q_e}{K_T}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e)$$

Os valores dos parâmetros dos modelos de Sips e Tóth foram determinados através de regressão não linear. Esse método matemático

utiliza a forma original da equação para o cálculo dos parâmetros de interesse, visando a maximizar o coeficiente de correlação (PÉREZ-MARÍN et al, 2006). Isso ocorre devido à impossibilidade de se obter os dados através unicamente da linearização desses modelos. A regressão foi realizada utilizando-se o add-in Solver do Microsoft Excel[®] 2007. Para a realização das regressões, a somatória quadrática dos erros (ERRSQ/SSE), demonstrada na equação Eq.10, foi realizada para a minimização dos erros. (FOO e HAMEED, 2009).
Eq.10

$$\sum_{i=1}^p (q_{e \text{ exp.}} - q_{e \text{ cal.}})_i^2$$

sendo $q_{e \text{ exp.}}$ o valor experimental de adsorção, $q_{e \text{ cal.}}$ o valor obtido pela regressão não-linear para o modelo de isoterma analisado e p o número de pontos experimentais. Nesse estudo outras quatro funções de erros foram examinadas para os experimentos isotérmicos, auxiliando a visualização do comportamento e posteriormente o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais. A soma absoluta dos erros (EABS) foi um dos métodos de erros utilizados, demonstrado na Eq.11. Ambos ERRSQ e EABS tendem a promover um melhor ajuste com o aumento da concentração.

Eq.11

$$\sum_{i=1}^p |q_{e \text{ exp.}} - q_{e \text{ cal.}}|_i$$

O modelo de erro relativo médio (ARE) também foi utilizado. Esse método minimiza os erros através de uma ampla faixa de concentração. É demonstrado pela equação Eq.12.
Eq.12

$$\frac{100}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{|q_{e \text{ exp.}} - q_{e \text{ cal.}}|}{q_{e \text{ exp.}}} \right)_i$$

Outro método, chamado de função de erro fracionado híbrido (HYBRID), é uma função desenvolvida para aprimorar o modelo ERRSQ em situações de baixas concentrações. Nesse modelo n

representa o número de parâmetros dentro da equação analisada. Esse modelo é apresentado pela equação Eq.13.
Eq.13

$$\frac{100}{p - n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_{e \text{ exp.}} - q_{e \text{ cal.}})^2}{q_{e \text{ exp.}}} \right]_i$$

O último modelo utilizado foi o desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD). Esse método de análise é similar ao erro médio geométrico, sendo modificado pelo grau de liberdade do sistema. Nesse modelo, n é número de parâmetros dentro da equação analisada. O modelo é apresentado pela equação Eq.14.
Eq.14

$$100 \left[\sqrt{\frac{1}{n - p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{q_{e \text{ exp.}} - q_{e \text{ cal.}}}{q_{e \text{ exp.}}} \right)_i^2} \right]$$

As primeiras linearizações realizadas foram as dos modelos Langmuir e Freundlich, pois possuem caráter antagônico e os parâmetros isotérmicos podem ser calculados através da simples linearização dos modelos. A linearização de Langmuir para a CMC não apresentou resultados satisfatórios em nenhum experimento realizado, com coeficientes de correlação pequenos ($R^2 \leq 0,6548$), indicando que o modelo de Langmuir não é adequado para descrever os dados experimentais (Figura 28a). Já a linearização de Freundlich obteve melhores resultados para a CMC ($0,9527 \geq R^2 \geq 0,7215$), indicando que o processo de adsorção física possivelmente é o mecanismo predominante em relação à adsorção química. A linearização de Freundlich para a CMC pode ser visualizada na Figura 28c.

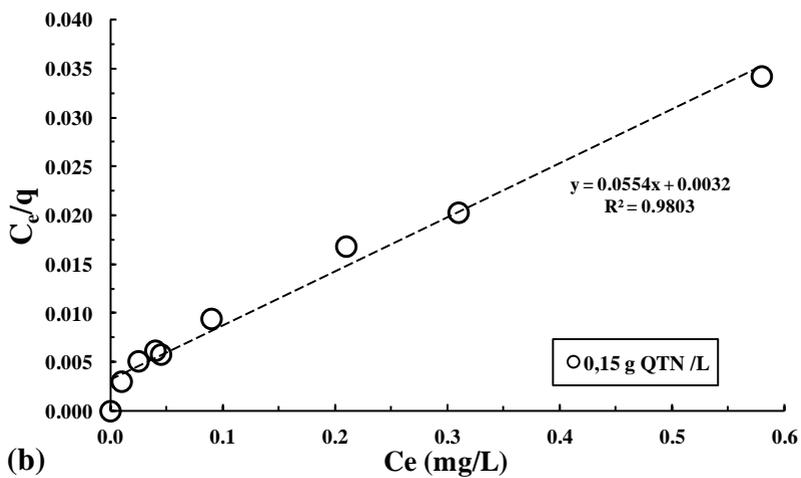
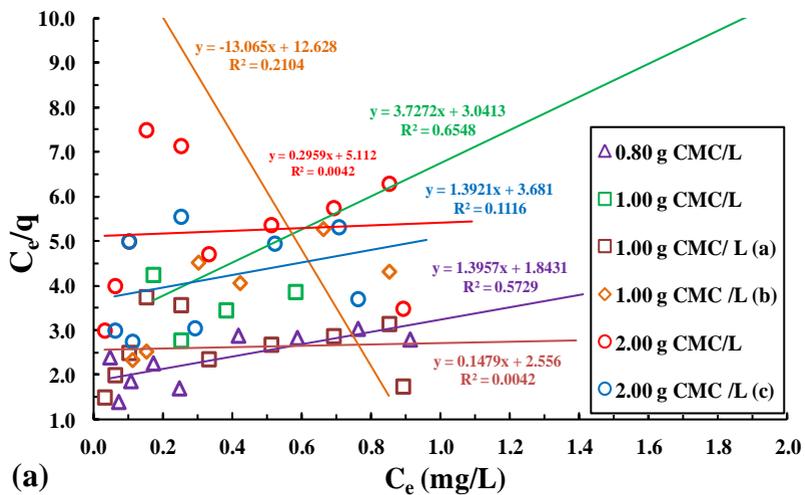
Para a QTN, a linearização de Freundlich obteve um resultado ligeiramente inferior para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9755$ e $R^2 = 0,9805$ respectivamente) como pode ser visto nas Figuras 28b e 28d. Esse resultado pode indicar que a QTN possui ambos os mecanismos de remoção (quimissorção e fisissorção) ou que o mecanismo de remoção não obedece estritamente às considerações propostas desses dois modelos. Essa ultima consideração pode ser elucidada através da

utilização de outros modelos isotérmicos, que exploram outras abordagens para descrever os dados experimentais.

Após a linearização de Langmuir e Freundlich, a regressão não linear foi realizada para o modelo de Sips. A linearização desse modelo foi então realizada, a qual apresentou resultados semelhantes à linearização do modelo de Freundlich tanto para CMC quanto para QTN. A linearização desses modelos pode ser visualizada para a CMC a QTN nas Figuras 29a e 29b respectivamente.

A regressão não linear foi novamente realizada para o modelo de Tóth. Os resultados da linearização desse modelo pode ser visualizado na Figura 29c e 29d para a CMC e QTN ($R^2 \geq 0,7215$ e $R^2 = 0,9755$) respectivamente. Logo após, a regressão não linear foi realizada para o modelo de Tóth, e a linearização deste modelo também produziu resultados semelhantes aos de Freundlich e Sips para ambos os biopolímeros (Figuras 26c e 26d).

Através desses resultados de linearização podemos concluir que o modelo de Langmuir não se aplica à CMC, enquanto que a adsorção pela QTN pode ser descrito como possuindo características dos quatro modelos acima apresentados.



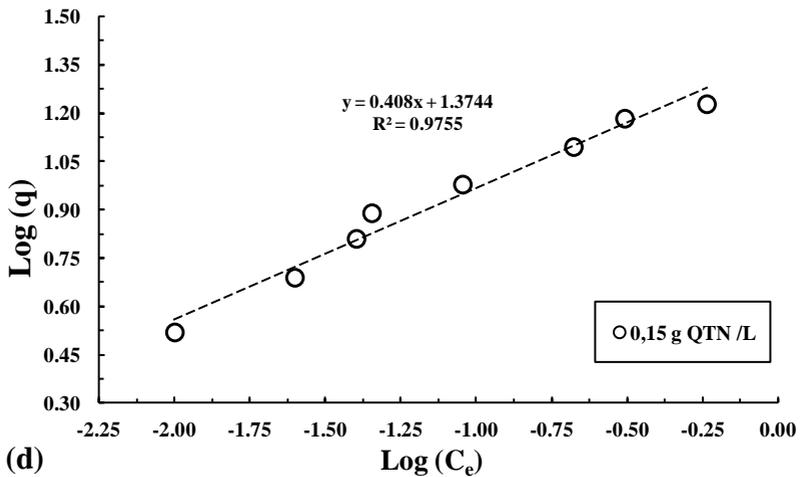
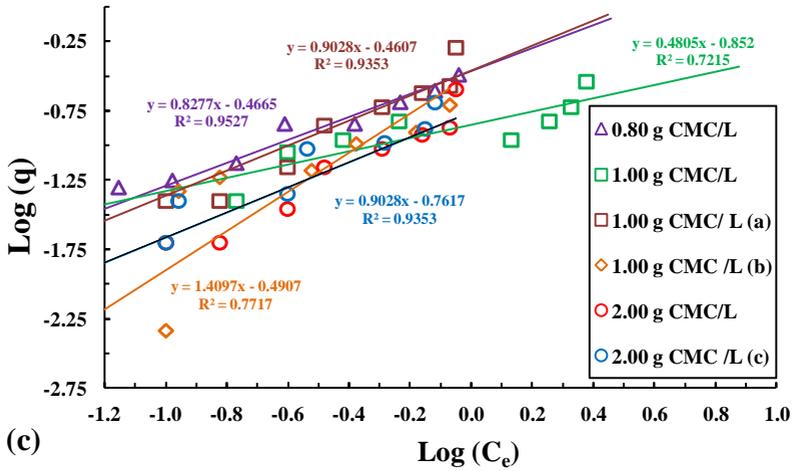
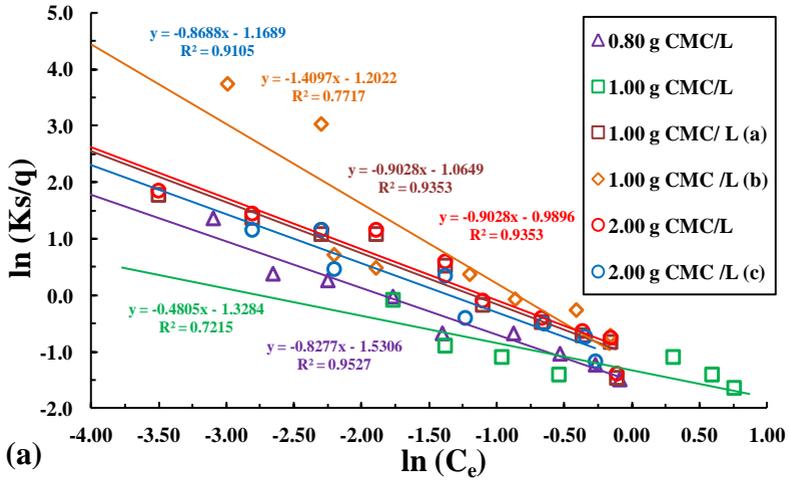
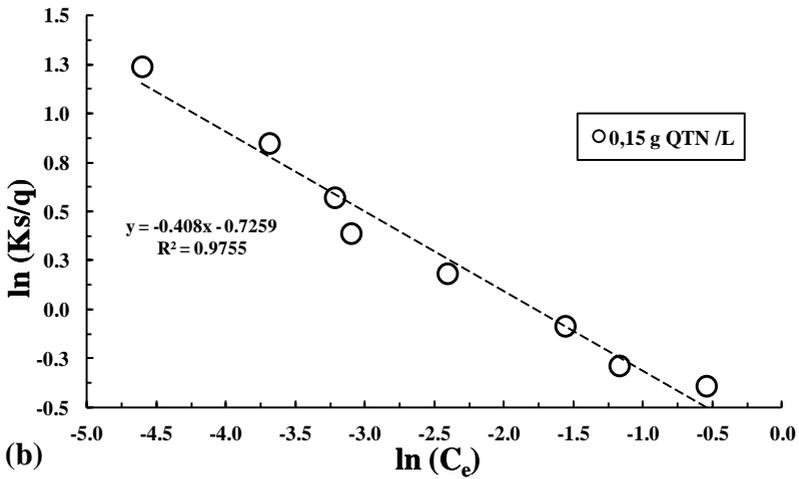


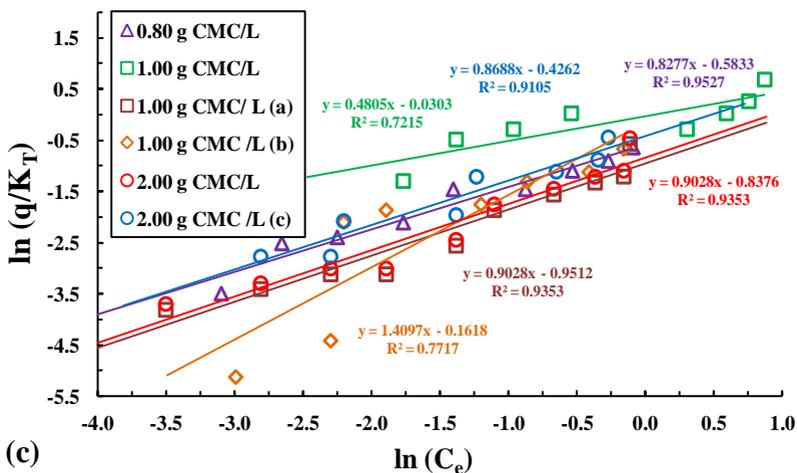
Figura 28 – Linearização do modelo de Langmuir para: (a) CMC e (b) QTN; Linearização do modelo e Freundlich para: (c) CMC e (d) QTN.



