

CRISTIANE PEREIRA DE OLIVEIRA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO POR QUITOSANA-Fe(III)-
RETICULADA E SEU EMPREGO NA REMOÇÃO DESTE ELEMENTO DE
ÁGUAS DA REGIÃO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO - MG**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2008**

CRISTIANE PEREIRA DE OLIVEIRA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO POR QUITOSANA-Fe(III)-
RETICULADA E SEU EMPREGO NA REMOÇÃO DESTE ELEMENTO DE
ÁGUAS DA REGIÃO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO - MG**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 30 de janeiro de 2008.

Prof. Elson Santiago de Alvarenga
(Co-orientador)

Prof. Maurício P. Ferreira Fontes
(Co-orientador)

Prof. Antônio Augusto Neves

Prof. Efraim Lázaro Reis

Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

A **Deus** que é fonte de luz, inspiração, sabedoria, amor e proteção em todos os momentos da minha vida.

Aos **meus pais**, Joaquim e Elizabeth, pelo amor incondicional, incentivo e confiança, que mesmo estando longe, sempre acreditaram em mim e apoiaram em tudo o que eu quis fazer.

As **minhas irmãs**, Taisa e Naiane, e a **minha sobrinha** lindinha Maria Clara, que sempre me deram força e carinho.

Ao **meu namorado**, Marco, companheiro, amigo, pelo carinho, amor e apoio incondicional em todos os momentos, inclusive na leitura desta dissertação.

A **minha avó**, Maria, pelo exemplo e carinho.

A **todos** os meus amigos por todo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Ao meu Orientador, Carlos Roberto Bellato, pelas contribuições e discussões sobre os experimentos no decorrer deste trabalho.

Aos meus Co-orientadores, Elson Santiago de Alvarenga e Maurício Paulo Ferreira Fontes, pelo aconselhamento e atenção.

Ao Departamento de Solos e Departamento de Engenharia Florestal, pelas análises concedidas em meu experimento.

Aos Funcionários, Marisa, Ricardo, Onesina, Márcio (DEQ), Francisco, Geraldo (DPS) e Oldair (DEF), pela paciência e boa vontade em ajudar.

Às Companheiras de República, Natalie, pela amizade e apoio e à amiga Pauline, que por tantas vezes, durante tantas dificuldades, compartilhou cada momento com muita amizade, carinho e compreensão.

Aos Colegas e Amigos de Laboratório, Marcela, Bárbara, Camila, Valéria, José e Eduardo pelo companheirismo nas horas de trabalho e de descontração, ajuda e sugestões que foram necessárias para a realização dos experimentos no laboratório, a Gisele, por toda a amizade, pelas importantes discussões e pelas valiosas sugestões durante todo o desenvolvimento deste trabalho e Odilaine e Conceição pela amizade, conselhos, incentivo e saborosos almoços.

Aos Meus Amigos, Patrícia, Kênia, Josilene, Êmila, Wannessa, Tio Toninho, Rodrigo e Patrícia, João Paulo que sempre foram companheiros mesmo estando longe.

A Todos os Amigos que não foram mencionados, mas que sempre me apoiaram e incentivaram.

Enfim a todos, que de alguma forma contribuíram na execução deste trabalho. Muito obrigada!

BIOGRAFIA

CRISTIANE PEREIRA DE OLIVEIRA, filha de Joaquim Fernandes de Oliveira, nasceu em Ipatinga, Minas Gerais, em 02 de maio de 1982.

Em junho de 2002 iniciou o Curso de Licenciatura em Química na Universidade Federal de São João Del Rei, diplomando-se em 05 de janeiro de 2006.

Em fevereiro de 2006 ingressou no programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em 30 de janeiro de 2008.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Arsênio: Ocorrência, Aplicações e Toxicidade.....	4
2.2. Quitosana.....	11
2.3. Adsorção.....	17
3. Parte Experimental	21
3.1. Reagentes e soluções.....	21
3.1.1 Solução de ácido acético 0,500 mol L ⁻¹ utilizada na purificação da quitosana.....	23
3.1.2 Solução de nitrato férrico 0,100 mol L ⁻¹ utilizada na preparação do complexo quitosana-Fe(III)-R.....	24
3.1.3 Soluções utilizadas nos experimentos de adsorção.....	24
3.1.3.1. Solução estoque de As(V) 1000 mg L ⁻¹	24
3.1.3.2. Solução de iodeto de potássio 3,00 molL ⁻¹	24
3.1.4 Soluções utilizadas na especiação de arsênio.....	24
3.1.4.1. Solução estoque de As(III) 1000 mg L ⁻¹	24
3.1.4.2. Solução de KOH 20% (m/v).....	25
3.1.4.3. Solução de H ₂ SO ₄ 1% (v/v).....	25
3.1.4.4. Solução de HCl 6,00 mol L ⁻¹	25
3.1.4.5. Solução de NaOH 0,5% (m/v).....	25
3.1.4.6. Solução de NaBH ₄ 0,6% (m/v).....	25
3.1.4.7. Solução de KI 10% (m/v).....	25

3.1.4.8.	Solução tampão citrato pH 4,5.....	26
3.1.5	Soluções empregadas para determinação de oxigênio dissolvido.....	26
3.1.5.1.	Solução de sulfato manganoso.....	26
3.1.5.2.	Solução de iodeto de azida sódica.....	26
3.1.5.3.	Solução de tiosulfato de sódio 0,0250 mol L ⁻¹	26
3.1.5.4.	Solução indicadora de amido.....	26
3.1.6	Soluções empregadas para determinação de nitrato....	27
3.1.6.1.	Preparo da solução estoque de nitrato 100 mg L ⁻¹	27
3.1.6.2.	Solução de HCl 1,00 mol L ⁻¹	27
3.1.7	Soluções utilizadas para determinação de cloreto	27
3.1.7.1.	Solução indicadora de cromato de potássio 5%.....	27
3.1.7.2.	Solução de nitrato de prata 0,0141mol L ⁻¹ ..	27
3.1.7.3.	Solução padrão de NaCl 0,0141 mol L ⁻¹	27
3.1.8	Soluções utilizadas para determinação de fosfato.....	28
3.1.8.1.	Solução reativa.....	28
3.1.8.2.	Solução de ácido ascórbico 0,100 mol L ⁻¹ ..	28
3.1.8.3.	Solução padrão de fósforo 100 mg L ⁻¹	28
3.1.9	Soluções utilizadas para análises de DQO.....	28
3.1.9.1.	Solução oxidante.....	28
3.1.9.2.	Solução de catálise.....	29
3.3.9.3.	Preparo da solução padrão de biftalato 2000 mg de O ₂ L ⁻¹	29
3.2.	Caracterização da quitosana	29
3.2.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono.....	29

3.2.1.1.	Análise de RMN de ^{13}C de amostras de quitosana.....	29
3.2.1.2.	Análise de RMN de ^{13}C de cloridrato de D-glicosamina.....	30
3.2.1.3.	Análise de RMN de ^{13}C de N-Acetil-D-glicosamina.....	30
3.2.1.4.	Análise de RMN de ^1H de amostras de quitosana.....	30
3.2.1.5.	Análise de RMN de ^1H da mistura de cloridrato de D-glicosamina e N-Acetil-D-glicosamina.....	31
3.2.2	Titulação Condutimétrica.....	31
3.2.3	Determinação da massa molar média da quitosana.....	32
3.2.4	Análise elementar.....	33
3.2.5	Espectroscopia no infravermelho.....	33
3.2.6	Difração de raios X.....	34
3.3.	Purificação da quitosana.....	34
3.4.	Preparação da quitosana-Fe(III)-R.....	35
3.5.	Estudo de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	36
3.5.1	Efeito da quantidade de adsorvente na remoção de As(V).....	36
3.5.2	Dependência do pH na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	37
3.5.3	Cinética de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	38
3.5.4	Isotermas de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	39
3.5.5	Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção de As(V).....	39
3.5.6	Estudo de dessorção de As(V).....	40

3.6.	Caracterização da área de coleta das amostras.....	41
3.6.1	Coleta e preparação das amostras.....	42
3.6.2	Emprego de um fotoreator anular com radiação artificial para oxidação do As(III) a As(V) das amostras de águas.....	43
3.6.3	Caracterização física e química das amostras de águas.....	44
3.6.3.1.	Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, potencial elétrico, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos.....	44
3.6.3.2.	Demanda química de oxigênio.....	45
3.6.3.3.	Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn.....	46
3.6.3.4.	Determinação da concentração de cloreto.	47
3.6.3.5.	Determinação da concentração de fósforo.	47
3.6.3.6.	Determinação da concentração de nitrato..	48
3.6.3.7.	Especiação de arsênio.....	48
3.6.3.8.	Determinação do Limite de Detecção.....	49
3.6.3.9.	Determinação do Limite de Quantificação..	49
3.6.3.10.	A adsorção e remoção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG.....	50
3.7.	Tratamento dos resíduos contendo arsênio.....	50
4.	Resultados e discussão	51
4.1.	Purificação da QP e preparo do complexo quitosana-Fe(III)-R..	51
4.2.	Caracterização das amostras de quitosana e do complexo quitosana-Fe(III)-R.....	53
4.2.1	Análise de RMN de ¹³ C e de ¹ H e Titulação Condutimétrica das amostras de quitosana, CDG, NADG e da mistura (CDG e NADG).....	53

4.2.2	Determinação da massa molar média da quitosana.....	68
4.2.3	Análise elementar.....	70
4.2.4	Espectroscopia no infravermelho.....	72
4.2.5	Difração de raios X.....	74
4.3.	Estudo de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	76
4.3.1	Efeito da quantidade de adsorvente na remoção de As(V).....	76
4.3.2	Dependência do pH na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	78
4.3.3	Cinética de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	79
4.3.4	Isotermas de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R.....	81
4.3.5	Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção de As(V).....	87
4.3.6	Estudo de dessorção de As(V).....	89
4.4.	Caracterização física e química das amostras de águas.....	90
4.5.	Aplicação do processo de oxidação com fotoreator, adsorção e remoção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R das amostras de águas naturais.....	97
5.	Conclusões.....	99
6.	Referências Bibliográficas	101

ABREVIATURAS

- % GD** - Porcentagem de grupos amino (grau de desacetilação)
- AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica
- As(III)** - Arsenito
- As(V)** - Arsenato
- CDG** - Cloridrato de D-Glicosamina
- C_e** - Concentração de equilíbrio (mg L⁻¹)
- Cond** - Condutividade elétrica
- DG** - D-Glicosamina
- DMA** - Ácido dimetilarsínico
- DQO** - Demanda Química de Oxigênio
- Eh** - Potencial elétrico
- HG** - Geração de Hidretos
- HG-AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos
- IV** - Espectroscopia do infravermelho
- M** - Massa molar
- MMA** - Ácido monometilarsônico
- NADG** - N-Acetil-D-Glicosamina
- OD** - Oxigênio dissolvido
- q** - Quantidade adsorvida (mg g⁻¹)
- QA** - Quitosana da empresa Aldrich
- q_{max}** - Quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹)
- QP** - Quitosana da empresa Purifarma
- QPP** - Quitosana da empresa Purifarma Purificada
- Quitosana-Fe(III)-R** - Quitosana-Fe(III)-Reticulada com glutaraldeído
- RMN de ¹³C** - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
- RMN de ¹H** - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- ST** - Sólidos totais dissolvidos

RESUMO

OLIVEIRA, Cristiane Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2008. **Adsorção e dessorção de arsênio por quitosana-Fe(III)-reticulada e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Co-orientadores: Elson Santiago de Alvarenga e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

O arsênio ocorre na natureza em uma variedade de formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas. Águas utilizadas para consumo humano com concentrações de arsênio acima dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$) são consideradas perigosas para a saúde humana. Dentre os métodos alternativos empregados para remoção de arsênio, destaca-se o método de adsorção com materiais naturais, como a quitosana, obtida pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da quitosana-Fe(III)-R na adsorção e remoção do As(V) de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG. A caracterização de amostras de quitosana e do complexo quitosana-Fe(III)-R foram realizadas por diferentes análises. Os estudos de adsorção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R foram conduzidos com $50,0 \text{ mg}$ de adsorvente em $10,00 \text{ mL}$ de solução de As(V), pH ótimo $7,0$ e o tempo de equilíbrio de 60 minutos. A capacidade de adsorção máxima de As(V) na quitosana-Fe(III)-R é de $39,2 \text{ mg g}^{-1}$ e foi determinado pela isoterma de Langmuir. A capacidade de adsorção de As(V) na quitosana natural purificada foi menor que do complexo quitosana-Fe(III)-R, comprovando a importância da modificação química na quitosana. Altas concentrações de ânions cloreto e nitrato, não mostraram efeito significativo na remoção de As(V). A adsorção de As(V) é diminuída por íons fosfato presentes em maiores concentrações. A dessorção de As(V) foi conseguida com a solução de ácido cítrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ($97,5\%$). O processo de remoção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R foi aplicado em amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG, alcançado uma remoção de até $99,9\%$ do poluidor.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Cristiane Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2008. **Arsenic adsorption and desorption by chitosan-Fe(III)-crosslinking and employed in the removal of this element in waters of the Iron Quadrangle region, MG.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: Elson Santiago de Alvarenga and Mauricio Paulo Ferreira Fontes.

Arsenic occurs in nature in a variety of chemical forms, including organic and inorganic species. Waters used for human consumption with arsenic concentrations above the established limits for the environmental control agencies ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$) are considered dangerous to human health. Among the alternative methods employed for arsenic removal from polluted waters, stands out the method of adsorption by natural materials as chitosan, obtained by alkaline deacetylation of the chitin, one of the most abundant biopolymers in nature. This present work had as objective to evaluate the efficiency of the chitosan-Fe(III)-crosslinking in the adsorption and removal of As(V) of waters of the Iron Quadrangle region, MG. The chitosan samples and the complex chitosan-Fe(III)-R characterization was accomplished by different analyses. The As (V) adsorption in the chitosan-Fe(III)-R studies were carried out with 50,0 mg of adsorbent in 10,00 mL of As(V) solution, with optimum pH of 7,00 and the time of equilibrium of 60 minutes. The maximum As(V) adsorption capacity in chitosan-Fe(III)-R was $39,2 \text{ mg g}^{-1}$ and it was determined by the Langmuir isotherm. The As(V) adsorption capacity in the natural purified chitosan was lower than the one for the chitosan-Fe(III)-R complex, what demonstrates the importance of the chemical modification of chitosan. High concentration of chloride and nitrate anions did not show significant effect in the As(V) removal. The As(V) adsorption was reduced by phosphate ions present in concentrations higher than the As(V) concentration. The desorption was achieved with $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ (97,5%) citric acid solution. The As(V) removal process by chitosan-Fe(III)-R was applied to samples of waters of the Iron Quadrangle region, MG, removing up to 99,9% of the pollutant.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido a conscientização sobre a fragilidade do nosso planeta e da limitação dos recursos disponíveis. Neste contexto, merece destaque a questão da preservação dos recursos hídricos e da necessidade de monitorar e controlar possíveis contaminações.

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo essencial à vida. Quase toda a água do planeta está concentrada nos oceanos e somente 2,7% deste valor corresponde à água doce, sendo que boa parte desta água, encontra-se congelada nos pólos ou armazenada em depósitos subterrâneos. Os lagos, riachos, córregos e rios, que são as principais fontes disponíveis ao homem e aos outros organismos, representam em conjunto apenas aproximadamente 0,01% do volume total de água (PEREIRA & FREIRE, 2005).

O Brasil é considerado um país privilegiado em termos de disponibilidade de recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce disponível no mundo. Até o final do século passado, a água era tida como um recurso abundante e praticamente inesgotável. Infelizmente, esta concepção mostrou-se equivocada, pois constantes mudanças geoclimáticas vêm alterando a disponibilidade de água potável, muitas destas mudanças são decorrentes das atividades humanas, tem-se ainda uma série de carências quanto ao planejamento urbano e quanto à racionalização do uso da água (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Este panorama mostra que a degradação da natureza, em razão do uso excessivo e às vezes inadequado dos recursos naturais, resulta em problemas que atingem o próprio homem, exigindo deste uma atitude mais séria em relação ao meio ambiente, buscando maneiras de preservá-lo para as gerações futuras.

Em vista da crescente exigência da sociedade, especialmente por meio de organizações não governamentais (ONGs) e pela mídia, o poder público tem sido pressionado para tomar medidas que revertam este quadro. Em 1995 foi criado o Ministério do Meio Ambiente, de Recursos Hídricos e da Amazônia Legal e dois anos depois foi sancionada a Lei nº 9.433, que

definiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, cuja missão é a de assegurar à atual e às futuras gerações a disponibilidade de água em padrões adequados aos seus mais diversos usos. Para implementar esse gerenciamento, no ano de 2000, foi criada a Agência Nacional das Águas (ANA), encarregada de coordenar a cobrança pelo uso da água. Esta questão tem gerado muita polêmica e induzido novas posturas nos ramos produtivos, principalmente no industrial (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Dentre os vários segmentos produtivos que degradam a qualidade dos ambientes aquáticos, a atividade de mineração possui grande destaque devido à presença de metais pesados e de arsênio, principalmente quando esses materiais contêm minerais sulfetados. Portanto, constitui sério problema ambiental, capaz de comprometer a qualidade dos recursos hídricos, cujas águas se tornam inadequadas para irrigação, consumo humano e animal e para uso industrial (SILVA et al., 2004).

A contaminação por arsênio em águas tem sido reportada em várias partes do mundo, principalmente após a recente descoberta do incidente em Bangladesh, onde o substrato subterrâneo é rico em arsênio e 90% da população se abastece de água subterrânea. O elemento pode ser encontrado na atmosfera, solos e rochas, águas naturais e organismos, sob as formas orgânicas (ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA)) e inorgânicas (As(III) e As(V)) e sua mobilidade ocorre através da combinação de processos naturais e atividades antropogênicas (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

Os métodos convencionais mais empregados para remoção de arsênio são os processos de troca iônica, adsorção, separação por membrana, processos biológicos, eletroquímicos e a neutralização/precipitação química (JOHNSTON & HEIJNEN, 2001, MONDAL et al., 2006), e em sua maioria, apresentam baixa eficiência operacional e um elevado custo.

Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, osmose reversa, ultrafiltração e a adsorção com biosorventes. A grande vantagem da adsorção sobre as outras é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI et al., 2005).

Biopolímeros isolados de organismos marinhos são uma nova classe de adsorventes de baixo custo, benignos ao meio ambiente e exibem uma alta especificidade em relação aos íons metálicos (VALENTINI et al., 2000).

Dentre os materiais naturais, a quitosana destaca-se como um efetivo adsorvente, a qual é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, sendo encontrada principalmente em exoesqueleto de crustáceos e insetos. A versatilidade da quitosana é atribuída aos grupos amino livres que ficam expostos após a reação de desacetilação da quitina. Várias modificações químicas têm sido realizadas na quitosana para facilitar a transferência de massa, expor os sítios ativos de ligação, aumentar a capacidade e seletividade de adsorção e reduzir sua solubilidade em água (SPINELLI et al., 2005).

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência da quitosana-Fe(III)-reticulada na adsorção e dessorção de arsenato.

Os objetivos específicos deste trabalho foram: caracterizar a quitosana obtida através da determinação da porcentagem de grupos amino (%GD), análise elementar (C,H,N), espectroscopia no infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN de ^{13}C e de ^1H) e análise de difração de raios X; preparar e avaliar a quitosana com Fe(III) e reticular com glutaraldeído para diminuir a solubilidade do complexo em meio ácido; estudos de pH ótimo, cinética, isothermas de adsorção; avaliar a adsorção competitiva de íons na capacidade de adsorção do As(V) e dessorção de As(V) do adsorvente; caracterizar física e quimicamente as amostras de águas superficiais e subterrâneas e, aplicar o processo de remoção em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Arsênio: Ocorrência, Aplicações e Toxicidade.

O arsênio, isolado em 1250 por Albertus Magnus, que obteve o elemento pelo aquecimento de ouropimenta (mineral constituído de sulfeto de arsênio) com sabão, tem sido motivo de controvérsias durante toda a história da humanidade.

O elemento arsênio é classificado como um semimetal, sólido, quebradiço, incolor, inodoro, cristalino, pertencente ao grupo 15 (grupo V) da tabela periódica (n° atômico 33, massa atômica 74,92). O arsênio pode apresentar-se em dois estados alotrópicos: cinza metálico e amarelo, e ocasionalmente, pode ser encontrado na forma livre, porém o mais comum é na forma de minerais. O mineral mais comum e rico em arsênio é a arsenopirita (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002, AZEVEDO & CHASIN, 2003). Os principais estados de oxidação do arsênio são 0 (metal), -3 (arsina), +3 (arsenito) e +5 (arsenato), que se manifestam na natureza em diversas formas químicas, inorgânicas, As(III) e As(V), e orgânicas, ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) (MANDAL & SUZUKI, 2002). Potencial redox e pH são os fatores mais importantes no controle e distribuição das espécies de arsênio nas águas. Em meio fortemente redutor, podem existir As(0) e As(-3). Em ambientes moderadamente redutores e anaeróbicos, predominam as formas trivalentes [As(III) na forma de H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ e AsO_3^{3-}]. As espécies pentavalentes [As(V) na forma de H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e AsO_4^{3-}] predominam em meios ricos em oxigênio e aeróbicos (Figuras 1 e 2) (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002, OREMLAND & STOLZ, 2003).

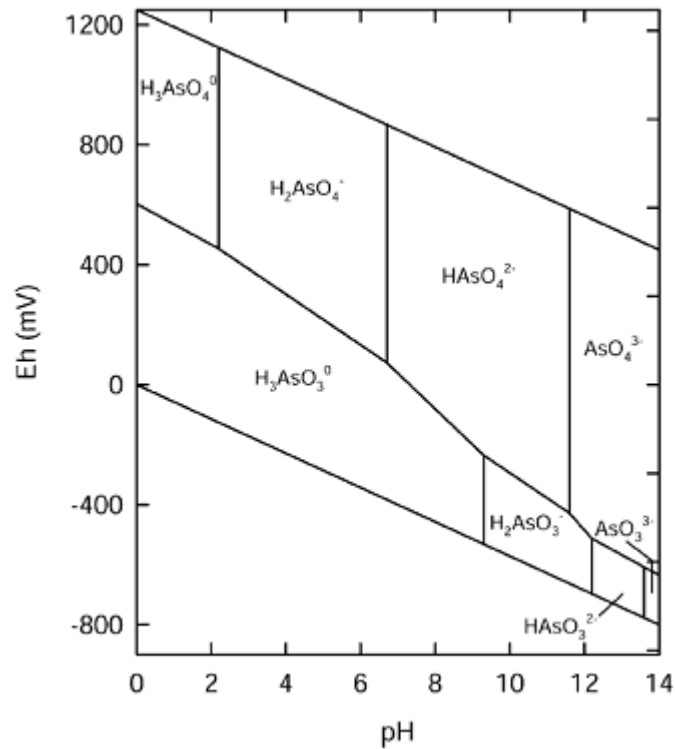


Figura 1. Diagrama pH versus Eh para arsênio a 25 °C (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

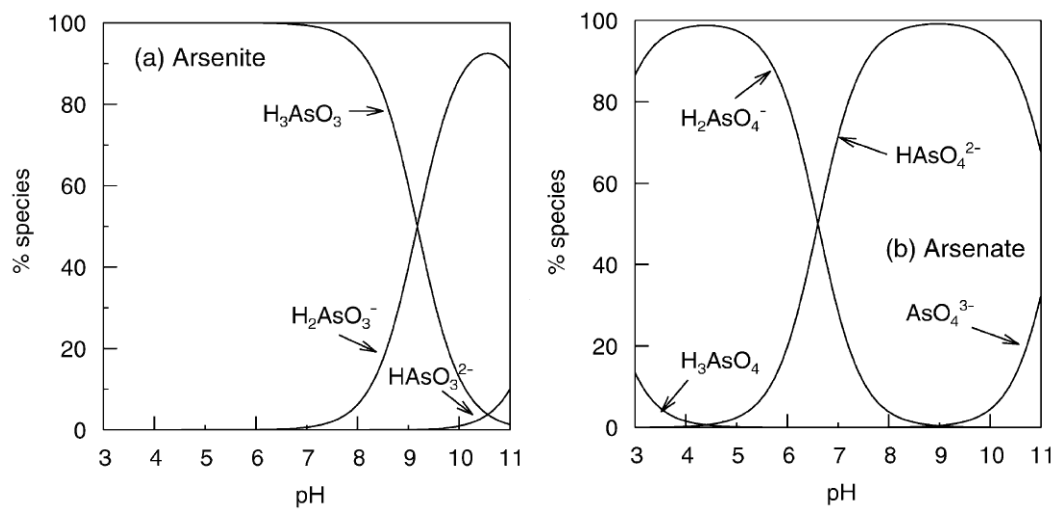


Figura 2. Especiação (a) arsenito e (b) arsenato em função do pH (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

A introdução de arsênio no meio ambiente, especialmente em sistemas aquáticos, tem várias fontes, que podem ser de origem natural ou

antropogênica. As fontes naturais de contaminação por arsênio abrangem minerais e rochas que contêm arsênio e os solos e sedimentos formados a partir dessas rochas, assim como os fenômenos geotermiais e vulcânicos. As fontes antropogênicas incluem atividades relacionadas à preservação de madeira, à utilização do elemento na agricultura (geralmente em pesticidas), aos rejeitos provenientes da mineração, das atividades de refino dos metais não ferrosos e da queima de carvão, rico em arsênio (BORBA et al., 2000).

As interações químicas do arsênio no ambiente, aliadas às diferenças entre as propriedades dos compostos de origem natural e antropogênica, tornam a química ambiental do arsênio complexa (BARRA et al., 2000).

A maior parte dos compostos contendo arsênio, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, penta ou trivalentes, acabam sendo convertidos pelo organismo em trióxido de arsênio, o qual reage muito rapidamente com os grupos sulfidrilas (-SH) de proteínas, inibindo a ação enzimática e bloqueando a respiração celular (PATACA et al., 2005). Os principais modos de intoxicação por arsênio ocorrem via consumo de águas poluídas, por ingestão de alimentos cultivados em solos contaminados e também por inalação (USEPA, 2001), podendo resultar em várias doenças, tais como: conjutivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, câncer de pele e pulmão, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico e gangrena nos membros (BARRA et al., 2000).

A toxicidade dos compostos de arsênio depende do estado de oxidação, forma química e a solubilidade no sistema biológico (MANDAL et al., 2002). Em sistemas de águas naturais, estão presentes as seguintes formas, em ordem decrescente de toxicidade: arsenito [As(III)] > arseniato [As(V)] > ácido monometilarsônico (MMA) > ácido dimetilarsínico (DMA). Arsênio trivalente é 60 vezes mais tóxico que a espécie pentavalente, enquanto que os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) (BARRA et al., 2000, BORBA et al., 2004). O processo de biometilação (adição de CH₃ por atividade biológica) dos compostos inorgânicos de arsênio pode ocorrer pela ação de microorganismos como bactérias e fungos que oxidam o As(III) a As(V) e reduzem o CH₃⁺ a CH₃⁻ produzindo sob condições oxidantes MMA e DMA (MANDAL et al., 2002). A metilação do arsênio inorgânico no corpo humano

é um processo de desintoxicação que ocorre nos rins e reduz a afinidade do composto para com o tecido. As etapas de metilação são: $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)} \rightarrow \text{MMA(V)} \rightarrow \text{MMA(III)} \rightarrow \text{DMA(V)}$. Logo, quando arsênio inorgânico é ingerido, é através da urina (a principal forma de eliminação) que arsênio inorgânico e os seus metabólitos, ou seja, DMA e MMA são eliminados (BARRA et al., 2000). Assim, a concentração de arsênio na urina, é o bio-indicador mais apropriado para se avaliar a exposição humana aos seus compostos.

Um grande número de aquíferos em várias partes do mundo tem sido identificados com problemas de contaminação por arsênio com limites superiores aos estabelecidos. As ocorrências mais notáveis estão em locais como Argentina, Bangladesh, Chile, Índia, México, Taiwan, Vietnã e em algumas partes dos Estados Unidos, etc, incluindo fontes naturais bem como fontes de mineração (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002).

Neste aspecto cabe destacar a contaminação por arsênio ocorrida em Bangladesh ao longo das três últimas décadas, a contaminação de água por arsênio tem ameaçado a saúde pública de milhões de pessoas. Há aproximadamente 30 anos iniciou-se o processo de intoxicação da população local, quando a UNICEF e a ONU perfuraram poços artesianos para o abastecimento de água, os quais estavam contaminados por arsênio. Inúmeros casos de lesões na pele já foram diagnosticados, enquanto casos de câncer de pele e alguns outros tipos de câncer, ainda estão sendo investigados e correlacionados com o alto teor de arsênio nas águas da região. Além da população atual, também as próximas gerações sofrerão as conseqüências desta contaminação, em função do consumo de água contaminada (HOSSAIN, 2006).

No Brasil, as fontes naturais de contaminação por arsênio, identificadas até o momento, estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados, como as da região do Quadrilátero Ferrífero (MG), as da Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), as da Mina III (Crixás, GO) e as do Vale do Ribeira (SP). As fontes antropogênicas já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos supracitados. O Quadrilátero Ferrífero respondeu pela produção de 1.300 toneladas de Au nos últimos três séculos, considerando a razão As/Au nos minérios, estima-

se que pelo menos 390.000 toneladas de arsênio devem ter sido liberadas para o ambiente (BORBA et al., 2000). Dessa forma, fica evidente que a região pode apresentar problemas de contaminação com o elemento. Isto enfatiza a toxicidade de arsênio e mostra a necessidade do monitoramento contínuo desse elemento.

