

I-042 - ANÁLISE DA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO RESIDUAL MONOMÉRICO DA ÁGUA PELOS BIOPOLÍMEROS CARBOXIMETILCELULOSE E QUITINA

Raphael Ricardo Zepon Tarpani⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Flavio Rubens Lapolli⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia de Produção pela UFSC. Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (EESC/USP). Professor associado da Universidade Federal de Santa Catarina.

Cristiane Tarouco Folkze⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Maria Eliza Nagel Hassemer⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre em Engenharia Ambiental pela UFSC. Doutora em Engenharia Ambiental pela UFSC. Pós-Doutora pela UFSC.

Maria Angeles Lobo Recio⁽¹⁾

Química pela Universidad Complutense de Madrid (UCM). Mestre em Química pela UCM. Doutora em Química pela UCM. Pós-Doutora pela Université Montpellier 2 (UM2) e Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Atualmente é Professora Adjunta da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina - Centro Tecnológico CTC - Campus Universitário Trindade, CX Postal 476 - Trindade - Florianópolis - SC. CEP: 88040-970.*E-mail: malobo@ens.ufsc.br

RESUMO

Atualmente há cada vez mais evidências de que o alumínio é prejudicial para a saúde humana. O excesso desse elemento no organismo prejudica o transporte de ferro e as funções do ATP, provocando diversas doenças como osteomalacia, encefalopatia por diálise e anemia microcítica. Há também a suspeita desse elemento ser um fator desencadeante da doença de Alzheimer e outros males neurais. Uma das principais fontes de entrada de alumínio no organismo humano é a água potável, devido às espécies de alumínio presentes na mesma, em especial a forma monomérica (Al^{3+}). Para a remoção desse metal foram empregados os biopolímeros carboximetilcelulose (CMC) e a quitina (QTN), por serem materiais abundantes e biodisponíveis, renováveis, de custo relativamente baixo e não tóxicos, que podem remover alumínio via processos de adsorção e/ou de complexação. Foram efetuados estudos de isotermas de adsorção (modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Tóth), indicando que o mecanismo de remoção de Al^{3+} pela CMC é fisissorção e pela QTN quimissorção. A capacidade máxima de remoção de alumínio calculada para a QTN foi de 20,144 mg Al^{3+} /g, valor muito adequado para o emprego de quitina em procedimentos em maior escala. Análises por espectroscopia infravermelha (IFTR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) contribuirão para uma melhor caracterização do material, antes e após o processo de remoção, bem como do mecanismo envolvido no processo.

PALAVRAS-CHAVE: Água de abastecimento, remoção de alumínio, carboximetilcelulose, quitina.

INTRODUÇÃO

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

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

controle e boa operação de ETAs e poços artesianos deve ser a primeira opção para evitar o excesso de alumínio. Contudo há imprevistos que podem fazer com que o Valor Máximo Permitido (VMP) seja excedido. Para solucionar esse problema o presente trabalho apresenta uma alternativa para a remoção deste alumínio: a utilização de biopolímeros para remover o alumínio dissolvido na água, retirando-o através da formação de complexos insolúveis, sejam complexos adsorvente-adsorvato, seja complexo de coordenação. Neste trabalho são utilizados os biopolímeros carboximetilcelulose (CMC) e a quitina (QTN), biomateriais que possuem facilidade em se ligar a cátions pequenos e polarizados como o alumínio, e que apresentam propriedades adsorventes (LOBO-RECIO et al, 2011).