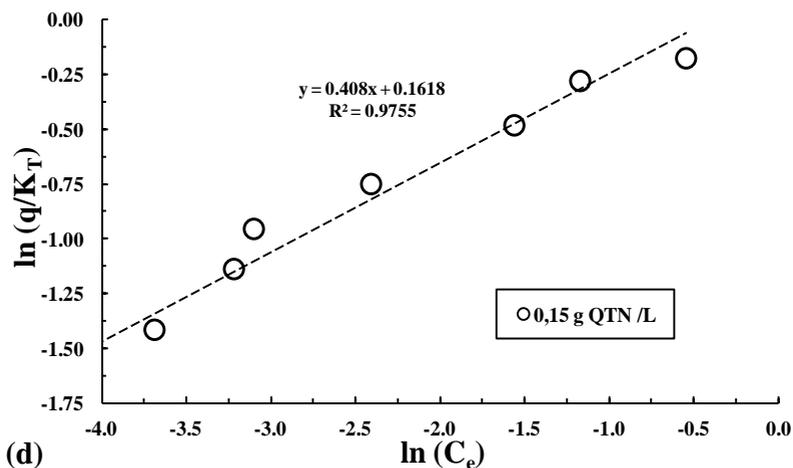
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29 – Linearização do modelo de Sips para: (a) CMC e (b) QTN; Linearização do modelo de Tóth para: (c) CMC e (d) QTN

Na Figura 30 são apresentadas as isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth para todos os experimentos efetuados com CMC, permitindo comparar visualmente com os dados experimentais os quatro modelos de isotermas. As Figuras 30a, 30b e 30e demonstram que o comportamento das isotermas de Freundlich e Sips possuem ajuste semelhante aos dados experimentais para a CMC.

Contudo, nas Figuras 30c e 30f o modelo de Freundlich parece ser o mais ajustável aos dados experimentais, enquanto que na Figura 30d o modelo de Sips parece ser o que mais se ajusta aos dados experimentais. Todavia é sabido que o modelo de Sips possui características de Freundlich a baixas concentrações, e a análise de erros pretende elucidar essa questão. O modelo de Tóth, baseado no modelo de Langmuir, possui visualmente menor ajuste aos dados experimentais na CMC, como o esperado, já que não houve correspondência ao modelo de Langmuir através da linearização para este modelo.

É de grande importância notar que o comportamento dos dados experimentais da CMC foi variável, não possuindo comportamento semelhante mesmo em condições semelhantes. Essa variação pode ser atribuída à formação das “gomos” que dificultam a interação Al^{3+} -CMC (item 5.2.1). A ocorrência dessas “gomos” pode afetar a remoção de acordo com a quantidade e tamanho das mesmas, bem como o tempo necessário para a dispersão das mesmas na solução.

As isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth são comparadas com os dados experimentais para o experimento com 0,15 g QTN/L (Fig. 31), já que com 0,80 g QTN/L as remoções de Al^{3+} foram sempre de 100% e, em consequência, os valores de C_e foram sempre zero. Analisando os modelos na Figura 31, pode-se observar que todos os quatro modelos apresentam algum ajuste visual aos dados experimentais da QTN. Em baixas concentrações de adsorvato, visualizamos que os modelos de Tóth e Sips possuem ajustes semelhantes aos dados experimentais, com o modelo de Sips e Tóth apresentando comportamentos mais ajustados e os modelos de Langmuir e Freundlich destoando com o aumento de concentração dos dados experimentais.

A maiores concentrações percebe-se a formação de um platô, característica dos modelos de Langmuir, Sips e Tóth e uma maior discrepância para o modelo de Freundlich, sugerindo que este último não está apto a descrever os dados experimentais. Percebe-se o comportamento dos dados experimentais da QTN como favorável a adsorção, e a CMC que apresenta um comportamento linear a não favorável (McCABE ET AL, 2001).

Para determinar o modelo que melhor descreve os dados experimentais, foi realizada a análise com cinco diferentes tipos de erros em cada modelo, comparando-os aos dados experimentais, juntamente com o coeficiente de correlação. Através da análise desses resultados, podemos determinar de modo mais acurado qual das isotermas melhor

descreve os dados experimentais (HO et al, 2011). O resultado desse estudo de erros é demonstrado na Tabela 08.

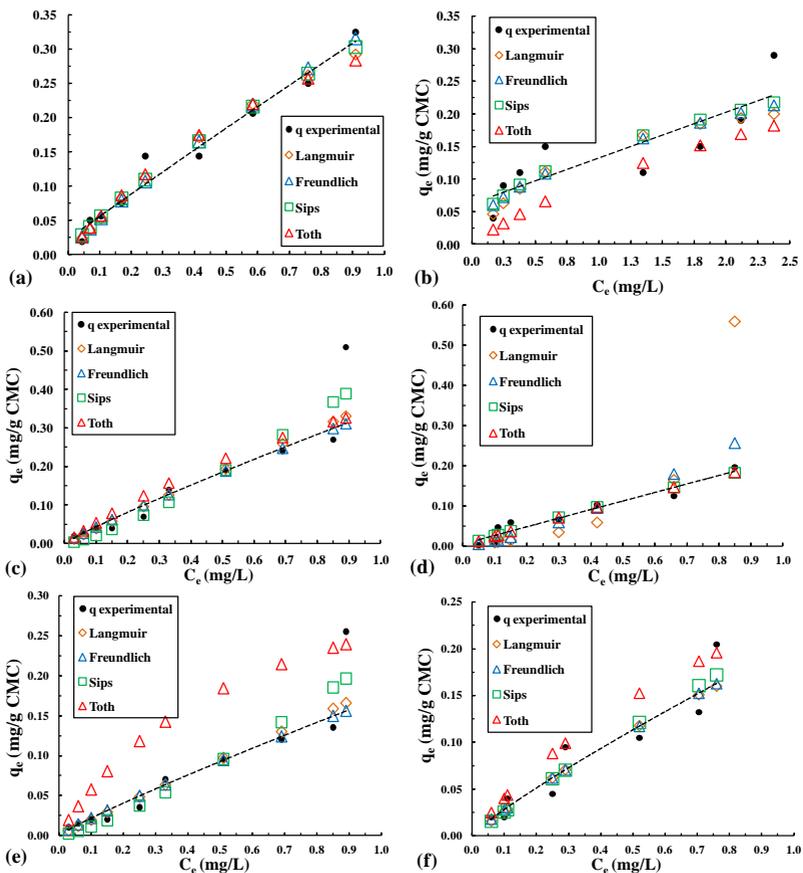


Figura 30 – Modelos de isotermas para a CMC: (a) 0,80 g CMC/L; (b) 1,00 g CMC/L; (c) 1,00 g CMC/L em pH ácido; (d) 1,00 g CMC/L solubilizada; (e) 2,00 g CMC/L; (f) 2,00 g CMC/L a 35°C ($V = 200 \text{ mL}$; 180 rpm)

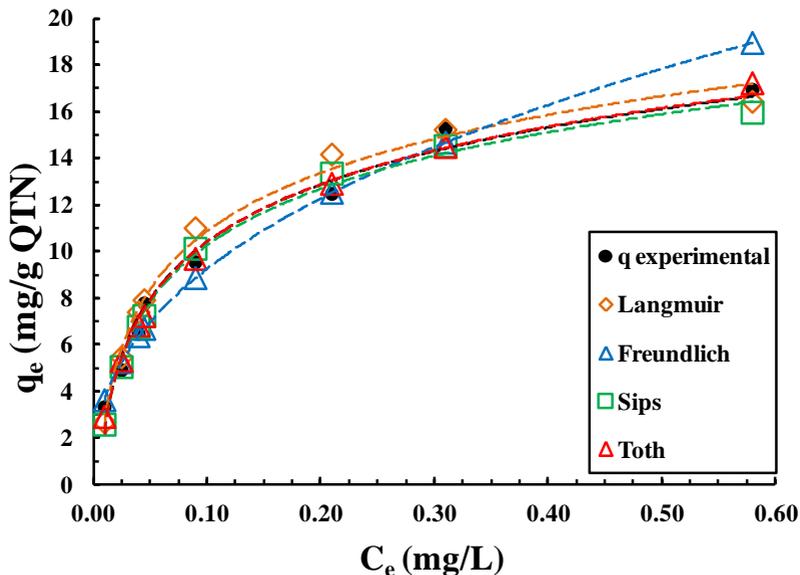


Figura 31 - Modelos de isoterma para QTN (0,15 g QTN/L; V = 200 mL; 180 rpm)

Os resultados da análise de erros demonstram claramente que o mecanismo de remoção predominante para a CMC obedece majoritariamente às premissas de Freundlich, sendo o mecanismo de remoção o de fisissorção atribuído a remoção pela CMC. Os resultados dos erros obtendo valores mínimos para o modelo de Sips podem ser atribuídos devido ao modelo de Sips apresentar também características de Freundlich para baixas concentrações, como as analisadas neste trabalho.

Os resultados dos erros para a QTN devem ser analisados mais cautelosamente. Como comentado anteriormente, a linearização de todos os modelos resultaram em valores semelhantes, portanto os erros devem ser analisados de modo a se obter o modelo que mais se ajusta ao comportamento apresentado da adsorção. Analisando-se os resultados para a QTN na Tabela 08 vemos que o valor de R^2 para a o modelo de Langmuir foi ligeiramente maior do que para os outros modelos.

Tabela 08 – Coeficiente de correlação da linearização e erros entre os dados experimentais e modelos de isotermas para a CMC e QTN

<i>0.80 g CMC/L</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.5729	0.14631	0.00343	14.61139	0.38258	20.76135
Freundlich	0.9527	0.12931	0.00280	14.86729	0.36811	23.29652
Sips	0.9527	0.12884	0.00267	15.15819	0.43212	28.00530
Toth	0.9527	0.14942	0.00392	15.21663	0.49397	24.86748
<i>1.00 g CMC/L</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.6548	0.28238	0.01549	25.26065	1.80952	36.12772
Freundlich	0.7215	0.27861	0.01303	27.74283	1.68604	39.13306
Sips	0.7215	0.28088	0.01295	28.43128	2.20100	45.91951
Toth	0.7215	0.36900	0.02716	35.64867	4.34732	59.74280
<i>1.00 g CMC/L(a)</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.0042	0.32311	0.03591	22.15174	1.38540	32.49409
Freundlich	0.9353	0.31210	0.04181	20.45090	1.54706	32.65936
Sips	0.9353	0.35524	0.02795	30.46282	1.88532	50.68778
Toth	0.9353	0.42963	0.04324	33.50773	2.89482	57.02661
<i>1.00 g CMC/L(b)</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.2104	0.56810	0.14009	79.58867	15.75985	115.31464
Freundlich	0.7717	0.21042	0.00926	62.94540	2.11801	102.54306
Sips	0.7717	0.11914	0.00210	134.08472	4.39282	340.58693
Toth	0.7717	0.11815	0.00212	124.05075	3.83813	310.72137
<i>2.00 g CMC/L</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.0042	0.16155	0.00898	22.15140	0.69271	32.49390
Freundlich	0.9353	0.15605	0.01045	20.45231	0.77351	32.66268
Sips	0.9353	0.17679	0.00692	30.05524	0.93538	49.99067
Toth	0.9353	0.58215	0.04468	131.42383	13.21877	200.58669
<i>2.00 g CMC/L(c)</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.1116	0.13899	0.00356	23.86767	0.64869	31.83532
Freundlich	0.9105	0.13550	0.00337	23.13456	0.63073	32.11109
Sips	0.9105	0.14018	0.00320	24.28400	0.80350	35.58139
Toth	0.9105	0.18776	0.00767	40.92900	2.70940	77.41046
<i>0.15 g QTN/L</i>	R^2	EABS	ERSSQ	ARE	HYBRD	MPSD
Langmuir	0.9803	8.31190	12.29622	19.90408	52.08302	43.09792
Freundlich	0.9755	7.51211	11.71648	17.24182	47.51512	41.91367
Sips	0.9755	7.23333	9.02040	17.84152	54.91230	46.31642
Toth	0.9755	5.71256	7.11845	16.14859	50.81097	45.50032

Os valores dos erros EABS, ERSSQ e ARES resultaram em valores menores para o modelo de Tóth, enquanto que os modelos HYBRID e MPSD resultaram em menores valores para Freundlich. Contudo os valores obtidos para os HYBRID e MPSD foram altos, fato esse que diminui a exatidão do erro. Assim esses dados possuem menor precisão dos que os apresentados pelos erros EABS, ERSSQ e ARES. O modelo de Sips não obteve resultados mínimos em nenhum dos modelos de erros analisado. Continuando o raciocínio, dos seis modelos de erros analisados, quatro indicam um comportamento tendendo a Tóth para a QTN.