Em 2005, a Resolução nº 357, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu uma nova classificação para as águas doces, bem como para as águas salobras e salinas do Território Nacional. São definidas nove classes, segundo os usos preponderantes a que as águas se destinam. As águas doces, em particular, são distribuídas em cinco classes (CONAMA, 2005).

Para as águas da classe 2, que foram tratadas ao longo deste estudo e que são águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca (CONAMA, 2005).

Em decorrência de risco de contaminação crônica (exposição a baixas concentrações por tempo prolongado), os limites máximos de arsênio e de outros elementos potencialmente tóxicos em água potável vêm diminuindo ao longo do tempo. Atualmente a concentração máxima permitida de arsênio para águas potáveis é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas de superfície e subterrânea, através da Portaria 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004, CONAMA, 2005).

Para avaliação dos impactos ambientais provocados por elementos tóxicos é fundamental a compreensão do conceito químico de especiação química. A especiação química consiste na identificação e quantificação de diferentes espécies que, juntas, correspondem à concentração total de um determinado elemento. Devido ao fato da toxicidade de um elemento depender, dentre outras coisas, do seu estado de oxidação e da forma como está ligado, a especiação proporciona uma maior e mais ampla obtenção de

informações quando comparada a sua simples análise como um todo (CARVALHO et al., 2004, BARRA et al., 2000).

Atualmente, sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente dos danos que pode causar à saúde. Para estimar o risco envolvido, precisam ser levados em consideração a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o arsênio está presente. Por isto, a necessidade de utilização de métodos analíticos que ajudem a diferenciar essas formas de arsênio inorgânico, orgânico e total em diferentes tipos de matrizes como águas, alimentos de origem marinha, sedimentos e materiais biológicos, entre outros (BARRA et al., 2000).

Assim, é de grande importância o desenvolvimento de métodos analíticos eficientes, apropriados para análises de rotina e adequados para monitoração do elemento em regiões com prováveis contaminações pelo mesmo.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), as metodologias analíticas para determinação das características químicas devem atender às especificações das normas nacionais que disciplinam a matéria, da edição mais recente da publicação *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de autoria das instituições "American Public Health Association" (APHA), ou das normas publicadas pela ISO ("International Standardization Organization"). A Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH) é recomendada para determinação de arsênio, a qual tem se mostrado eficiente para quantificação deste elemento em águas, embora requeira procedimentos relativamente laboriosos (ANVISA, 2000).

O princípio da técnica de absorção atômica consiste na aspiração de uma amostra líquida até uma chama, onde ela é atomizada. Uma lâmpada de cátodo oco emite um feixe de luz através desta chama, com comprimento de onda característico do elemento a ser analisado. É analisado apenas um elemento por vez. Depois de passar pela chama, a luz passa por um monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda

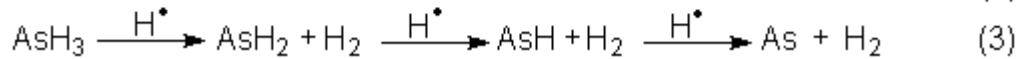
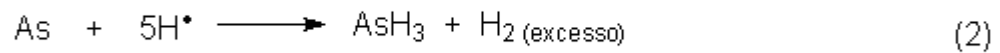
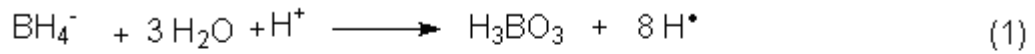
a ser utilizado, e em seguida em um detector, o qual mede a quantidade de luz absorvida pelo elemento na chama (GREENBERG & EATON, 1998).

Antes da leitura das amostras é necessário o uso de padrões com diferentes concentrações (conhecidas) do mesmo elemento a ser analisado, a fim de se construir uma reta, chamada de curva analítica. Assim, os resultados obtidos têm de estar no intervalo desta reta.

A Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (EAA-GH) é um método sensível para análise na separação e pré-concentração de arsênio. Quando a amostra acidificada contendo arsênio for colocada em contato com um reagente redutor, o hidreto volátil AsH_3 será gerado, promovendo uma excelente ferramenta para detecção e quantificação desse elemento (BORTOLETO & CADORE, 2005, MORETO, 2001). A utilização da geração de hidretos com detecção por EAA para determinação de arsênio foi relatada pela primeira vez na literatura por Holak (1969) (HUNG et al., 2004), e desde então, esta técnica vem sendo aprimorada.

A introdução da amostra por GH apresenta a vantagem de diminuir a ação de interferentes, pois promove a separação da espécie de interesse da matriz, permitindo a obtenção de limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ na determinação de arsênio. Ao invés da amostra ser aspirada direto para a chama, ela primeiro passa por um capilar que a leva a um compartimento, no qual ela vai reagir com uma solução de borohidreto de sódio em ambiente fortemente ácido (TAKASE et al., 2002). Essa mistura vai transformar todo o arsênio presente na amostra em gás arsina (AsH_3) (Equação 1 e 2), desde que ele já esteja na forma de As(III). Esse gás é levado via gás de arraste (como nitrogênio ou argônio) (TAKASE et al., 2002) até o sistema de atomização que pode ser feita em uma cela de quartzo aquecido externamente por uma chama ar-acetileno, a temperaturas em torno de 800-1000°C (MORETO, 2001) (Equação 3). Após o aquecimento, ocorre a decomposição da arsina pela ação da temperatura e pelas colisões com radicais hidrogênio ($\text{H}\cdot$), gerando átomos livres em fase gasosa. Estes átomos no estado elementar vão absorver a radiação eletromagnética emitida por uma fonte, no comprimento de onda da luz específica do elemento, proporcionalmente à concentração de átomos de arsênio

presentes. Esta absorção é detectada por um fotomultiplicador, gerando conseqüentemente o sinal analítico (Figura 3) (ROSSIN, 2005).



Para que todo o arsênio presente no gerador de hidretos se transforme em arsina é preciso garantir que ele esteja na forma de As(III), pois a passagem do As(V) para a arsina é um pouco mais lenta do que a do As(III). Para isto, é usado o iodeto de potássio como agente redutor em meio ácido.

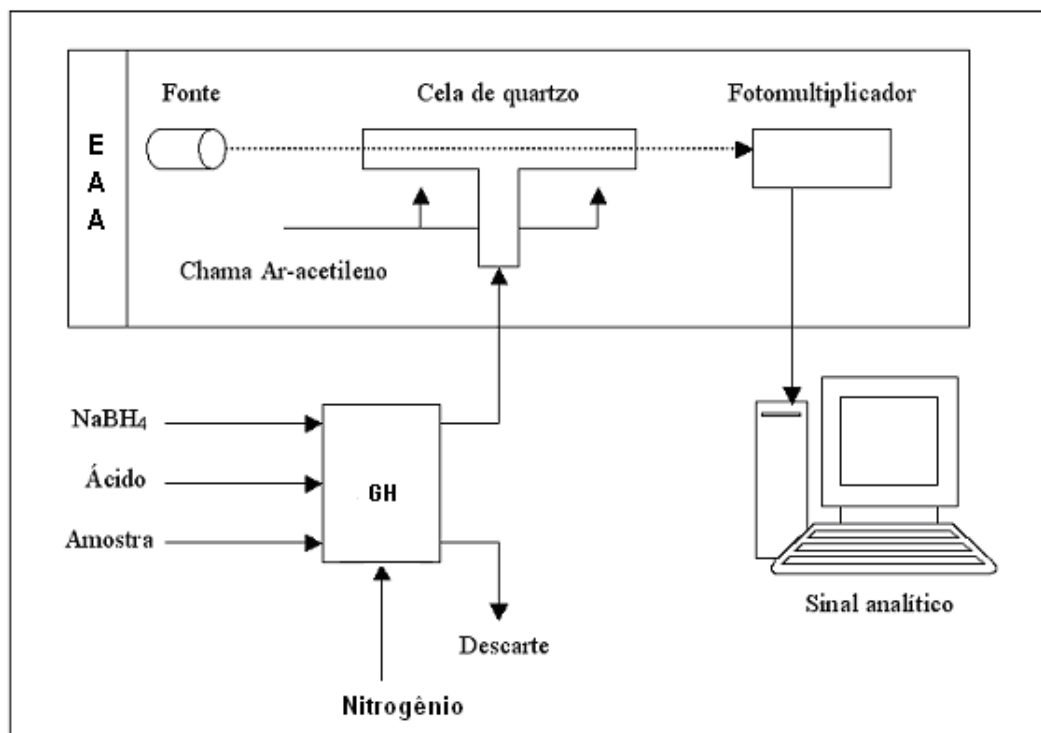


Figura 3. Diagrama esquemático da técnica EAA-GH (ROSSIN, 2005).

2.2. Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo de cadeia linear, que ocorre naturalmente ou pode ser obtido por desacetilação alcalina da quitina um dos biopolímeros mais abundantes da natureza (GUIBAL, 2004), sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos, podendo ser encontrada também em nematóides, parede celular de fungos e leveduras (KUBOTA et al., 2000, BERGER et al., 2004, KURITA, 2006).

A maioria dos grupamentos acetamido (-NHCOCH₃) na quitina durante a reação de hidrólise alcalina são transformados parcialmente em grupos amino (-NH₂) ao longo da cadeia polimérica (Figura 4). Portanto, a quitosana pode ser definida como um copolímero de unidades β-(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (D-glicosamina) e β-(1→4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (N-acetil-glicosamina) (Figura 5) (KLUG, 1998, BERGER et al., 2004) onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60% (VARMA et al., 2004) e foi descoberta em 1859, por C. Rouget, quando foi colocada em ebulição uma solução de hidróxido de potássio com quitina.

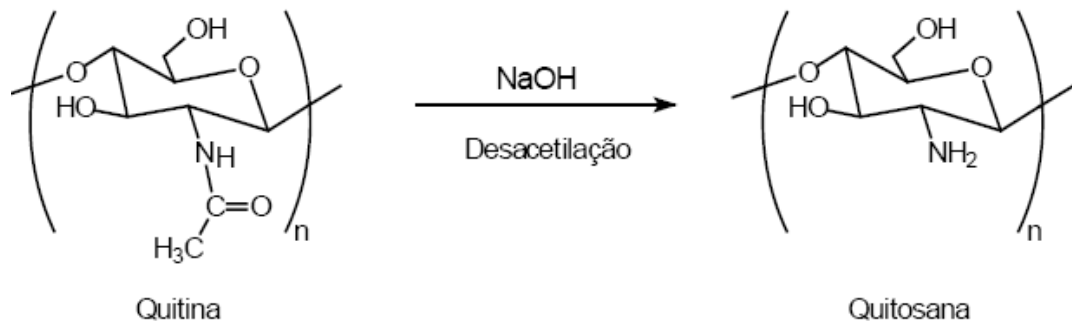


Figura 4. Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.

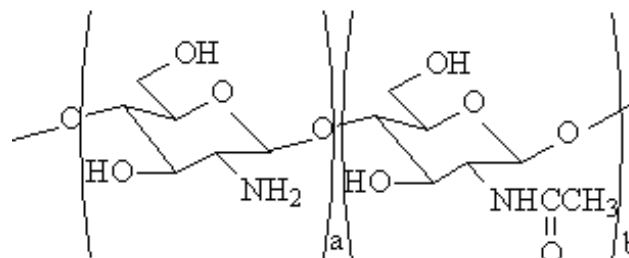


Figura 5. Estrutura química das unidades (a) 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e (b) 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose.

A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração de quitosana. Para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pK do ácido usado para solubilizar a quitosana (RINAUDO, 2006). Estes grupos possuem um pKa em torno de 6,2 a 7,0, o que permite que o polímero atue como polieletrólito catiônico quando dissolvido em meio com pH inferior ao pKa mencionado; conseqüentemente, em soluções ácidas os grupos aminos estão completamente protonados (ANTHONSEN & SMIDSRÖD, 1995).

A quitosana é insolúvel em água, bases, álcool e acetona, sendo completamente solúvel em soluções de alguns ácidos orgânicos e inorgânicos diluídos, tais como ácido nítrico, clorídrico, perclórico ou fosfórico, sendo utilizados para a preparação de soluções de quitosana somente depois de prolongada agitação e aquecimento (KURITA, 2006, JANEGITZ et al., 2007).

Esse biopolímero apresenta características importantes, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade (VARMA et al., 2004, SANKARARAMAKRISHNAN & SANGHI, 2006), não traz toxicidade ao corpo humano e é muito reativo, devido aos grupos aminos (GUIBAL, 2004).

Os grupos aminos são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Estes grupos são os responsáveis pela interação com cátions metálicos por um mecanismo de quelação em meio próximo de neutro. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. A protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004).

Uma das vantagens mais interessantes da quitosana é a sua versatilidade, pois a mesma pode ser modificada quimicamente ou fisicamente para que possa ocorrer a preparação de seus derivados, potencializando suas propriedades.

A quitosana pode ser facilmente modificada, preparando diferentes formas físicas como pó, nanopartículas, microesferas, microcápsulas, gel, membranas, esponjas e fibras. Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação (GUIBAL, 2004).

Devido a suas propriedades, a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos, principalmente em cromatografia, quelação de metais, aditivos químicos para a indústria têxtil, alimentícia, papel, vernizes e revestimentos, membranas seletivas, adesivos, e ainda aplicações médicas, como membranas, bactericidas, transportadores farmacológicos, anticoagulantes, meio microbiológico, lentes de contato, suporte para desenvolvimento de osteoblastos, tratamento do câncer, também como agente ativo no emagrecimento humano por sua interação com gorduras e estruturas afins, entre outras aplicações, como no tratamento de água e efluentes, agricultura, fotografia, cosméticos, pele artificial, alimentos e biotecnologia (KUMAR, 2000, RINAUDO, 2006, PRASHANTH & THARANATHAN, 2007).

A modificação química da quitosana pode ser justificada por dois motivos básicos, ou seja, na prevenção da dissolução da quitosana quando se faz a adsorção de metais em meio ácido e no melhoramento de suas propriedades, aumentando a capacidade de adsorção ou intensificando a seletividade de adsorção por várias possibilidades de substituição (GUIBAL, 2004, KURITA, 2006, VARMA et al., 2004, PRASHANTH & THARANATHAN, 2007).

A reticulação da quitosana é uma modificação química que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes bifuncionais como, glutaraldeído (através do bloqueio dos grupos amino presentes na quitosana pelos grupos aldeídos), 1,1,3,3-tetrametoxipropano, etilenoglicol, glicerolpoliglicidileter ou hexametilenediisocianato. Ela também pode ser reticulada com agentes monofuncionais como a epicloridrina (através do bloqueio referencial das hidroxilas) ou o clorometiloxirano (GUIBAL, 2004), podendo ser realizada em condições homogêneas (na qual o polímero é dissolvido em ácido acético e reage com o glutaraldeído na forma de gel) ou heterogêneas (que normalmente envolvem microesferas de quitosana) (VARMA et al., 2004). A reação de reticulação normalmente diminui a

capacidade de adsorção do polímero. Esta diminuição na habilidade de adsorção é resultado da redução na flexibilidade da cadeia polimérica e principalmente, do comprometimento dos sítios aminos pela reação com o agente reticulante (KUBOTA et al., 2000).

Os aminoaçúcares e seus derivados poliméricos, como é o caso da quitosana são ligantes eficientes, formando complexos estáveis com íons metálicos, tais como o Fe(III). Esse cátion é coordenado ao par de elétrons não ligantes do grupo amino (BURKE et al, 2002). De acordo com NIETO et al. (1992), quando a quitosana foi colocada em contato com solução de FeCl_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ em pH 1,0, o complexo quitosana-Fe(III) foi formado e através de várias caracterizações, foi constatado a existência de um complexo octaédrico distorcido produzido pela presença de ligantes de diferentes naturezas, em que o íon ferro é coordenado com 2 mols de grupos amino da quitosana, 3 moléculas de água e um de íon cloreto com fórmula geral do complexo, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DG})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Alguns parâmetros são importantes para garantir a qualidade da quitosana (Tabela 1): grau de desacetilação, cristalinidade, solubilidade, pH, viscosidade, tamanho das partículas, fonte ou origem e massa molecular.

Tabela 1. Características da quitina e quitosana (GONÇALVES JR., 2003).

Características	Quitina	Quitosana
Composição Idealizada	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$
Massa molar ^a	$1 \cdot 10^6$ (Natural) $1-5 \cdot 10^5$ (Comercial)	---
Grau de polimerização ^a (G.P.)	600-1800	600-1800
Grau de desacetilação (% GD)	10	60-80
Conteúdo de Nitrogênio (%)	6-7	7-8,4
Conteúdo de Umidade (%)	2-10	2-10

^a A massa molar e o grau de polimerização são variáveis e depende da fonte e da metodologia utilizada para sua obtenção.

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas, juntamente com massa molar e sua distribuição. A determinação da fração cristalina (ou grau de cristalinidade) em um material polimérico pode ser realizada por diversas técnicas, mas a mais usada é a Difração de raios X (SANKARARAMAKRISHNAN & SANGHI, 2006).

A técnica de Difração de raios X utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina (CANEVOROLO, 2003).

A radiação X é uma espécie de radiação eletromagnética, que possui comprimento de onda, da ordem de 10^{-10} m. Ela é obtida a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que os acelera por uma diferença de potencial. Estes elétrons são, então, freados bruscamente, utilizando um anteparo, chamado de "alvo". Quando os elétrons acelerados são freados bruscamente, a radiação X é formada (CANEVOROLO, 2003).

Os resultados gerados pela análise de raios X são precisos. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiação em todas as direções. O sinal elétrico resultante na técnica de difração de raios X é representado graficamente, com a intensidade do sinal na ordenada e o ângulo de espalhamento (2θ) na abscissa (CANEVOROLO, 2003).

A viscosimetria é o método mais simples e rápido para a determinação da massa molar de quitosana em virtude da mesma formar soluções viscosas (ANTHONSEN & SMIDSROD, 1995).

O grau de desacetilação (GD) representa a fração de unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose em relação a 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, que determina então, se o biopolímero é quitina ou quitosana

e seu conhecimento é essencial quando se estuda a relação entre a estrutura-propriedade, com seu possível uso industrial.

A determinação do grau de desacetilação implica na propriedade da quitosana em adsorver maior ou menor concentração de íons metálicos através dos grupos amino. Existem inúmeras técnicas empregadas para se determinar o grau de desacetilação, como espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C) (RAYMOND et al., 1993, FERNANDEZ-MEGIA et al., 2005, JANEGITZ et al., 2007), espectroscopias no infravermelho (BRUGNEROTTO et al., 2001a) e no ultravioleta (RAYMOND et al., 1993), potenciometria, espectrometria de massa, titulação condutimétrica (RAYMOND et al., 1993), cromatografia (BRUGNEROTTO et al., 2001b) entre outras.

A escolha da técnica apropriada é importante e depende de alguns fatores: deve ser simples, rápida, segura, efetiva, tolerar a presença de impurezas e que necessite de pouca quantidade de amostra (TAN et al., 1998).

A titulação condutimétrica é uma técnica analítica muito utilizada na quantificação de grupos funcionais ácidos com excelente precisão e simplicidade. É empregada para a caracterização de amostras de baixo conteúdo de grupos acetil na cadeia polimérica, devido à solubilidade do polímero. Para alto conteúdo de grupos acetil, a técnica mais indicada é o RMN no estado sólido (RAYMOND et al., 1993).

2.3. Adsorção

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida (adsorvato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida (Figura 6). A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente (LIMOUSIN et al., 2007).

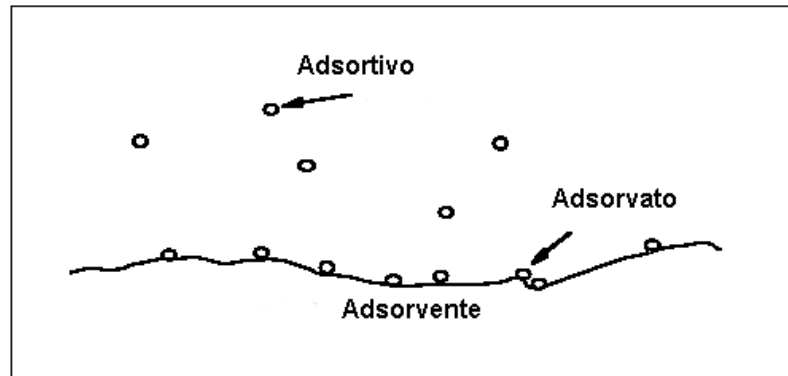


Figura 6. Ilustração do processo de adsorção (MCMURRY & JAVIDSON, 2000).

A adsorção é um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema (CAVALCANTE Jr. & AZEVÊDO, 1995). É classificada em adsorção física ou química, de acordo com a intensidade da força adsorvato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, do tipo Van der Waals, enquanto na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorvato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente.

Deste modo, em um sistema adsorvato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética é importante para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema.

O mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente (o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente); 2) difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção e, 3) adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente (JUSTI, 2006). O transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitado pela agitação da solução. Assim, a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente.

A relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração deste remanescente na solução é o equilíbrio de adsorção, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio (BARROS et al., 2000), que indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isothermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (BARROS et al., 2000). Isothermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Algumas formas mais comuns de isothermas são apresentadas na Figura 7.

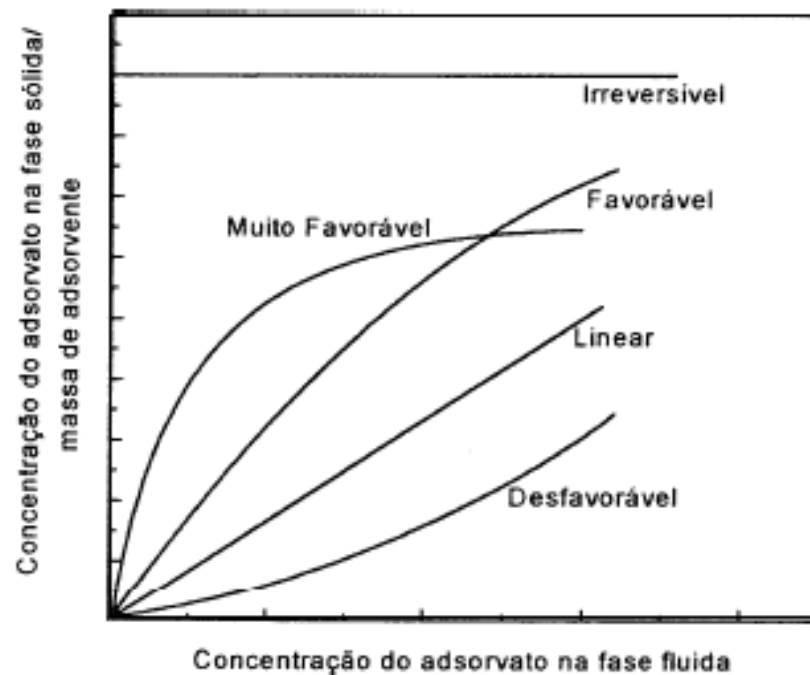


Figura 7. Tipos de isothermas (GONÇALVES JR., 2003).

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada. E este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios

idênticos de energia. A equação de Langmuir é representada pela Equação 4.

$$q = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{\max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}) (BARROS et al., 2000).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes (Tabela 2) utilizados neste trabalho eram de grau de pureza analítico, exceto a quitosana da Purifarma (foi purificada por apresentar impurezas). As amostras de quitosana foram adquiridas dos fornecedores especificados abaixo:

- Quitosana comercial (Aldrich[®]), segundo o fabricante, foi obtida de cascas de caranguejo e apresenta baixa massa molar e grau médio de desacetilação (GD) de 84,7% (amostra QA, lote 06513AE);
- Quitosana comercial (Purifarma[®]), segundo o fabricante, apresenta média massa molar e grau de desacetilação (GD) de 90% (amostra QP, lote K051215282).

Todas as soluções empregadas nas análises foram preparadas com água deionizada de alta pureza. As vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente lavadas com detergente neutro, mantidas por 24 horas em solução de ácido nítrico 10% (v/v) e enxaguadas com água destilada. As análises foram realizadas em triplicatas.

Tabela 2. Reagentes usados e suas respectivas procedências.

Reagentes	Procedência
Acetato de sódio Trihidrato ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 99-100%	Vetec
Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 99,5%	Proquímios
Ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 99,5%	CRQ (Cromato Produtos Químicos)
Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 99%	Vetec
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 99,5%	Vetec
Ácido clorídrico (HCl) 37%	Vetec
Ácido fluorídrico (HF) 48%	Vetec
Ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%	Vetec
Ácido nítrico (HNO_3) 65%	F. Maia
Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-98%	Quimex
Água Deionizada (D_2O)	Aldrich
Álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 99,5%	Biotec
Amido solúvel	Pro analysi
Arseniato de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 98-102%	Vetec
Biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) 99,9%	Vetec
Brometo de potássio Uvasol* (KBr)	Merck
Carbonato de bismuto(III)	Vetec
Carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) 99,5%	Vetec
Citrato trissódico 2-hidrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Cloreto de cálcio puro granulado (CaCl_2) 75%	Reagen - Quimibrás
Cloreto de sódio (NaCl) 99%	Isofar
Cloridrato de D-(+)-glicosamina ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{Cl}$) 99%	Fluka Biochemika
Dicromato de potássio (K_2CrO_4) 99%	Vetec

Fenofaleína pura (C ₂₀ H ₃₄ O ₄)	Vetec
Ferro reduzido (Fe) 99,5%	Pro analysi – Merck
Fosfato de potássio (KH ₂ PO ₄) 92%	Synth
Glutaraldeído Grade II 25% (m/v) solução aquosa (C ₅ H ₈ O ₂)	Sigma
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	Merck
Hidróxido de potássio (KOH)	Vetec
Hidróxido de sódio (NaOH) 97%	Vetec
Iodeto de potássio (KI) 99%	Vetec
Iodeto de sódio (NaI)	Vetec
Lã de vidro	Reagen
Molibdato de amônio ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4 H ₂ O) 81%	Vetec
N-Acetil-D-glicosamina (C ₈ H ₁₅ NO ₆) 99%	Sigma – Aldrich
Nitrato de potássio (KNO ₃)	Vetec
Nitrato de prata (AgNO ₃)	Cennabrás
Nitrato férrico nonahidratado ((FeNO ₃) ₃ .9H ₂ O) 99%	Vetec
Óxido de arsênico (As ₂ O ₃) 99,9%	Vetec
Subcarbonato de bismuto 92%	Synth
Sulfato de mercúrio(II) (HgSO ₄) 98%	Vetec
Sulfato de prata (Ag ₂ SO ₄) 99%	Vetec
Sulfato manganoso (MnSO ₄ .H ₂ O) 98%	Vetec
Tetraborohidreto de sódio (NaBH ₄) 96%	Merck
Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	Vetec
Zinco em pó (Zn) 99%	Vetec

3.1.1. Solução de ácido acético 0,500 mol L⁻¹ utilizada na purificação da quitosana

Foram medidos 28,60 mL de ácido acético glacial concentrado e adicionados cuidadosamente em água deionizada em balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água deionizada.

3.1.2. Solução de nitrato férrico 0,100 mol L⁻¹ utilizada na preparação do complexo quitosana-Fe(III)-R

Foram pesados 40,9000 g de nitrato férrico nonahidratado e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água deionizada.

3.1.3. Soluções utilizadas nos experimentos de adsorção

3.1.3.1. Solução estoque de As(V) 1000 mg L⁻¹

Foram pesados 4,1600 g de arseniato de sódio heptahidratado e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.3.2. Solução de iodeto de potássio 3,00 mol L⁻¹

Foram pesados 49,8000 g de iodeto de potássio e transferidos para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.4. Soluções utilizadas na especificação de arsênio

3.1.4.1. Solução estoque de As(III) 1000 mg L⁻¹

Foram dissolvidos 1,3203 g de óxido de arsênio (previamente seco em estufa a 110 °C por duas horas) em 25,00 mL de KOH 20% (m/v), seguida pela neutralização com H₂SO₄ 20% (v/v) e posterior diluição para 1,00 L com H₂SO₄ 1% (v/v). A solução foi estocada a 4 °C no escuro.

3.1.4.2. Solução de KOH 20% (m/v)

Foram dissolvidos 20,0000 g de hidróxido de potássio em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.4.3. Solução de H₂SO₄ 1% (v/v)

Foram medidos 10,00 mL de ácido sulfúrico concentrado e adicionados cuidadosamente em água deionizada. Após resfriamento, a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água deionizada.

3.1.4.4. Solução de HCl 6,00 mol L⁻¹

Foram medidos 496,84 mL de ácido clorídrico concentrado e adicionados cuidadosamente em água deionizada. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.4.5. Solução de NaOH 0,5% (m/v)

Foram pesados 5,00 g de hidróxido de sódio e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.4.6. Solução de NaBH₄ 0,6% m/v

Foi dissolvido 0,6000 g de borohidreto de sódio em solução de NaOH 0,5% (m/v). A solução resultante foi transferida para balão volumétrico de 100,00 mL e o volume completado com uma solução de NaOH 0,5% (m/v).

3.1.4.7. Solução de KI 10% (m/v)

Foram pesados 10,0000 g de iodeto de potássio e transferidos para um balão volumétrico de 100,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.4.8. Solução tampão citrato pH 4,5

Foram pesados 8,7300 g de citrato de sódio e 9,6100 g de ácido cítrico e transferidos para balão de 50,00 mL e o volume completado com água deionizada.