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

Em suma, o presente trabalho analisa o comportamento destes biopolímeros, CMC e QTN, na remoção de alumínio dissolvido, mais especificamente da forma monomérica deste metal (Al^{3+}). Foram realizados ensaios em batelada em diferentes temperaturas, pHs, concentrações de alumínio e quantidades de biopolímero, de modo a encontrar as melhores condições de remoção. Diferentes modelos isotérmicos foram estudados para avaliar o mecanismo predominante de remoção de Al^{3+} pelos biopolímeros. Estudos cinéticos para avaliar o comportamento da remoção também foram analisados para a caracterização do mecanismo e da velocidade da remoção. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDX), e de espectroscopia infravermelha (FTIR) foram realizadas com o biopolímero que apresentou melhor resultado de remoção, de modo a caracterizar o biopolímero e a interação do alumínio com o mesmo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (LIMA e LaRA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), bem como na Universidade de São Paulo (USP). A Carboximetilcelulose de sódio 250000 Daltons (fórmula química $(C_{28}H_{30}Na_8O_{27})_n$ e grau de substituição de 0.9) foi adquirida da Sigma Aldrich®. A quitina utilizada provém da casca de camarão, e foi cedida pelo Laboratório de Toxicologia (UFSC), produzida através de procedimento normal de purificação. Esse processo consiste em um pré-tratamento com água corrente para separação do material grosseiro como material vegetal, porções de tecido e outros materiais. Logo após, é realizada a desmineralização através da adição de ácido clorídrico (HCl), em seguida ocorre a desproteínização com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). A desodorização é então realizada com Hipoclorito de Sódio (NaClO) e finalmente é feita secagem do material a temperatura ambiente. A quitina assim isolada foi pulverizada em liquidificador e peneirada.

Para realizar os estudos de remoção em solução sintética (SS) e as isotermas, os experimentos foram realizados em replicata e os biopolímeros foram dispostos em recipientes contendo SS com concentrações pré-determinadas de Al^{3+} , preparadas através da adição de Sulfato de Alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$) em água deionizada. O pH não foi controlado. As concentrações de Al^{3+} desejadas em cada amostra foram atingidas através da diluição de uma solução-mãe (SM) de 1,50 ou 3,00 mg Al^{3+} /L. Para cada ensaio foram preparadas, por diluição da SM correspondente, nove soluções de 200 mL contendo diferentes concentrações de Al^{3+} (0,05 – 1,50 mg Al^{3+} /L ou 0,05 – 3,00 mg Al^{3+} /L) e um branco. As soluções foram adicionadas em erlenmeyers de polipropileno de alta densidade, e então foi aplicada a cada frasco uma quantidade fixa pré-estabelecida do biopolímero a ser analisado. Os recipientes foram então acoplados a um banho termostático com agitação (constante em todos os experimentos em 180 rpm), permitindo o controle de temperatura e agitação durante todo o experimento. Para se certificar que o equilíbrio na solução foi atingido, os ensaios foram realizados em um período de 24h. As amostras foram então filtradas em filtro de acetato de celulose (45µ de porosidade) e a concentração de Al^{3+} aferida. A Tabela 1 contém os parâmetros controlados nos experimentos isotérmicos e de remoção em água sintética.

Os reagentes utilizados para a mensuração do alumínio (Al^{3+}) foram provenientes de kits para espectrofotometria visível (Aluminom Method) da marca HACH®. O espectrofotômetro utilizado foi o modelo HACH DR2010.

Tabela 1: Parâmetros de controle dos experimentos isotérmicos e de remoção em solução sintética.

	[Al]	pH INICIAL – pH FINAL	T (CELSIUS)	APLICAÇÃO
0,80 g/L CMC	0,05 – 1,50	4,3 – 7,0	23	Em pó
1,00 g/L CMC	0,05 – 1,50	2,8 – 4,0	23	Em pó
1,00 g/L CMC	0,05 – 1,50	4,6 – 6,6	23	Em solução
2,00 g/L CMC	0,05 – 1,50	4,5 – 7,0	35	Em pó
2,00 g/L CMC	0,05 – 1,50	4,5 – 7,0	23	Em pó
0,15 g/L QTN	0,05 – 3,00	4,5 – 6,1	23	Em pó
0,80 g/L QTN	0,05 – 3,00	4,6 – 6,7	23	Em pó

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O aparelho utilizado foi um JEOL modelo JSM-6390LV. As amostras analisadas por MEV foram previamente cobertas com pó de ouro (gold sputtering). As análises foram realizadas com diversas ampliações (50-4000x) e potência de feixe de 10kV. A Espectroscopia infravermelha foi realizada através da técnica de transformada de Fourier (FTIR), no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo (USP). O aparelho usado foi um Perkin Elmer série 200 e os espectros foram registrados com a amostra sólida.