Voltando a Figura 31, podemos visualizar que o modelo de Tóth se adapta de modo quase perfeito aos dados experimentais, e o modelo de Langmuir apresenta boa correlação também, porém menor a baixas e altas concentrações, e ambos tendem a se igualar à mais alta concentração (formação do platô). Esse fato explica o comportamento descrito para o modelo de Tóth, o qual pressupõe um comportamento tipo Langmuir, porém com sítios de adsorção com energia menor que o máximo do mesmo, resultando em uma curva semi-Gaussiana, de menor inclinação que o modelo de Langmuir, como visualizado na Figura 28.

De acordo com o apresentado, a seguinte ordem de modelos parece descrever o comportamento da QTN nas condições analisadas: Tóth > Langmuir > Sips >> Freundlich. Esse resultado também é sustentado pelos resultados dos parâmetros de Freundlich e Sips. Os parâmetros isotérmicos finais para todas as condições e biopolímeros são apresentados na Tabela 09.

Da Tabela 09 podemos concluir que a capacidade máxima de adsorção da CMC é baixa e variável, já que a remoção de alumínio se ajusta melhor ao modelo de Freundlich, o qual não determina uma capacidade máxima de adsorção. A baixa remoção apresentada neste estudo pela CMC a exclui como alternativa para remoção de Al^{3+} de água para abastecimento, sendo, portanto, os resultados para CMC excluídos na posterior discussão.

Tabela 09 – Parâmetros isotérmicos para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Toth para CMC e QTN

	0,80 g CMC /L	1,00 g CMC /L	1,00 g CMC /L (a)	1,00 g CMC /L (b)	2,00 g CMC /L	2,00 g CMC /L (c)	0,15 g QTN /L
Langmuir							
q_{max} (mg/g)	0,716	0,268	6,761	-	3,380	0,718	18,031
K_L (L/mg)	0,757	1,226	0,058	-	0,058	0,378	17,313
Freundlich							
K_F (L/g)	0,342	0,141	0,346	0,323	0,173	0,207	23,639
n	1,208	2,081	1,108	0,709	1,108	1,151	2,451
Sips							
q_{max} (mg/g)	4,730	4,042	4,217	2,375	3,763	3,663	18,250
K_S (L/mg)	0,074	0,037	0,119	0,097	0,064	0,064	11,459
m	0,810	0,491	1,369	0,942	1,343	0,960	0,922
Toth							
K_T (mg/g)	0,612	0,145	0,896	0,380	0,400	0,317	20,144
a_T (L/mg)	1,028	1,020	1,546	2,377	0,598	0,600	0,020
t	0,980	1,914	0,996	2,087	1,000	1,500	1,319

(a) experimento em pH inicial ácido

(b) experimento com CMC previamente solubilizada

(c) experimento em alta temperatura

De acordo com SINGH et al (2006), os valores de K_F do modelo de Freundlich e K_T do modelo de Tóth são parâmetros que podem ser correlacionados com o valor de q_{Max} pelos biopolímeros. Assim o valor obtido para capacidade máxima de adsorção pela QTN foi o de Tóth, de 20,144 mg de Al^{3+} por grama de QTN, valor esse aproximadamente 58 vezes superior ao apresentado pela CMC. O valor de $1/n$ na isoterma de Freundlich foi menor que a unidade, indicando que a isoterma é côncava com os o adsorvato ligado através de ligações cada vez mais fracas ao adsorvente, com um valor de n maior que 2, indicando que a adsorção é bastante favorável para a QTN. O valor do expoente m de Sips foi próximo à unidade (0,922), indicando que o comportamento da equação se aproxima ao comportamento de Langmuir e se distancia do de Freundlich, como esperado. Essas informações sugerem que o modelo de Tóth é o que melhor descreve os dados experimentais.

A comparação dos parâmetros da isoterma de Tóth não foi realizada, pois na bibliografia não há estudos com essa isoterma para adsorção de Al^{3+} . Assim a comparação de dados apresentada na Tabela 10 é realizada com os parâmetros encontrados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, e são confrontados com dados de outros cinco materiais na remoção de Al^{3+} . Esses materiais foram a quitosana, casca de arroz carbonizada, casca de arroz carbonizada ativada e carvão granular ativado. É de se destacar que a faixa de concentração de Al^{3+} analisada nesses trabalhos foi substancialmente maior que a analisada neste trabalho.

A QTN apresenta boa capacidade de adsorção de Al^{3+} , comparável com a quitosana e superior ao carvão ativado granular e casca de arroz carbonizada e carbonizada ativada. A quitosana demonstrou um comportamento Langmuir (SEPTUM et al, 2007) apresentando uma capacidade máxima de 45,45 mg de Al^{3+}/g de quitosana. Porém, SIMONATO et al (2006) obtiveram em seus experimentos que a quitosana apresentou uma adsorção tipo Freundlich e capacidade máxima de adsorção de 21,3 mg de Al^{3+}/g de quitosana.

SINGH et al (2006) concluíram que o carvão ativado granular e casca de arroz carbonizada obedecem ao modelo de Freundlich, enquanto que a casca de arroz carbonizada ativada obedece ao modelo de Langmuir. Os três materiais analisados pelos autores possuem capacidade máxima de adsorção bem menor que a apresentada pela QTN nesse trabalho.

Tabela 10 - Comparação dos parâmetros isotérmicos entre diversos biomateriais dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para remoção de Al^{3+}

		0.15 g QTN /L	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
Langmuir	q_{max} (mg/g)	18.05	45.45	22.50	2.84	9.78	1.35	26.35
	K_L (L/mg)	17.31	7.83	0.28	1.72	1.18	3.12	49.19
Freundlich	K_F (L/g)	23.66	-	8.00	1.94	9.07	2.2	26.62
	n	2.45	0.03	0.20	0.65	0.94	0.87	1.09
Sips	q_{max} (mg/g)	18.25	-	22.40	-	-	-	-
	K_s (L/mg)	11.46	-	0.29	-	-	-	-
	m	0.92	-	0.90	-	-	-	-

(I) 0.2 g de quitosana por litro; pH 4.0; 150 rpm; C = 5-40 mg/L de Al^{3+} (SEPTIUM et al, 2007)

(II) 2.5 g de matriz de algas marinhas por litro; pH 4.0; 175 rpm; C = 5-500 mg/L Al^{3+} (LODEIRO et al, 2010)

(III) 2-10 g de casca de arroz carbonizada ativada por litro; pH 4.2; 80 rpm; $C_o = 3.0$ mg/L Al_{total} (SINGH et al, 2006)

(IV) 2-10 g de casca de arroz carbonizada por litro; pH 4.2; 80 rpm; $C_o = 3.0$ mg/L Al_{total} (SINGH et al, 2006)

(V) 2-10 g de carvão granular ativado por litro; pH 4.2; 80 rpm; $C_o = 3.0$ mg/L Al_{total} (SINGH et al, 2006)

(VI) 1.0 g de quitosana; 250 rpm (SIMIONATO et al, 2006)

A boa capacidade de adsorção, juntamente com a abundância e baixo preço relativo da QTN em comparação aos outros materiais, faz da QTN uma boa opção para a remoção de Al^{3+} em águas de abastecimento.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Al^{3+}

Experimentos cinéticos foram realizados com solução sintética, água de ETA e água de poço artesiano. Esses ensaios foram realizados para a visualização do comportamento da remoção pelos biopolímeros, bem como confirmar o mecanismo de remoção apresentado pelas isotermas.

Apesar da baixa remoção apresentada pela CMC, duas cinéticas com duas concentrações diferentes foram realizadas e os resultados apresentados na Figura 32. A remoção no final do experimento (após 24 horas) foi de aproximadamente 20%, sendo essa remoção realizada nos primeiros 20 minutos de contato. Os experimentos com CMC foram realizados com 0,80 g CMC/L com uma concentração inicial de 0,18 mg Al^{3+} /L e os ensaios com 1,00 g CMC/L foram realizados com uma concentração inicial de 0,33 mg Al^{3+} /L.

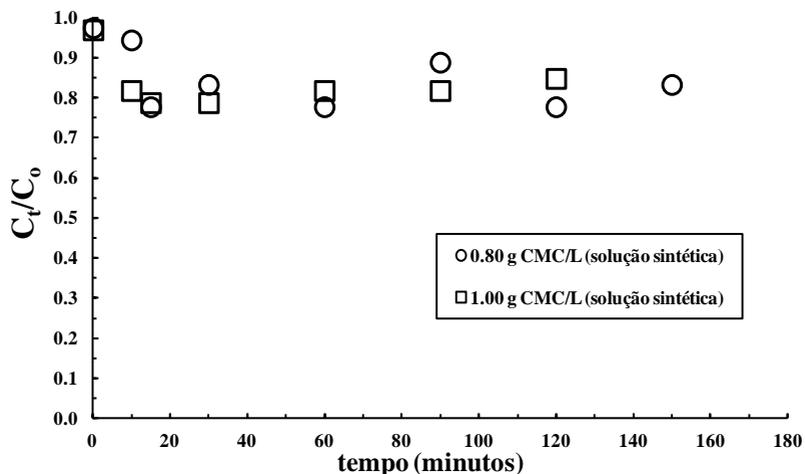


Figura 32 - Variação da concentração de Al^{3+} em função do tempo nos experimentos cinéticos com CMC em solução sintética

A Figura 33 demonstra a curva cinética do comportamento da QTN em solução sintética, em água pré-filtro de ETA e água de poço artesiano. As concentrações iniciais de Al^{3+} na SS foi de 0,30 e 0,69 mg Al^{3+} /L, a da água de ETA de 0,14 mg Al^{3+} /L e a da água de poço artesiano de 0,83 mg Al^{3+} /L. Diversas concentrações de QTN foram utilizadas. Foi observado que a com uma concentração de 0,80 g de QTN/L há a completa remoção de 0,30 mg Al^{3+} /L da SS em aproximadamente 10 minutos. Uma concentração inicial de 0,69 mg Al^{3+} /L em SS é removida por uma concentração de 0,15 g QTN /L em aproximadamente 250 minutos.

Utilizando-se uma concentração de 2,00 g de QTN/L há uma remoção total de 0,83 mg Al^{3+} /L em água de poço artesiano em aproximadamente 40 minutos, enquanto a utilização de 0,80 g QTN/L na mesma água promove a remoção total em 150 minutos. Para vias de comparação, foi realizado experimento com água de ETA contendo 0,14 mg Al^{3+} /L utilizando 0,15 g QTN/L. Essa concentração de QTN não foi capaz de remover mais de 20% de Al^{3+} da solução, com o equilíbrio sendo atingido em aproximadamente 60 minutos de contato. Este fato pode ser devido, como comentado anteriormente, à presença na água de ETA de substâncias que interferem na remoção de alumínio por QTN.

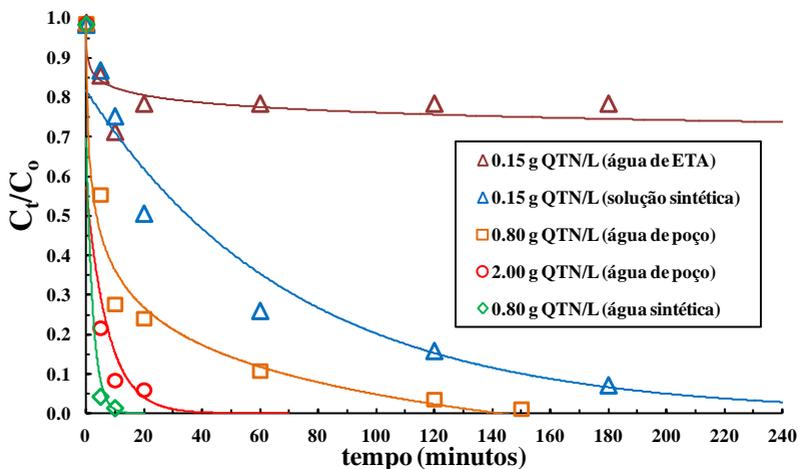


Figura 33 - Variação da concentração de Al^{3+} em função do tempo nos experimentos cinéticos com QTN em solução sintética, água de ETA e água de poço artesiano ($V = 200 \text{ mL}$, 180 rpm , $23 \text{ }^\circ\text{C}$).

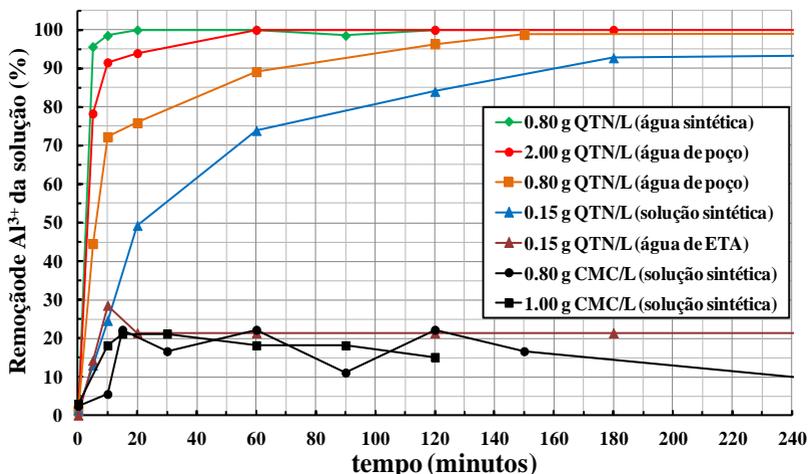


Figura 34 - Porcentagens de remoção de Al^{3+} pelos biopolímeros em função do tempo nos experimentos cinéticos utilizando CMC e QTN ($V = 200 \text{ mL}$, 180 rpm , $23 \text{ }^\circ\text{C}$).