3.1.5. Soluções empregadas para determinação de oxigênio dissolvido

3.1.5.1. Solução de sulfato manganoso

Foram pesados 36,4000 g de sulfato manganoso e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.5.2. Solução de iodeto de azida sódica

Foram pesados 50,00 g de hidróxido de sódio, 13,5000 g de iodeto de sódio e 10,0000 g de azida sódica (NaN_3) e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.5.3. Solução de tiosulfato de sódio 0,0250 mol L⁻¹

Foram pesados 6,2000 g de tiosulfato de sódio e em seguida, foram dissolvidos em 100 mL de água destilada quente. À solução resultante foram adicionados 0,40 g de hidróxido de sódio. Após dissolução, todo o volume foi transferido para um balão volumétrico de 1,00 L no qual teve seu volume completado com água deionizada.

3.1.5.4. Solução indicadora de amido

Foram pesados 2,0000 g de amido solúvel em 100 mL de água destilada quente. Após resfriamento da solução resultante, procedeu-se a transferência para um frasco de vidro.

3.1.6. Soluções empregadas para determinação de nitrato

3.1.6.1. Preparo da solução estoque de nitrato 100 mg L⁻¹

Foi pesado 0,7218 g de nitrato de potássio (seco em estufa a 105 °C por 24 horas) e transferido para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com água deionizada.

3.1.6.2. Solução de HCl 1,00 mol L⁻¹

Foram medidos 83,00 mL de ácido clorídrico concentrado e adicionados cuidadosamente em água deionizada em balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.7. Soluções utilizadas para determinação de cloreto

3.1.7.1. Solução indicadora de cromato de potássio 5% (m/v)

Foram pesados 50,0000 g de dicromato de potássio e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.7.2. Solução de nitrato de prata 0,0141 mol L⁻¹

Foram pesados 2,3950 g de nitrato de prata e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.7.3. Solução padrão de NaCl 0,0141 mol L⁻¹

Foi pesado 0,8248 g de cloreto de sódio (seco em estufa a 140 °C) e transferidos para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.8. Soluções utilizadas para determinação de fosfato

3.1.8.1. Solução reativa

Foi dissolvido 0,5000 g de carbonato de bismuto (III) em 100 mL de água deionizada e esta solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 500,00 mL, em seguida, foram adicionados 69,40 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em um recipiente separado, foram dissolvidos 10,0000 g de molibdato de amônio em 150,00 mL de água. O conteúdo deste recipiente foi transferido para o balão contendo carbonato de bismuto (III) e o volume foi completado com água deionizada homogeneizando a solução.

3.1.8.2. Solução de ácido ascórbico 0,100 mol L⁻¹

Foi pesado 1,0000 g de ácido ascórbico e transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.8.3. Solução padrão de fósforo 100 mg L⁻¹

Foi dissolvido 0,4394 g de fosfato de potássio (previamente seco em estufa a 120 °C por duas horas) em solução de ácido sulfúrico 0,0236 mol L⁻¹ e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com a solução de ácido sulfúrico.

3.1.9. Soluções utilizadas para análises de DQO

3.1.9.1. Solução oxidante

Foram dissolvidos 10,2000 g de dicromato de potássio (previamente seco em estufa a 140-150 °C por 30-60 minutos) e 33,3000 g de sulfato de mercúrio (II) em ácido sulfúrico concentrado e a solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.1.9.2. Solução de catálise

Foram transferidos 10,2000 g de sulfato de prata para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume completado com ácido sulfúrico concentrado.

3.1.9.3. Preparo da solução padrão de biftalato 2000 mg de O₂ L⁻¹

Foram transferidos 1,7000 g de biftalato de potássio (seco em estufa a 110 °C por 2 horas) para um balão volumétrico de 1,00 L e o volume foi completado com água deionizada.

3.2. Caracterização da quitosana

3.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono

Os espectros de RMN de ¹H e de ¹³C foram obtidos em espectrômetro VARIAN Mercury 300.

3.2.1.1. Análise de RMN de ¹³C de amostras de quitosana

Quitosana (25,0 mg) foi suspensa em D₂O (1,5000 g) contendo HCl concentrado (0,0100 g). A mistura foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente formando uma solução viscosa. Em seguida a solução foi transferida para tubo de RMN e a medida realizada a 30 °C. Os parâmetros empregados para a obtenção do espectro foram:

Tempo de aquisição (at): 0,868 segundos

Tempo de espera (delay): 3,0 segundos

Número de repetições (nt): 14000

3.2.1.2. Análise de RMN de ^{13}C do cloridrato de D-glicosamina

Foram pesados 20,0 mg de CDG, logo após, adicionado 5,57 mg de ácido acético e 0,7000 g de D_2O sob agitação. A solução foi transferida para tubo de RMN e a medida realizada a 25 °C. Os parâmetros empregados para a obtenção do espectro foram:

Tempo de aquisição (at): 0,868 segundos

Tempo de espera (delay): 1,132 segundos

Número de repetições (nt): 288

3.2.1.3. Análise de RMN de ^{13}C do N-Acetil-D-glicosamina

Foi pesado 20,0 mg de NADG, logo após, adicionado a 0,7000 g de D_2O . A mistura foi agitada por um minuto. Em seguida a solução foi transferida para tubo de RMN e a medida realizada a 25 °C. Os parâmetros empregados para a obtenção do espectro foram:

Tempo de aquisição (at): 0,868 segundos

Tempo de espera (delay): 1,132 segundos

Número de repetições (nt): 496

Para a amostra de NADG em meio ácido, 200 mg de NADG foi agitado em 40,00 mL de solução de ácido clorídrico 0,0540 mol L^{-1} por 24 horas. A solução (0,70 mL) foi transferida para tubo de RMN e a medida realizada a 25 °C. O trancamento do sinal ('lock') foi feito com tubo contendo D_2O . Os parâmetros empregados para a obtenção do espectro foram:

Tempo de aquisição (at): 0,868 segundos

Tempo de espera (delay): 1,132 segundos

Número de repetições (nt): 5392

3.2.1.4. Análise de RMN de ^1H das amostras de quitosana

Para obter os espectros de RMN de ^1H das amostras de quitosana foi adaptado o procedimento descrito na literatura (SANTOS et al., 2003).

Cerca de 10,0 mg de quitosana foram adicionadas a 1,00 mL de uma solução acidificada HCl/D₂O 1% (v/v) e foi mantida sob agitação contínua durante 24 horas a temperatura ambiente, formando uma suspensão viscosa, em seguida, essa solução foi colocada em tubo de RMN e a medida realizada a 70 °C para aumentar a solubilidade da quitosana. Os parâmetros empregados para a obtenção do espectro foram:

Tempo de aquisição (at): 3,642 segundos

Tempo de espera (delay): 1,500 segundos

Número de repetições (nt): 16

3.2.1.5. Análise de RMN de ¹H da mistura de cloridrato de D-glicosamina e N-Acetil-D-glicosamina

A mistura de 90% (em mol) de CDG e 10% (em mol) de NADG foi preparada pela dissolução de CDG (35,9 mg, 216 g/mol, 0,166 mmol) e NADG (4,10 mg, 221 g/mol, 0,0185 mmol) em 0,7000 g de D₂O.

A mistura de 80% (em mol) de CDG e 20% (em mol) de NADG foi preparada pela dissolução de CDG (31,8 mg, 216 g/mol, 0,147 mmol) e NADG (8,20 mg, 221 g/mol, 0,0371 mmol) em 0,7000 g de D₂O.

Os parâmetros empregados para a obtenção do espectro foram:

Tempo de aquisição (at): 3,642 segundos

Tempo de espera (delay): 1,500 segundos

Número de repetições (nt): 16

3.2.2. Titulação Condutimétrica

O procedimento para titulação condutimétrica do CDG, NADG e das amostras de quitosana (QA, QP e QPP), foi adaptado do trabalho de RAYMOND et al. (1993). As amostras (200 mg) solubilizadas em HCl (0,054 mol L⁻¹, 40,00 mL) sob agitação por 18 horas foram tituladas com NaOH (0,165 mol L⁻¹) à 25 °C.

A mistura de 90% (em mol) de CDG e 10% (em mol) de NADG foi preparada pela dissolução de CDG (179,6 mg, 216 g/mol, 0,833 mmol) e

NADG (20,4 mg, 221 g/mol, 0,0922 mmol) em HCl (0,054 mol L⁻¹, 40,00 mL) e titulada com NaOH (0,165 mol L⁻¹) à 25 °C.

A mistura de 80% (em mol) de CDG e 20% (em mol) de NADG foi preparada pela dissolução de CDG (159,2 mg, 216 g/mol, 0,738 mmol) e NADG (40,8 mg, 221 g/mol, 0,184 mmol) em HCl (0,054 mol L⁻¹, 40,00 mL) e titulada com NaOH (0,165 mol L⁻¹) à 25 °C.

As variações de condutância durante a titulação foram medidas por um condutivímetro HANDYLAB LF 613, equipado com célula condutimétrica GmbH Postfach 1130 D-65701 Hofheim, ambos SCHOTT GERÄTE e todas as titulações foram conduzidas em banho termostaticado com agitação controlada (QUIMIS).

A adição de NaOH foi realizada em alíquotas de 0,50 mL em intervalos de 20 segundos. Os valores de condutância (mS cm⁻¹) correspondentes aos volumes do titulante (mL) foram lançados em um gráfico obtido através do programa Origin 6.1, definindo a variação linear antes e depois do ponto estequiométrico. A interseção das retas extrapoladas deve formar de preferência um ângulo agudo cuja projeção de seu vértice na abscissa determinará o volume correspondente ao ponto estequiométrico (CENTIFUEGOS & DELMO, 2000).

3.2.3. Determinação da massa molar média da quitosana

A massa molar média foi obtida através da medição da viscosidade intrínseca da quitosana via método de fluxo capilar numa temperatura de 25 °C, usando um viscosímetro simples de Ostwald (SARGENT-WELCH N° 83305) em banho termostaticado com agitação controlada. Foram preparadas cinco soluções diluídas de quitosana que variaram de 1,00 x 10⁻⁴ a 5,00 x 10⁻⁴ g mL⁻¹ e o solvente usado foi uma mistura de 0,20 mol L⁻¹ de acetato de sódio e 0,30 mol L⁻¹ de ácido acético (RINAUDO, 2006).

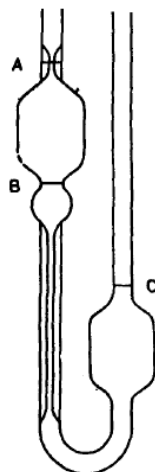


Figura 8. Viscosímetro de Ostwald.

Inicialmente, foi introduzido no viscosímetro o solvente puro e foi medido o tempo (t_0) de escoamento necessário para o menisco do líquido passar da marca A para a marca B (Figura 8). Posteriormente, foi repetida esta medição para as soluções diluídas de quitosana. Para cada solução bem como para o solvente puro, as medidas foram realizadas três vezes a fim de se obter maior precisão dos resultados. Após as medições do tempo, foram calculados os valores das viscosidades relativa, específica, reduzida e intrínseca para posteriormente ser determinada a massa molar média da quitosana.

3.2.4. Análise elementar

A quitosana seca foi submetida à análise elementar. Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos por microanálise a partir de uma quantidade de amostra, utilizando um Analisador Elementar CHN Perkin Elmer Analyzer-2400.

3.2.5. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer- FT-IR 1000 na região de 400 - 4000 cm^{-1} . Os espectros de IV foram obtidos usando pastilhas preparadas a partir das amostras. Aproximadamente, cerca de 1,5 mg de

amostra são misturados a 100 mg de KBr previamente seco em estufa, e a mistura homogeneizada em almofariz de ágata. A mistura foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de 0,200 mm de espessura.

3.2.6. Difração de raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X RIGAKU - Geigerflex.

Os índices de cristalinidade, ou graus de ordenamento, de polímeros podem ser determinados a partir de análises de difração de raios X e metodologias específicas têm sido desenvolvidas para serem aplicadas a quitosana (SIGNINI & CAMPANA – FILHO, 2001). Neste trabalho foi aplicada a metodologia apropriada à determinação dos índices de cristalinidade da quitosana que foram calculados através da Equação 5 com ajuda do Programa Origin 6.1.

$$\% I_{CR} = \frac{I_C - I_A}{I_C} \times 100 \quad (5)$$

onde: I_{CR} é o índice de cristalinidade; I_C e I_A são as intensidades difratadas relativas às regiões cristalinas ($2\theta=23^\circ$) e amorfas ($2\theta=12^\circ$), respectivamente.

3.3. Purificação da quitosana

A QP foi purificada de acordo com o procedimento descrito por SIGNINI & CAMPANA – FILHO (2001).

Aproximadamente 1,0000 g de quitosana foi dissolvida em 300 mL de ácido acético $0,500 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação contínua, por aproximadamente 24 horas. A solução viscosa resultante foi filtrada com papel de filtro (quantitativo - faixa preta para filtração rápida - Vetec), logo após, com um micro filtro fibra de vidro $12 \mu\text{m}$ (Schleicher & Schull) e membrana de

celulose de porosidade 0,45 μm (Millipore). À solução filtrada foi adicionado, lentamente, hidróxido de amônio (60 mL) até a precipitação da quitosana. A quitosana foi filtrada, lavada com água até pH = 7,0 (1000 mL) e etanol (60 mL). A quitosana foi transferida para placa de Petri para secagem em estufa a 60 °C por 24 horas e mantido em dessecador sobre sílica gel. Em seguida a quitosana foi moída em almofariz e peneirada em peneira de 150 mesh (abertura de 105 μm) e caracterizada por análise elementar, IV, titulação condutimétrica, RMN de ^{13}C e de ^1H , viscosimetria e difração de raios X.

3.4 Preparação da quitosana-Fe(III)-R

A massa de 1,0000 g de quitosana foi dissolvida por agitação em 30,00 mL de solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,100 mol L^{-1} por 4 horas. Em seguida foi adicionado aproximadamente 105 mL de acetona até a obtenção de um precipitado de cor laranja. O precipitado foi filtrado e lavado com acetona até a remoção do excesso de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e finalmente seco à vácuo em temperatura ambiente.

O sólido obtido foi colocado em contato com 3,00 mL de solução de glutaraldeído 25% (v/v) e 2,00 mL de acetona por 2 horas a temperatura ambiente. O material reticulado foi filtrado, lavado exaustivamente com água destilada, seco a vácuo e mantido em dessecador (FAGUNDES et al., 2001).

O polímero foi moído e passado em peneira de 150 mesh (Abertura 105 μm) e caracterizado por IV e difração de raios X. A quantidade de ferro adsorvida na superfície do polímero [quitosana-Fe(III)-R] foi determinada pela sua digestão em forno de microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na Tabela 3 (MILESTONE, 2002).

Para análise de ferro, foi pesado 0,2000 g de amostras de quitosana (QA, QP e QPP) e quitosana-Fe(III)-R, adicionou-se 7,00 mL de HNO_3 65%, 3,00 mL de HCl 37%, 5,00 mL de HF 40%, 5,00 mL de H_2O e 1,00 mL de H_2O_2 30%.

Tabela 3. Programação do forno de microondas industrial para análise de ferro.

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	5	180	1000
2	10	180	1000

Em seguida, as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação de ferro foi feita utilizando o Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA), marca VARIAN, modelo SpectrAA-200 (Tabela 4)

Tabela 4. Características químicas e instrumentais utilizados na determinação de Fe por EAA.

Características	Condições
Comprimento de onda	248,3 nm
Corrente da lâmpada	5 mA
Fenda	0,2 nm
Tempo de espera	9 s
Tempo de leitura	3 s
Medida do sinal	Absorbância
Chama	Ar/acetileno
Faixa de trabalho linear	0,06-15 mg L ⁻¹

3.5. Estudo de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

3.5.1. Efeito da quantidade de adsorvente na remoção de As(V)

Foram colocadas várias quantidades 5,0, 10,0, 25,0, 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R em tubos de centrifuga de 50 mL e adicionados 10,00 mL de solução de As(V) 1,00 mg L⁻¹. O pH foi ajustado para 7,0 (pH ótimo de adsorção) com soluções diluídas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Os frascos foram mantidos sob agitação em banho termostatizado com agitação controlada a 25 °C por um período de tempo de 60 minutos. Após a separação do adsorvente da solução por filtração, foi lavado bastante com

água para a remoção de todo As(V), as soluções foram diluídas em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades de reagentes suficientes para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L⁻¹ e KI 1% (m/v) para a completa pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica marca VARIAN, modelo SpectrAA-200 utilizando um gerador de hidretos VGA 77 (EAA-GH).

As características operacionais para a determinação de arsênio estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Características operacionais utilizadas na determinação de arsênio por EAA-GH.

Características	Condições
Comprimento de onda	193,7 nm
Corrente da lâmpada	10 mA
Fenda	0,5 nm
Tempo de espera	45 seg
Tempo de leitura	5 seg
Medida do sinal	Absorbância
Chama	Ar / acetileno
Faixa de trabalho linear	3-150 mg L ⁻¹
Redutor para As total	NaBH ₄ 0,6 % (m/v), NaOH 0,5% (m/v)
HCl	6,00 mol L ⁻¹

Um tubo de quartzo na forma de T de 10 cm de comprimento, 8 mm de diâmetro externo com um orifício no centro de 4 mm para introdução da amostra, foi utilizado como atomizador. Uma chama de ar-acetileno foi usada para aquecimento externo e o nitrogênio usado como gás carreador.

3.5.2. Dependência do pH na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R, foi realizado em tubos de centrifuga fechados. Várias amostras de 50,0 mg do adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] foram pesados numa série de tubos de centrifuga e adicionados a estes 10,00 mL de solução de As(V) 100 mg L⁻¹. O pH da solução foi ajustado na faixa de 2,0 a 10,0 com soluções diluídas de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. O sistema foi colocado no banho termostatizado sob agitação a 25 °C durante 60 minutos. O material foi filtrado e alíquotas foram retiradas para diluição em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades de reagentes suficientes para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L⁻¹ e KI 1% (m/v) para a completa pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total determinadas por EAA-GH.

As quantidades de arsenato adsorvidas (q) para cada valor de pH foram obtidas a partir da diferença entre as concentrações iniciais (C_i) e finais ou de equilíbrio (C_f) do arsenato em solução, pela massa do adsorvente (m) usada e pelo volume de solução de As(V), de acordo com a Equação 6.

$$q(\text{mg/g}) = \frac{C_i - C_f}{m(\text{g})} \cdot V(\text{L}) \quad (6)$$

3.5.3. Cinética de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

As cinéticas de adsorção foram realizadas em frascos fechados contendo 150,0 mg do adsorvente e 30,00 mL da solução de As(V) de 1,00 e 100 mg L⁻¹ ajustado ao pH ótimo de adsorção.

Os frascos foram mantidos sob agitação em banho termostatizado a 25 °C e em intervalos de tempos (10, 20, 30, 50, 60, 80, 100, 120 e 150 minutos), alíquotas de 500,00 µL foram retiradas do sobrenadante e diluídas em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades dos reagentes suficientes para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L⁻¹ e KI 1%

(m/v) para a completa pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total determinadas por EAA-GH.

3.5.4. Isotermas de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos em banho termostático a 25 °C, em que 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R foram colocadas em vários tubos de centrífuga fechados e adicionados a estes 10,00 mL de soluções de As(V) de 1-160 mg L⁻¹, ajustadas ao pH ótimo de adsorção. O sistema foi mantido sob agitação durante 60 minutos (tempo de equilíbrio da adsorção). Alíquotas foram retiradas e diluídas em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades de reagentes suficientes para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L⁻¹ e KI 1% (m/v) para a completa pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total foram determinadas por EAA-GH.

3.5.5. Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção de As(V)

O efeito da competição dos ânions na adsorção de As(V) foi realizado em banho termostático a 25 °C sob agitação em tubos de centrífuga, contendo 50,0 mg do adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] e 5,00 mL de solução de As(V) 2,00 mmol L⁻¹, previamente ajustada ao pH ótimo de adsorção. Em vários tubos de centrífuga com esta solução foram adicionados 5,00 mL de soluções dos ânions cloreto, fosfato e nitrato nas concentrações de 2, 100 e 200 mmol L⁻¹, separadamente, obtendo ao final 10,00 mL de solução As(V) 1,00 mmol L⁻¹ e 1, 50 e 100 mmol L⁻¹ dos ânions cloreto, fosfato e nitrato. Após 24 horas, o adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] foi separado da solução por filtração, alíquotas foram retiradas, diluídas em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades dos reagentes suficientes para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L⁻¹ e KI 1% (m/v) para a completa

pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total determinada por EAA-GH.

A quantidade de cada ânion adsorvido foram calculados pelas Equações 7 e 8.

$$S (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

onde, S é a adsorção do ânion em porcentagem (%); C_i é a concentração inicial do ânion na solução (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final ou de equilíbrio do ânion no filtrado (mg L^{-1}).

$$S (\text{mg / g}) = \frac{C_i - C_f}{m (\text{g})} \cdot V (\text{L}) \quad (8)$$

onde, S é a adsorção do ânion no adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] (mg do ânion/ g do adsorvente), m é a massa do adsorvente usado e V é o volume da solução adicionada (L).

3.5.6. Estudo de dessorção de As(V)

A dessorção do As(V) no adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] foi avaliada usando como extratores soluções de ácido cítrico, ácido clorídrico e ácido tartárico, nas concentrações 0,01, 0,10 e 1,00 mol L^{-1} . Amostras de 50,0 mg do adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] foram colocadas em contato com 10,00 mL de solução de arsenato com concentração de 100 mg L^{-1} , previamente ajustada ao pH ótimo de adsorção. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção para o arsenato, as soluções foram filtradas, alíquotas foram retiradas do sobrenadante, diluídas em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades de reagentes suficientes para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L^{-1} e KI 1% (m/v) para a

completa pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total (concentração final do arsenato no sobrenadante e, portanto a quantidade do arsenato adsorvida pelo adsorvente) determinadas por EAA-GH.

O adsorvente carregado com o arsenato foi cuidadosamente lavado com água destilada para remover algum arsenato não adsorvido. Este material carregado foi então colocado em contato com 10,00 mL do eluente por um período de 60 minutos, sendo que após a filtração da amostra, alíquotas foram retiradas do sobrenadante, diluídas em balões volumétricos, foram adicionadas quantidades de reagentes, suficientes, para que as soluções finais contivessem HCl 1,00 mol L⁻¹ e KI 1% (m/v) para a completa pré-redução, completando com água deionizada e deixando reagir por 50 minutos a temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III) e as concentrações de arsênio total (concentração final do arsenato no sobrenadante e, portanto a quantidade do arsenato desorvida pelo adsorvente) determinada por EAA-GH.

3.6. Caracterização da área de coleta das amostras

As amostras de águas foram coletadas em bicas e minas da cidade Ouro Preto, MG e no curso do Ribeirão do Carmo, que é formado no município de Ouro Preto após a junção dos Ribeirões Tripui e Funil. Ao longo do seu percurso se junta com o rio Gualaxo e posteriormente com o Rio Piranga para formar o Rio Doce. Esta região de estudo engloba uma parte do Quadrilátero Ferrífero (Ouro Preto e Mariana), que é conhecida como a mais famosa província aurífera do Brasil. O Ribeirão do Carmo é atualmente explorado por atividades de mineração e garimpeiras. O Ribeirão do Carmo faz parte da Bacia do Rio Doce. Esta que é considerada uma das mais ricas bacias do país, situa-se na região Sudeste Brasileira, compreendendo uma área de drenagem de 83.400 km², dos quais 86% pertencem ao Estado de Minas Gerais e 14% ao Estado do Espírito Santo. Em termos político-administrativos, a região abrange atualmente 222 municípios, que incluem 461 distritos (BORBA, 2002).

As principais fontes naturais de arsênio no Quadrilátero Ferrífero estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados. As fontes antrópicas de arsênio são as pilhas de rejeito, solos e sedimentos contaminados. Em águas coletadas em algumas minas auríferas subterrâneas e nascentes das regiões de Ouro Preto e Mariana, foram encontradas concentrações de arsênio total variando de 2,00 a 2980 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de As^{3+} de 1,00 até 86 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BORBA et al., 2004).

3.6.1. Coleta e preparação das amostras

A aplicabilidade do método estático as amostras de águas foram coletadas em seis pontos de amostragem constituindo-se de águas de minas (Fonte do Bem Querer e água de torneira de uma residência), bicas (Marília de Dirceu, Lages e Padre Faria), além de uma amostra do Ribeirão do Carmo situado a montante de Ouro Preto e Mariana, MG (Figura 9). A coleta das amostras foi realizada em março de 2007. Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno de 10,00 L de capacidade e frascos de vidro âmbar de 250 mL, previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10% (v/v), posteriormente com água deionizada e água do próprio local de coleta. Foram coletadas três amostras de água em cada ponto sendo duas delas mantidas de modo natural para análise dos ânions e oxigênio dissolvido e a outra (destinada à análise de cátions, remoção e especiação de arsênio) imediatamente acidificada com HCl concentrado, promovendo um valor de pH menor que 2,0, para evitar adsorção de arsênio sobre a superfície do frasco e mantidas, todas elas, sob refrigeração a 4 °C.

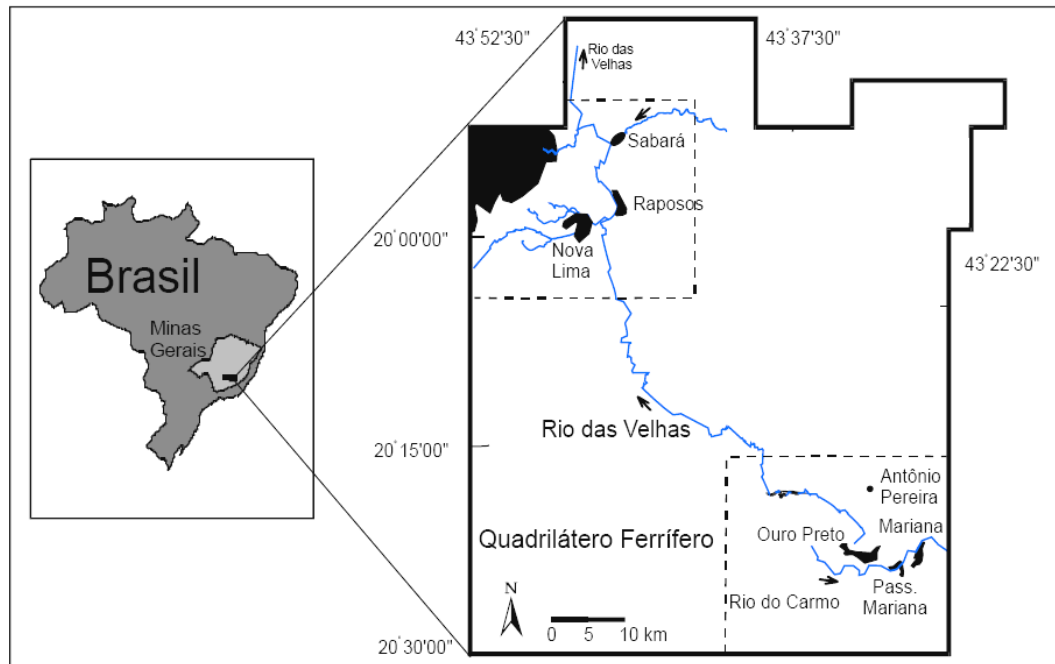


Figura 9. Mapa de localização da área de coleta das amostras de águas naturais.

3.6.2. Emprego de um fotoreator anular com radiação artificial para oxidação do As(III) a As(V) das amostras de águas.

O esquema geral do fotoreator é mostrado na Figura 10. O sistema encontra-se montado no Laboratório de Química Ambiental da Universidade Federal de Viçosa (UFV) contendo uma lâmpada de mercúrio com 125 W de potência envolvida por um cilindro de quartzo. Esse conjunto apresenta-se inserido em um cilindro de vidro, por onde circula o efluente que será submetido ao tratamento. O fotoreator possibilita tratar 1,70 L de amostra a cada ensaio, sendo operado em fluxo ascendente, com a alimentação feita através de uma bomba peristáltica.

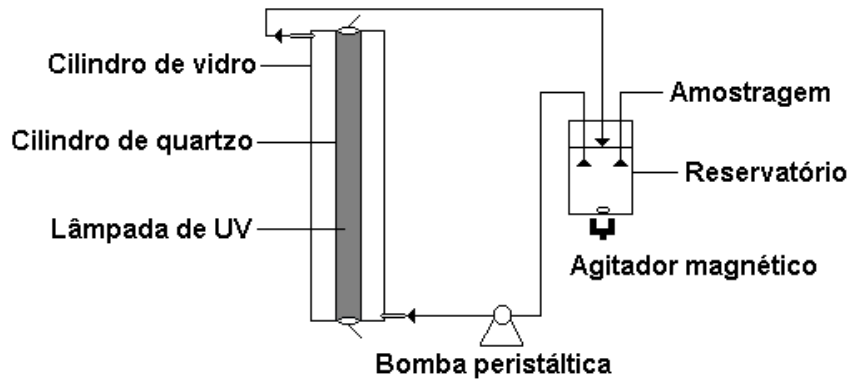


Figura 10. Esquema da montagem geral do fotoreator.

O procedimento para oxidação de arsenito a arsenato e remoção de todo arsênio das amostras de águas por adsorção no adsorvente [quitosana-Fe(III)-R] é apresentado na Figura 11.