Para a preparação das amostras para análises por MEV e FTIR, a quitina foi previamente saturada de Al^{3+} deixando a quitina em contato com solução sintética (SS) contendo 5,00 mg Al^{3+}/L durante 24 horas. Após esse período a solução foi removida por filtração e a quitina continuamente lavada com uma solução de 1,50 mg Al^{3+}/L até a variação na concentração do filtrado ser nula. A amostra para FTIR de QTN saturada de Al^{3+} de ocorrência natural foi obtida por compactação da QTN em uma coluna e passagem de água de poço contendo ~0,8 mg Al^{3+}/L até no ser apreciada diminuição na concentração de Al^{3+} na água após passagem pela coluna.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Remoção em Solução Sintética e Estudos Isotérmicos

Os primeiros experimentos foram realizados utilizando-se 0,80 g/L de CMC a 23°C e com concentrações de íon metálico variando entre 0,05 e 1,50 mg Al^{3+}/L . Os resultados são mostrados na Figura 01. A remoção média na faixa analisada foi perto de 26%, sendo esse resultado considerado bem abaixo do esperado, e, portanto insatisfatório. Foi observada uma grande variação no comportamento da remoção, com variações positivas e negativas na remoção entre pontos consecutivos analisados. Esse fenômeno foi creditado à formação de “gomos” que ocorrem quando a CMC é aplicada em pó a soluções, que possivelmente interferem na capacidade da CMC na remoção dos íons Al^{3+} . Os ensaios com um teor de CMC de 2,0 g/L apresentaram resultados melhores, embora resultaram também em baixas remoções, pouco maior que 30% em média.

Outra tentativa realizada para promover o aumento da remoção pela CMC foi a diminuição de pH da solução, visando uma maior solubilização da CMC aplicada em pó na solução, propiciando um maior contato com Al^{3+} . A adição de 1.00 g/L de CMC a soluções de pH inicial de 2.8 e concentrações variando de 0.05 a 1.50 mg Al^{3+}/L foi utilizado nos experimentos seguintes. O resultado obtido foi melhor que no teste anterior com 0,80 g/L de CMC, com uma remoção média de 30% de Al^{3+} , porém ainda distante de um resultado considerado satisfatório. Este ensaio a baixo pH permite concluir que nessas condições a remoção de alumínio é devida a interação do mesmo com a CMC e não a um processo de precipitação na forma de $Al(OH)_3$.

Outra tentativa para aumentar significativamente a remoção foi a dispersão prévia da CMC (1,00 g/L), visando diminuir a formação de “gomos”. A CMC foi previamente dispersada aplicando a CMC em baixas quantidades em alta agitação a grande volume de água deionizada e aplicada em soluções variando de 0,05 a 1,50 mg Al^{3+}/L . Esse experimento foi o que obteve pior remoção média, por volta de 18%. Outra tentativa foi realizada através do aumento da temperatura (de 23°C para 35°C) e manutenção da quantidade de 2,00 g/L de CMC. Embora nestas condições fossem obtidos os melhores resultados, estes não foram satisfatórios, com remoção média não maior que 35%.

No caso da QTN, a concentração inicial utilizada para os experimentos foi de 0,80 g/L, sendo que a remoção com essa quantidade foi de 100% em todas as concentrações de Al^{3+} analisadas (0,05 a 3,00 mg Al^{3+} /L). Assim, um experimento com concentração de 0,15 g/L de QTN foi conduzido, na faixa de 0,05 a 3,00 mg/L de Al^{3+} . Essa concentração apresentou uma remoção superior a 96% em média na faixa analisada de Al^{3+} , um resultado considerado bastante satisfatório.

Os resultados comparativos entre CMC e QTN são apresentados na Figura 01. Embora a remoção de alumínio via formação de $Al(OH)_3$ insolúvel não possa ser absolutamente descartada, dado que em condições análogas com CMC apenas uma média de 26% foi removida, pode-se dizer que a remoção de Al^{3+} nos experimentos com QTN aconteceu principalmente por meio de interação com o biopolímero, seja via adsorção e/ou complexação.