Através da Figura 34 podemos analisar o tempo necessário para que a concentração de Al^{3+} na água atinja o valor máximo permitido pela legislação brasileira, que é de atualmente $0,20 \text{ mg/L}$.

Em SS contendo 0,30 mg Al³⁺/L, uma concentração de 0,80 g QTN/L atinge o valor 0,20 mg Al³⁺/L em menos de 5 minutos. Utilizando-se uma concentração de 0,15 g QTN/L em SS contendo 0,69 mg Al³⁺/L o VMP é atingido em aproximadamente 60 minutos. Em água de poço contendo 0,83 mg Al³⁺/L, uma concentração de 0,80 g QTN/L foi capaz de atingir o VMP em aproximadamente 15 minutos, enquanto que uma concentração de 2,00 g QTN/L atinge o mesmo valor em menos de 5 minutos nas condições analisadas. Em resumo, a QTN mostrou-se um excelente agente de remoção de alumínio em água sintética e em água de poço, efetuando elevadas percentagens de remoção em tempos de contato curtos.

Para a verificação dos mecanismos cinéticos que governam a adsorção de Al³⁺ pelos biopolímeros analisados, os dados experimentais das cinéticas realizadas foram analisados seguindo os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. Do mesmo modo que os modelos isotérmicos, o ajuste dos dados experimentais aos modelos pode ser aferido de acordo com a linearização dos mesmos.

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem (ou modelo de Lagergren) admite que a taxa de sorção sendo proporcional ao número de sítios não ocupados pelo soluto, e a sorção ocorre rapidamente (WITEK-KROVIK et al, 2010; BENAVENTE et al, 2010). A condição inicial é dada pela equação Eq.15. Ao se integrar a equação com os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q_e$ obtemos a equação Eq.16 que descreve o modelo.

Eq.15

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Eq.16

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{10^{(K_1 t / 2.303)}}$$

sendo q_t (mg Al³⁺/ g biopolímero) a quantidade adsorvida no tempo t (min), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg Al³⁺/ g biopolímero) e K_1 (1/min) a constante de velocidade da adsorção de pseudo primeira-ordem. A linearização do modelo (equação Eq.17) pelo gráfico $\text{Log}(q_e - q_t)$ versus t fornece os valores de K_1 e q_e .

Eq.17

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - K_1 t$$

O modelo de pseudo segunda-ordem baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio admite que a taxa de adsorção depende da taxa adsorvida elevada ao quadrado. Admite-se também que esse modelo é um indicativo de adsorção química pelo biopolímero (GARCIA-MANDIETA, 2009; WITEK-KROVIK et al, 2010). A condição inicial é dada pela equação Eq.18, que integrada de $t = 0$ a $t = t$ e $q = 0$ a $q = q_e$ obtemos a equação Eq.19 que descreve o modelo.

Eq.18

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Eq.19

$$q_t = q_e \frac{q_e K_2 t}{1 + q_e K_2 t}$$

sendo q_t quantidade adsorvida no tempo t , q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio e K_2 [$g/(mg \cdot min)$] a constante de velocidade da adsorção de pseudo segunda-ordem. A linearização deste modelo é dada a partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico (t/q_t) versus t . Os valores de K_2 e q_e podem ser obtidos deste gráfico. A linearização é demonstrada na equação Eq.20.

Eq.20

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Sabendo da importância de se ter um material que remova grande quantidade em curto tempo, podemos calcular a taxa de adsorção inicial de Al^{3+} [$mg/(g \text{ biopolímero} \cdot min.)$], dada pela equação Eq.21 (SEPTUM et al, 2007).

Eq.21

$$h_i = K_2 q_e^2$$

O modelo cinético de difusão intra-partícula consiste em um modelo simples, no qual a velocidade de difusão intra-partícula pode ser obtida pela linearização da curva representada pela Equação Eq.22 (RAJIC, 2009).

Eq.22

$$q_t = K_D t^{1/2} + I$$

sendo K_D é a constante de difusão intra-partícula ($\text{mg/g min}^{-1/2}$), q_t a quantidade absorvida no tempo t e I o intercepto da ordenada. A linearização desse modelo se dá através do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$.

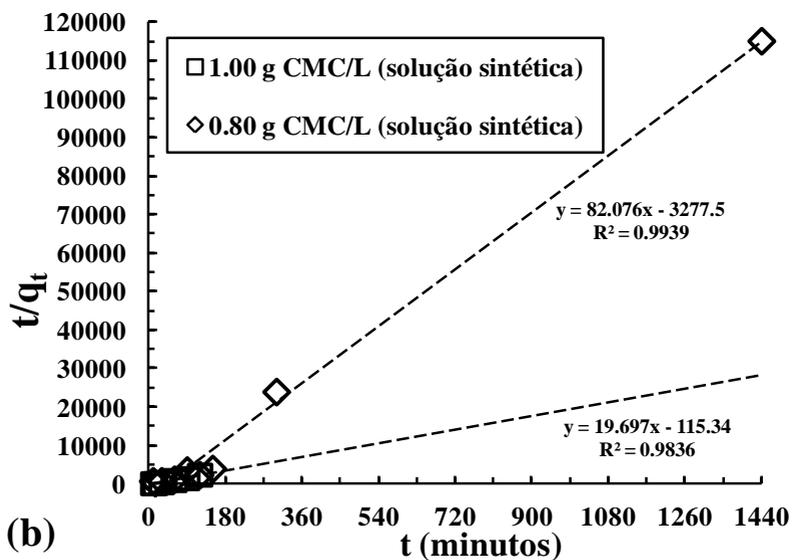
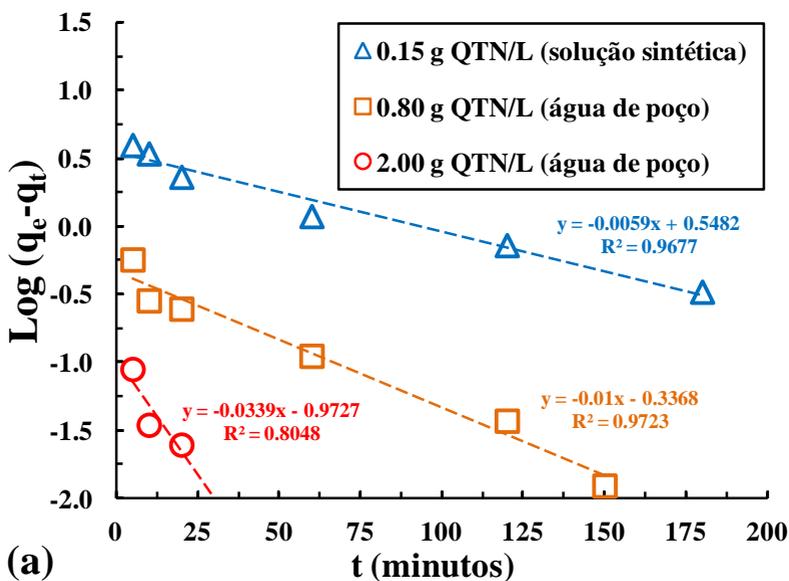
O resultado das linearizações é mostrado na Figura 35. A linearização de modelos de pseudo primeira-ordem foi possível apenas para a SS com 0,15 g QTN/L e em água de poço com 0,80 e 2,00 g QTN/L (Figura 35a). A linearização para as outras condições não foi possível devido ao calculo apresentar números negativos ou nulos que não podem ser calculados. O melhor resultado do coeficiente de correlação foi para 0,80 g QTN/L em água de poço, com $R^2 = 0,9723$.

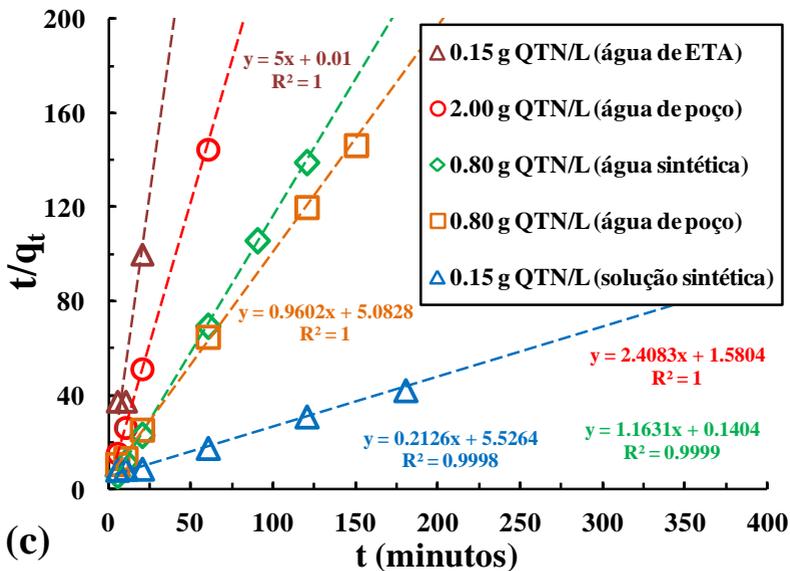
A linearização para o modelo de pseudo segunda-ordem para a CMC obteve boas correlações para 0,80 e 1,00 g CMC/L (R^2 0,9836 e 0,9939) como pode ser observado na Figura 35b. Contudo, a linearização do modelo de pseudo segunda ordem para os experimentos com QTN obtiveram correlação maiores que 0,9998, indicando uma adequação quase que perfeita aos dados experimentais (Figura 35c). Esse resultado confirma as conclusões obtidas na isoterma para adsorção realizada pela QTN, através da quimissorção do Al^{3+} .

Como pode ser observado na Figura 35d, a linearização para o modelo de difusão intra-particula apresentou resultados muito baixos ($R^2 \leq 0,5731$) para todos os experimentos com QTN, indicando que esse mecanismo não participa de modo efetivo da cinética com o biopolímero analisado.

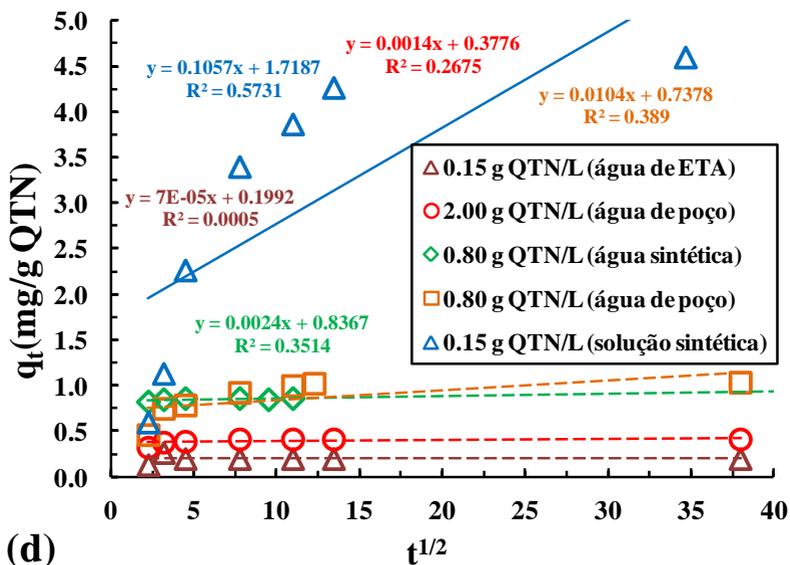
A equação de pseudo-segunda ordem adequou melhor os dados experimentais para a cinética de adsorção de Al^{3+} . Assim a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do íon na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, como apresentado pelo modelo. A Figura 36 apresenta a comparação entre os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Podemos visualizar que o modelo de pseudo segunda ordem apresenta melhor ajuste para ambos os biopolímeros, contudo a diferença entre os resultados para a CMC foi menor.

A Figura 37 apresenta os dados experimentais e o modelo de pseudo segunda-ordem para os experimentos com QTN. Podemos visualizar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta muito bem aos dados experimentais apresentados pela QTN, evidenciando o mecanismo de quimissorção para a QTN.





(c)



(d)

Figura 35 – Linearizações cinéticas: (a) modelo pseudo primeira-ordem para QTN; (b) modelo pseudo segunda-ordem para CMC; (c) modelo pseudo segunda-ordem para QTN; (d) difusão intra-partícula para QTN.