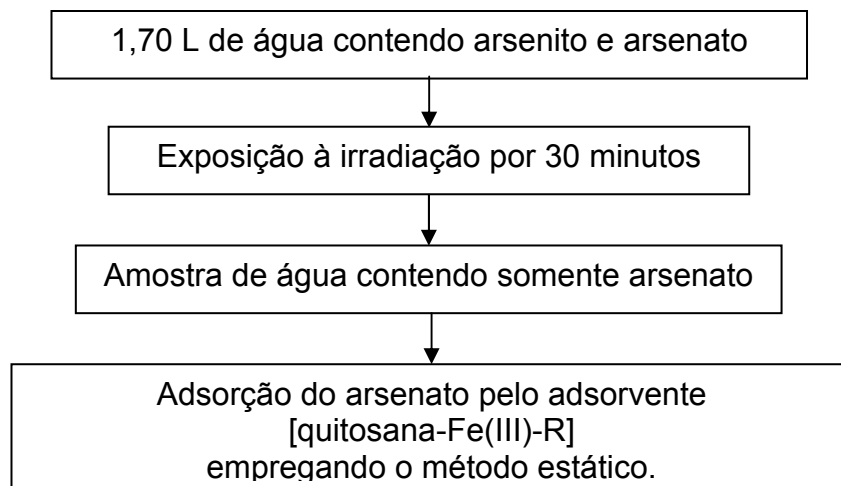


Figura 11. Fluxograma das etapas para remoção de arsênio das amostras de águas.

3.6.3. Caracterização física e química das amostras de águas

3.6.3.1. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, potencial elétrico, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos.

Os valores de temperatura, condutividade elétrica, potencial elétrico (Eh), oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos foram obtidos no próprio

local de amostragem, utilizando-se um medidor portátil SCHOTT KONDUCTOMETER HANDYLAB LF 613T com eletrodo de platina e os valores de pH foram determinados utilizando medidor portátil digital de pH, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata / cloreto de prata com correção de temperatura automática e precisão de três casas decimais.

Em etapa anterior às determinações, foi realizada a calibração dos aparelhos utilizando para as medidas de pH, soluções padrão de pH 4,0 e 7,0 e, para a condutividade elétrica, solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ (com condutividade padrão de 1413 μS cm⁻¹).

Para a determinação de oxigênio dissolvido, foi adotada a metodologia descrita por GREENBERG & EATON (1998), baseada na titulação, que consiste na fixação do O₂ dissolvido pela formação de um oxihidróxido de manganês. A concentração de O₂ é expressa em mg L⁻¹ ou % de saturação, e depende de temperatura e pressão, dentre outros fatores.

A amostra de água foi coletada em vidro âmbar de 250 mL sem deixar que entrasse bolhas de ar em seu interior e em laboratório, foram adicionadas às amostras, 1,00 mL da solução de sulfato manganoso com cuidado para não entrar O₂ e 1,00 mL da solução de iodeto de azida sódica. As amostras foram agitadas por meio de inversões sucessivas e foi deixado o precipitado sedimentar. Logo após, ao precipitado sedimentado foi adicionado 1,00 mL de ácido sulfúrico concentrado e agitado até sua completa dissolução, fazendo - se novamente inversões sucessivas. Em um erlenmeyer, foi tomado um volume de 20,00 mL, adicionado gotas de solução de amido e titulado com tiossulfato de sódio 0,00250 mol L⁻¹ até que a amostra tornasse incolor, quando se anota o volume de tiossulfato de sódio consumido.

3.6.3.2. Demanda química de oxigênio

É uma medida do oxigênio consumido durante a oxidação química do material orgânico na água. Nesta análise, mede-se a quantidade de um oxidante químico (dicromato de potássio) consumido por uma amostra de água, sendo expressa em mg L⁻¹.

A matéria orgânica contida em um volume de amostra de 2,50 mL é oxidada na presença de 1,50 mL de dicromato de potássio em meio fortemente ácido. A solução de sulfato de prata com ácido sulfúrico (solução de catálise) foi adicionado (3,50 mL) como catalisador da oxidação, e o sulfato de mercúrio eliminou a possível interferência de cloreto. O branco é feito sob as mesmas condições anteriores, substituindo-se a amostra por água deionizada.

Após a adição da mistura de todas as soluções (solução oxidante, amostra e solução de catálise) nos tubos de oxidação, estes foram fechados, agitados e colocados na estufa, por 2 horas, a 150 °C em estufa e depois de resfriados foi efetuada a leitura das amostras por fotometria, utilizando-se um Espectrofotômetro UV-Visível (marca VARIAN, modelo Cary 50 conc) no comprimento de onda de 600 nm. Os padrões utilizados na preparação da curva analítica foram feitos a partir de soluções de biftalato de potássio. As concentrações variaram de 10 a 800 mg L⁻¹ de O₂ (GREENBERG & EATON, 1998).

3.6.3.3. Determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn

Para análise de metais, adicionou-se 45,00 mL de amostra de água e 5,00 mL de HNO₃ 65% em tubo de teflon. A digestão da amostra foi feita em forno de microondas (MILESTONE, 2002), seguindo a programação descrita na Tabela 6.

Em seguida as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e as determinações dos metais foram feitas utilizando o EAA.

Para análise de arsênio, foi necessário adicionar na amostra, 10,00 mL de HCl 37 % e 5,00 mL de KI 10% (v/v), após a digestão das amostras.

Tabela 6. Programação do forno de microondas industrial para a determinação da concentração total de Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn.

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	10	160	1000
2	10	165	1000

3.6.3.4. Determinação da concentração de cloreto

Para a determinação de cloreto, foi adotada a metodologia descrita por GREENBERG & EATON (1998), baseada na titulação argentimétrica dos íons cloreto. Os valores de pH das amostras de água, quando requeridos, foram ajustados para a faixa de 7,0 a 10,0, com soluções diluídas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, de acordo com a necessidade. Quando as amostras apresentaram - se muito turvas, foi feita a filtração de cerca de 100 mL de amostra, com a ajuda de bomba de vácuo e uso de papel de filtro quantitativo. Em seguida, 100,00 mL da amostra foram transferidas para erlenemeyer de 250 mL, em seqüência, adicionado 1,00 mL de solução de dicromato de potássio a 5% (m/v) como indicador. Foi titulada em seguida, com solução de nitrato de prata 0,0141 mol L⁻¹, até o surgimento da coloração alaranjada.

3.6.3.5. Determinação da concentração de fósforo

Foi adotada a metodologia descrita por GREENBERG & EATON (1998), através da utilização de curva de calibração espectrofotométrica, com pequenas modificações, para a determinação de fosfato nas amostras de água. Em balões volumétricos de 50,00 mL, para 5,00 mL de amostras, foram adicionados 5,00 mL de solução reativa e 2,00 mL da solução de ácido ascórbico a 2% (m/v) e o volume foi completado com água deionizada. Após 20 minutos da adição dos reagentes, as concentrações das amostras foram determinadas em espectrofotômetro UV-Visível, em λ de 725 nm, em cubeta de vidro com 1 cm de percurso ótico.

A partir da solução padrão de 100 mg L⁻¹ de KH₂PO₄, foram preparadas soluções 10 e 1,00 mg L⁻¹ por diluição. Em um balão de 50 mL foram adicionadas alíquotas de solução padrão, solução reativa e ácido ascórbico das quais volumes estão descritas na Tabela 7 para preparo dos padrões utilizados para a construção da curva analítica.

Tabela 7. Preparo dos padrões utilizados para construção da curva analítica.

Balão	Solução Padrão de P (mL)	Solução reativa (mL)	Ácido arscórico (mL)	Concentração de P (mg L ⁻¹)
0	0,00	5,00	2,00	0,00
1	^a 0,50	5,00	2,00	0,01
2	^a 4,00	5,00	2,00	0,08
3	^a 10,00	5,00	2,00	0,20
4	^b 3,00	5,00	2,00	0,60
5	^b 6,00	5,00	2,00	1,20
6	^b 8,00	5,00	2,00	1,60

^a solução de P (1,00 mg L⁻¹)

^b solução de P (10 mg L⁻¹)

3.6.3.6. Determinação da concentração de nitrato

A determinação da concentração de nitrato em águas foi feita segundo a metodologia descrita por GREENBERG & EATON (1998), com base na obtenção de uma curva de calibração espectrofotométrica. Com esta finalidade, foram adicionados a balões volumétricos de 100,00 mL, volumes de alíquotas de 95,00 mL das amostras de água. Em seguida, foi adicionado 1,00 mL de solução de HCl 1,00 mol L⁻¹, seguido de aferição dos balões volumétricos com água deionizada. Em uma etapa posterior, foram efetuadas as medidas de absorvância das amostras em λ de 220 nm, no espectrofotômetro UV - Visível, com utilização de cubetas de quartzo de 1 cm de espessura.

3.6.3.7. Especificação de arsênio

A especiação de As(III) e As(V) nas amostras de águas naturais, foi feita pelo método proposto por QUINÁIA & ROLLEMBERG (2001). Este método envolveu duas etapas, sendo que a diferença de concentração das espécies de arsênio entre uma etapa e a outra, permitiu determinar cada espécie individualmente. Em todas as etapas o arsênio foi determinado por EAA-GH.

(1) As(III) e As(V)

Foram adicionadas a 8,30 mL de amostra de água, 8,30 mL de HCl 6,00 mol L⁻¹ e 0,30 mL de KI 10 % (v/v). A mistura foi agitada e determinada à quantidade de As(III) e As(V).

(2) As(III)

Foram adicionadas a 250 mL de amostra de água, 2,00 mL de tampão citrato (citrato de sódio 0,40 mol L⁻¹ e ácido cítrico 1,00 mol L⁻¹). A mistura foi agitada e determinada à quantidade de As(III).

3.6.3.8. Determinação do Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) foi calculado segundo recomendação da IUPAC (LONG & WINEFODNER, 1983), correspondendo à medida de $3\sigma_B$ /inclinação da curva analítica. A quantidade σ_B é a resposta do desvio padrão dos brancos.

3.6.3.9. Determinação do Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) foi calculado correspondendo à medida de $10\sigma_B$ /inclinação da curva analítica. A quantidade σ_B é a resposta do desvio padrão dos brancos (LONG & WINEFODNER, 1983).

3.6.3.10. A adsorção e remoção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

Após todas as características terem sido avaliadas, os processos de adsorção e remoção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R foram aplicados em amostras de águas de minas, bicas e de um rio coletadas nas cidades de Ouro Preto e Mariana, MG.

3.7. Tratamento dos resíduos contendo arsênio

Para cada 10 litros de solução contendo resíduos de arsênio, foram acrescentados 17,1000 g de $Al_2(SO_4)_3$ e 39,9000 g de $Fe_2(SO_4)_3$ e o pH ajustado para 9,0. A solução foi deixada em repouso por 48 horas para que fosse formado um precipitado. Posteriormente, o sobrenadante foi neutralizado e descartado na pia. O resíduo sólido foi guardado em depósito de resíduos do laboratório.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Purificação da QP e preparo do complexo quitosana-Fe(III)-R.

A amostra de quitosana comercial (QP) foi purificada de acordo com a literatura (SIGNINI & CAMPANA-FILHO, 2001).

O procedimento de purificação mostrou-se apropriado, pois os resultados foram reprodutíveis e os rendimentos semelhantes, permitindo a recuperação de 80 a 90% da massa inicial. As amostras de QPP depois de moídas e peneiradas tornam-se um pó fino e branco.

Todas as amostras de QPP mostraram ser solúveis em soluções diluídas de ácido acético e ácido clorídrico e insolúveis em água.

A presença de um elevado percentual de grupos aminos reativos, distribuídos na matriz polimérica da quitosana, possibilita inúmeras modificações (KUMAR, 2000), como por exemplo, a interação do ferro com o grupamento NH_2 da quitosana e a reação da quitosana (grupos aminos) com agentes reticulantes, como o glutaraldeído. As ligações covalentes entre os grupos amino e os grupos aldeídos terminais do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos. Assim, o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (pentanodial), pode ser usado devido principalmente ao seu baixo custo e pela facilidade no procedimento de reticulação. Na reação do glutaraldeído com o grupo amino de duas moléculas da quitosana produz um dímero com formação de imina (NGAH et al., 2002). Na Figura 12 e 13, está representada a provável estrutura da quitosana-Fe(III) e quitosana-Fe(III)-R, respectivamente.

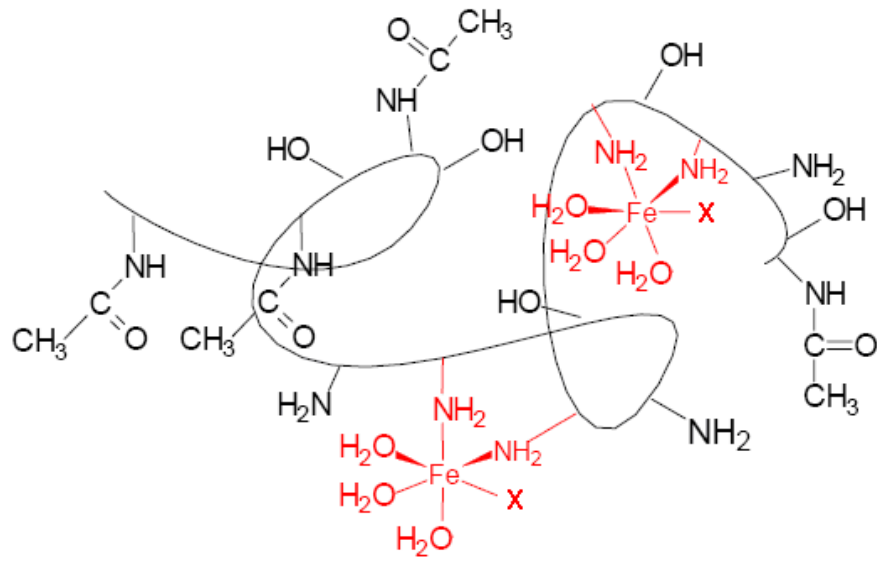


Figura 12. Provável estrutura da quitosana-Fe(III), onde X pode ser NO_3^- ou H_2O .

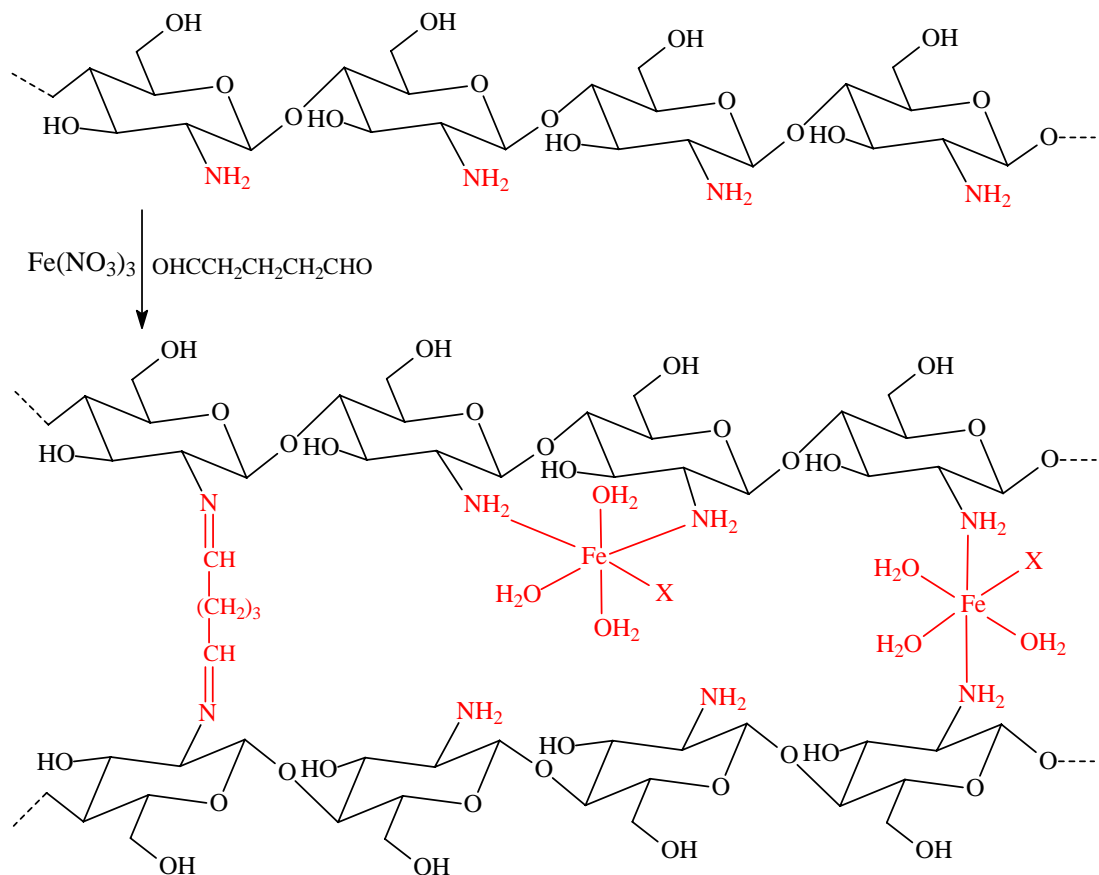


Figura 13. Provável estrutura da quitosana-Fe(III)-R, onde X pode ser NO_3^- ou H_2O .

Foi realizado um teste de solubilidade do complexo quitosana-Fe(III)-R em vários solventes como água, solução de ácido clorídrico 1% (m/v), NaOH, etanol, hexano, clorofórmio, acetato de etila e acetona, porém em nenhum destes solventes, a quitosana foi solúvel, indicando que o processo de reticulação, em que há o bloqueio dos grupos amino presentes na quitosana pelos grupos aldeídos do agente reticulante, é estável e resistente em valores de pH extremos, podendo esse complexo ser trabalhado em qualquer meio para o processo de adsorção.

4.2. Caracterização das amostras de quitosana e do complexo quitosana-Fe(III)-R.

4.2.1. Análise de RMN de ^{13}C e de ^1H e titulação condutimétrica das amostras de quitosana, CDG, NADG e da mistura (CDG e NADG).

As amostras de quitosana foram identificadas por RMN de ^{13}C e os espectros comparados com amostras autênticas descritas na literatura (ABREU & CAMPANA-FILHO, 2005, SANKARARAMAKRISHNAN & SANGHI, 2006). Os espectros de RMN de ^{13}C da QA, QP e QPP são mostrados na Figura 14.

No espectro de RMN de ^{13}C da QP são observados três sinais relativos à(s) impureza(s). O sinal em $\delta=17$ pode ser devido ao grupo CH_3 do acetil da quitina. O espectro de RMN de ^{13}C da QPP não apresentou os sinais referentes às impurezas, mostrando que a purificação foi realizada com sucesso.

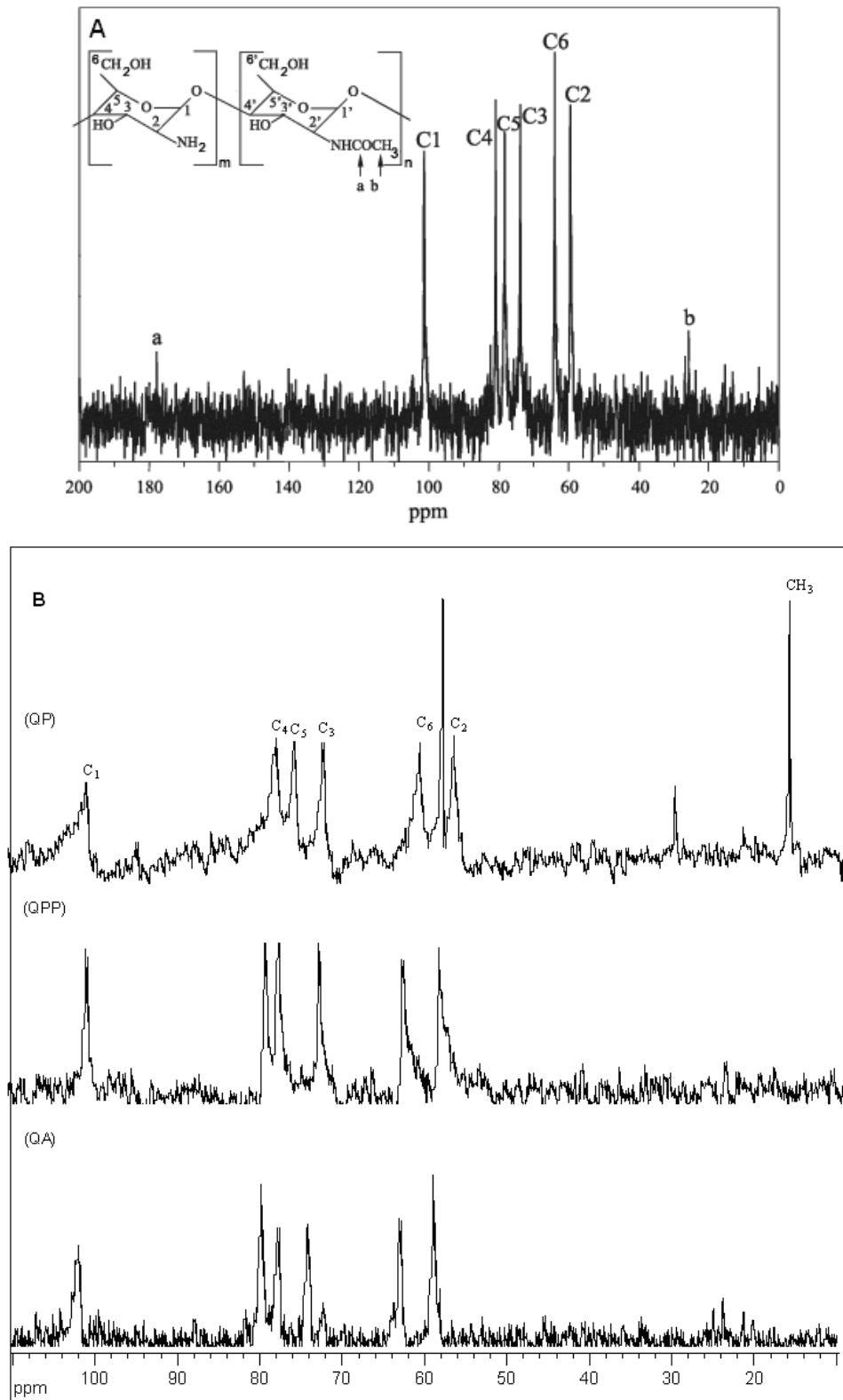


Figura 14. Espectros de RMN de ^{13}C : A) Quitosana (ABREU & CAMPANA-FILHO, 2005) e B) amostras de quitosana (QA, QP e QPP) em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ a 30°C .

A fim de entender a metodologia usada por alguns autores (SANTOS et al., 2003, ABREU & CAMPANA-FILHO, 2005, WESKA et al., 2007, JANEGITZ et al., 2007), para encontrar o grau de desacetilação através da titulação condutimétrica de amostras de quitosana, foi proposta aqui fazer primeiramente, a titulação condutimétrica do CDG e NADG, já que a quitosana é composta por grupos amino e acetamido em sua cadeia polimérica, para através destas titulações, compreender todo o processo envolvido.

Na condutimetria, a grandeza medida é a condutância (ou condutividade elétrica) de uma solução, que traduz a maior ou menor facilidade com que uma solução conduz corrente elétrica. Nas titulações condutimétricas segue-se a variação da condutância da solução em estudo à medida que ocorre uma reação química. Estas titulações se fundamentam na substituição de íons que têm certa condutividade, por outros íons com condutividade diferente e nas proximidades do ponto de equivalência indicará quando a substituição for completa. A condutância é então, uma função do somatório da condutância de cada íon na solução. Os íons H_3O^+ e OH^- são bons condutores e são os que mais contribuem para a condutância (CENTIFUEGOS & DELMO, 2000).

A condutância produzida por quaisquer íons é proporcional a sua concentração e também depende da temperatura. Com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética dos íons, aumenta a sua mobilidade e conseqüentemente aumenta a condutância, por isso, deve-se fazer a titulação condutimétrica em banho termostaticado (EWING, 1993).

Os dados de condutividade do CDG estão no gráfico da Figura 15 e pode-se observar o aparecimento de dois pontos de inflexão, sendo que o primeiro ponto de equivalência corresponde à neutralização do excesso de ácido empregado na titulação e o segundo ponto corresponde à neutralização do grupo amino protonado do CDG e esta reação está representada pela Figura 16.

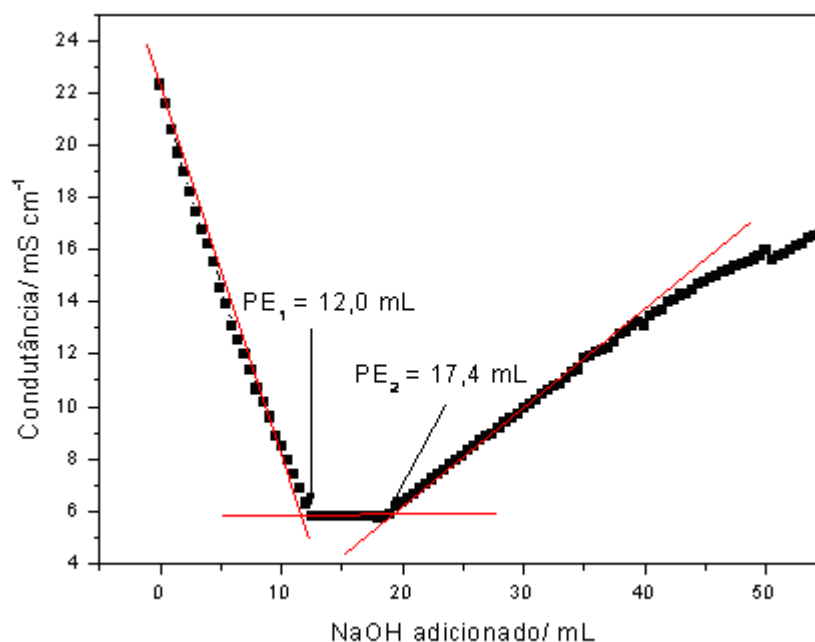


Figura 15. Titulação condutimétrica do CDG (200 mg) em HCl 0,054 mol L⁻¹ (40,00 mL) com solução de NaOH 0,165 mol L⁻¹ a 25 °C.

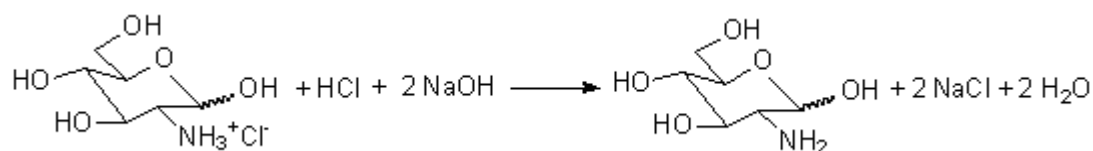


Figura 16. Reação de neutralização do HCl e do grupo amino do CDG.

Para o NADG, porém, pela Figura 17, pode-se notar apenas um ponto de inflexão, o que se refere à neutralização do ácido em excesso e por isso, os grupos acetamidos não influenciam na titulação condutimétrica. Esse resultado foi confirmado pela análise de RMN de ¹³C para a NADG em D₂O, HCl e CDG em ácido acético, pois os espectros ficaram idênticos (Figura 18, 19 e 20). Os deslocamentos químicos tanto para NADG em D₂O quanto em HCl apareceram duplicados 174,8 e 174,5 (carbonila); 95,0 e 90,9 (C₁); 76,0 e 73,9 (C₄); 71,6 e 70,7 (C₅); 70,0 e 79,8 (C₃); 60,8 e 60,6 (C₆); 56,7 e 54,1 (C₂); 22,2 e 21,9 (metila) e referem-se aos isômeros α e β (Figura 21).

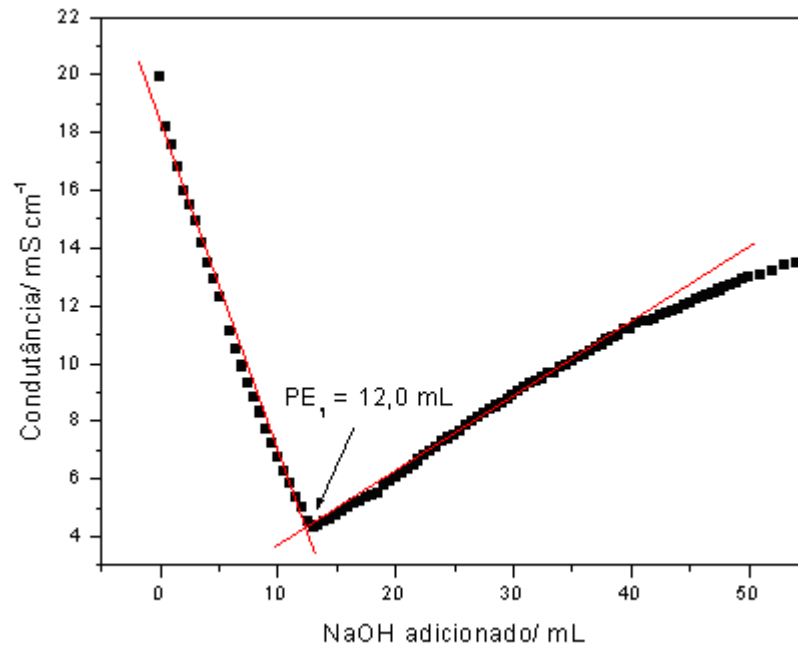


Figura 17. Titulação Condutimétrica do NADG (200 mg) em HCl 0,054 mol L⁻¹ (40,00 mL) com solução de NaOH 0,165 mol L⁻¹ a 25 °C.