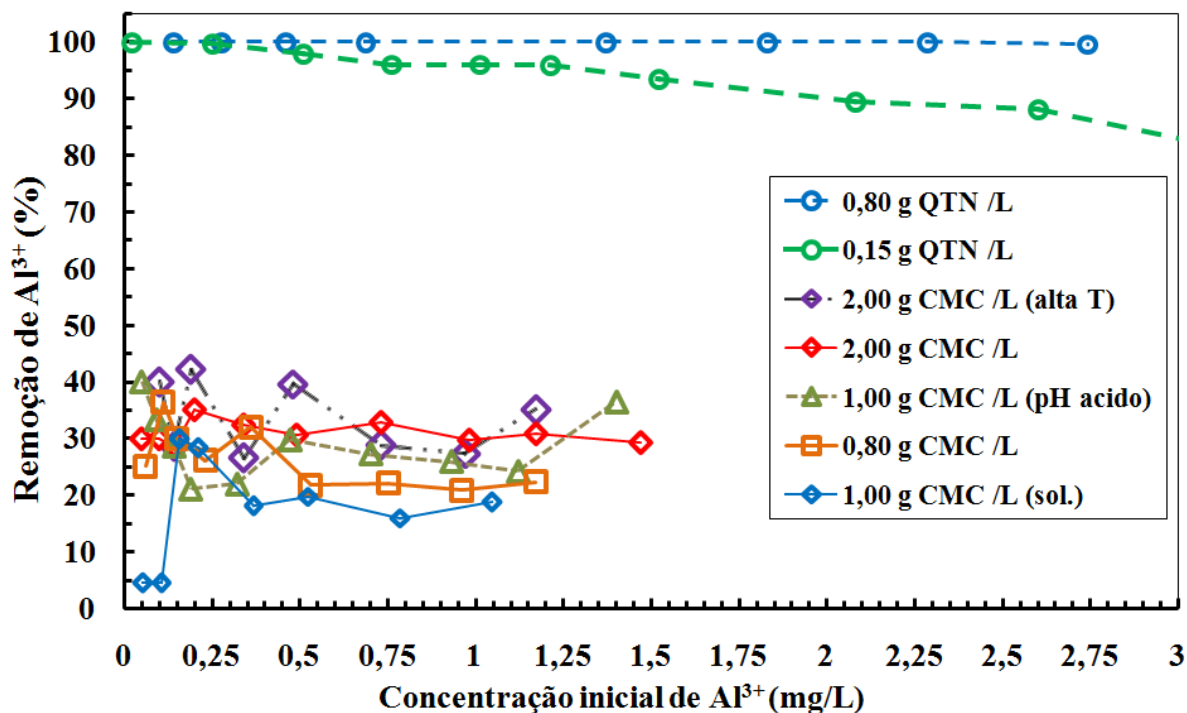


Figura 1: Remoção (%) de Al^{3+} pela Carboximetilcelulose e pela Quitina.

Com objeto de determinar o mecanismo que rege a remoção de Al^{3+} pelos biopolímeros, os dados experimentais foram comparados com quatro modelos de isoterma de adsorção: Freundlich, Langmuir, Sips e Tóth. Os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich foram calculados através da linearização dos mesmos e os ajustes aos modelos de Sips e Tóth através de regressão não linear. Nas isotermas, o valor de q (capacidade de adsorção do biopolímero) é dado em mg Al^{3+} /g de biopolímero, sendo C_e a concentração em equilíbrio de Al^{3+} (FOO e HAMMED, 2010).