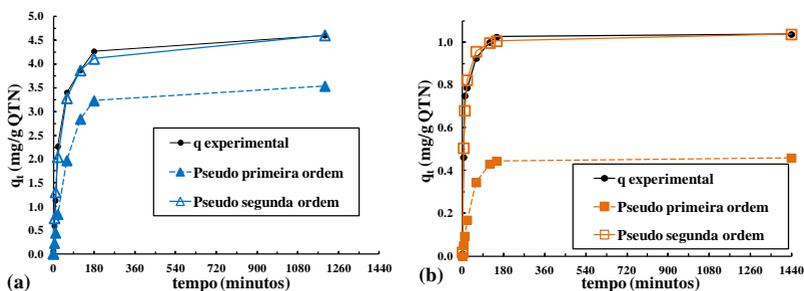


Figura 36 - Comparação entre modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para: (a) 0,15 g QTN/L em solução sintética e (b) 0,80 g QTN em água de poço artesiano

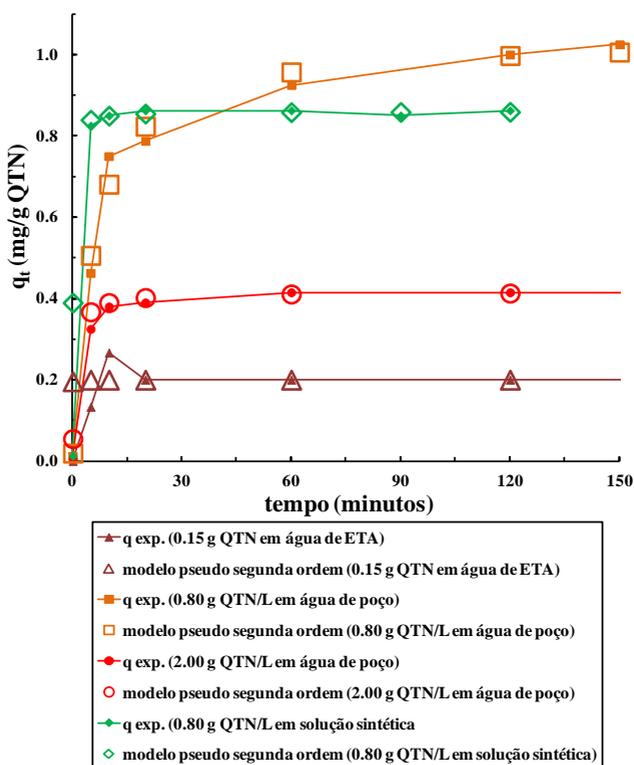


Figura 37 – Dados experimentais cinéticos e respectivos modelos de pseudo segunda ordem para a QTN em solução sintética, água decantada de ETA e poço artesiano

Os dados cinéticos da CMC e QTN nas condições analisadas estão apresentados nas Tabelas 11 e 12. O modelo de difusão intra-partícula não obteve resultados sólidos como para que os parâmetros fossem calculados, bem como os dados para CMC e 0,80 g QTN/L em SS e 0,15 g QTN/L em água de ETA. O erro para $q_{e\text{ cal}}$ pelo modelo de pseudo primeira-ordem para $q_{e\text{ exp}}$ foi de 23,3% para 0,15 g QTN/L em SS, 55,6% para 0,80 g QTN/L e de 74,3% para 2,00 g QTN/L em água de poço artesiano, indicando que esse modelo não é adequado para explicar esse tipo de adsorção.

Um parâmetro de interesse para comparação em modelos de pseudo segunda-ordem é a velocidade inicial de adsorção h . Essa velocidade inicial foi de 0,1809 [mg/(g*L)] com 0,15 g QTN/L em SS e foi semelhante a velocidade inicial apresentada com 0,80 g QTN/L em água de poço artesiano, que foi de 0,1967 [mg/(g*L)]. A utilização de 2,00 g QTN/L nessa mesma água de poço aumentou em 3,2 vezes essa velocidade inicial de adsorção.

Em relação a constante de velocidade K_2 , 0,15 g QTN/L em SS apresentou um valor de K_2 de 0,0082 [mg/(g*min)]. Em água de poço, uma quantidade de 2,00 g QTN/L obteve um valor de K_2 de 3,6699 mg/g*min, valor esse aproximadamente 20 vezes superior ao apresentado para a concentração de 0,80 g QTN/L. Essa proporção foi semelhante à diferença entre 0,15 g QTN/L em SS 0,80 g QTN/L em água de poço artesiano.

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos nesse trabalho para a QTN em SS comparando-os com os apresentados por SEPTUM et al (2007) com a utilização da quitosana (QUIT) também em solução sintética. A quitosana é um biopolímero derivado da quitina, resultando da desacetilação da mesma. Ambos os materiais possuíam boa correlação com o modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Al^{3+} em solução. Contudo, a concentração inicial analisada no presente trabalho difere de modo significativo do trabalho comparado.

A velocidade inicial de adsorção apresentada pela QTN resultou igual à apresentada pela QUIT para uma concentração inicial de 5,00 mg Al^{3+} /L, concentração esta sete vezes maior que a do caso da QTN. A constante K_2 apresentou valores maiores para a QTN.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula em SS

	0.80 g CMC / L (SS)	1.00 g CMC / L (SS)	0.80 g QTN/L (SS)	0.15 g QTN /L (SS)
Pseudo primeira ordem				
R^2	-	-	-	$LOG(qe-qt) = -0.0059t + 0.5482$ 0.9677
K_1 (1/min)	-	-	-	0.0136
q_e calc. (mg/g)	-	-	-	3.5300
ERSSQ	-	-	-	7.9568
Pseudo segunda ordem				
R^2	$t/qt = 82.076t - 3277.5$ 0.9939	$t/qt = 19.697t - 115.34$ 0.9836	$t/qt = 1.1631t + 0.1404$ 0.9999	$t/qt = 0.2126t + 5.5264$ 0.9998
K_2 [g/(mg*min)]	-2.0554	-3.3634	9.6353	0.0082
h [mg/(g*min)]	-0.0003	-0.0087	7.1225	0.1809
q_e exp. (mg/g)	0.0125	0.0500	0.8625	4.6000
q_e calc. (mg/g)	0.0122	0.0508	0.8598	4.7000
ERSSQ	0.01075	0.00431	0.14254	0.14514
Difusão intra-partícula				
R^2	$qt = -0.0008 + 0.0411$ 0.2385	$qt = -0.0017x + 0.0733$ 0.5075	$qt = 0.0024x + 0.8367$ 0.3514	$qt = 0.1057t + 1.7187$ 0.5731

(SS) solução sintética

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos dos modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula em água decantada de ETA e poço artesiano

	0.15 g QTN/L (ETA)	0.80 g QTN/L (POÇO)	2.00 g QTN/L (POÇO)
Pseudo primeira ordem			
R^2	-	$LOG(qe-qt) = 0.01t - 0.3368$	$LOG(qe-qt) = -0.0339t - 0.9727$
K_1 (1/min)	-	0.9723	0.8048
q_e calc. (mg/g)	-	0.0230	0.0781
ERSSQ	-	0.4605	0.1065
	-	2.3093	0.6632
Pseudo segunda ordem			
	$t/qt = 5t + 0.01$	$t/qt = 0.9602t + 5.0828$	$t/qt = 2.4083t + 1.5804$
R^2	1	1	1
K_2 [$g/(mg \cdot min)$]	nd	0.1814	3.6699
h [$mg/(g \cdot min)$]	nd	0.1967	0.6328
q_e exp. (mg/g)	nd	1.0375	0.4150
q_e calc. (mg/g)	0.2000	1.0414	0.4152
ERSSQ	0.04733	0.00938	0.00452
Difusão intra-partícula			
	$qt = 0.00007t + 0.1992$	$qt = 0.0104t + 0.7378$	$qt = 0.0014t + 0.3776$
R^2	0.0005	0.389	0.2675
(ETA) água de ETA	(POÇO) água de poço artesiano	nd não definido	

Tabela 13 – Comparação entre parâmetros cinéticos de pseudo segunda ordem entre quitina e quitosana

	0,15 g QTN/L		0,20 g QUIT/L	
[Al ³⁺] inicial	0,69 mg/L	5,00 mg/L	10,0 mg/L	20,0 mg/L
Pseudo segunda ordem				
R²	0,9998	0,9988	0,9985	0,9988
K₂ [g/(mg*min)]	0,0082	0,000726	0,00022	0,000227
h [mg/(g*min)]	0,18	0,45	0,44	0,58

5.5 ENSAIOS DE REMOÇÃO EM COLUNA

Os ensaios de remoção de Al³⁺ em regime de fluxo contínuo descendente através de uma coluna contendo quitina compactada foram efetuados com água de poço. Foram realizados três ensaios, cujos parâmetros experimentais estão indicados na Tabela 05.

O tempo de contato para o primeiro ensaio foi escolhido através dos resultados dos experimentos cinéticos realizados em batelada, que demonstraram que o tempo necessário para atingir o padrão de potabilidade, foi por volta de 20 minutos para a água de poço artesiano com concentração de Al³⁺ de 0,83 mg/L. Partindo desse valor, foi calculado que o tempo de detenção hidráulico na coluna deveria ser maior ou igual a 20 minutos, e a coluna foi então preenchida com 5,00 gramas de QTN com um fluxo de 2,5 mL por minuto, permitindo um tempo de detenção hidráulico de 28 minutos. O resultado desse experimento foi a remoção total de Al³⁺ da água de poço artesiano durante um período de 24 horas.

A partir destes resultados foram forçadas as condições com o intuito de conseguir saturar a quitina para determinar sua capacidade de adsorção de Al³⁺ em regime de fluxo contínuo.

Assim, outro experimento de remoção foi realizado, desta vez um com uma quantidade menor de quitina (1,40 gramas), um fluxo de 14,2 mL por minuto, e permitindo um tempo de detenção de 1,4 minutos. Nestas condições, a remoção de Al³⁺ durante as duas primeiras horas foi total. A partir desse momento, a remoção foi diminuindo gradativamente, mas após 12 horas de experimento a concentração de alumínio residual encontrava-se ainda no limite do padrão de potabilidade (0,20 mg/L).

Um ensaio final foi efetuado, sendo escolhida uma quantidade de 0,55 gramas de QTN com um fluxo aproximadamente 30% maior (de

14,2 para 19,8 mL/min). Esse experimento demonstrou que nas condições analisadas (Tabela 05) o padrão de potabilidade é assegurado até $t \sim 35$ minutos, com a saturação da QTN acontecendo em $t = 780$ minutos (Fig. 38).

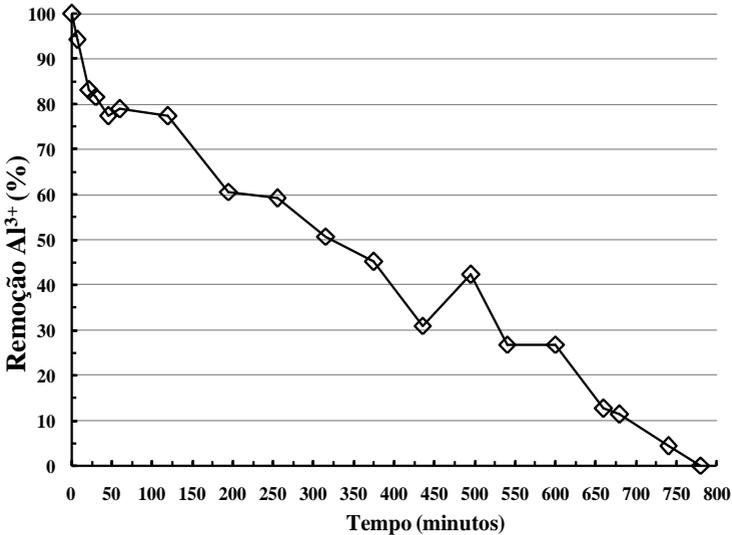


Figura 38 - Remoção de Al³⁺ versus tempo de ensaio em coluna de fluxo descendente (0,55 g de QTN; fluxo 19,8 mL/min; taxa 6,7 m³m⁻²min⁻¹; tempo de contato 0,4 minutos)

A quantidade máxima adsorvida pela quitina nesse experimento pode ser calculada de acordo com a Equação 23 (ZHOU et al, 2004).
Eq. 23

$$q = \frac{(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t)dt)QC_o}{w}$$

sendo Q o fluxo (mL/min), C_o a concentração de Al³⁺ afluyente (mg/mL), w a massa seca de quitina (g), $(t_e - \int_{t_b}^{t_e} f(t)dt)$ representa a área hachurada da Figura 39, estimada através da integração da mesma, t_b representa o tempo de avanço e t_e o tempo de exaustão (saturação), ambos em minutos. A função $f(t)$ obtida foi a Equação 24:
Eq.24

$$f(t) = 10^{-9}t^3 - 2 \cdot 10^{-6}t^2 + 0,001t + 0,11$$

Integrando-se a Eq.24 entre $t_c = 0$ e $t_b = 780$ minutos obtemos o valor de 407,16 e calculando o valor de q obtemos um valor de 9,53 mg/g.

Esta capacidade de remoção de alumínio pela quitina é menor que a calculada no estudo das isotermas em regime de batelada ($q_{\max} = 20,144$ mg/g, Tabela 09). Porém, no caso das isotermas os cálculos foram baseados em soluções sintéticas contendo apenas sulfato de alumínio, entanto que na água de poço podem existir outras substâncias concorrentes do alumínio no processo de adsorção pela QTN ou substâncias inibidoras do mencionado processo.

A concentração de Fe_t no ensaio foi de 0,009 mg/L, tendo sido reduzida para 0,004 mg/L após o término do ensaio. A concentração de Mn_t foi reduzida de 0,013 para 0,011 mg/L. As concentrações de Sulfato (25 mg/L) e sílica (~10 mg/L) não obtiveram redução observada. Portanto, embora as concentrações de Ferro e Manganês fossem baixas na água analisada, a QTN seguiu removendo estes íons após estar saturada de alumínio.

Esse valor obtido com água de poço artesiano possui dificuldade em ser comparado com a bibliografia, devido às características de cada água analisada em cada estudo, bem como outras condições como concentração inicial de contaminante. Contudo LODEIRO et al (2010) obteve valores de capacidade máxima de adsorção em coluna de algas marinhas e um fluxo de 15 mL/min de 12 mg/g de Al^{3+} .