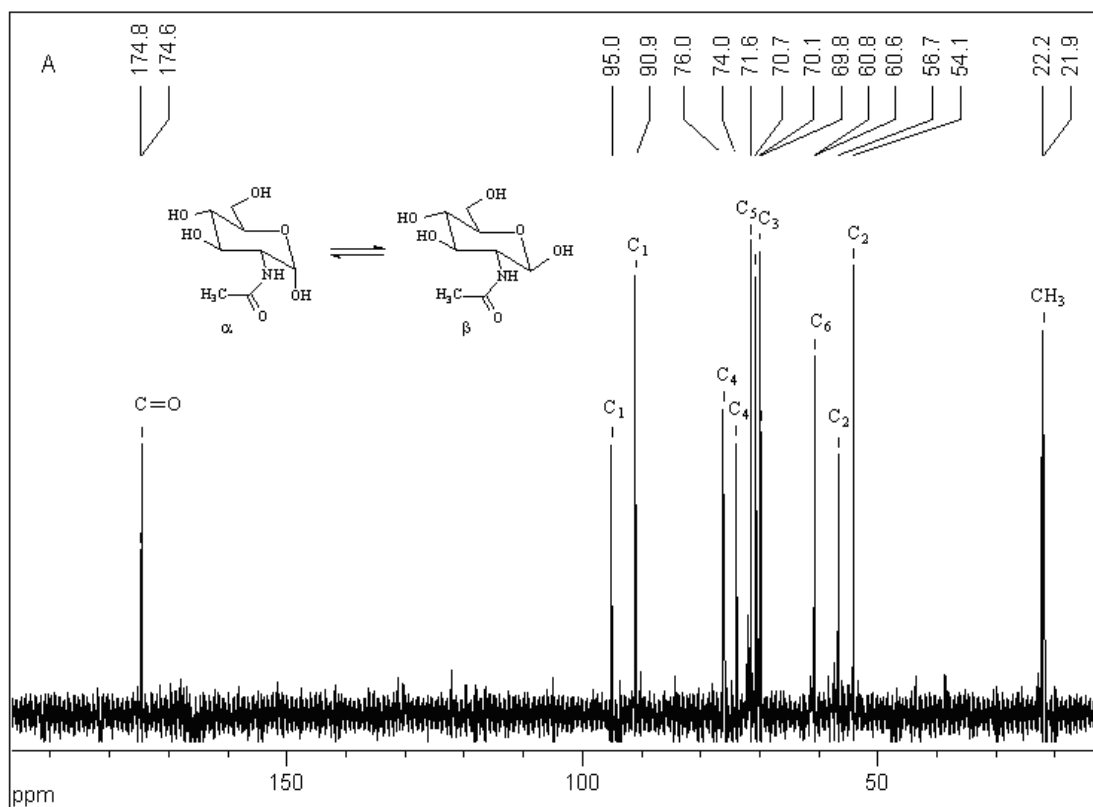


Figura 18. Espectro de RMN de ¹³C para a NADG em D₂O.

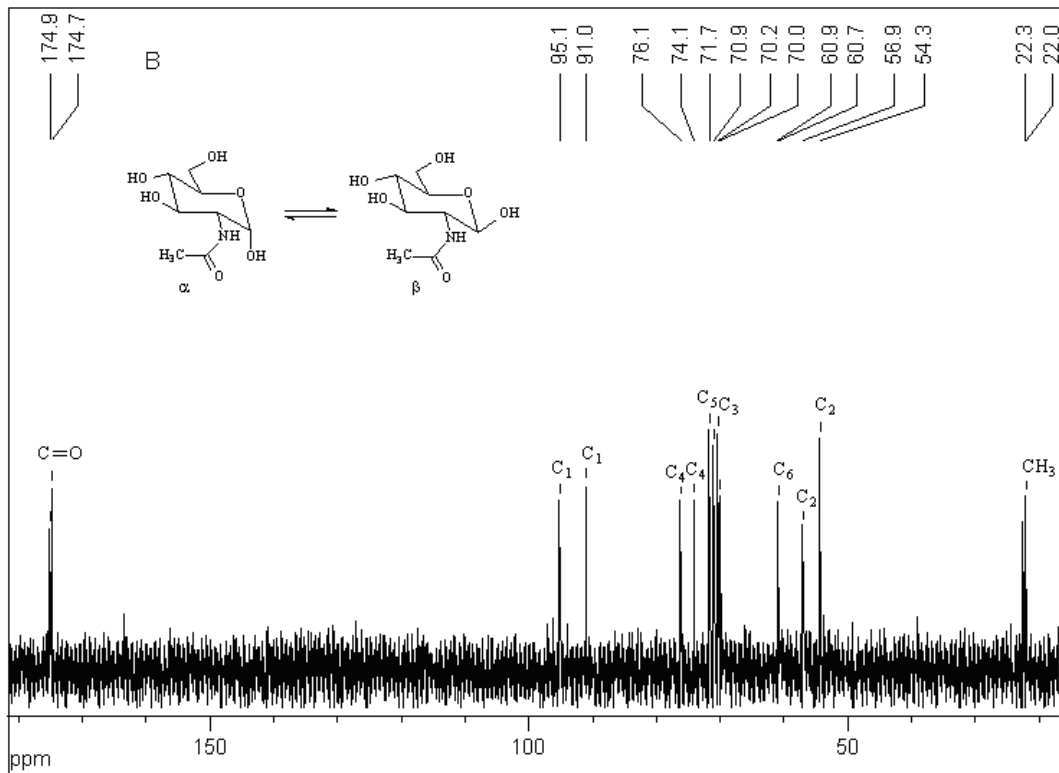


Figura 19. Espectro de RMN de ^{13}C para a NADG em HCl ($0,054 \text{ mol L}^{-1}$) após agitar por 24 horas.

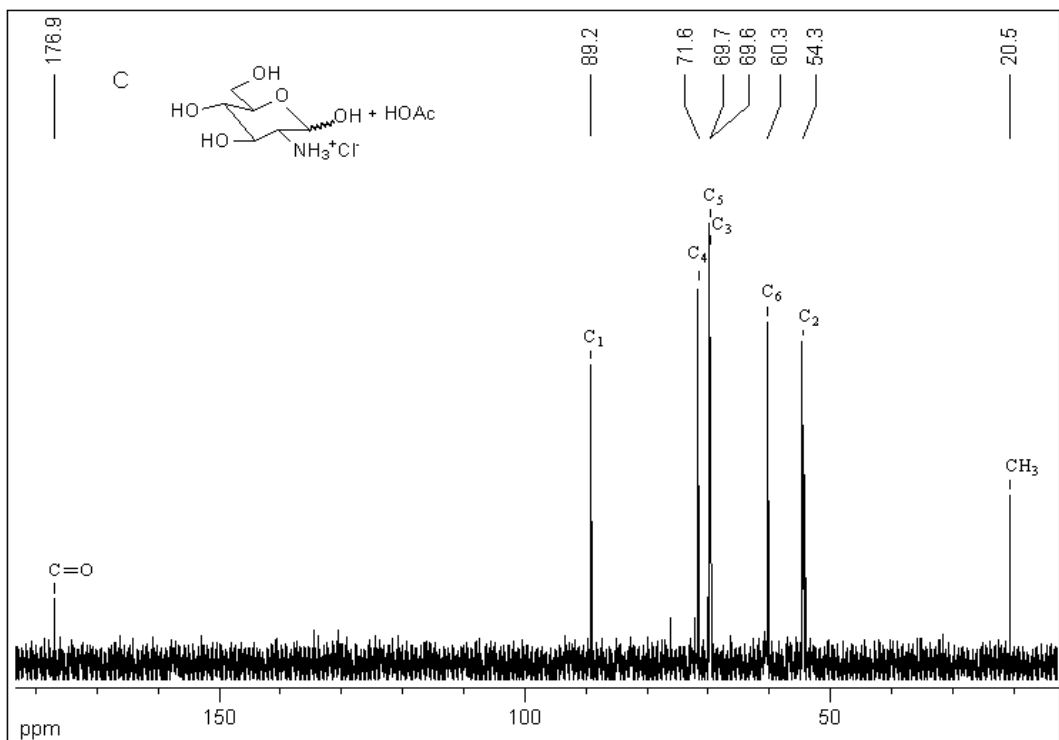


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C para o CDG (20 mg)/ ácido acético (5,57 mg) em D_2O .

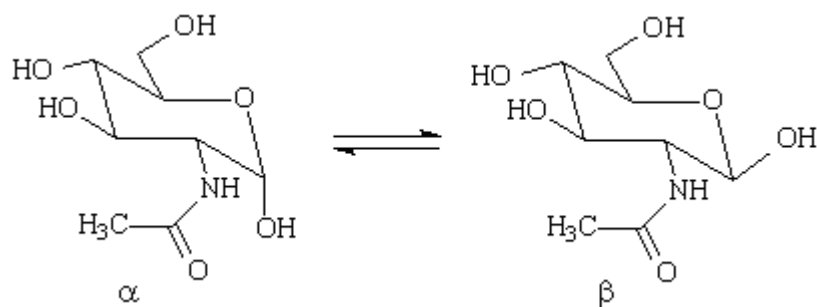


Figura 21. Estruturas dos isômeros α e β do NADG em equilíbrio.

Portanto, pode-se comprovar por estes resultados que quando se faz uma titulação condutimétrica para a quitosana, calcula-se a porcentagem de grupos aminos presentes na cadeia polimérica, pois estes em meio ácido são protonados e na presença de base são neutralizados e por isso a quitosana pode ser caracterizada por titulação condutimétrica.

A Figura 22 ilustra a titulação condutimétrica das amostras de quitosana QA, QP e QPP e apresenta três ramos lineares, sendo que o primeiro ramo linear refere-se à neutralização do excesso de ácido presente, o segundo corresponde à neutralização de prótons dos grupos amino da quitosana e o terceiro conjunto de pontos refere-se ao excesso de base (D), após o segundo ponto de equivalência.

Os dois pontos de equivalência são encontrados pela extrapolação das três retas e a diferença entre estes corresponde ao volume de base requerido para neutralizar os grupos amino protonados (RAYMOND et al., 1993). As reações envolvidas na titulação condutimétrica estão representadas na Figura 23.

A porcentagem de grupos amino representado pelo grau de desacetilação (GD) foi determinado usando a Equação 9 e os resultados são mostrados na Tabela 8 e estão de acordo com a literatura (JANEGITZ et al., 2007).

$$\%GD = \frac{[base](V_2 - V_1)161}{m} \quad (9)$$

onde [base] é a concentração da solução de NaOH em mol L⁻¹, V₁ e V₂ são os volumes de NaOH em mL empregado para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, 161 é a massa molar da unidade monomérica do polímero (C₆H₁₁O₄N) e m é a massa de amostra (em mg) utilizada para a titulação.

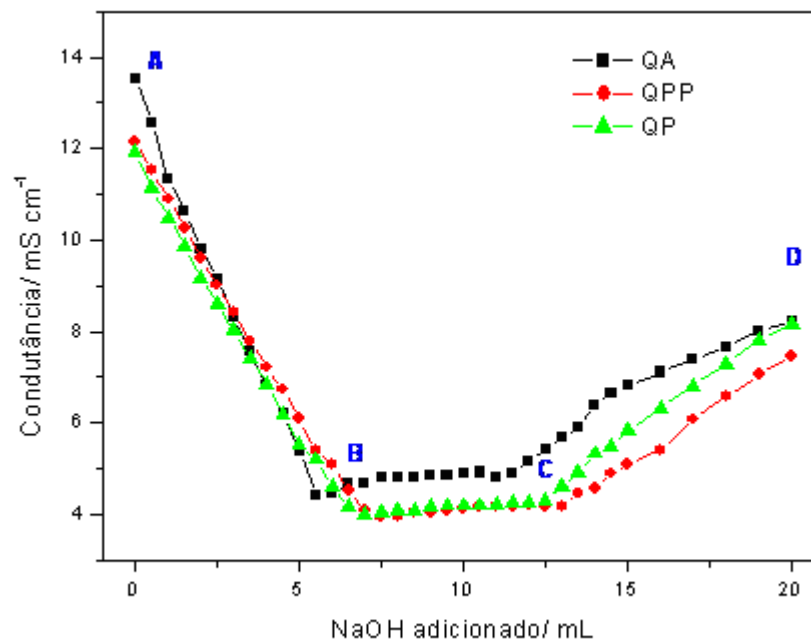


Figura 22. Titulação Condutimétrica das amostras de quitosana (200 mg) em HCl 0,054 mol L⁻¹ (40,00 mL) com solução de NaOH 0,165 mol L⁻¹ a 25 °C.

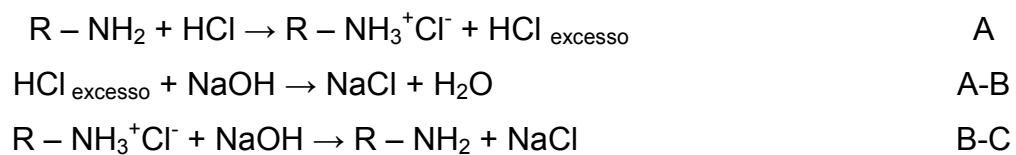


Figura 23. Reações envolvidas na titulação condutimétrica das amostras de quitosana.

Como técnica comparativa determinou-se o grau de desacetilação por RMN de ¹H, a solução da quitosana apresentou uma viscosidade bastante

elevada em meio ácido sendo necessário à realização das medidas a uma temperatura de 70 °C (SANTOS et al., 2003). No entanto, a aquisição de dados deve ser realizada rapidamente ao se efetuar a análise nesta temperatura, de modo a minimizar problemas causados pela eventual hidrólise ácida (VARUM et al., 2001).

Tabela 8. Comparações dos valores de %GD determinados por titulação condutimétrica e por RMN de ^1H .

Amostras de quitosana ^a	GD/% ^b		GD/% ^c	
	Condutimetria	RMN de ^1H	Condutimetria	RMN de ^1H
QA	85,8	87,3	82,0	88,5
QP	71,9	87,5	77,0	77,6
QPP	-	-	83,5	83,3
M ₁	-	-	90,3	89,9
M ₂	-	-	81,0	79,3

^a QA, Quitosana da Aldrich; QP, Quitosana da Purifarma; QPP, Quitosana da Purifarma purificada; M₁, mistura de 179,6 mg de CDG e 20,4 mg de NADG; M₂, 159,2 mg de CDG e 40,8 mg de NADG.

^b JANEGITZ et al., 2007.

^c Resultados experimentais.

A região do espectro de RMN de ^1H utilizada para a determinação do grau de desacetilação da QA é mostrada na Figura 24 com a contribuição dos sinais feitos de acordo com a literatura (SANTOS et al., 2003). Para as outras amostras de quitosana QP (Figura 25) e QPP (Figura 26), os espectros ficaram semelhantes e foram atribuídos sinais da mesma forma que para QA.

O grau de desacetilação das amostras de quitosana pela técnica de RMN de ^1H foi determinado a partir da relação entre a intensidade dos núcleos hidrogênio da metila do grupo acetamido (A (CH_3)) - área do pico na

região de 2,1 ppm) e a intensidade do núcleo de hidrogênio da posição 2 do anel glicosamino (A (H-2) - área do pico na região de 3,2 ppm), essas áreas foram escolhidas por estarem livres das influências do pico de HOD ($\delta = 3,8$ ppm). A formação de HOD é decorrente do equilíbrio apresentado na reação da Figura 27.

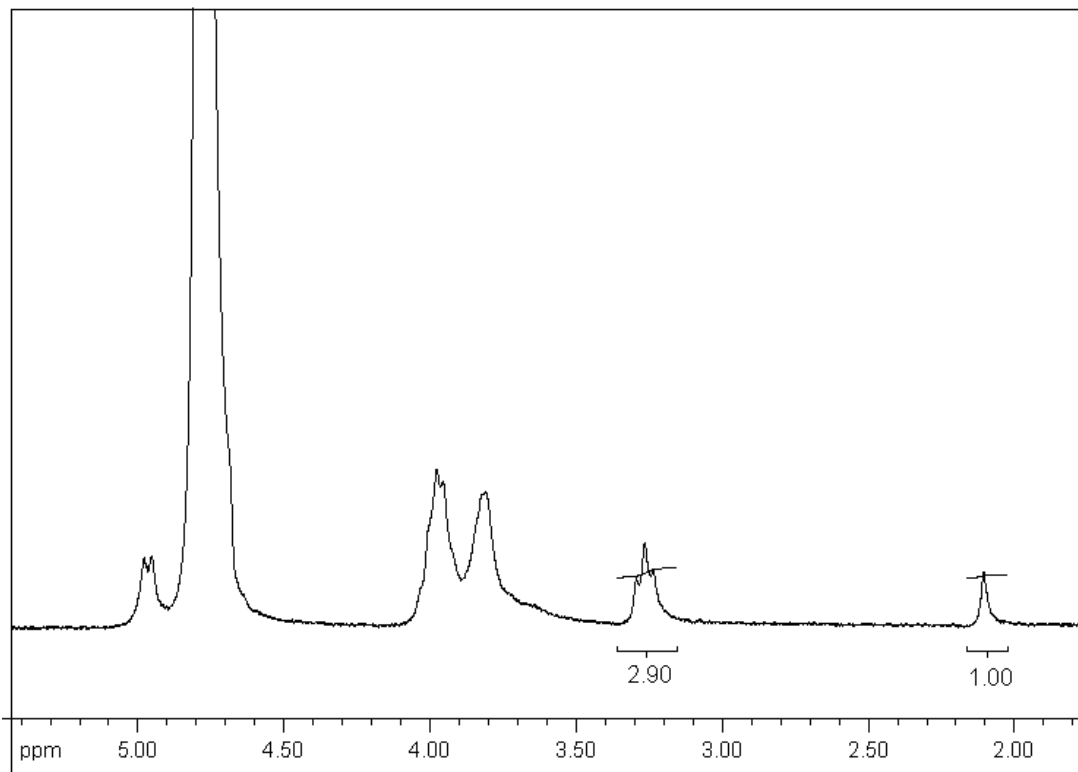


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H da QA em solução de HCl/D₂O (1% v/v) a 70 °C.

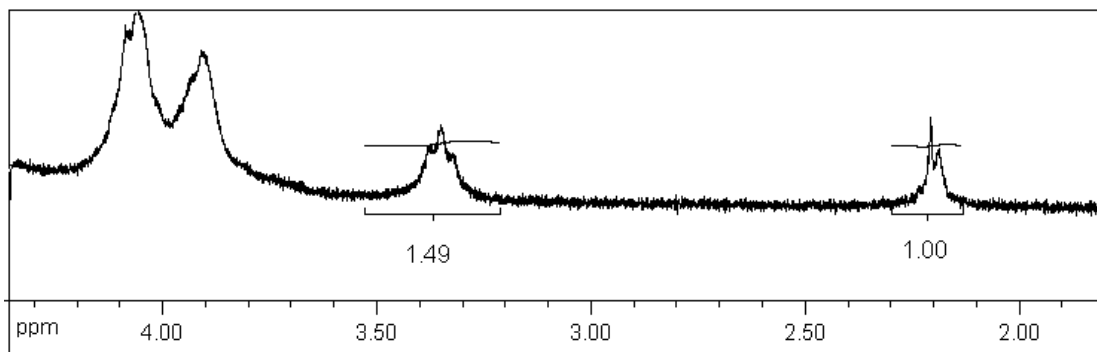


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H da QP em solução de HCl/D₂O (1% v/v) a 70 °C.

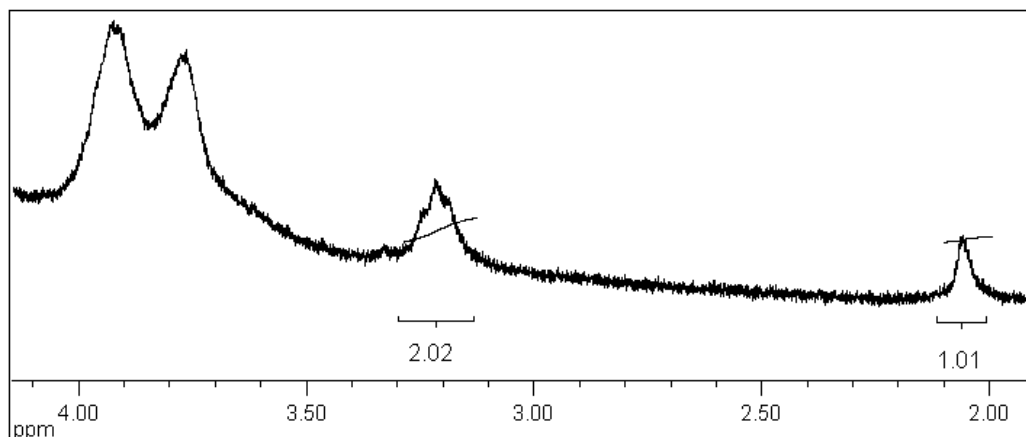


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H da QPP em solução de HCl/D₂O (1% v/v) a 70 °C.

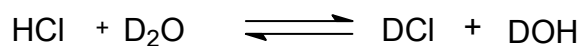


Figura 27. Formação de HOD em 3,8 ppm.

O grau de acetilação (% GA) e o grau de desacetilação foram obtidos pelas Equações 10 e 11 e os resultados se encontram na Tabela 8.

$$\% \text{ GA} = \left(\frac{A_{\text{CH}_3}}{3xA_{\text{H}-2}} \right) \times 100 \quad (10)$$

onde A_{CH_3} representa os núcleos de hidrogênio metilados do grupo acetamido e $A_{\text{H}-2}$ são os núcleos de hidrogênio na posição 2 do anel glicosamino.

$$\% \text{ GD} = 100 - \% \text{ GA} \quad (11)$$

A titulação condutimétrica também foi conduzida para duas misturas contendo CDG e NADG em diferentes proporções e estão representados na Figura 28 e 29, podem-se observar dois pontos de equivalência, os quais

são correspondentes à neutralização do ácido presente e protonação dos grupos amino e o grau de desacetilação para as duas misturas tanto para titulação condutimétrica quanto para RMN estão apresentados na Tabela 8 e os dados para ambas as técnicas estão em boa concordância.

O grau de desacetilação das misturas foi determinado a partir da relação entre a intensidade dos núcleos hidrogênio do grupo N-Acetil (A_{NAc}) - área do pico na região de 5,0 ppm) e a intensidade do núcleo de hidrogênio do grupo Glucosamino (A_{Glu}) - área do pico na região de 5,2 ppm), essas áreas foram escolhidas ao serem observadas pela diferença entre o espectro de RMN de 1H do NADG em D_2O (Figura 30) e RMN de 1H do CDG em ácido acético (Figura 31) que elas se encontravam em regiões diferentes. As Figuras 32 e 33, mostram os RMN de 1H da M_1 e M_2 em solução de HCl/ D_2O (1% v/v) a 70 °C, respectivamente.

O grau de acetilação (% GA) e o grau de desacetilação das misturas foram obtidos pelas Equações 12 e 13 e os resultados se encontram na Tabela 8.

$$\% GA = \left(\frac{A_{NAc}}{A_{Glu}} \right) \times 100 \quad (12)$$

onde A_{CH_3} representa os núcleos de hidrogênio metilados do grupo acetamido e A_{H-2} são os núcleos de hidrogênio na posição 2 do anel glicosamino.

$$\% GD = 100 - \% GA \quad (13)$$

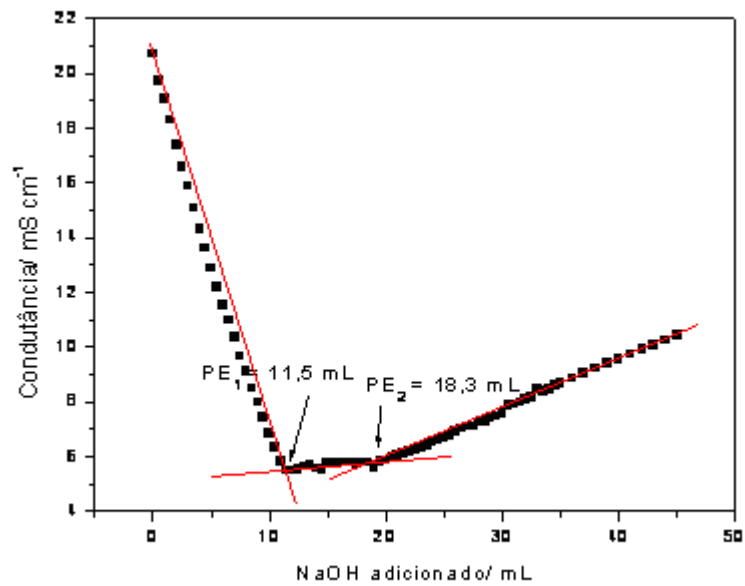


Figura 28. Titulação Condutimétrica da mistura (M₁) do CDG (179,6 mg) e do NADG (20,4 mg) em HCl 0,054 mol L⁻¹ (40,00 mL) com solução de NaOH 0,165 mol L⁻¹ a 25 °C.

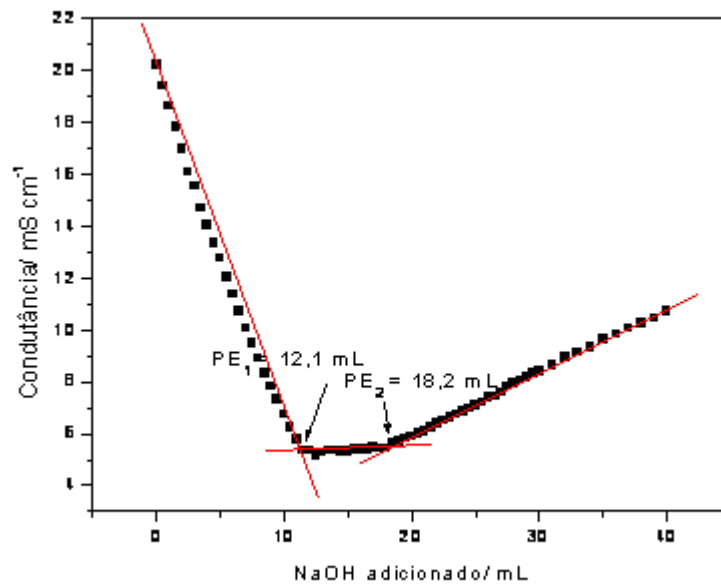


Figura 29. Titulação Condutimétrica da mistura (M₂) do CDG (159,2 mg) e do NADG (40,8 mg) em HCl 0,054 mol L⁻¹ (40,00 mL) com solução de NaOH 0,165 mol L⁻¹ a 25 °C.

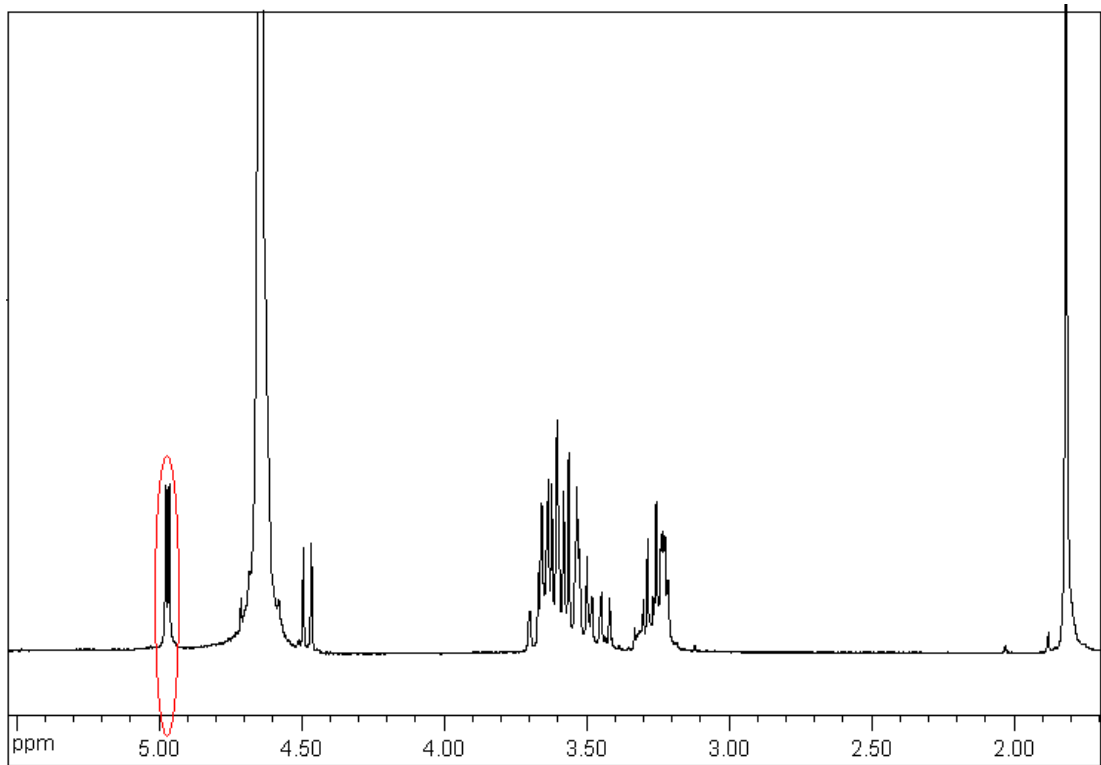


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H para a NADG em D_2O .