O modelo de Langmuir propõe uma superfície homogênea que possui sítios de adsorção da mesma energia, sendo a adsorção realizada em monocamada com energia de adsorção homogeneia. Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção, que assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química, configurando um mecanismo de quimissorção. Essa isoterma é caracterizada pela formação de um platô no valor de q com o aumento da concentração de equilíbrio. K_L é a constante de Langmuir (L/mg). Este modelo está representado pela equação 1.

$$q_e = [(q_{max}K_L C_e)/(1+K_L C_e)] \quad \text{equação (1)}$$

O modelo de Freundlich foi formulado através de observações empíricas. Esse modelo admite superfície não homogênea na qual os sítios de adsorção não possuem energia equivalente e que a adsorção é reversível e em policamada. Admite-se que há uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato, caracterizando o mecanismo de fisissorção. K_F é a constante de Freundlich (L/g) e n a constante de heterogeneidade da superfície. A representação matemática é dada pela equação Eq.2

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{equação (2)}$$

O modelo de Sips é formulado como uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo admite que a baixas concentrações de adsorvato a adsorção é realizada como proposto pelo modelo de Freundlich, enquanto que a concentrações maiores a adsorção se comporta como o modelo de Langmuir. K_S é a constante do modelo de Sips (L/mg) e m o expoente do modelo de Sips. Esse modelo é representado pela equação Eq.3.

$$q_e = [(q_{\max} K_S C_e^m)/(1+K_S C_e^m)] \quad \text{equação (3)}$$

O modelo de Tóth, desenvolvido para aprimorar o modelo de Langmuir, busca adequar o modelo de Langmuir. Esse modelo busca adequar o modelo de Langmuir a altas e baixas concentrações, pressupondo uma distribuição assimétrica semi-Gaussiana de energia nos sítios de adsorção, com a maioria dos sítios possuindo energia de adsorção menor que o valor médio. K_T (mg/g) e a_T (L/mg) são as constantes do modelo de Tóth e t é o expoente do modelo de Tóth. O modelo é representado pela equação Eq.4.

$$q_e = [K_T C_e / (a_T + C_e)^{1/t}] \quad \text{equação (4)}$$

Para determinar o modelo que melhor descreve os dados experimentais foi realizada uma análise com três diferentes tipos de erros em cada modelo, comparando-os aos dados experimentais, juntamente com o coeficiente de correlação apresentado pela linearização desses modelos. Os erros analisados são a somatória quadrática dos erros (ERRSQ), soma absoluta dos erros (EABS) e erro relativo médio (ARE) cujas equações são apresentadas pelas equações 5, 6 e 7 respectivamente, sendo p o número de pontos experimentais.

$$\sum (q_e \text{ experimental} - q_e \text{ calculado})^2 \quad \text{equação (5)}$$

$$\sum | q_e \text{ experimental} - q_e \text{ calculado} | \quad \text{equação (6)}$$

$$(100/p) \sum (| (q_e \text{ experimental} - q_e \text{ calculado}) / q_e \text{ experimental} |) \quad \text{equação (7)}$$

Através da análise desses resultados, foi possível determinar de modo mais acurado qual das isotermas descreve melhor os dados experimentais. O resultado desse estudo de erros é demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Coeficiente angular da linearização e erros dos modelos isotérmicos.

0,80 g/L CMC	R ²	EABS	ERRSQ	ARE
Langmuir	0,5729	0,14631	0,00343	14,61139
Freundlich	0,9527	0,12931	0,00280	14,86729
Sips	0,9527	0,12884	0,00267	15,15819
Tóth	0,9527	0,14942	0,00392	15,21663
0,15 g/L QTN	R ²	EABS	ERRSQ	ARE
Langmuir	0,9803	8,31190	12,29622	19,90408
Freundlich	0,9755	7,51211	11,71648	17,24182
Sips	0,9755	7,23333	9,02040	17,84152
Tóth	0,9755	5,71256	7,11845	16,14859

Os resultados da análise de erros demonstram, em base ao menor erro ARE, que o mecanismo de remoção predominante para a CMC obedece às premissas de Freundlich sendo, portanto, a fisissorção o mecanismo de remoção atribuído a este biopolímero. Os resultados dos erros obtendo valores mínimos para o modelo de Sips podem ser atribuídos ao fato deste modelo apresentar também características de Freundlich para baixas concentrações, como as analisadas neste trabalho. Na Fig. 2a é possível visualizar que o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