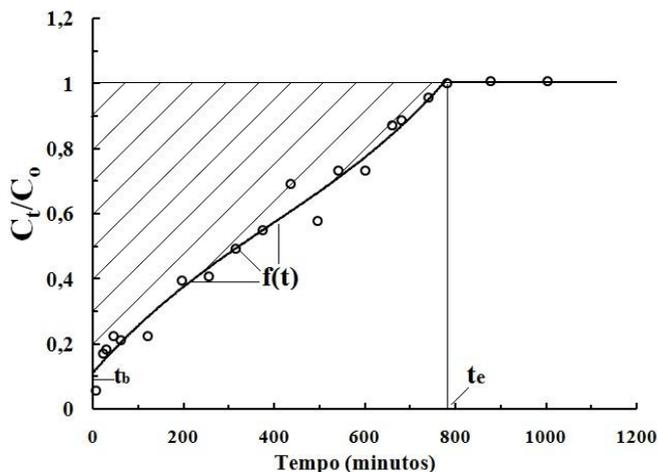


Figura 39 – C_t/C_0 versus tempo no ensaio em coluna de fluxo descendente

5.7 ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

O estudo por MEV e EDX foi efetuado com o intuito de estudar a superfície da QTN antes e após a remoção de alumínio, visando encontrar elementos que ajudem na caracterização do processo de remoção do mesmo como de quimiossorção e/ou complexação.

O microscópio eletrônico de varredura ou microscópio eletrônico de varredura (MEV) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens geradas pelo MEV possuem aparência tridimensional característica, e são úteis para avaliar a superfície da estrutura da amostra. De acordo com o apresentado, a microscopia MEV foi realizada para visualizar e caracterizar a superfície de adsorção do biopolímero QTN, bem como a identificação de alumínio na superfície do mesmo. A análise de energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada objetivando identificar quantitativamente os elementos presentes nos pontos da superfície das amostras analisados antes e após o contato da QTN com uma SS contendo alta concentração de Al^{3+} .

As figuras seguintes mostram os resultados da QTN pura e da QTN após contato com solução contendo Al^{3+} . Foram realizadas diversas ampliações, variando de 50 a 4000 vezes. As Figuras 40 e 41 mostram a superfície da QTN em uma ampliação de 50x. A análise EDX evidencia que a QTN possui grande quantidade de carbono, oxigênio e cálcio, e praticamente nenhum outro composto presente. Por tanto, como esperado, a QTN usada neste trabalho não é absolutamente pura, apresentando restos de cálcio proveniente do exoesqueleto dos crustáceos. Aumentando a ampliação para 4000x na mesma amostra, podemos visualizar pontos com alta concentração de cálcio e fósforo na superfície da amostra (Figura 42). Após o contato com solução ácida contendo Al^{3+} as incrustações parecem diminuir em número (Figura 43), podendo ter sido dissolvidas nas amostras e mudando a dureza e alcalinidade da mesma. Contudo a aferição desses parâmetros não foi realizada.

Após o contato com a solução contendo Al^{3+} , a formação de incrustações cristalinas começa a ser observada em uma ampliação de 500x (Figura 44). A análise EDX revelou uma grande quantidade de enxofre, proveniente da solução preparada com sulfato de alumínio. Aumentando a ampliação para 4000x pode-se visualizar diversas incrustações de diversos formatos, com uma homogeneidade menor que

a apresentada anteriormente ao contato com a solução (Fig.45). Nessa magnificação, focando as incrustações cristalinas, de formato distinto da apresentada na Figura 46, a análise EDX apresenta um pico do elemento alumínio, demonstrando que o alumínio apresenta-se em quantidade considerável e sugerindo a presença de sítios de adsorção no processo de remoção desse íon pela QTN, compatíveis com processos de quimissorção e/ou de complexação (SIMIONATO et al, 2006).

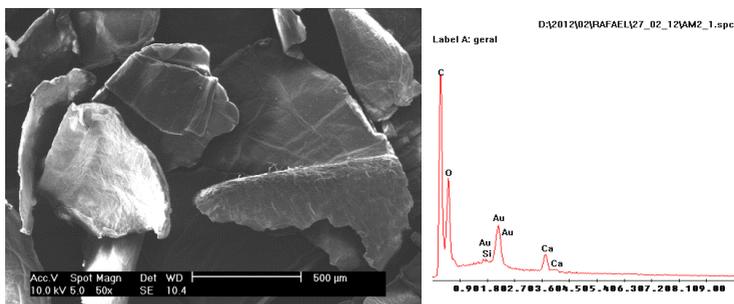


Figura 40 – Microscopia eletrônica de varredura da quitina (magnificação 50x) e análise EDX

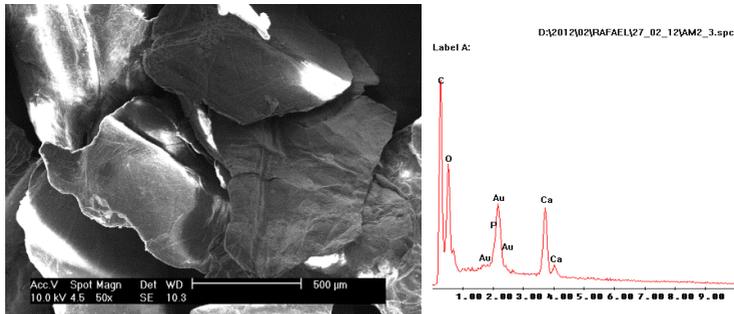


Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura da quitina (magnificação 50x) e respectiva análise EDX

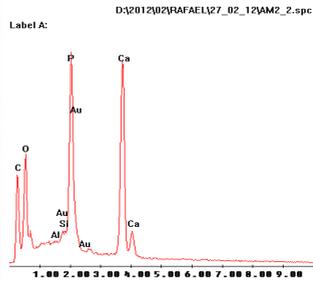
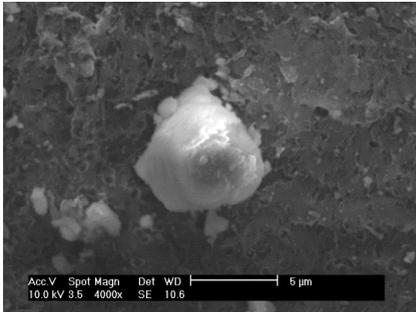


Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura da quitina (magnificação 4000x) e análise EDX

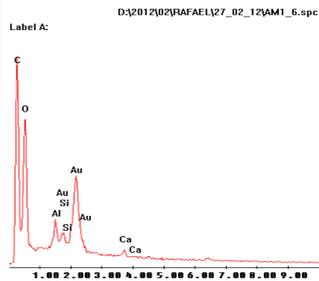
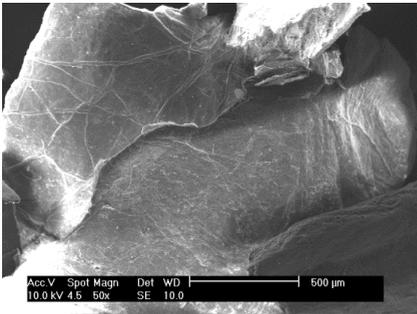


Figura 43 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 50x) e respectiva análise EDX

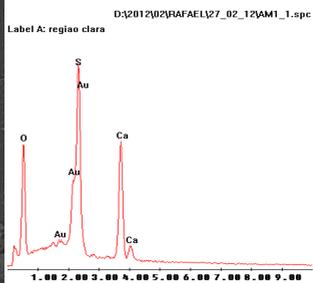
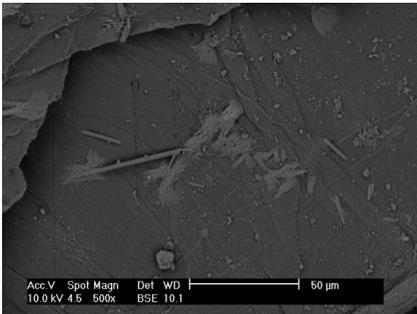


Figura 44 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 500x) e respectiva análise EDX

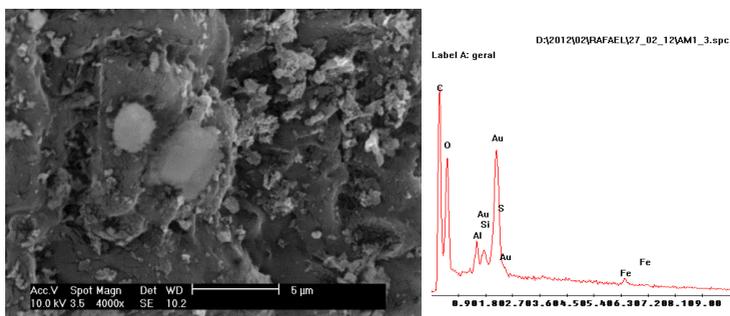


Figura 45 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 4000x) e respectiva análise EDX

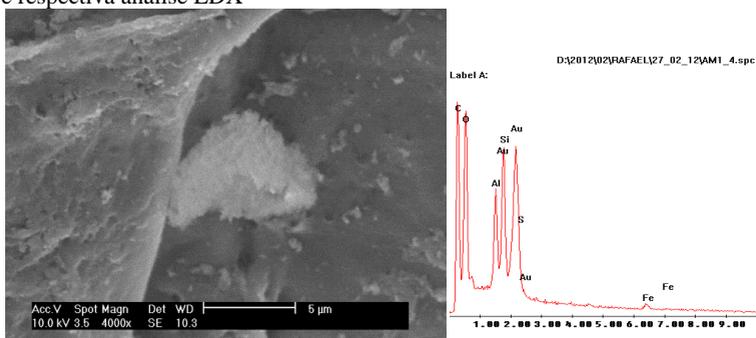


Figura 46 - Quitina após contato com solução contendo Al^{3+} (magnificação 4000x) e respectiva análise EDX

5.8 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA INFRA-VERMELHA (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho (FTIR) se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Irradiando a amostra em comprimentos de onda de interesse (entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) um gráfico pode ser construído entre transmitância e comprimento de onda. Esta técnica possibilita a visualização da presença de ligações covalentes na amostra de QTN. Modificações nas bandas do espectro da QTN após o contato com o alumínio possibilitariam evidenciar se houve formação de ligações covalentes entre o alumínio e a quitina, ou seja, formação de complexos, ajudando a identificar se o mecanismo predominante da remoção de Al^{3+} foi quimissorção ou se houve também complexação.

As análises foram realizadas na quitina livre, em amostras obtidas por contato da quitina com solução sintética saturada de Al^{3+} e em amostras de quitina saturada de alumínio por contato com água de poço em fluxo contínuo. Os espectros registrados encontram-se na Figura 47 e a atribuição das bandas mais características na Tabela 14.

Tabela 13- Bandas de absorções mais características do espectro infravermelhas da quitina e respectivos números de onda

Banda	Número de onda (cm^{-1})
$\nu(O-H)$	3480
$\nu(N-H)$	3259
$\nu(C-H)$	2958
$\nu(C=O)$ (Amida I)	1656
δ (N-H)	1621
$\nu(C=O)$ (Amida II)	1556
δ (C-H)	1379
$\nu(C-N)$	1203
$\nu(C-O)$	1070, 1016

No espectro da quitina livre observa-se que as bandas na região $3600-2800\text{ cm}^{-1}$, característica das tensões $\nu(O-H)$, $\nu(N-H)$ e $\nu(C-H)$, são largas e pouco intensas quando comparadas ao espectro da quitina padrão (RINAUDO et al, 2006). Este fato é indicativo da presença de impurezas na quitina utilizada, como já foi observado na análise EDX.

O espectro apresenta as bandas característica do grupo amida secundária: bandas de tensão e deformação do grupo N-H a 3259 e 1621 cm^{-1} respectivamente, bandas de tensão do grupo carbonila a 1656 e 1556 cm^{-1} e tensão C-N a 1203 cm^{-1} . A banda a 1379 cm^{-1} representa a deformação assimétrica da ligação C-H do grupo metila do grupo acetamido. A presença das bandas 1656 e 1621 cm^{-1} sugere que a QTN utilizada corresponde à forma polimórfica β (RINAUDO et al, 2006). Na região das tensões O-H dos grupos hidroxila aparece uma banda larga centrada a 3480 cm^{-1} , indicativa de vários tipos de grupos hidroxila na molécula. A banda a 1070 cm^{-1} é relacionada ao estiramento da ligação C-O-C, presente na ligação dos monômeros do polímero.

Os espectros das amostras contendo alumínio resultaram praticamente iguais ao espectro da quitina livre, não se apreciando modificação em nenhuma das bandas, nem em intensidade nem em posição. Este fato pode ser indicativo da não formação de complexos

covalentes entre o alumínio e os grupos funcionais da quitina, confirmando os resultados do estudo das isotermas, dado que o modelo de Tóth propõe um mecanismo de adsorção via quimissorção, embora com uma interação sorvato-adsorvente de baixa energia, não compatível com a formação de ligações covalentes.

O estudo por espectroscopia infravermelha parece, por tanto, confirmar que a quitina remove alumínio de soluções aquosas via mecanismo de adsorção química, com interações químicas de força menor que a correspondente a ligações covalentes (TANG et al, 2012).