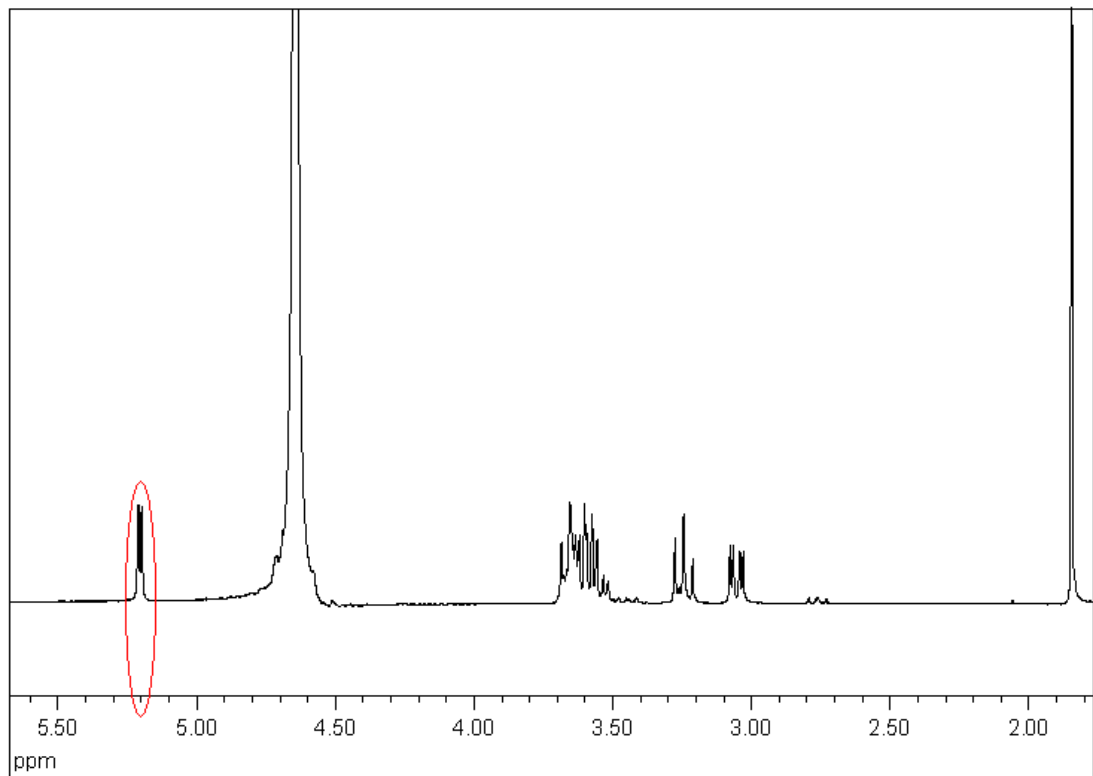


Figura 31. Espectro de RMN de ^1H para o CDG (20 mg)/ ácido acético (5,57 mg) em D_2O .

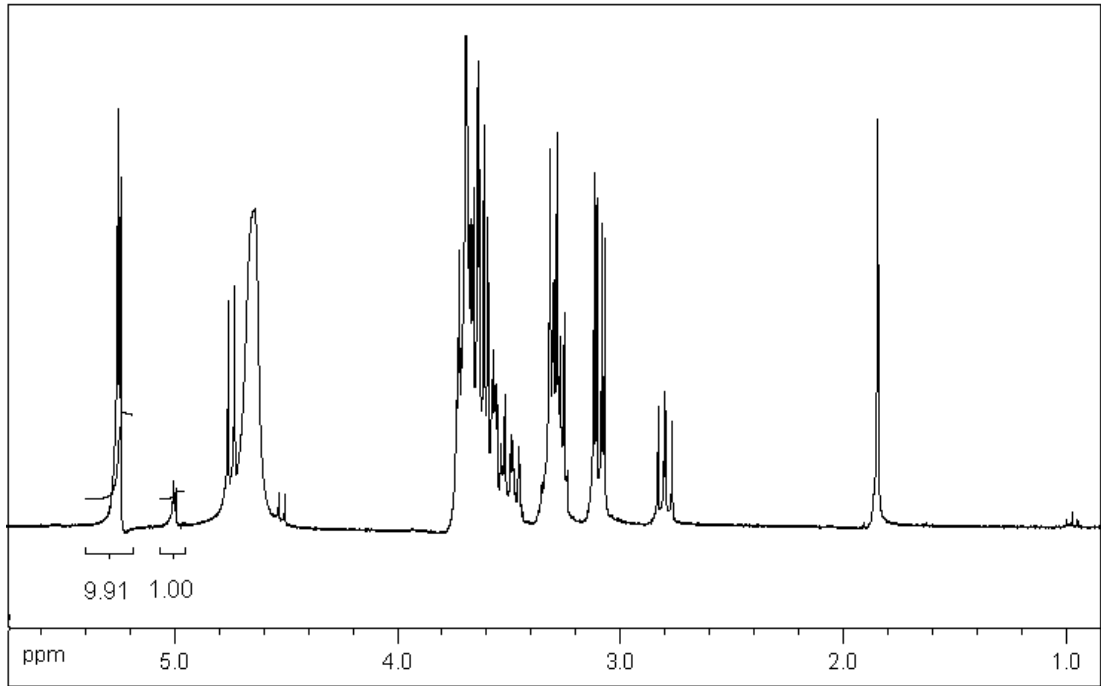


Figura 32. Espectro de RMN de ^1H da M_1 em solução de $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1% v/v) a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

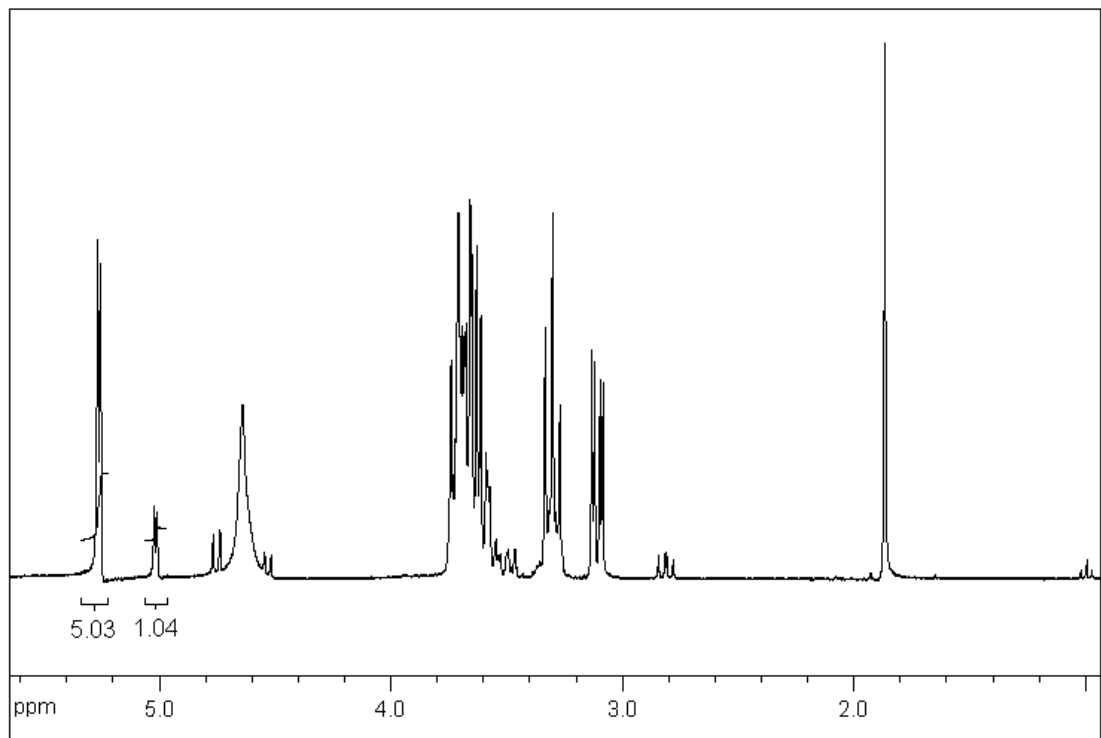


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H da M_2 em solução de $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1% v/v) a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Conclui-se então que essa diferença do grau de desacetilação para as amostras de quitosana e para as misturas de CDG e NADG, obtido empregando-se as duas técnicas (RMN de ^1H e titulação condutimétrica) pode ser devida a maior sensibilidade da técnica de RMN, que é uma técnica precisa para determinação de compostos orgânicos, enquanto a condutimetria é menos precisa e pode possuir muitos interferentes, porém ela pode ser usada na determinação de grupos amino para caracterização da quitosana devido a sua simplicidade e custo.

4.2.2. Determinação da massa molar média da quitosana

A massa molar média (M) das amostras de quitosana foi determinada por viscosimetria que é um método simples e rápido.

As medidas de viscosidade são feitas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas do polímero, utilizando-se um viscosímetro.

Após as medições do tempo, foram calculados os valores das viscosidades relativa (Equação 14), específica (Equação 15) e reduzida (Equação 16) da quitosana.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (14)$$

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (15)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (16)$$

onde: η = viscosidade, t_0 = tempo do solvente, t = tempo da solução e c = concentração.

Após a determinação da viscosidade reduzida (16), foi determinada a viscosidade intrínseca $[\eta]$ e posteriormente a massa molar média seguindo a lei de Mark-Houwink, pela Equação 17.

$$[\eta] = KM^a \quad (17)$$

em que:

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca de um polímero linear;

M = massa molar média do polímero e

K e a = constantes características do sistema polímero-solvente.

A Figura 34 apresenta as curvas de viscosidade reduzida (η_{red}) versus concentração da solução de amostras de quitosana e através da equação da reta, determinou-se o valor da viscosidade intrínseca seguindo a Equação 18.

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} \quad (18)$$

As retas obtidas apresentaram coeficientes de correlação da ordem de $r \cong 0,99973$, para o cálculo da massa molar média da quitosana foram usados a equação de Mark-Houwink (17) e os valores tabelados para as constantes “K” e “a” de 0,076 e 0,76, respectivamente (RINAUDO, 2006), relativamente pequenos, indicando que soluções límpidas e com viscosidade adequada foram obtidas pela dissolução das amostras de quitosana.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e os valores de massa molar média (M) das amostras de quitosana determinados por viscosimetria (RINAUDO, 2006).

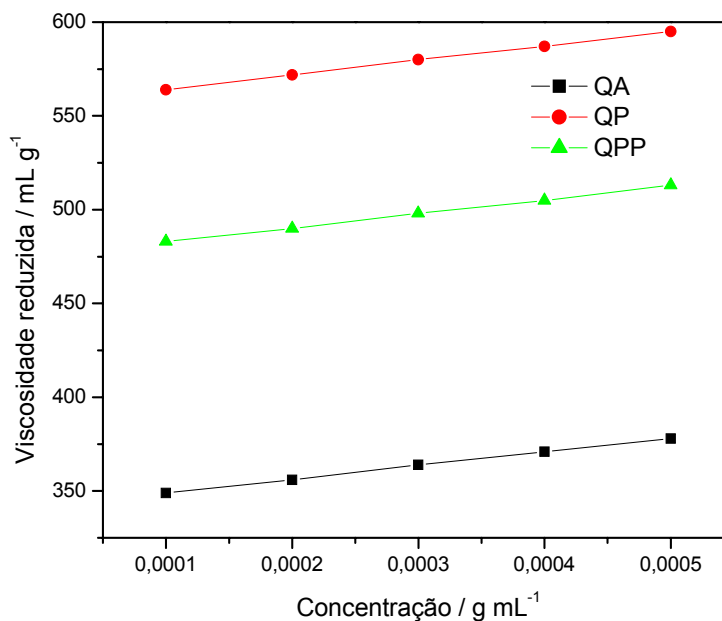


Figura 34. Curva de viscosidade reduzida versus concentração das soluções das amostras de quitosana em solução tamponada acetato de sódio / ácido acético (pH = 4,5) a 25 °C.

Tabela 9. Valores do grau de desacetilação (GD), viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e de massa molar média (M) das amostras de quitosana determinada por viscosimetria.

Amostras de quitosana	GD/%	$[\eta]$ /mL g ⁻¹	M x 10 ⁴ /g mol ⁻¹
QA	90,4	342	6,40
QP	77,6	556	12,2
QPP	83,5	475	9,88

Para as três amostras de quitosana foi observado que a viscosidade aumentou com menor grau de desacetilação, isto pode ser devido à presença de grupos acetamidos advindos da quitina ainda presentes na quitosana, apresentando uma solubilização incompleta e por isso, foi encontrada uma maior massa molecular presente neste polímero.

4.2.3. Análise elementar

Considerando uma amostra de quitosana 100% desacetilada e sem água de hidratação, a relação C/N apresentaria um valor de $161/14 = 5,14$, que é a relação da massa molecular de um monômero ($C_6H_{11}O_4N=161 \text{ g mol}^{-1}$) e o nitrogênio ($N=14$) na cadeia polimérica da quitosana (Fórmula geral: $[C_6H_{11}O_4N]_n$) (YEN & MAU, 2007). Entretanto, uma amostra de quitosana comercial não é 100% desacetilada, de maneira que valores maiores para a relação C/N são normalmente encontrados na prática (Tabela 10).

Tabela 10. Análise elementar da quitosana e seus derivados

Amostra	Composição (%)				
	C	H	N	O	C / N
QA	40,06	7,02	7,47	45,45	5,36
QP	38,97	6,97	6,71	47,35	5,80
QPP	38,27	6,93	7,44	47,36	5,14
Quitosana 100% desacetilada	44,72	6,83	8,70	39,75	5,14

A hidratação é um termo que diz respeito à quantidade de água ligada ao polissacarídeo. No caso da quitosana, a hidratação, se deve ao fato de que a mesma tem forte afinidade pela água e, no estado sólido, as macromoléculas podem apresentar estruturas distorcidas, que são facilmente hidratadas (VARUM et al., 2001)

Pela Tabela 10, pode-se observar que as amostras de QA e QP sem purificação apresentaram a maior razão C/N. Provavelmente, algum resíduo de proteína deve, ainda, estar presente na amostra, por isso é muito importante a sua purificação e esta quitosana quando purificada apresenta uma razão próxima a da quitosana ideal (100% desacetilada).

A análise elementar, apesar de ser um método preciso, deve ser usada com muita cautela em virtude dos diferentes teores de hidratação, que variam de acordo com as condições de armazenamento e tratamento prévio da amostra. Deve-se considerar, também, a possível presença de alguns casos de proteína residual, que pode comprometer a confiabilidade do resultado (SANTOS et al., 2003).

4.2.4. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para identificação dos compostos químicos. Na região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento de onda entre 4000 a 667 cm^{-1} . É a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto têm frequência característica, e através da análise detalhada das bandas vibracionais de absorção, consultadas nas tabelas e compilações espectrais das literaturas publicadas, podem-se obter informações necessárias para a identificação de estruturas e, conseqüentemente determinar a estrutura da molécula de interesse (ALLINGER et al., 1976, SILVERSTEIN et al., 1994). Esta técnica é muito importante para obter informações estruturais dos polímeros, bem como suas modificações. Também tem sido empregada para a identificação da ocorrência ou não de interações fracas (dipolares e ligações de hidrogênio) entre os componentes poliméricos de interesse (ALLINGER et al., 1976, SILVERSTEIN et al., 1994).

Os espectros de infravermelho das amostras de quitosana são apresentados na Figura 35 e as atribuições feitas as principais bandas observadas nestes espectros, baseadas na literatura (BRUGNEROTTO et al., 2001 a, SANTOS et al., 2003, JUSTI, 2006).

As bandas de absorção entre 3800-3000 cm^{-1} são muito intensas e largas, devido à banda de estiramento axial de OH sobreposta à banda de estiramento N-H, enquanto em $\approx 2880 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de estiramento C-H de hidrocarbonetos de compostos alifáticos. A banda correspondente à banda de amida I (C=O) aparece na região próxima de 1654 cm^{-1} ; a banda de amida II de deformação N-H, centrada em $\approx 1560 \text{ cm}^{-1}$; a banda de deformação correspondente à amina (-NH), aparece ao redor de 1600 cm^{-1} ; deformação axial de -CN de amida III por volta de 1425 cm^{-1} . A banda em $\approx 1380 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de deformação angular simétrica de intensidade pequena C-H do grupo CH_3 referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, pois

a quitosana não está completamente desacetilada. A banda de deformação axial de -CN de grupos amino aparece em $\cong 1320 \text{ cm}^{-1}$ e bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 896 a 1155 cm^{-1} . Estas bandas foram muito semelhantes às apresentadas anteriormente na literatura (BRUGNEROTO et al., 2001a) envolvendo o estiramento de grupo C-OH de álcool primário em $\cong 1070 \text{ cm}^{-1}$ e banda de estiramento antissimétrica COC na região $\cong 1156 \text{ cm}^{-1}$, definida por ligação glicosídica β -1-4.

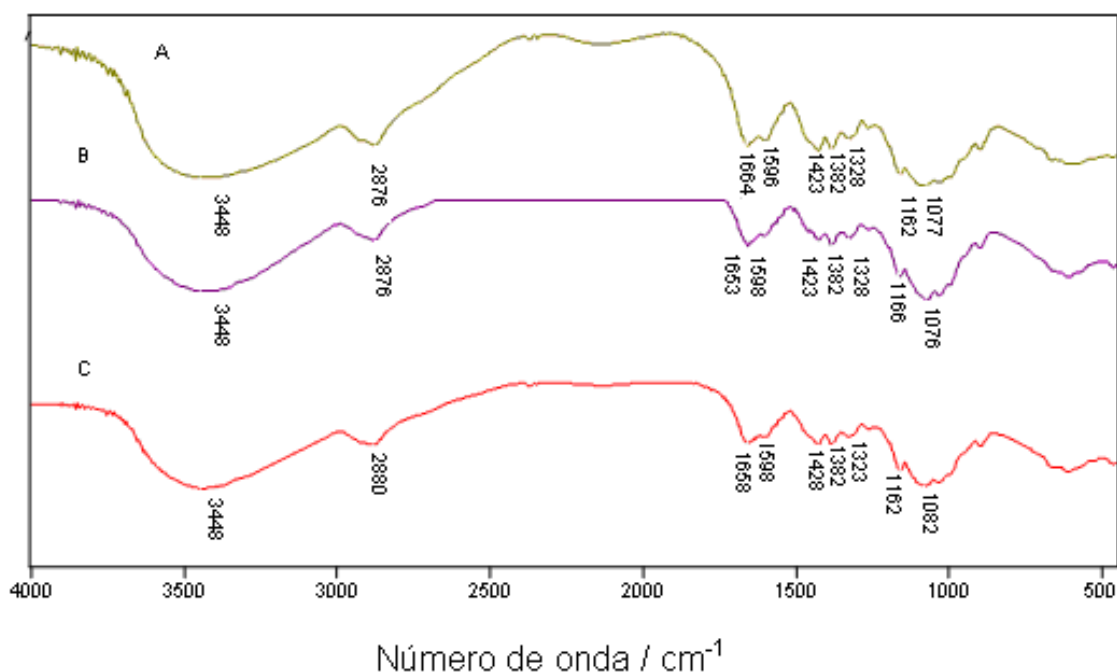


Figura 35. Espectros de infravermelho da A) QA; B) QP e C) QPP.

Comparado com as amostras de quitosana, o complexo quitosana-Fe(III)-R (Figura 36) aparece nova banda em $\cong 1636 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde à vibração de estiramento de ligação imina (C=N). Este pico indicou a formação de bases de Schiff como um resultado da reação entre o grupo carbonila do glutaraldeído e grupos amino da cadeia da quitosana e é intensificada a banda em 1383. Estes resultados indicam que a reação da quitosana-Fe(III)-R aconteceu na posição N (SANKARARAMAKRISHNAN & SANGHI, 2006, AIPING et al., 2006) e também pode indicar a coordenação através dos grupos aminos, juntamente com a interação do íon metálico com

grupos N-acetil-amino remanescentes na macromolécula da quitosana (NIETO et al., 1992).

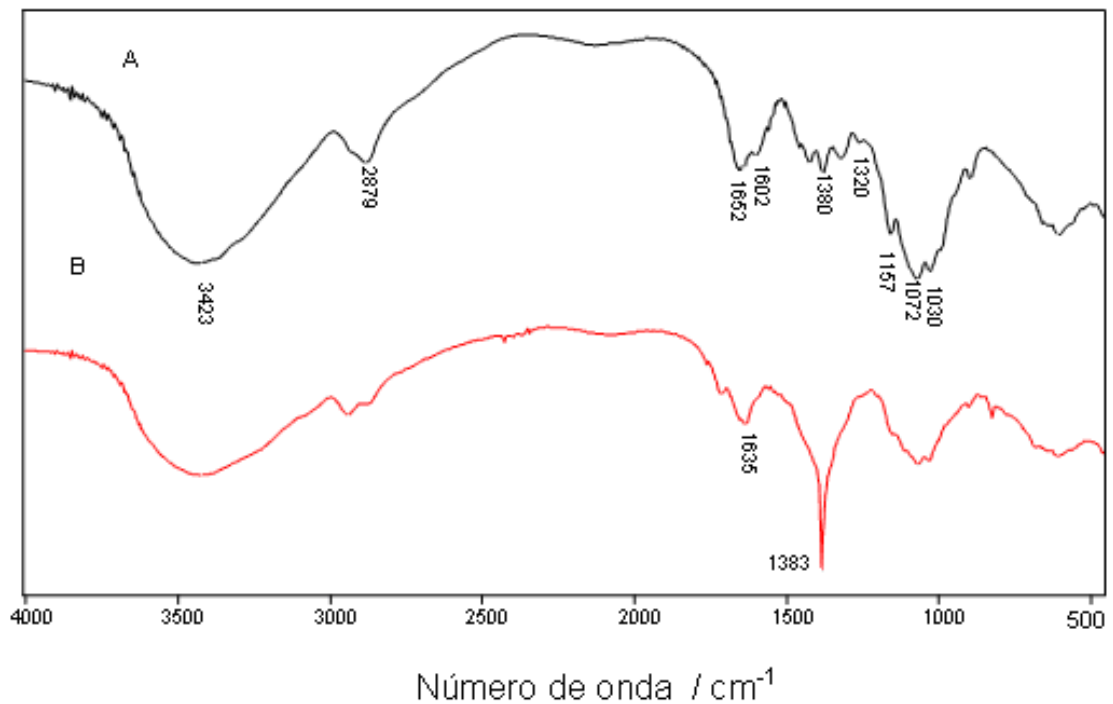


Figura 36. Espectros de infravermelho da A) QPP e B) quitosana-Fe(III)-R.

4.2.5. Difração de raios X

Na Figura 37 é ilustrado um difratograma de amostras de quitosana, compostos por dois picos, um pequeno em $2\theta = 12^\circ$ e um segundo de sinal mais intenso em $2\theta = 23^\circ$ assim como encontrado por PRASHANTH et al. (2002), YEN & MAU (2007) e AIPING et al. (2006) quando foram caracterizadas amostras de quitosana.

A reflexão em $2\theta = 12^\circ$ é associada com a região mais ordenada formada através de ligação de hidrogênio entre grupos acetamidos, que facilitam a incorporação de moléculas de água formando um cristal hidratado (LUCKACHAN & PILAI, 2006) e esta reflexão diminui com o aumento do grau de desacetilação e o segundo pico máximo $2\theta = 23^\circ$, também diminui com o maior grau de desacetilação (ZHANG et al., 2005).

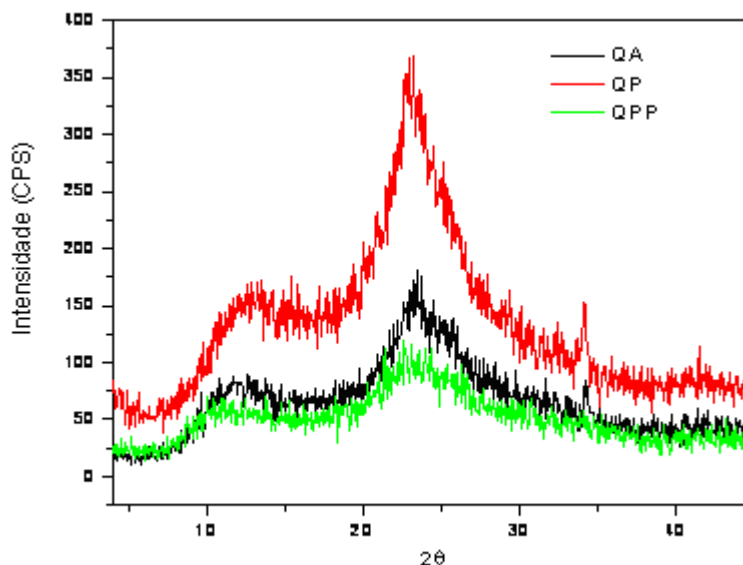


Figura 37. Comparação do difratograma de raios X das amostras de quitosana (QA, QP e QPP) que apresentam diferentes graus de desacetilação.

Neste trabalho foi aplicada a metodologia apropriada à determinação dos índices de cristalinidade da quitosana que foram calculados através da Equação 5 com ajuda do Programa Origin 6.1 e os valores são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores do índice de cristalinidade (% I_{CR}) para diferentes amostras de quitosana.

Amostras de quitosana	% I_{CR}
QA	73,5
QP	82,1
QPP	66,6

A quitosana mais cristalina, com maior grau de ordenamento e que possuem cristalitos maiores (partículas maiores) foi encontrado para amostra de quitosana QP, isto pode ser devido ao menor grau de desacetilação (maior massa molar), a maior presença de grupos acetamidos na cadeia dessa quitosana, que das outras amostras de quitosana. E quando esta

amostra foi purificada apresentou um menor I_{CR} , ou seja, um menor grau de ordenamento ou menor tamanho das partículas (maior área superficial), estando os sítios mais acessíveis da quitosana para ser modificada e melhorando as propriedades para a adsorção.

Quando as amostras de quitosana foram modificadas com adição de Fe e glutaraldeído para formar o complexo quitosana-Fe(III)-R (Figura 38), não foi possível calcular o I_{CR} , já que desapareceu o pico em $2\theta = 12^\circ$ e diminuiu o pico em $2\theta = 23^\circ$, mostrando assim uma diminuição na cristalinidade. A introdução de substituintes na estrutura polissacarídea promoveu a ruptura da estrutura cristalina, especialmente pela perda de ligação de hidrogênio, sendo esta mais amorfa, modificando seu arranjo e melhorando as propriedades de adsorção (SANKARARAMAKRISHNAN & SANGHI, 2006), sendo, portanto, empregada para este fim, neste trabalho.

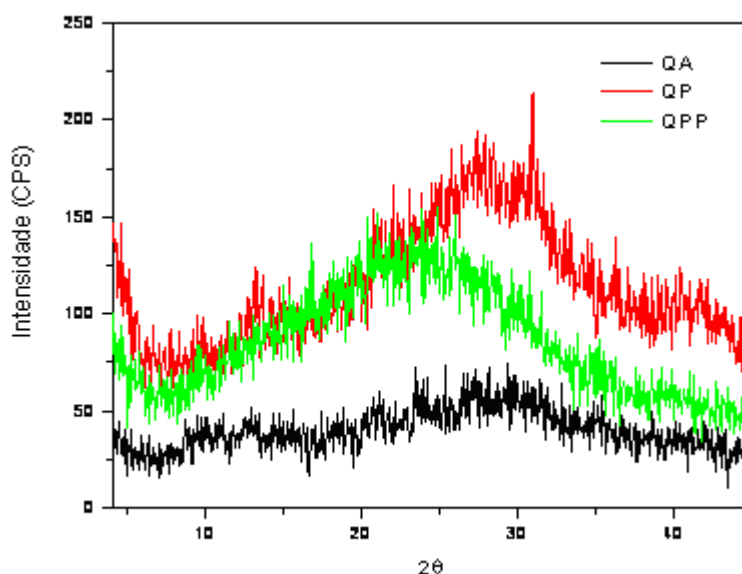


Figura 38. Comparação do difratogramas de raios X do complexo quitosana-Fe(III)-R formado das amostras de quitosana comercial (QA e QP) e purificada (QPP) que apresentam diferentes grau de desacetilação.

4.3. Estudo de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

4.3.1. Efeito da quantidade de adsorvente na remoção de As(V)

O efeito da quantidade de adsorvente nas propriedades de adsorção da quitosana-Fe(III)-R (Figura 39) foi estudada em pH 7,0 com a quantidade de adsorvente variando de 0,500 a 5,00 g L⁻¹ e a concentração de As(V) inicial foi fixada de 1,00 mg L⁻¹ e o tempo requerido para adsorção foram de 60 minutos.

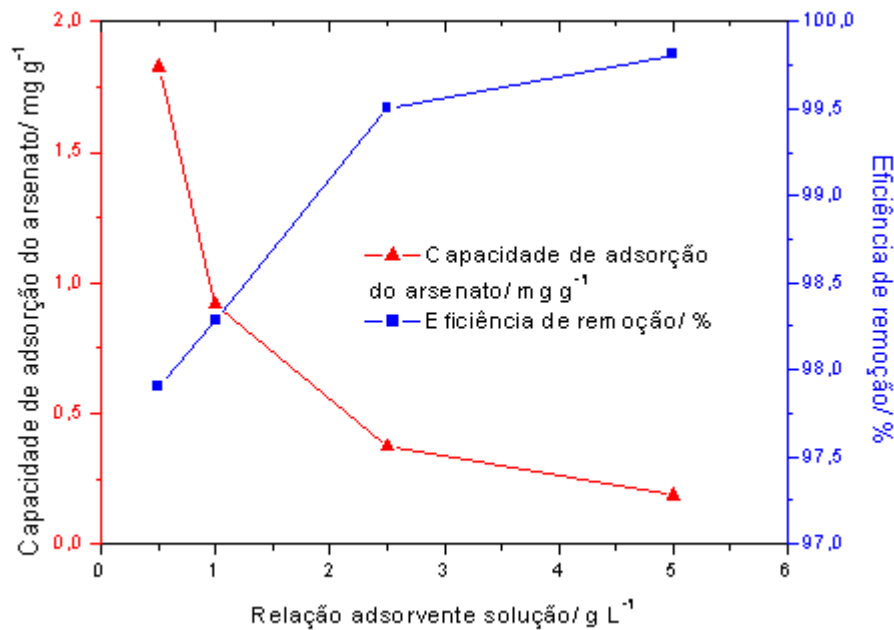


Figura 39. Porcentagem de remoção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R e capacidade de adsorção do arsenato com variação da quantidade ($C_i = 1,00$ mg L⁻¹; pH = 7,0, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C).