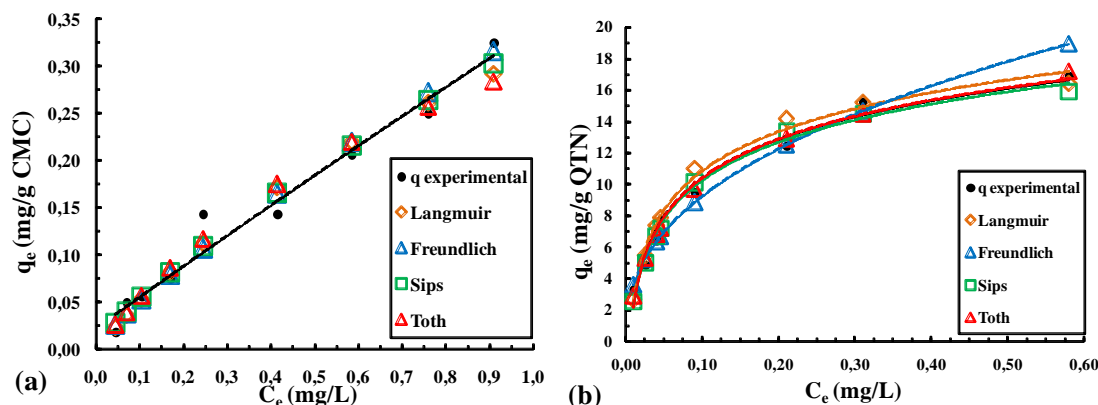


Figura 2: modelos isotérmicos para: (a) 0,80 g/L de CMC e; (b) 0,15 g/L de QTN.

Os resultados dos erros para a QTN devem ser analisados mais cautelosamente. Como comentado anteriormente, a linearização de todos os modelos resultou em valores semelhantes, portanto os erros devem ser analisados de modo a se obter o modelo que mais se ajusta ao comportamento apresentado da adsorção. Analisando-se os resultados para a QTN na Tabela 02 vemos que o valor de R^2 para a o modelo de Langmuir foi ligeiramente maior do que para os outros modelos. Porém, os valores dos erros EABS, ERSSQ e ARES resultaram em valores menores para o modelo de Tóth. O modelo de Sips não obteve resultados mínimos em nenhum dos modelos de erros analisados.

Podemos visualizar pela Figura 2b que o modelo de Tóth se adapta de modo quase perfeito aos dados experimentais da QTN, e o modelo de Langmuir apresenta boa correlação também, porém menor a baixas e altas concentrações, e ambos tendem a se igualar à mais alta concentração (formação do platô). Esse fato explica o comportamento descrito para o modelo de Tóth, o qual pressupõe um comportamento tipo Langmuir, porém com sítios de adsorção com energia menor que o máximo do mesmo, resultando em uma curva semi-Gaussiana, de menor inclinação que o modelo de Langmuir. De acordo com o apresentado, a seguinte ordem de modelos parece descrever o comportamento da QTN nas condições analisadas: Tóth > Langmuir > Sips >> Freundlich.

Os parâmetros isotérmicos finais para todas as condições e biopolímeros são apresentado na Tabela 3. O valor de K_F do modelo de Freundlich para CMC é baixo e o valor de $1/n$ na isoterma de Freundlich é menor que a unidade, indicando que a isoterma é côncava com o adsorvato ligado através de ligações cada vez mais fracas ao adsorvente. No modelo de Tóth, K_T é um parâmetro que pode ser correlacionado com o valor de q_{Max} pelos biopolímeros. Assim, o valor mais alto obtido para a capacidade máxima de adsorção pela QTN correspondeu ao modelo de Tóth, valor de 20,144 mg de Al^{3+} por grama de QTN.

A baixa remoção apresentada neste estudo pela CMC a exclui como alternativa para remoção de Al^{3+} de água para abastecimento, sendo, portanto, excluída na posterior discussão.

Tabela 3: Parâmetros isotérmicos para CMC e QTN.