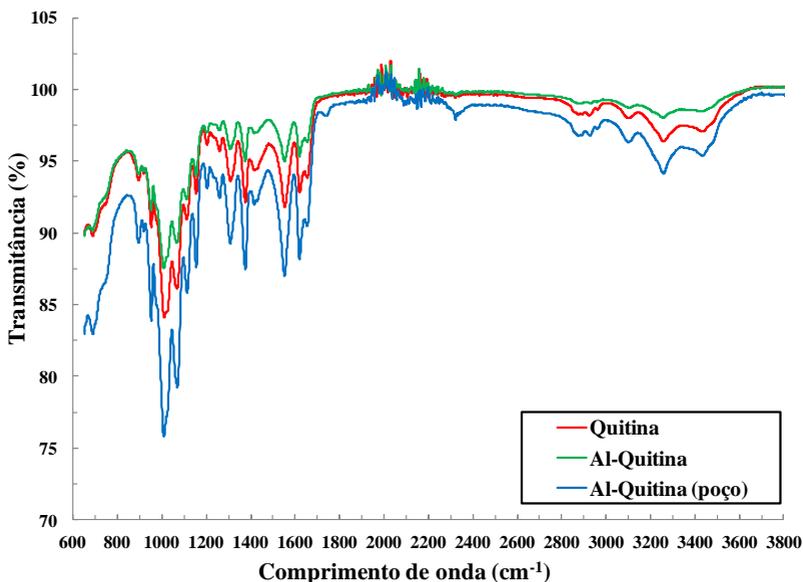


Figura 47 - Espectro na faixa Infravermelha da QTN e QTN após saturação com Al³⁺ em SS e água de poço artesiano

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a remoção de Al^{3+} em baixas concentrações de soluções aquosas por meio da ação dos biopolímeros carboximetilcelulose de sódio 250000 Da (CMC) e quitina (QTN). Após a discussão dos resultados obtidos, foi possível concluir que:

A carboximetilcelulose de sódio (CMC) não é um material adequado para remover íons alumínio a baixas concentrações desse íon ($\leq 3,0 \text{ mg Al}^{3+}/\text{L}$). A CMC não apresentou remoção maior que 40% desse íon em soluções sintéticas nas concentrações analisadas, mesmo quando utilizada em altas quantidades (2,00 g/L) e após modificação de pH, temperatura, e modo de aplicação da mesma. Não foi possível descartar que a escassa remoção de Al^{3+} observada nos experimentos com CMC possa ter sido devida majoritariamente à precipitação como $\text{Al}(\text{OH})_3$ por causa da elevação de pH observada no decorrer dos mencionados experimentos.

Em contraste, a quitina apresentou resultados excelentes de remoção de Al^{3+} , demonstrando uma capacidade muito superior à da carboximetilcelulose. Nas concentrações de Al^{3+} analisadas em solução sintética, a remoção foi total com 0,80 g QTN/L e de 94% em média com apenas 0,15 g QTN/L. A variação de pH nos experimentos com QTN foi menor que a apresentada nos experimentos com CMC, sendo inferido que a remoção de Al^{3+} foi realizada majoritariamente via adsorção pela QTN.

Os experimentos com água pré-filtro de ETA e água de poço revelaram que a composição da água possui importante papel na remoção de Al^{3+} pela QTN. Assim, foi observado que outros íons metálicos presentes nas águas naturais, como Fe^{2+} e Mn^{2+} , são também removidos pela QTN, sendo por tanto, concorrentes do Al^{3+} no seu processo de remoção. Além disso, foi observada uma remoção de Al^{3+} menor na água pré-filtro de ETA que na água de poço, de onde pode se deduzir que devem existir na primeira substâncias inibidoras da remoção de Al^{3+} pela QTN. Neste sentido, a presença na água de substâncias húmicas que possam complexar o alumínio impedindo sua remoção pela QTN está sendo investigada. Os resultados da remoção de Al^{3+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} pela QTN em água de poço foram promissores.

No estudo das isotermas de adsorção, os dados experimentais foram aplicados a quatro modelos isotérmicos (Freundlich, Langmuir, Sips e Toth) com o intuito de determinar qual o mecanismo que rege a

remoção de Al^{3+} pelos biopolímeros. A análise dos ajustes e erros apresentados pela linearização e a regressão não linear destes modelos demonstrou que a adsorção pela CMC obedece às premissas do modelo de Freundlich, indicativo de um mecanismo de fisissorção, enquanto que a adsorção pela QTN ajustou-se melhor ao modelo de Toth, indicativo de um mecanismo de quimissorção com interações químicas sorvente-adsorvato de baixa energia.

A capacidade máxima de adsorção pela QTN através do modelo de Toth foi estimada em 20,144 mg de Al^{3+} por grama de QTN, valor comparável à capacidade de remoção da quitosana e superior ao de outros adsorventes típicos, como casca de arroz carbonizada, carvão granular ou matriz de algas marinhas.

Nos ensaios cinéticos de remoção de Al^{3+} , a QTN demonstrou grande capacidade de remoção de alumínio em água sintética e em água de poço, exibindo elevadas percentagens de remoção de Al^{3+} em tempos de contato curtos. Os resultados dos experimentos cinéticos com QTN se adequaram ao modelo de pseudo-segunda-ordem, modelo concordante com o mecanismo de remoção via quimissorção deduzido dos experimentos isotérmicos.

Os ensaios efetuados por passagem de água de poço através da QTN compactada em uma coluna demonstraram que a QTN possui também boa capacidade de remoção de Al^{3+} em regime de fluxo contínuo descendente. Assim, utilizando-se uma quantidade de 5,00 gramas de QTN, com um tempo de contacto de 28 minutos e uma taxa de aplicação de água de poço artesiano de $0,84 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, a remoção de Al^{3+} foi total pelo período de 24 horas.

A capacidade máxima de remoção de Al^{3+} pela QTN em água de poço artesiano e regime de fluxo contínuo calculada resultou em 9,53 mg Al^{3+} por grama de QTN. Este valor, menor que o encontrado nos experimentos isotérmicos com água sintética, é justificado em base na presença na água natural de substâncias concorrentes e/ou inibidoras do Al^{3+} no processo de adsorção.

As análises por MEV e EDX revelaram que a QTN utilizada não é pura, contendo grande concentração pontual de cálcio nas amostras, o qual é possivelmente dissolvido em meio ácido e liberado na solução. Após o contato com solução contendo Al^{3+} , a QTN apresentou incrustações cristalinas com presença do elemento alumínio, sugerindo a existência de sítios de adsorção no processo de remoção, compatíveis com processos de quimissorção e/ou de complexação.

A análise por espectroscopia infravermelha demonstrou que a forma polimórfica da QTN utilizada é a β -quitina devido à presença das bandas 1656 e 1621 cm^{-1} . Não foi observada nenhuma modificação nas bandas do espectro da quitina após saturação com o Al^{3+} procedente de solução sintética e de água de poço artesiano, concluindo-se que não houve formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais da QTN e o Al^{3+} , fato este compatível com o modelo de isoterma de Tóth e que exclui a possibilidade de remoção do Al^{3+} via formação de complexos insolúveis Al-biopolímero.

Como conclusão final, cabe destacar que a boa capacidade de remoção de Al^{3+} pela quitina em tempos de contacto curtos, aliada a seu baixo custo, fazem deste biomaterial uma boa opção para a remoção desse íon metálico de águas para abastecimento que contenham baixas concentrações de alumínio. Esse fato, juntamente com a praticidade/facilidade de trabalho com este biopolímero, implica em uma grande viabilidade prática potencial em um futuro processo de remoção de alumínio pela quitina em grande escala.

7 SUGESTÕES

- Realizar uma análise mais detalhada da QTN utilizada;
- Realizar análises de remoção por QTN com amostras de água de ETA submetidas a condições de coagulação/decantação que permitam a obtenção de amostras de água natural com um conteúdo de alumínio residual constante que possibilite um estudo sistemático;
- Realizar o estudo termodinâmico dos processos de remoção de alumínio pelos biopolímeros;
- Efetuar ensaios em fluxo contínuo em escala piloto;
- Realizar Microscopia de Transmissão (MET), para melhor visualização de dados estruturais, fases, distribuição e morfologia das amostras;
- Efetuar uma análise mais minuciosa dos custos envolvidos para remoção de metais pela quitina.

8 BIBLIOGRAFIA

ANDRÁSI, E.; FARKAS, É.; SCHEIBLER, H.; RÉFLY, A.; BEZÚR, L. **Al, Zn, Cu, Mn and Fe levels in brain in Alzheimer's disease**, Archives of Gerontology and Geriatrics, n. 21, p. 89-97, 1995;

ANTONINO, N.A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**, Dissertação em nível de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, João Pessoa, 2007;

ASUBIOJO, O. I.; NKONO, N. A.; OGUNSUA, A. O.; OLUWOLE, A. F.; WARD, N. I.; AKANLE, O. A.; SPYROU, N.M. **Trace elements in drinking and groundwater samples in Southern Nigeria**, The Science of the Total Environment, n. 208, p. 1-8, 1997;

AL-SAMAWI, A. A.; AL-BAYATI, S. A.; AL-OBAIDI, A. H. **Aluminium concentrations in Baghdad water supplies during 2004**, Engineering & Technology, v. 26, n. 11, 2008.

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

BAIRD, C. **Química Ambiental** (tradução Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera) 2^a ed., editora Bookman, Porto Alegre, 622 p., 2002.

BENAVENTE, M.; MORENO, L.; MARTINEZ, J. **Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan**, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, xxx, xxx-xxx, 2011;

BERTAGNOLLI, D. C. **Avaliação de níveis séricos de alumínio na dieta alimentar e medicamentos de pacientes com insuficiência renal crônica**, PPGQ / UFSM, Santa Maria, 2004;

BERTHON, G. **Aluminium speciation in relation to aluminium bioavailability, metabolism and toxicity**, Coordination Chemistry Reviews, n. 228, p. 319-341, 2002.

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

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 2914/2011/Ministério da Saúde – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 28 p., 2011.

BURAGOHAİN, M.; BHUYAN, B.; SARMA, H. P. **Seasonal variations of lead, arsenic, cadmium and aluminium contamination of groundwater in Dhemaji district, Assam, India**, Environmental Monitoring Assessment, n. 179, p. 345-351, 2010;

CALDEIRA, A. C. L. **Estudo da problemática de alumínio na linha de tratamento de água para consumo humano, na ETA da Póvoa**, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Ciências e Engenharia do Meio Ambiente, Lisboa, 2009.

CAMPBELL, A. **The potential role of aluminium in Alzheimer's disease**, Nephrol Dial Transplantation, n. 17, p. 17-20, California, 2002;

CARDOSO, M. B. **Contribuição ao estudo da reação de desacetilação de quitina: Estudos da desacetilação assistida por**

ultrassom de alta potência, São Carlos, Tese em nível de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos, 2008.

CECH, I.; MONTERA, J. **Spatial variations in total aluminium concentrations in drinking water supplies studied by geographic information system (GIS) methods**, Water Research, n. 34, p. 2703-2712, 2000;

CLAUDINO, A.; MOREIRA, R de F.P.M.; JOSÉ, H.J. **Remoção de fenol em solução aquosa utilizando carvão ativado a partir de turfa**, XV COBEQ e XX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, 2004;

COJOCARU, C.; DIACONU, M.; CRETESCU, I.; SAVIC, J.; VASIC, V. **Biosorption of copper(II) ions from aqua solution using dried yeast biomass**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, n. 335, p. 181–188, 2009;

DAUBERT, L. N.; BRENNAN, R. A. **Passive remediation of acid mine frainage using crab shell chitin**, Environmental Engineering Science, v. 24, n. 10, p. 1475-1480, 2007;

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos, 2ª Ed. v. 1 e 2. 1993.

DOMINGO, J. L. **Reproductive and developmental toxicity of Aluminum: A Review**, Neurotoxicology and Teratology, v. 17, n. 4, p. 515-521, 1995;

DRISCOLL, C. T., LETTERMAN, R. D. **Factors regulating residual aluminium concentrations in treated waters**, Environmetrics Special Issue: Aluminium and Alzheimer's Disease, v.6, Issue 3, p. 287–305, 1995.

EXLEY, C. **Aluminium and Medicine, in Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry, Applications in Medical Sciences**; Mercê, A.L.R., Felcman, J. and Lobo-Rocio M.A. Editor Nova Science Publishers, Inc., New York, p. 45-69, 2009.

EXLEY, C.; PRICE, N. C.; KELLY, S. M.; BIRCHALL, J. D. **An interaction of β -amyloid with aluminium in vitro**, FEBS, v. 324, n. 3, p. 293-295, 1993;

EXLEY, C.; SCHELEY, L.; MURRAY, S.; HACKNEY, C. M.; BIRCHALL, J. D. **Aluminium, β -amyloid and on-enzymatic glycosylation**, FEBS Letters, v. 364, p. 182- 184, 1995;

FIGUEIRÊDO, G. J. A. **Avaliação da presença de alumínio na água do sistema de abastecimento público da cidade de João Pessoa e grande João Pessoa no estado da Paraíba e os possíveis riscos para a saúde da população**, Dissertação em nível de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, Programa Regional de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, João Pessoa, 2004.

FLATEN, T. P. **Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water**, Brain Research Bulletin, v. 55, n. 2, p. 187–196, 2001;

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

FORBES, W. F.; GENTLEMAN, J. F. **Risk factors, causality, and policy initiatives: the case of aluminium and mental impairment**, Experimental Gerontology, v. 33, n. 1/2, p. 141–154, 1998;

FORNARO, A.; COICHEV, N. **Ácido L-ascórbico: Reações de complexação e de óxido redução com alguns íons metálicos de transição**, Química Nova, v. 21, n.5, 1998;

FRANCO, A. P.; MERCÊ, RAMALHO A. L. **Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu²⁺, VO²⁺ and Mo⁶⁺**, Reactive & Functional Polymers, n. 66, p. 667-681, 2006.