Conforme mostrado na Figura 39, verifica-se que a eficiência de remoção, que é definida como a porcentagem de As(V) adsorvido em relação à quantidade inicial, aumentou com a quantidade de adsorvente para uma dada concentração do soluto inicial. Assim, quando se aumentou quantidade de adsorvente de 0,500 para 5,00 g L⁻¹, verifica-se que a eficiência de remoção aumentou de 97,9 para 99,8%, mas a capacidade de adsorção de íons As(V) por unidade de massa da quitosana-Fe(III)-R diminuiu de 1,83 mg g⁻¹ para 0,186 mg g⁻¹, respectivamente. Esta diminuição na capacidade de adsorção ocorre devido aos sítios de adsorção

aumentarem com o aumento da quantidade de adsorvente, sendo que a quantidade de adsorvato torna-se insuficiente para preencher todos os sítios, ficando estes insaturados.

Entretanto, a quantidade de adsorvente escolhida para estudos posteriores foi de $5,00 \text{ g L}^{-1}$, pelo fato de ter promovido uma maior remoção de As(V) e apresentar uma baixa concentração final ou de equilíbrio de As(V), fato interessante, para posterior aplicação e remoção de As(V) em amostras de águas naturais.

4.3.2. Dependência do pH na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

O efeito do pH na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R foi examinada em uma faixa de pH de 2,0 a 10,0. De acordo com a Figura 40, a adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R aumentou com o pH na solução até um valor máximo de 7,0 (pH ótimo) e diminuiu acima deste valor de pH e está de acordo com o trabalho de FAGUNDES et al. (2001) quando a adsorção de fosfato na quitosana-Fe(III)-R foi investigada em experimento de extração em fase sólida.

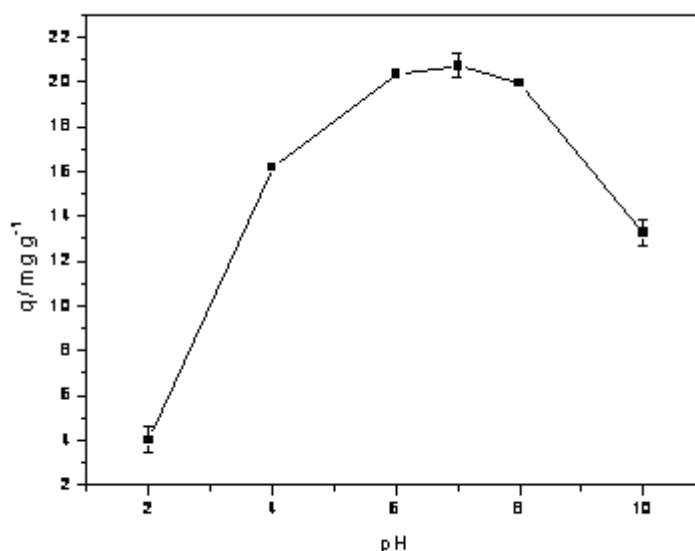


Figura 40. Capacidade de adsorção do arsenato com variação do pH ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 60 minutos, 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Como é possível observar a capacidade de adsorção do arsenato depende do pH e está relacionada com a distribuição das espécies de arsenato em função do pH (Figura 1). Na Figura 41, está representada a provável estrutura da espécie de As(V) adsorvida no complexo quitosana-Fe-R em pH 7,0.

A eficiência máxima de adsorção de As(V) foi observada em pH 7,0 que é próximo do valor de pH encontrado em águas naturais, portanto, usado em experimentos posteriores.

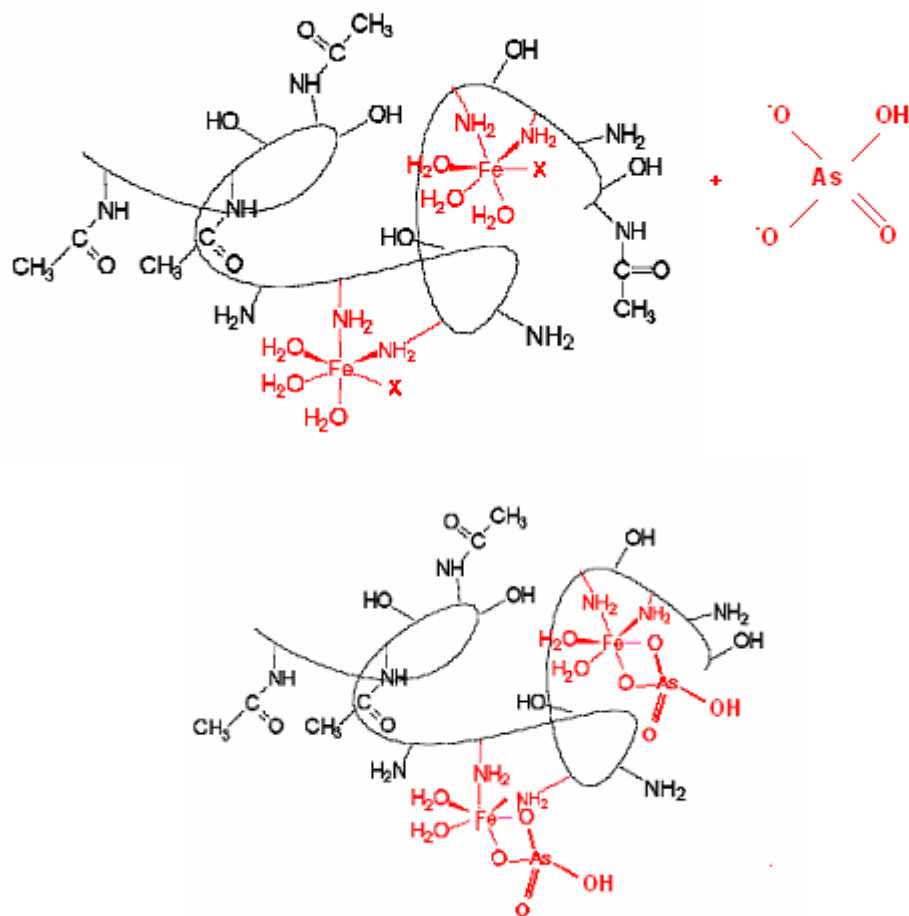


Figura 41. Provável estrutura da espécie de As(V) adsorvida no complexo quitosana-Fe-R em pH 7,0.

4.3.3. Cinética de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

Foi realizado um estudo do tempo de contato requerido para o equilíbrio de adsorção do As(V) na quitosana-Fe(III)-R, retirando-se alíquotas da solução em intervalo de 10, 20, 30, 50, 60, 80, 100, 120 e 150 minutos usando duas concentrações iniciais de As(V) diferentes, 1,00 e 100 mg L⁻¹, a fim de verificar se a cinética de adsorção seria a mesma.

O aumento na adsorção de As(V) pelo adsorvente com o tempo é mostrado nas Figuras 42 e 43. A curva cinética para a adsorção de As(V) mostrou que a adsorção foi rápida nos primeiros minutos, sendo que o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos para ambas as concentrações (1,00 e 100 mg L⁻¹), permanecendo-se constante a valores superiores a este; sendo, portanto este foi o tempo fixado para processo de adsorção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R.

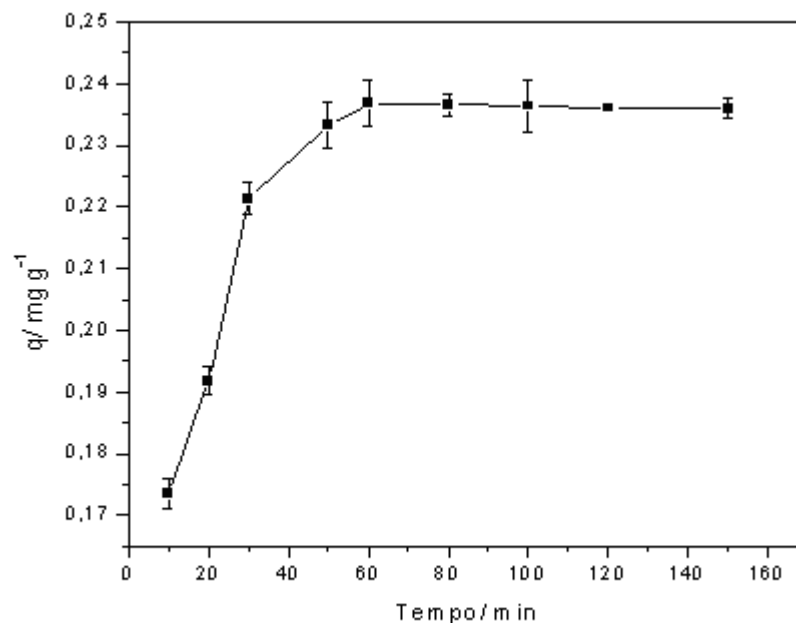


Figura 42. Capacidade de adsorção do arsenato com variação do tempo ($C_i = 1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$, $50,0 \text{ mg}$ de quitosana-Fe(III)-R, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

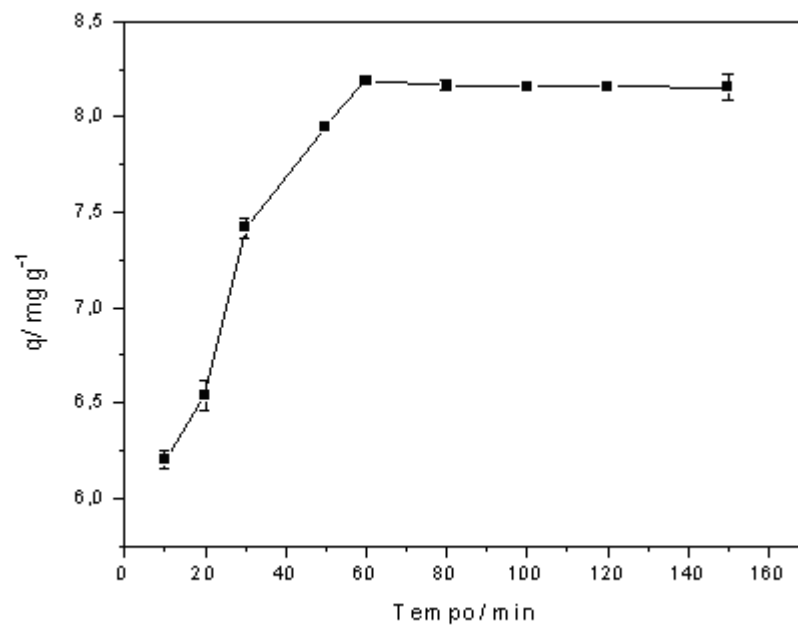


Figura 43. Capacidade de adsorção do arsenato com variação do tempo ($C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$, $50,0 \text{ mg}$ de quitosana-Fe(III)-R, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

O comportamento da cinética é diferente para o observado anteriormente para a adsorção de As(V) em microesferas Fe(III)-alginato (120 horas) (MIN & HERING, 1999), Fe(III) em resíduo de laranja (24 horas) (GHIMIRE et al., 2003), Fe^0 (4 horas) (DAUS & WENNRICH, 2004).

4.3.4. Isotermas de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R

As isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes, sendo de grande valia na caracterização destes materiais. Assim, a obtenção destes dados de equilíbrio, tanto por correlações teóricas ou empíricas, é essencial para o desenvolvimento e operação dos sistemas de adsorção.

As isotermas de adsorção para As(V) foram conduzidas na quitosana-Fe(III)-R no pH ótimo de adsorção (pH 7,0) e no tempo de contato de 60 minutos em 25,0 (A) e 50,0 mg (B) de adsorvente pelo método estático.

Utilizou-se uma faixa de concentração inicial de 1,00 a 160 mg L⁻¹ de As(V) e a relação entre a quantidade de arsenato adsorvida na superfície do adsorvente e a concentração remanescente na fase aquosa no equilíbrio são dadas pela Tabela 12 e as Isotermas de Langmuir são mostradas na Figura 44.

O modelo da Isoterma de Langmuir é comumente usado para dados experimentais apropriados quando o soluto conhecido ocorre por adsorção em monocamada. O modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente deve ser homogênea e a energia de sorção deve ser equivalente para cada sítio de adsorção (LANGMUIR, 1918).

A forma das isotermas mostrou um rápido aumento inicial na capacidade de adsorção resultado de uma alta aparente afinidade da quitosana-Fe(III)-R por As(V), alcançando progressivamente a saturação do adsorvente. A constante de afinidade e capacidade máxima de adsorção foi determinada pela equação de Langmuir usando a forma não linear (Equação 4) e são mostradas na Tabela 13.

Tabela 12. Dados utilizados para a estimativa da Isoterma de Langmuir para As(V).

Concentração inicial (mg L ⁻¹)	A		B	
	C _{eq} (mg L ⁻¹) ^a	Quantidade adsorvida (mg de As(V) g ⁻¹ do adsorvente)	C _{eq} (mg L ⁻¹) ^a	Quantidade adsorvida (mg de As(V) g ⁻¹ do adsorvente)
1,00	0,0120 ± 0,708	0,578	0,00313 ± 0,0395	0,291
5,00	0,0567 ± 0,190	2,54	0,00737 ± 0,0769	1,28
7,00	0,07938 ± 0,341	3,53	0,0107 ± 0,00226	1,77
10,0	0,0167 ± 0,276	5,32	0,0167 ± 0,276	2,66
15,0	0,280 ± 0,321	8,20	0,0301 ± 0,347	4,15
20,0	0,588 ± 0,462	10,2	0,0360 ± 0,304	5,23
25,0	0,739 ± 0,0848	11,0	0,0868 ± 0,0563	5,65
30,0	0,941 ± 0,422	12,0	0,124 ± 0,146	6,15
50,0	1,85 ± 0,192	21,1	0,976 ± 0,0262	10,8
70,0	11,2 ± 1,57	24,1	2,49 ± 0,103	13,8
100	8,74 ± 0,00573	37,0	5,34 ± 0,359	19,2
130	10,5 ± 0,0275	54,6	9,09 ± 0,218	27,6
160	12,5 ± 0,0966	63,3	11,7 ± 0,312	31,8

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão

A) 25,0 mg de quitosana-Fe(III)-R, pH = 7,0, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C

B) 5,0 mg de quitosana-Fe(III)-R, pH = 7,0, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C .

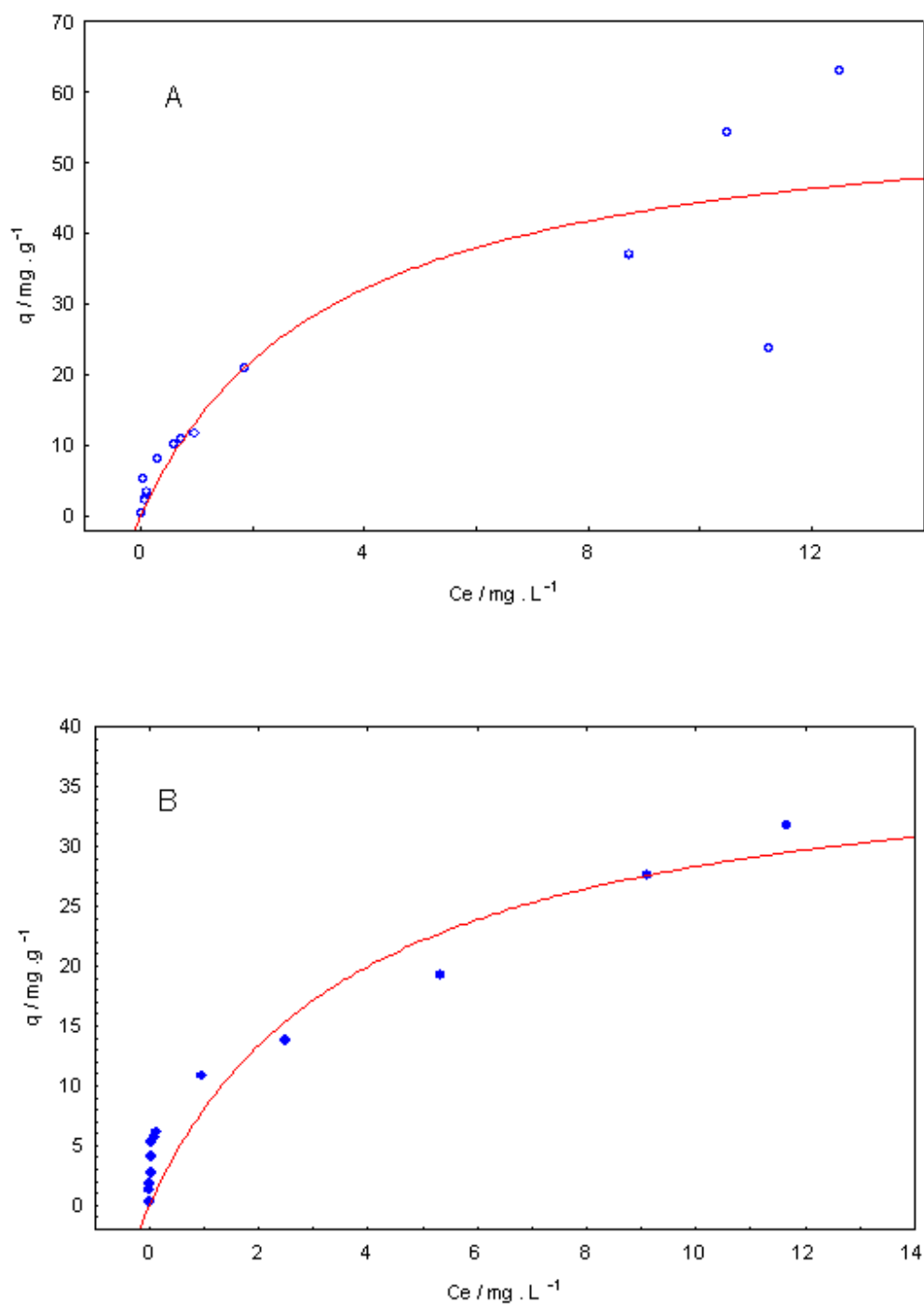


Figura 44. Isothermas de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe (III)-R (pH = 7,0, A) 25,0 mg de quitosana-Fe(III)-R e B) 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R (tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C).

Tabela 13. Características de adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R segundo o modelo de Isoterma de Langmuir.

	$q_{\text{max}}/(\text{mg g}^{-1})$	$K /(\text{L mg}^{-1})$	R^2
A	59,5	0,295	0,90
B	39,3	0,259	0,94

A) 25,0 mg de quitosana-Fe(III)-R, pH = 7,0, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C

B) 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R, pH = 7,0, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C

Os pontos incluídos no cálculo foram aqueles que forneciam um R^2 máximo ou aceitável ($R^2 > 0,8$). Para os dois sistemas estudados (com 25,0 e 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R), o modelo da Isoterma de Langmuir apresentou boa correlação ($R^2 > 0,90$) com os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de arsenato pela quitosana-Fe(III)-R.

A capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) obtida com uma menor quantidade de adsorvente (59,5 mg g^{-1}) foi superior ao valor encontrado para a maior quantidade de adsorvente (39,3 mg g^{-1}), o que está em concordância com o já exposto no estudo do efeito da quantidade de adsorvente na remoção de As(V). Porém, a concentração remanescente de arsenato no equilíbrio foi menor para 50,0 mg de adsorvente, indicando que o processo torna-se mais adequado em valores de concentração inicial menor que 7,00 mg L^{-1} de As(V) uma vez que proporcionam uma concentração residual de As(V) menor que 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, que está de acordo com a Legislação Brasileira para amostras de águas naturais e subterrâneas, podendo ser utilizada no tratamento de águas contaminadas com As(V) como as águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG, onde a ocorrência dessa contaminação foi de 1,20 mg L^{-1} (PEREIRA, 2005).

Foi realizado um estudo da adsorção de As(V) em quitosana natural e purificada em comparação com a adsorção de As(V) em quitosana-Fe(III)-R,

com intuito de verificar a eficiência do complexo na adsorção de As(V), utilizando pH 7,0, tempo de adsorção de 60 minutos, 50,0 mg de adsorvente e a concentração de As(V) de 1,00 mg L⁻¹.

Os resultados deste estudo, representados pela Tabela 14, mostraram que a capacidade de adsorção de As(V) na quitosana natural (0,147 mg g⁻¹) foi menor que para o complexo (0,291 mg g⁻¹), mesmo com o bloqueio dos grupos amino, além disso, a concentração remanescente de As(V) na solução foi menor que 3,00 µg L⁻¹.

Segundo HSIEN & RORRER (1995), a reticulação pode aumentar o espaço entre as cadeias de quitosana e melhorar a acessibilidade dos íons metálicos aos grupos amino. Assim, um aumento na capacidade de adsorção pode ser interpretado em termos de um aumento na acessibilidade do As(V) aos sítios de adsorção, como um resultado da destruição parcial da estrutura cristalina pela reticulação (KOYAMA & TANIGUCHI, 1986) e modificação química com a adição de Fe(III).

Tabela 14. Quantidade adsorvida (q), concentração de equilíbrio da solução de As(V) e porcentagem de remoção de As(V) do adsorvente^a.

ADSORVENTE	q/mg g ⁻¹	C _e /µg L ⁻¹	Remoção de As(V)/%
quitosana natural	0,147	265	73,4
quitosana-Fe(III)-R	0,291	3,13	99,7

^a 50,0 mg de adsorvente, pH = 7,0, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C .

Do ponto de vista econômico, o custo para formação do complexo quitosana-Fe(III)-R é interessante, já que utiliza-se da quitosana que é produzida principalmente de material natural, através de carapaça de crustáceos, que são encontrados como resíduos da indústria pesqueira, de fácil disponibilidade e preparação (Figura 45). Os outros reagentes, nitrato férrico e glutaraldeído são de baixo custo.

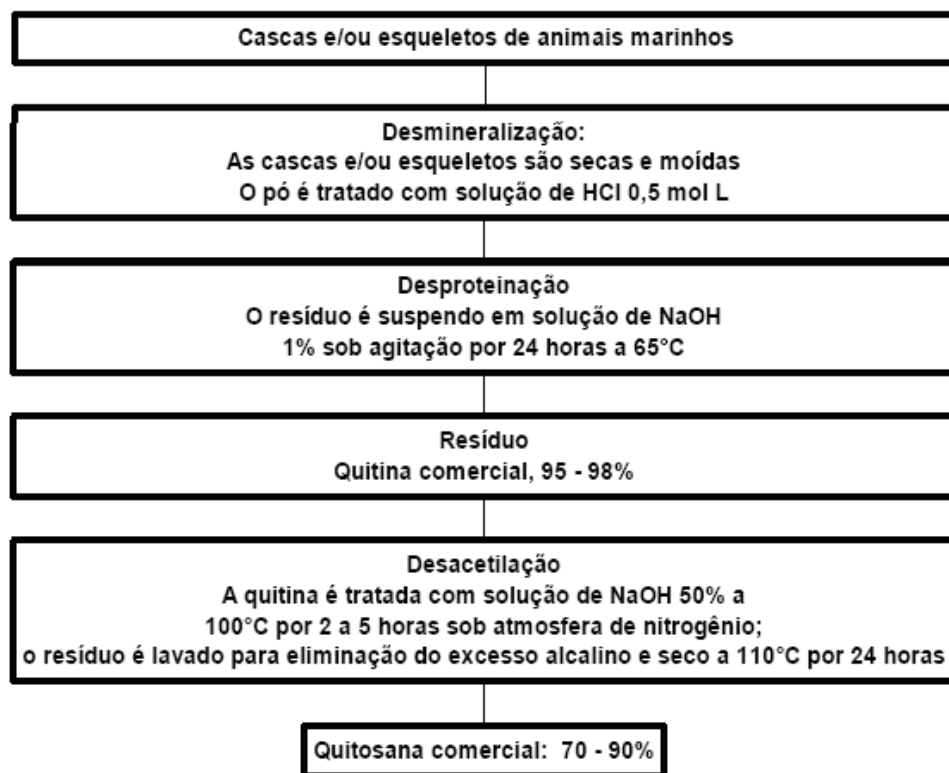


Figura 45. Diagrama de produção comercial de quitina e quitosana (SANTOS, 2004).

4.3.5. Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção de As(V)

Com intuito de estudar o efeito da competição de ânions (como o cloreto, nitrato e fosfato), em várias concentrações 1, 50, 100 mmol L⁻¹, na capacidade de adsorção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R, foi utilizada uma solução de As(V) 1,00 mmol L⁻¹ em pH 7,0, mantendo-se um tempo de 60 minutos de contato com o adsorvente. Um experimento em branco também foi realizado como anteriormente, porém contendo apenas a solução de As(V).

Observa-se pela Figura 46, enquanto cloreto e nitrato não há efeito significativo na remoção de As(V), a adsorção de As(V) é diminuída por íons fosfatos (50,0 e 100 mmol L⁻¹) presentes em maiores concentrações que As(V) (1,00 mmol L⁻¹). Essa competição do fosfato na adsorção de As(V) é explicada

pela química similar de arsenato e fosfato em solução aquosa: ambos os ânions são capazes de formar complexos com íons Fe(III) em solução. O efeito do fosfato na remoção de As(V) prova que o mecanismo de adsorção pode ser interpretado com uma adsorção específica e não há um simples processo de troca-iônica (DAMBIES et al., 2002).

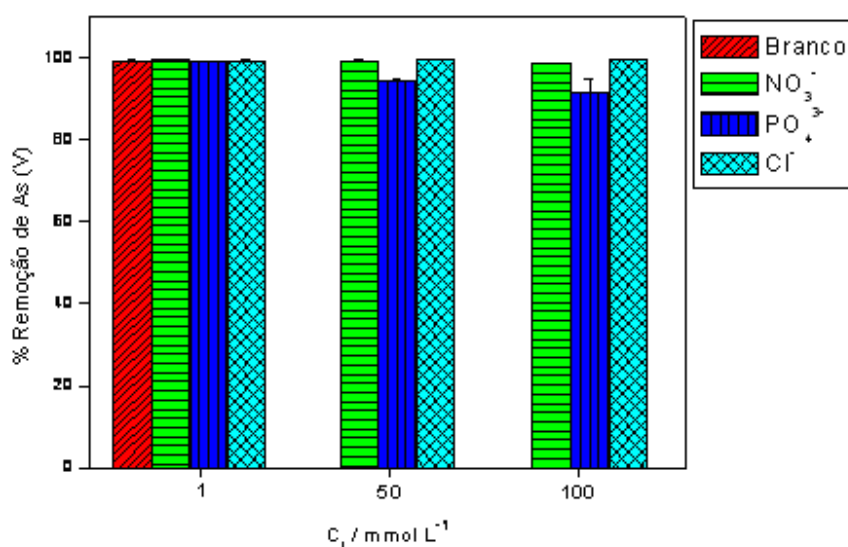


Figura 46. Efeito da co-existência ânions (cloreto, nitrato e fosfato) na adsorção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R (pH = 7,0, 50,0 mg de quitosana-Fe(III)-R, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = 25 °C).

DAMBIES et al. (2000), estudou a influência de alguns cátions metálicos (Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) e de ânions (PO_4^{3-} , NO_3^- e Cl^-) na adsorção de As(V) em microesferas de quitosana impregnadas com molibdênio (MICB) e foi observado que os metais (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) mesmo em excesso não apresentavam efeito significativo na remoção de As(V), apenas íons ferroso e férrico reduziam a eficiência na sorção de As(V). Íons férricos foram usados impregnados na quitosana para remover arsênio (MIN & HERING, 1999), e o efeito pode ser devido o arsênio ligar-se aos íons férricos: estes íons foram detectados nas microesferas Fe(III)-alginato por análise do adsorvente e ainda

foi observado que ânions cloreto e nitrato não apresentavam efeito na remoção de As(V) e a sorção de arsênio é fortemente diminuída por íons fosfato em altas concentrações.

Dessa forma, o processo pode ser utilizado no tratamento de águas contaminadas com As(V) como as águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG, onde a concentração de fosfato não é superior a $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ (MENDES, 2007).

4.3.6. Estudo de dessorção de As(V)

Para ser economicamente atrativo, o tratamento de resíduos de As(V) usando quitosana-Fe(III)-R, requer a regeneração do adsorvente. Essa regeneração foi estudada pela determinação da habilidade do arsênio ser retirado do adsorvente, usando alguns extratores tais como ácido cítrico, ácido clorídrico e ácido tartárico, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15. Dessorção de As(V) da quitosana-Fe(III)-R^a.

	% Dessorção de As
Ácido Cítrico $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$	72,2
Ácido Cítrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$	86,8
Ácido Cítrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$	97,5
Ácido Clorídrico $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$	64,7
Ácido Clorídrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$	74,6
Ácido Clorídrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$	85,3
Ácido Tartárico $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$	58,5
Ácido Tartárico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$	61,7
Ácido Tartárico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$	66,7

^a $50,0 \text{ mg}$ de quitosana-Fe(III)-R, $\text{pH} = 7,0$, tempo de agitação = 60 minutos, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O melhor resultado da dessorção de As(V) da quitosana-Fe(III)-R obtido foi com a solução de ácido cítrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, alcançando até 97,5%, enquanto ácido clorídrico e tartárico na mesma concentração, dessorveram 85,3 e 66,7% dos íons As(V). Em estudos realizados com molibdato impregnado em microesferas de quitosana por DAMBIES et al. (2000), obteve resultados similares, onde o melhor eluente (soluções ácidas) para íons As(V) foi à solução de ácido cítrico $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, com uma dessorção de aproximadamente 100%; enquanto que ácido tartárico na mesma concentração, dessorveu em torno de 80% dos íons As(V).