PARÂMETROS	CMC	QTN
Langmuir		
q_{max} (mg/g)	0,716	18,051
K_L (L/mg)	0,757	17,313
Freundlich		
K_F (L/g)	0,342	23,659
n	1,208	2,451
Sips		
q_{max} (mg/g)	4,730	18,250
K_s (L/mg)	0,074	11,459
m	0,810	0,922
Tóth		
K_T (mg/g)	0,612	20,144
a_T (L/mg)	1,028	0,020
t	0,980	1,319

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Infravermelha

O estudo por MEV e EDX foi efetuado com o intuito de estudar a superfície da QTN antes e após a remoção de alumínio, visando encontrar elementos que ajudem na caracterização do processo de remoção do mesmo como de quimissorção e/ou complexação. O microscópio eletrônico de varredura ou microscópio eletrônico de varredura (MEV) é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens geradas pelo MEV possuem aparências tridimensionais característica, e são úteis para avaliar a superfície da estrutura da amostra (SIMIONATO et al, 2006).

De acordo com o apresentado, a microscopia MEV foi realizada para visualizar e caracterizar a superfície de adsorção do biopolímero QTN, bem como a identificação de alumínio na superfície do mesmo. A análise de energia dispersiva de raios X (EDX) foi realizada objetivando identificar qualitativamente os elementos presentes nos pontos da superfície das amostras analisados antes e após o contato da QTN com uma SS contendo alta concentração de Al^{3+} .

A Figura 3a mostra a superfície da QTN com uma magnificação de 50x e a Fig. 3b mostra a QTN após contato com SS contendo Al^{3+} com uma magnificação de 4000x. A análise EDX (Figura 3c) evidencia que a QTN livre utilizada neste trabalho possui grande quantidade de carbono, oxigênio e cálcio, e praticamente nenhum outro composto presente. Por tanto, como esperado, a QTN usada neste trabalho não é absolutamente pura, apresentando restos de cálcio proveniente do exoesqueleto dos crustáceos. Aumentando a magnificação para 4000x na mesma amostra (imagem não mostrada), é possível visualizar pontos com alta concentração de cálcio e fósforo na superfície da amostra. Após o contato com solução ácida contendo Al^{3+} as incrustações parecem diminuir em número, podendo ter sido dissolvidas na solução, mudando a dureza e alcalinidade da mesma.

Após o contato com a SS contendo Al^{3+} , a formação de incrustações cristalinas começa a ser observada em uma magnificação de 500x. A análise EDX revelou uma grande quantidade de enxofre, proveniente da solução preparada com sulfato de alumínio. Aumentando a magnificação para 4000x pode-se visualizar diversas incrustações de diversos formatos (Fig.3b), com uma homogeneidade menor que a apresentada anteriormente ao contato com a solução. Nessa magnificação, focando as incrustações cristalinas, de formato bastante distinto às iniciais, a análise EDX apresenta um pico do elemento alumínio (Figura 3d), demonstrando que o alumínio apresenta-se em quantidade considerável e sugerindo a presença de sítios de adsorção no processo de remoção desse íon pela QTN, compatíveis com processos de quimissorção e/ou de complexação.