FRANCO, A. P.; RECIO, M. A. L.; SZPOGANITZ, B.; DELGADO, A. L.; FELCMAN, J.; MERCÊ, A. L. R.. **Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co²⁺ and Al³⁺ remediation studies of wastewaters with Co²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, VO²⁺ and Mo⁶⁺**, Hydrometallurgy, n. 87, p. 178-189, 2006.

FRANKOWSKI, M.; ZIOLA-FRANKOWSKA, A.; KURZYCA, I.; NOVOTNÝ, K.; VACULOVIC, T.; KANICKÝ, V.; SIEPAK, M.; SIEPAK, J. **Determination of aluminium in groundwater samples by GF-AAS, ICP-AES, ICP-MS and modeling of inorganic aluminium complexes**, Environmental Monitoring Assessment, n. 182, p. 71-84, 2011;

GARCIA, S.C.; GIODA, A.; NASCIMENTO, D.B. **O problema da contaminação na determinação de traços de alumínio**, Química Nova, v. 20, n. 4, p. 407-411; 1996;

GAUTHIER, E.; FORTIER, I.; COURCHESNE, F.; PEPIN, P.; MORTIMER, J.; GAUVREAU, D. **Aluminum Forms in Drinking Water and Risk of Alzheimer's Disease**, Environmental Research, Section A 84, p.234 – 246, 2000;

GOENAGA X.; WILLIAMS D.J.A. **Aluminum speciation in surface waters from a Welsh upland area**, Environmental Pollution, n. 52, p.131-149, 1988.

HARA, K.; IIDA, M.; YANO, K.; NISHIDA, T. **Metal ion absorption of carboxymethylcellulose gel formed by γ -ray irradiation For the environmental purification**, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, n. 38, p. 227–230, 2004.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Equilibrium isotherms studies for the sorption on divalent metal ions onto peat: copper, nickel ad lead single component systems**, Water, Air, and Soil Pollution, n. 141, p. 1–33, 2002;

HODGKINSON, J.; COX, M. E.; McLOUGHLIN, S. **Coupling mineral analysis with conceptual groundwater flow modeling: The source and fate of iron, aluminium and manganese in a back-barrier island**, Chemical Geology, n. 251, p. 77-98, 2008;

JOHNSON, N. M.; DRISCOLL, C. T.; EATON, J. S.; LIKENS, G. E.; McDOWELL, W. H. **'Acid rain' dissolved aluminium and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire**, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 45, p. 1421-1437, 1981;

KELESOGLU, S. **Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers**, Tese de Mestrado, School of Engineering and Science, Izmir Institute of Technology, 2007;

KHOR, E.; LIM, L. Y. **Implantable applications of chitin and chitosan**, Biomaterials, n.24, p. 2339-2349, 2003;

KIM, M. S.; CLESCERI, L. S.; **Aluminium exposure: a study of na effect on cellular growth rate**, The Science of the Total Environment, n. 278, p. 127-135, 2001;

KUMAR, K. V.; SERRANO-RUIZ, J. C.; SOUZA, H. K. S.; SILVESTRE-ALBERO, A. N.; GUPTA, V. K. **Site energy distribution function for the Sips isotherm by the condensation approximation method and its application to characterization of porous materials**, Journal of Chemical Engineering Data, n. 56, p. 2218-2224, 2011;

KUZNETSOV, V. V.; SHEREMET'EV, S. V. **Analytical Complexation Reactions of Organic Reagents with Metal Ions in a Solidified Gelatin Gel**, Journal of Analytical Chemistry, v. 64, n. 9, p. 886-895, 2009.

LETTERMAN, R. D.; DRISCOLL, C. T. **Survey of Residual Aluminum in Filtered Water**, Journal AWWA, v. 88, p. 154-158, 1988.

LETTERMAN, R. D.; DRISCOLL, C. T. **Chemistry and Fate of Al(III) in Treated Drinking Water**, Journal Environmental Engineering, v. 114, p. 21-37, 1988.

LETTERMAN, R.D.; DRISCOLL, C.T. **Control of residual aluminum in filtered water**, AWWARF and AWWA, Denver, Colorado, 1994;

LETTERMAN, R. D.; DRISCOLL, C. T. **Control of residual aluminum in filtered water**, American Water Works Association, p. 93, 1995.

LOBO-RECIO, M. Á.; MERCÊ, A. L. R.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R. **Aluminium in Waters. Sources, Speciation and Removal Techniques**, Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry: Applications in Medical and Environmental Sciences, v.2, p. 95-122, Nova Science Publishers Inc., New York, p. 235, 2011.

LODEIRO, P.; GUDIÑA, A.; HERRERO, L.; HERRERO, R.; DE VICENTE, M. E. S. **Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies**, Journal of Hazardous Materials, n. 178; p. 861–866, 2010;

LOFGREN, S.; CORY, N. **Groundwater Al dynamics in boreal hillslopes at three integrated monitoring sites along a sulphur deposition gradient in Sweden**, Journal of Hydrology, n. 380, p. 289-297, 2010;

LOMBARDI, S. C.; MERCÊ, A. L. R. **Properties of complexes of galactomannan of *Leucaena leucocephala* and Al^{3+} , Cu^{2+} and Pb^{2+}** , Biosource Technology, n. 89, p. 63-73, 2002;

McLACHLAN, D. R. C., KRUCK, T. P., LUKIW, W. J. KRISHNAN, S. S. **Would decreased aluminium ingestion reduce the incidence of Alzheimer disease**, Canadian Medical Association Journal, p. 145, 1991.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6^a ed. Editora McGraw-Hill, 1114p, 2001;

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5^a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009;

MESHITSUKA, S., AREMU, D. A. NOSE, T. **A Risk of Alzheimer's Disease and Aluminum in Drinking Water**, Psychogeriatrics, p. 263-268, 2002.

MILLER R.G., KOPFLER F.C., KETLY K.C., STOBER J.A., ULMER N.S. **The occurrence of aluminum in drinking water**, American Water Works Association, n.76, p. 84-91, 1984.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. **Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto**, Revista de Ciência Exatas e Engenharias, v.16, p. 37-45, 2006;

NG, J.C.Y.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. **Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan**, Chemosphere, n. 52, p. 1021-1030, 2003;

NORRSTROM, A.-C. **Retention and chemistry of aluminium in groundwater discharge areas**, Environmental Pollution, n. 81, p. 269-275, 1993;

PASCOAL, T.A.; VELHO, P.H.; OLIVEIRA, J.M.; DIAS, D.N.F. **O Alumínio como fator de risco na doença de Alzheimer**, Anais do XVI CIC Pesquisa e Responsabilidade Ambiental, Universidade Federal de Pelotas, 2007;

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. **Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste**, Journal of Hazardous Materials, . 139b, p. 122–131, 2007;

PERL, D. P.; MOALEM, S. **Aluminium, Alzheimer's disease and the geospatial occurrence of similar disorders**, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 64, p. 115-134, 2006;

RAJIC, N.; STOJAKOVIC, D.; JEVTIC, S.; ZABUKOVEC, L.; KOVAC, J.; KAUCIC, V. **Removal of aqueous manganese using the**

natural zeolitic tuff from the Vranjka Banja deposit in Serbia, Journal of Hazardous Materials, n. 172, p. 1450–1457, 2009;

ROBINSON-LORA, M. A.; BRENNAN R. A. **Chitin complex for the remediation of mine impacted water: Geochemistry of metal removal and comparison with other common substrates,** Applied Geochemistry, n. 25, p. 336–344, 2010.

ROBINSON-LORA, M. A.; BRENNAN R. A. **Efficient metal removal and neutralization of acid mine drainage by crab-shell chitin under batch and continuous-flow conditions,** Biosource Technology, n.100, p. 5063-5071, 2009;

RODIL, E.; DUMORTIER, R.; VERA, J. H. **Removal of aluminium from aqueous solution using sodium di-(*n*-octyl) phosphinate,** Chemical Engineering Journal, n. 97, p. 225-232, 2004.

RONDEAU, V., COMMENGES, D., JACQMIN-GANDDA, H.; JEAN-FRANÇOIS, D. **Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study,** American Journal of Epidemiology, v. 152, n.1, p. 59-66, 1999.

RONDEAU, V., JACQMIN-GADDA, H.; COMMENGES, D.; HELMER, C.; DARTIGUES, J. **Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort,** American Journal of Epidemiology, v. 169, n.4, p. 489-496, 2008.

SAIYED, S.M.; YOKEL, R.A. **Aluminum content of some foods and food products in the USA, with aluminum food additives,** Food Addit. Contaminants, n. 22, p. 234-244, 2005;

SAMAE – Araranguá, **Sistema de Abastecimento Particular, Serviço Autônomo de Água e Esgoto**, Araranguá, Santa Catarina, Brasil, 2011;

SCHENK, R.U., BJORKSTEN J., YEAGER L. **Composition and consequences of aluminum in water, beverages, and other ingestibles**, Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum, Lewis Publishers, p. 247-269, 1989.

SCHINTU, M. ; MELONI, P. ; CONTU, A. **Aluminium fractions in drinking water from reservoirs**, Ecotoxycology and Environmental Safety, n. 46, p.29-33, 1998.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial**, Toledo, Dissertação em nível de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Toledo, 2008.

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

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

SINGH, T. S.; PARIKH, B.; PANT, K. K. **Investigation on the sorption of aluminium in drinking water by low-cost adsorbents**, Water SA, v. 32, n.1. p. 49 - 54, 2005.

SNOEYINK, V. L.; SCHOCK, M. R.; SARIN, P.; WANG, L.; CHEN, A. S.-C.; HARMON, S. **Aluminium-containing scales in water**

distribution systems: Prevalence and composition, Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA, n. 52, v. 7, p. 455-474, 2003.

SONI, M. G.; WHITE, S. W.; FLAMM, W. G.; BURDOCK, G. A. **Safety evaluation of dietary aluminum**, Regulatory Toxicology and Pharmacology, n.33, p. 66-79, 2001;

SORENSEN, J. R. J., CAMPBELL, I. R., TEPPER, L. B.; LINGG, R. D. **Aluminium in the environment and human health**, Environmental Health Perspective 8, p. 3-95, 1974.

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

SRINIVASAN, P. T., VIRARAGHAVAN, T., BERGMAN, J. **Factors influencing residual aluminium levels at the buffalo pound Water Treatment Plant, Saskatchewan, Canada**, Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua 4, v. 48, p. 167-175, 1999.

SRINIVASAN, P. T., VIRARAGHAVAN, T. **Characterization and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment**, Water SA 1, v. 28, p. 99- 106, 2002.

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

TANG, H.; ZHOU, W.; ZHANG, L. **Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels**, Journal of Hazardous Materials, v. 209-210, p. 218-225, 2012;

TUZEN, M.; SOYLAK, M. **Biosorption of aluminium on *Pseudomonas aeruginosa* loaded on Chromosorb 106 prior to its graphite furnace atomic absorption spectrometric determination**, Journal of Hazardous Materials, n. 154, p. 519-525, 2008;

VAN BENSCHOTEN, J. E. Associate Member, ASCE, James N. Jensen, 2 and Md. A. Rahman 3 **Effects of temperature and pH on residual aluminum in alkaline treated waters**, Journal of Environmental Engineering, v. 120, n.3, p. 543-559, 1994.

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

VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva**. Florianópolis, Dissertação em nível de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2010.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**, Boca Raton, Florida, CRC Press, 396p, 1990;

WANG, W.; YANG, H.; WANG, X.; JIANG, J.; ZHU, W. **Factors effecting aluminum speciation in drinking water by laboratory research**, Journal of Environmental Sciences, n. 22(2), p. 47–55, 2010.

WANG, W.; YANG, H.; WANG, X.; JIANG, J.; ZHU, W. **Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water**, Journal of Environmental Sciences, n. 22(1), p. 211–217, 2010.

WALKER W. J., CRONAN C. S., PATTERSON H. H. **A kinetic study of aluminium adsorption by aluminosilicate clay minerals**, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, Issue 1, p. 55-62, 1988;

WALTON, J. R. **Aluminium in hippocampal neurons from humans with Alzheimer's disease**, *Neurotoxicology*, n. 27; p. 385-394, 2006;

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent**, *Desalination*, n. 265, p. 126–134, 2011;
WORLD HEALTH ORGANIZATION, *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality 1997*.

YANG, Z.; GAO, B.; YUE, Q. **Coagulation performance and residual aluminium speciation of $Al(SO_4)_3$ and polyaluminium chloride (PAC) in Yellow River water treatment**, *Chemical Engineering Journal*, n. 165, p. 122–132, 2010;

ZHOU, Y., YOKEL, R.A. **The chemical species of aluminum influences its paracellular flux across and uptake into Caco-2 cells, a model of gastrointestinal absorption**, *Toxicology Science*, n.87, p. 15-26, 2005.

ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; POURJAVADI, A.; SALEHI-RAD M. **Modified CMC. 2. Novel carboxymethylcellulose-based poly(amidoxime) chelating resin with high metal sorption capacity**, *Reactive & Functional Polymers*, n. 61, p. 23–31, 2004.