Estes resultados mostraram que a quitosana-Fe(III)-R pode ser regenerada e reutilizada, podendo ser classificada como um bom adsorvente, devido a reticulação com glutaraldeído, que assegura a quitosana resistente em qualquer meio, mantendo a capacidade de adsorção/dessorção.

4.4. Caracterização física e química das amostras de águas

As características das amostras de águas naturais coletadas em 6 pontos de amostragem na região do Quadrilátero Ferrífero, onde há contaminação natural e antropogênica por arsênio relacionada com a mineração secular de ouro (BORBA et al., 2000) foram medidas no momento da coleta e são apresentadas na Tabela 16. O potencial redox e o pH são os fatores mais importantes no controle da especiação de arsênio (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). Merecem destaque, os valores de pH em torno de 7,0; o Eh entre 120 e 415 mV e valores de oxigênio dissolvido entre 6,0 e 10 que propiciam ambientes oxidantes (meios ricos em oxigênio e aeróbicos), predominando espécies de arsênio pentavalentes (Tabela 17).

Tabela 16. Características físicas e químicas das águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

Amostra	pH	T (°C)	Eh (mV)	ST (mg L ⁻¹)	Cond (μS cm ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)
Padre Faria	6,90	19,0	405	136	139	8,70
Residência	6,85	22,5	360	114	108	8,56
Lages	6,64	19,5	297	136	142	10,3
Fonte do Bem-Querer	6,00	19,8	415	25,0	28,0	8,75
Marília de Dirceu	6,70	27,3	372	28,0	26,1	8,66
Ribeirão do Carmo	6,70	22,0	120	369	147	5,60

O pH define o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução. Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em conseqüência, alterações bruscas do pH de uma água podem resultar no desaparecimento dos organismos presentes na mesma. Os valores fora das faixas recomendadas podem alterar o sabor da água e contribuir para corrosão do sistema de distribuição de água, ocorrendo, assim, uma possível extração do ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio, e dificultar a descontaminação das águas (CETESB, 2007). Os valores de pH que estão dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, na faixa de 6,0 a 9,0 (CONAMA, 2005).

A temperatura da água é um fator que influencia a grande maioria dos processos físicos, químicos e biológicos na água, assim como outros processos como a solubilidade dos gases dissolvidos. Uma elevada temperatura faz diminuir a solubilidade dos gases como, por exemplo, do oxigênio dissolvido,

além de aumentar a taxa de transferência de gases, o que pode gerar mau cheiro, no caso da liberação de gases com odores desagradáveis (CETESB, 2007). As temperaturas dos pontos de coleta variaram de 19,0 a 27,3 °C, sendo que a temperatura pode ser influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2007).

A condutividade elétrica da água é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. As principais fontes dos sais de origem antropogênica naturalmente contidos nas águas são: descargas industriais de sais, consumo de sal em residências e no comércio, excreções de sais pelo homem e por animais (CETESB, 2007).

Todas as impurezas da água, com exceção dos gases dissolvidos contribuem para a carga de sólidos presentes nos corpos d'água. Os sólidos podem ser classificados de acordo com seu tamanho e características químicas. As amostras apresentaram concentrações de sólidos totais dissolvidos dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2005). À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade específica da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água.

O oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais e estações de tratamento de esgotos. Durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo vir a causar uma redução de sua concentração no meio. Através da medição do teor de oxigênio dissolvido, os efeitos de resíduos oxidáveis sobre águas receptoras e a eficiência do tratamento dos esgotos, durante a oxidação bioquímica, podem ser avaliados. Os níveis de oxigênio dissolvido também indicam a capacidade de um corpo d'água natural em manter a vida aquática (CETESB, 2007). Os valores obtidos nas amostras apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira indicando boas condições de aeração e baixa quantidade de espécies químicas capazes de consumir o oxigênio (matéria orgânica biodegradável) (MACÊDO, 2003), exceto a amostra do Ribeirão do

Carmo, que apresentou o menor valor de oxigênio dissolvido indicando a presença de matéria orgânica possivelmente decorrente de esgoto doméstico ou industrial lançado no rio.

Os dados da Tabela 17 indicaram que As(V) em concentrações variando de 2,35 a 181 $\mu\text{g L}^{-1}$ predomina em relação a As(III) variando de 1,45 a 25,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, devido às condições com meios ricos em oxigênio e aeróbicos (Tabela 15). As amostras coletadas nas bicas de Padre Faria, residência, Lages e Ribeirão do Carmo apresentaram teores de arsênio acima do recomendado para água potável (10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), portanto, inadequadas para o consumo humano (CONAMA, 2005).

Tabela 17. Teores de As(III) e As(V) em amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

Locais de Coleta	^a As (III) $\mu\text{g L}^{-1}$	^b As (V) $\mu\text{g L}^{-1}$
Padre Faria	25,8 \pm 0,005	181 \pm 0,16
Residência	9,02 \pm 0,09	89,8 \pm 0,16
Lages	1,45 \pm 0,003	12,6 \pm 0,06
Fonte do Bem-Querer	< LD ^b	2,60 \pm 0,026
Marília de Dirceu	< LD ^b	2,35 \pm 0,01
Ribeirão do Carmo	5,96 \pm 0,06	37,9 \pm 0,021

^a Valor médio (n = 3) \pm estimativa do desvio padrão.

^b Limite de detecção (LD) = 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (0,0002 mg L⁻¹)

As concentrações de arsênio determinadas nas amostras de água são representativas do momento da amostragem e podem sofrer variações de suas concentrações ao longo do ano, de acordo com diversos fatores tais como a sazonalidade climática e o regime pluviométrico. Como a coleta foi realizada em um período menos chuvoso desta maneira, os pontos de coleta podem apresentar valores mais altos de arsênio em outras épocas do ano.

A presença de metais como Na, K, Ca, Mg, Al, Mn e Fe podem ser resultado da lixiviação de minerais comuns da atividade de mineração e o

intemperismo de rochas comuns da região (GONÇALVES et al., 2007). Na Tabela 18 estão representadas as concentrações desses metais presentes nas amostras coletadas.

As águas naturais, em menor ou maior escala, contêm íons como Cl^- , NO_3^- e PO_4^- (Tabela 19) resultantes da dissolução de minerais.

Os íons cloretos são advindos da dissolução de sais. Um aumento no teor de cloretos na água é indicador de uma possível poluição por esgotos (através de excreção de cloreto pela urina) ou por despejos industriais, e acelera os processos de corrosão em tubulações de aço e de alumínio, além de alterar o sabor da água.

O fósforo é originado naturalmente da dissolução de compostos do solo e da decomposição da matéria orgânica. O aporte antropogênico é oriundo dos despejos domésticos e industriais, detergentes, excrementos de animais e fertilizantes. A presença de fósforo nos corpos d'água desencadeia o desenvolvimento de algas ou de plantas aquáticas indesejáveis, principalmente em reservatórios ou corpos d'água parada, podendo conduzir ao processo de eutrofização.

Concentrações de nitratos superiores a 5 mg L^{-1} demonstram condições sanitárias inadequadas, pois as principais fontes de nitrogênio nitrato são dejetos humanos e animais. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas, sendo que organismos aquáticos, como algas, florescem na presença destes e, quando em elevadas concentrações em lagos e represas, pode conduzir a um crescimento exagerado, processo denominado de eutrofização (CETESB, 2007).

Tabela 18. Análises de metais nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

Locais de coleta	^a Média ± Desvio-Padrão (mg L ⁻¹)						
	Na	Ca	Mg	K	Al	Mn	Fe
Padre Faria	8,18 ± 0,015	13,3 ± 0,080	3,73 ± 0,020	0,27 ± 0,011	< 0,55 ^b	0,078 ± 0,015	0,089 ± 0,008
Residência	5,05 ± 0,045	7,13 ± 0,068	3,73 ± 0,075	0,37 ± 0,020	< 0,55 ^b	0,13 ± 0,014	< 0,006 ^b
Lages	7,10 ± 0,022	13,1 ± 0,023	4,10 ± 0,056	0,33 ± 0,014	< 0,55 ^b	0,056 ± 0,011	0,056 ± 0,009
Fonte do Bem Querer	1,75 ± 0,015	1,96 ± 0,016	3,05 ± 0,011	0,35 ± 0,011	0,71 ± 0,015	0,11 ± 0,01	< 0,006 ^b
Marília de Dirceu	1,18 ± 0,013	2,75 ± 0,025	2,93 ± 0,010	0,063 ± 0,02	< 0,55 ^b	0,08 ± 0,011	0,065 ± 0,01
Ribeirão do Carmo	2,98 ± 0,011	4,63 ± 0,022	4,75 ± 0,017	0,11 ± 0,02	0,25 ± 0,011	0,05 ± 0,015	1,01 ± 0,018

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão

^b Valores precedidos pelo símbolo < limite de detecção.

Tabela 19. Análises de ânions e matéria orgânica das águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero, MG.

	Média ± Desvio Padrão (mg L ⁻¹) ^a			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻	DQO
Padre Faria	0,390 ± 0,11	5,80 ± 0,02	< 0,01 ^b	<10 ^b
Residência	0,360 ± 0,1	4,30 ± 0,12	< 0,01 ^b	<10 ^b
Lages	0,540 ± 0,03	6,50 ± 0,02	< 0,01 ^b	<10 ^b
Fonte do Bem Querer	0,0460 ± 0,03	0,280 ± 0,01	< 0,01 ^b	<10 ^b
Marília de Dirceu	0,0465 ± 0,01	0,290 ± 0,01	< 0,01 ^b	<10 ^b
Ribeirão do Carmo	0,220 ± 0,01	0,690 ± 0,01	0,023 ± 0,02	19,7 ± 0,021

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão

^b Valores precedidos de < LD

De forma geral, a presença de metais como Na, Ca, Mg, K, Al, Mg e Fe e de íons como Cl⁻, NO₃⁻ e PO₄⁻ apresentaram teores menores do que os máximos permitidos pela legislação para águas naturais (CONAMA, 2005).

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica através de um agente químico. A análise da DQO é útil para detectar a presença de substâncias resistentes à degradação biológica. O aumento da concentração da DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial, como encontrado para a amostra de água do Ribeirão do Carmo.

4.5. Aplicação do processo de oxidação com fotoreator, adsorção e remoção de As(V) pela quitosana-Fe(III)-R das amostras de águas naturais

O processo de oxidação, adsorção e remoção de As(V) com quitosana-Fe(III)-R foi aplicado nas amostras de águas coletadas na cidade de Ouro Preto e no Ribeirão de Carmo, MG, em que os valores de As(V) se encontraram acima dos limites máximos permitidos. Antes da aplicação do processo de remoção, foram primeiramente adicionadas 1,00, 5,00, 10,0 mg L⁻¹ de As(V) nessas águas, de forma a se obter quantidades muito superiores às encontradas normalmente em águas naturais. Isto foi feito de modo a avaliar a eficiência do processo no tratamento de águas contendo altas concentrações de arsênio, como, por exemplo, rejeitos industriais.

Os resultados são representados na Tabela 20. Observa-se que após o processo de remoção, em valores de concentração inicial menor 10,0 mg L⁻¹ de As(V) proporcionam uma concentração residual de As(V) menor que 10 µg L⁻¹, que está de acordo com a Legislação Brasileira para amostras de águas de minas, bicas e rio da região do Quadrilátero Ferrífero, alcançando uma porcentagem de remoção de até 99,9%, sendo que a matriz das amostras, a presença de metais como Na, Ca, Mg, K, Al, Mg e Fe, de ânions como Cl⁻, NO₃⁻ e PO₄⁻ e maiores concentrações de matéria orgânica, como para a amostra de água de rio, não influenciaram no processo de adsorção e remoção do arsênio nas águas coletadas e mostrou - se eficaz.

Tabela 20. Remoção de As(V) das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pela quitosana-Fe(III)-R.

	As(V) adicionado/mg L ⁻¹	^a C _{eq} /μg L ⁻¹	% remoção
Padre Faria	1,00	3,33 ± 0,01	99,7
Padre Faria	5,00	6,55 ± 0,01	99,9
Padre Faria	10,0	16,4 ± 0,04	99,8
Residência	1,00	3,16 ± 0,01	99,7
Residência	5,00	6,31 ± 0,03	99,9
Residência	10,0	13,5 ± 0,01	99,9
Lages	1,00	2,93 ± 0,01	99,7
Lages	5,00	6,20 ± 0,02	99,9
Lages	10,0	12,6 ± 0,03	99,9
Fonte do Bem - Querer	1,00	2,52 ± 0,01	99,7
Fonte do Bem - Querer	5,00	5,84 ± 0,03	99,9
Fonte do Bem - Querer	10,0	11,7 ± 0,04	99,9
Marília de Dirceu	1,00	2,50 ± 0,01	99,7
Marília de Dirceu	5,00	5,66 ± 0,03	99,9
Marília de Dirceu	10,0	11,6 ± 0,04	99,9
Ribeirão do Carmo	1,00	3,10 ± 0,03	99,7
Ribeirão do Carmo	5,00	6,26 ± 0,04	99,9
Ribeirão do Carmo	10,0	13,1 ± 0,06	99,9

^a Valor médio (n = 3) ± estimativa do desvio padrão

5. CONCLUSÕES

A quitosana comercial Purifarma foi purificada e desta produzida a quitosana-Fe(III)-R. A caracterização dos materiais obtidos pelas técnicas de RMN de ^{13}C , RMN de ^1H , titulação condutimétrica, viscosimetria, análise elementar, espectroscopia do infravermelho e difração de raios X, mostraram que a quitosana purificada em laboratório apresentou características semelhantes à quitosana pura adquirida da empresa Aldrich. Na obtenção da quitosana-Fe(III)-R, a caracterização comprovaram que o Fe(III) e o glutaraldeído foram imobilizados na superfície do biopolímero quitosana, mostrando-se vantajoso, devido ao melhoramento das propriedades da quitosana, por ser estável quimicamente a valores extremos de pH e aumentando a capacidade de adsorção. Do ponto de vista econômico, o custo para formação do complexo quitosana-Fe(III)-R é interessante, já que utiliza-se de material natural que pode ser obtido principalmente, através de carapaça de crustáceos, que são encontrados como resíduos da indústria pesqueira, sendo os reagentes utilizados de baixo custo, de fácil disponibilidade e preparação.

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção de As(V) na quitosana-Fe(III)-R é dependente de diversos fatores, como o pH, o tempo de equilíbrio e quantidade de adsorvente que foram otimizados. A quantidade de adsorvente escolhida foi de $5,00 \text{ g L}^{-1}$, pelo fato de ter promovido uma maior remoção de As(V) e a concentração final ou de equilíbrio de As(V) ser a menor, fato interessante, para posterior aplicação e remoção de As(V) em amostras de águas reais. O pH ótimo encontrado de 7,0 é o valor de pH encontrado em águas naturais, portanto, podendo ser usado nestas amostras. O aumento na adsorção de As(V) pelo adsorvente com o tempo, mostrou que a adsorção foi rápida nos primeiros minutos, sendo que o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos para ambas as concentrações ($1,00$ e 100 mg L^{-1}), permanecendo constante a valores superiores a este.

A capacidade de adsorção máxima utilizando o modelo matemático da Isoterma de Langmuir, estimada empregando a regressão não linear, foi de $39,2 \text{ mg g}^{-1}$ para formação da monocamada na superfície da quitosana-Fe(III)-R e que o processo torna-se mais adequado em valores de concentração inicial menor $7,00 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V) uma vez que proporcionam uma concentração residual de As(V) menor que $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, que está de acordo com a Legislação Brasileira para amostras de águas naturais e subterrâneas, mostrando a forte potencialidade do uso deste complexo para remoção de As(V) de amostras de águas naturais. A capacidade de adsorção de As(V) na quitosana natural purificada ($0,147 \text{ mg g}^{-1}$) foi menor que para o complexo quitosana-Fe(III)-R ($0,291 \text{ mg g}^{-1}$), mesmo com o bloqueio dos grupos amino, além disso, a concentração remanescente de As(V) na solução foi menor que $3,00 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, daí o interesse na modificação química da quitosana.

A alta concentração de ânions cloreto e nitrato não mostraram efeito significativo na remoção de As(V), a adsorção de As(V) é diminuída apenas por íons fosfatos ($50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e 100 mmol L^{-1}) presentes em maiores concentrações que As(V). A explicação da influência do fosfato na adsorção do arsenato é devido ao seu comportamento químico similar em solução aquosa: ambos os ânions são capazes de formar complexos com íons Fe(III) em solução.

A regeneração do adsorvente, por ser economicamente atrativo, foi estudada pela determinação da habilidade do arsênio ser retirado do adsorvente, usando alguns eluentes tais como ácido cítrico, ácido clorídrico e ácido tartárico, sendo o melhor resultado da dessorção de As(V) obtido com a solução de ácido cítrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, alcançando até 97,5%. O método tem potencial para ser aplicado em amostras de águas naturais alcançando uma remoção de até 99,9% e pode vir a ser utilizado na descontaminação de arsênio de águas utilizadas para consumo humano.

6. Referências Bibliográficas

ABREU, F., CAMPANA – FILHO, S. P. Preparation and characterization of carboxymethylchitosan. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n.2, p.79 – 83, 2005.

AIPING, Z., TIAN, C., LANHUA, Y., HAO, W., PING, LU. Synthesis and characterization of N-succinyl-chitosan and its self-assembly of nanospheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p.274 – 279, 2006.

ALLINGER, N. L. et al. **Química Orgânica**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976.

ANTHONSEN, M., SMIDSRØD, O. Hydrogen ion titration of chitosans with varying degrees of N-acetylation by monitoring induced ¹H-NMR chemical shifts. **Carbohydrate Polymers**, v. 26, p. 303 – 305, 1995.

ANVISA, Portaria n° 1.469, de 29 de dezembro de 2000. [Online]. Disponível em Internet via www. URL: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/1469_00.htm. Arquivo consultado em dezembro de 2007.

AZEVEDO, F. A. , CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da toxicidade**, p. 554, 2003.

BARRA, C. M., SANTELLI, R. E., ABRÃO, J. J., DE LA GUARDIA, M. Especificação de Arsênio, revisão. **Química Nova**, v.23, p.58 – 70, 2000.

BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., FILHO, L. C., SOUSA-AGUIAR, E. F., SILVA, E. A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento

de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 2000, Maringá. **Resumo**. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciência y tecnologia para el desarrollo, 2000.

BERGER, J., REIST, M., MAYER, J.M., FELT, O., PEPPAS, N.A., GURNY, R. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 19 – 34, 2004.

BORBA, R. P. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Tese de Doutorado em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 250 p., 2002.

BORBA, R. P., FIGUEIREDO, B. R., RAWLINS, B., MATSCHULLAT, J. Arsenic and water sediments in the Iron Quadrangle, state of Minas Gerais, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 558 – 561, 2000.

BORBA, R.P., FIGUEIREDO, B.R., CAVALCANTE, J.A. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 57, p. 45 – 51, 2004.

BORTOLETO, G. G., CADORE, S. Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. **Talanta**, v. 67, p. 169 – 174, 2005.

BRUGNEROTTO, J., DESBRIERES, J., ROBERTS, G., RINAUDO, M. Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography. **Polymer**, 42, p. 9921 – 9927, 2001b.

BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F. M., ARGÜELLES-MONAL, W., DESBRIÈRES, J., RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**, v. 42, p. 3569 – 3580, 2001a.

BURKE, A., YILMAZ, E., HASIRCI, N., YILMAZ, O. Iron (III) ion removal from solution through adsorption on chitosan. **Journal Applied Polymer Science**, v.84, p. 1185 – 1192, 2002.

CANEVOROLO JR., V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, p. 41 – 55, 2003.

CARVALHO, L. M., NASCIMENTO, P. C., BOHRER, D., SCHARF, M., SILVA, M. R. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 261 – 269, 2004.

CAVALCANTE JR., C. L., AZEVÊDO, D. C. S. Adsorção em peneiras moleculares: um novo processo de separação. **Revista Engenharia**, Fortaleza, 12, p. 61 – 65, 1995.

CENTIFUEGOS, F., DELMO, V. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Variáveis de qualidade da água. [online] Disponível em Internet via www. URL: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Arquivo consultado em dezembro de 2007.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, Brasília, DF, 2005. [online] Disponível em internet via

www. URL: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.
Arquivo consultado em dezembro de 2007.

DAMBIES, L, VINCENT, T., GUIBAL, E. Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. **Water Research**, v. 36, p. 3699 – 3710, 2002.

DAMBIES, L., GUIBAL, E., ROZE, A. Arsenic(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan Beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 170, p.19 – 31, 2000.

DAUS, B., WENNRICH, R., WEISS, H. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. **Water Research**, v. 38, p. 2948 – 2954, 2004.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Edgar Blucher, 1993.

FAGUNDES, T., BERNARDI, E. L., RODRIGUES, C. A. Phosphate adsorption on Chitosan - Fe(III) - Crosslinking: batch and column Studies. **Journal Liq. & Rel. Technol.**, v .24, n. 8, 1189 – 1198, 2001.

FERNANDEZ-MEGIA, E., NOVOA-CARBALLAL, R., QUINOVA, E., Riguera, R. Optimal routine conditions for the determination of the degree of acetylation of chitosan by ¹H-NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p.155–161, 2005.

GHIMIRE, K. N., INOUE, K., YAMAGUCHI, H., MAKINO, K., MIYAJIMA, T. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous

medium by using orange waste. **Water Research**, v.37, p. 4945 – 4953, 2003.

GONÇALVES JR., A. C. Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos. **Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 102 p., 2003.

GONÇALVES, J.A.C., LENA, J.C., PAIVA, J.F., JR, H.A.N., PEREIRA, J.C. Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology. **Environmental Geology**, In Press, 2007.

GREENBERG, A. E., EATON, A. D. **Standard Methods for the examination of the water e wastewater**. 20. ed, Washington: American Public Health Association, 1998.

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

HOSSAIN, M.F. Arsenic contamination in Bangladesh – An overview. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.113, p. 1 – 16, 2006.

HSIEN, T. Y., RORRER, G. L. Effects of acylation and crosslinking on the material properties and cadmium íon adsorption capacity of porous chitosan beads. **Separation Science Technology**, v. 30, p. 2455 – 2475, 1995.

HUNG, D. Q., NEKRASSOVA, O., RICHARD, G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. **Talanta**, v. 64, p. 269 – 277, 2004.

JANEGITZ, B. C., LOURENÇÃO, B. C., LUPETTI, K. O., FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, p. 879 – 884, 2007.

JOHNSTON, R., HEIJNEN, H. Safe Water Technology for Arsenic Removal. In **Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water**; Ahmed, M. F., Ali, M. A., Adeel, Z, Eds. The Bangladesh University of Engineering and Technology and The United Nations University: 2001, p 1 – 22.

JUSTI, K. C. Imobilização de agentes complexantes no biopolímero **quitosana** equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 151 p., 2006.

KLUG, M., SANCHES, M. N. M., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N - (3,4 - dihidroxibenzil) - quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v. 21, p. 410 – 413, 1998.

KOYAMA, Y., TANIGUCHI, A., HUANG, C. P., BLAKENSHIP, D. W. Studies on chitin. X. Homogeneous cross – linking of chitosan for enhanced cupric ion adsorption. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, p. 1951 – 1954, 1986.

KUBOTA, N., TASTUMOTO, N., SANO, T., TOYA, K. A simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvents. **Carbohydrate Research**, v. 324, p. 268 – 274, 2000.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1 – 27, 2000.

KURITA, K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. **Marine Biotechnology**, v. 8, p. 203 – 226, 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361 – 1403, 1918.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J.-P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHE`S, V., KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249 – 275, 2007.

LONG, G.L., WINEFODNER, J.D. Limit of detection a closer look at the IUPAC definition. **Analytical chemistry**, Washington-DC, v. 55, p. 712 – 724, 1983.

LUCKACHAN, G. E., PILLAI, C.K.S. Chitosan/oligo L-lactide graft copolymers: Effect of hydrophobic side chains on the physico-chemical properties and biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 254 – 266, 2006.

MACÊDO, J. A.B. **Métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. 2ª ed, p. 466, 2003.

MANDAL, B. K., SUZUKI, K. T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v.58, p. 201 – 235, 2002.

MCMURRY, P. H., JAVIDSON, J. H. Adsorption, 2000. [online] Disponível em internet via www. URL: http://www.me.umn.edu/education/courses/me5115/notes/Adsorption_1.pdf. Arquivo consultado em dezembro de 2007.

MENDES, G. Fotocatálise heterogênea na oxidação de arsênio e sua remoção de águas da região do Quadrilátero Ferrífero - MG. **Tese de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 98p. 2007.

MILESTONE. "Cook-Book" do Forno de Microondas, modelo Ethos Plus, 2002.

MIN, J. H., HERING, J.G. Removal of Selenite and Chromate Using Iron(III)-Doped Alginate Gels. **Water Environment Research**, v. 71, p.169 – 175, 1999.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº518, de 25 de março de 2004, Brasília, 2004.

MONDAL, P., MAJUMDER, C.B., MOHANTY, B. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 454 – 479, 2006.

MORETO, A.L. Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em um sistema de injeção em fluxo. Tese de Doutorado, **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 116.p, 2001.

NGAH, W. S. W., ENDUD, C. S., MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**. v. 50, p. 181 – 190, 2002.

NIETO, J. M., PENICHE – COVAS, C., DEL BOSQUE, J. Preparation and characterization of a chitosan – Fe(III) complex. **Carbohydrate Polymers**, v.18, p. 221 – 224, 1992.

OREMLAND, S., STOLZ, J.F. Ecology of arsenic. **Science**, v. 300, p. 939 – 944, 2003.

PATACA, L. C. M., BORTOLETO, G. G., BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v.28, n. 4, p.579 – 582, 2005.

PEREIRA, M.S.S. Especificação e Remoção de Arsênio de Águas utilizando Voltametria de Redissolução Catódica e Processos Oxidativos Avançados. **Tese de Doutorado em Ciências, Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 149 p., 2005.

PEREIRA, W. S., FREIRE, R. S. Zero-valent iron: a new approach for treatment of waters contaminated with organic pollutants. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, 2005.

PRASHANTH, K. V. H., THARANATHAN, R.N. Chitin / chitosan: modifications and their unlimited application potential – an overview. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 117 – 131, 2007.

PRASHANTH, K. V. H., KITTUR, F.S., THARANATHAN, R. N. Solid state structure of chitosan prepared under different N – deacetylating conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 27 – 33, 2002.

QUINÁIA, S.P., ROLLEMBERG, M.C.E. Selective reduction of arsenic species by hydride generation-Atomic absorption spectrometry. Part 2-

Sample storage and arsenic determination in natural waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, p. 37 – 41, 2001.

RAYMOND, L., MORIN, F. G., MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**, v. 246, p. 331 – 336, 1993.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603 – 632, 2006.

ROSSIN, R. Especificação de arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos. **Tese de Mestrado em Geociências, Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, 55 p., 2005.

SANKARARAMAKRISHNAN, N., SANGHI, R. Preparation and characterization of a novel xanthated chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 160 – 167, 2006.

SANTOS, J. E. DOS. Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. **Tese de Doutorado em Ciências, Universidade Federal de São Carlos**, São Carlos, 112 p., 2004.

SANTOS, J. E., SOARES, J. P., DOCKAL, E. R., CAMPANA FILHO, S. P., CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n.4, p. 242 – 249, 2003.

SIGNINI, R., CAMPANA – FILHO, S. P. Características e propriedades de quitosanas purificadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n. 2, p.58 – 64, 2001.

SILVA, S. R., PROCÓPIO, S. O., QUEIROZ, T. F. N., DIAS, L. E. Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 28, 189 – 196, 2004.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, p. 69, 1994.

SMEDLEY, P.L, KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v.17, p. 517 – 568, 2002.

SPINELLI, V. A., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, T. V. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, n. 3, 2005.

TAKASE, I., PEREIRA, H. B., LUNA, A. S., GRINBERG, P., CAMPOS, R. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química nova**, v. 25, p. 1132 – 1144, 2002.

TAN, S. C., KHOR, E., TAN, T. K., WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. **Talanta**, v. 45, p. 713 – 719, 1998.

USEPA, Exposure and health effects, **United States Environmental Protection Agency, DC**, USA, Washington, 2001.

VALENTINI, A., LARANJEIRA, M. C. M., FIORI, S., FÁVERE, V. T. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - Álcool Polivinílico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

VARMA, A. J., DESHPANDE, S. V., KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 77 – 93, 2004.

VARUM, K.M., OTTOY, M.H., SMIDSRØD, O. Acid Hydrolysis of chitosans. **Carbohydrate Polymers**, v. 46, p.89 – 98, 2001.

WESKA, R.F., MOURA, J.M., BATISTA, L.M., RIZZI, J., PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, v. 80, p. 749 – 753, 2007.

YEN, M.T., MAU, J. L. Physico – chemical characterization of fungal chitosan from shiitake stipes. *LWT*, v. 40, p. 472 – 479, 2007.

ZHANG, Y., XUE, C., XUE, Y., GAO, R., ZHANG, X. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X – ray powder diffraction. *Carbohydrate Polymers*, v. 340, p. 1914 – 1917, 2005.