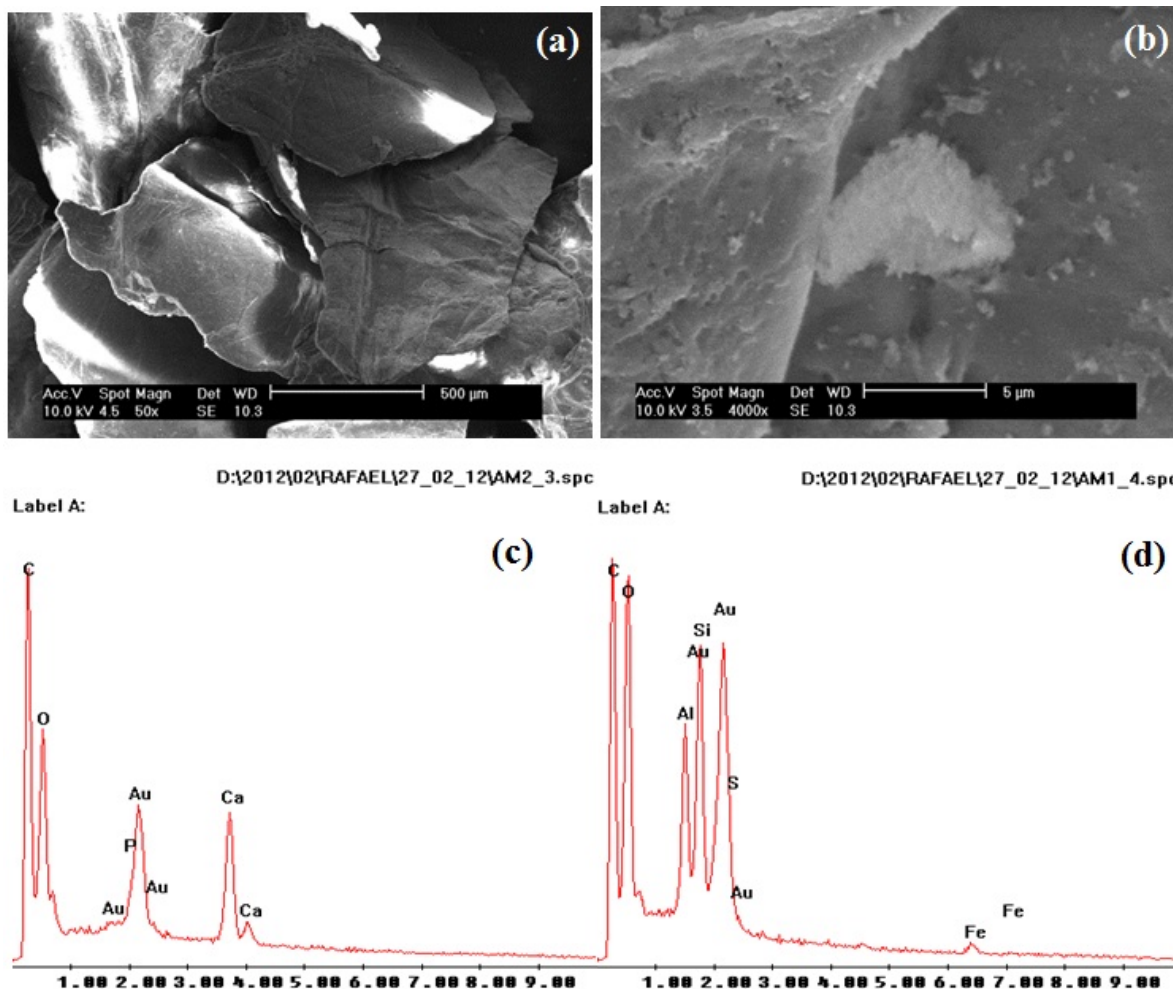


Figura 3: : Imagens de microscopia eletrônica de varredura e análises EDX da QTN livre (a e c, respectivamente) e após saturação com Al³⁺ (b e d, respectivamente).

A espectroscopia do infravermelho (FTIR) se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Irradiando a amostra com luz dos comprimentos de onda de interesse (número de onda entre 4000-400 cm⁻¹) um gráfico pode ser construído entre transmitância e comprimento de onda. Esta técnica possibilita a visualização da presença de ligações covalentes na amostra de QTN. Modificações nas bandas do espectro da QTN após o contato com o alumínio possibilitariam evidenciar se houve formação de ligações covalentes entre o alumínio e a quitina, ou seja, formação de complexos, ajudando a identificar o mecanismo predominante da remoção de Al³⁺.

Os espectros da QTN livre e saturada com Al³⁺ proveniente de SS e água de poço artesiano estão demonstrados na Figura 4. No espectro da quitina livre observa-se que as bandas na região 3600-2800 cm⁻¹, característica das tensões $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C-H})$, são largas e pouco intensas quando comparadas ao espectro da quitina padrão (RINAUDO., 2006). Este fato é indicativo da presença de impurezas na quitina utilizada, como já foi observado na análise EDX.

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

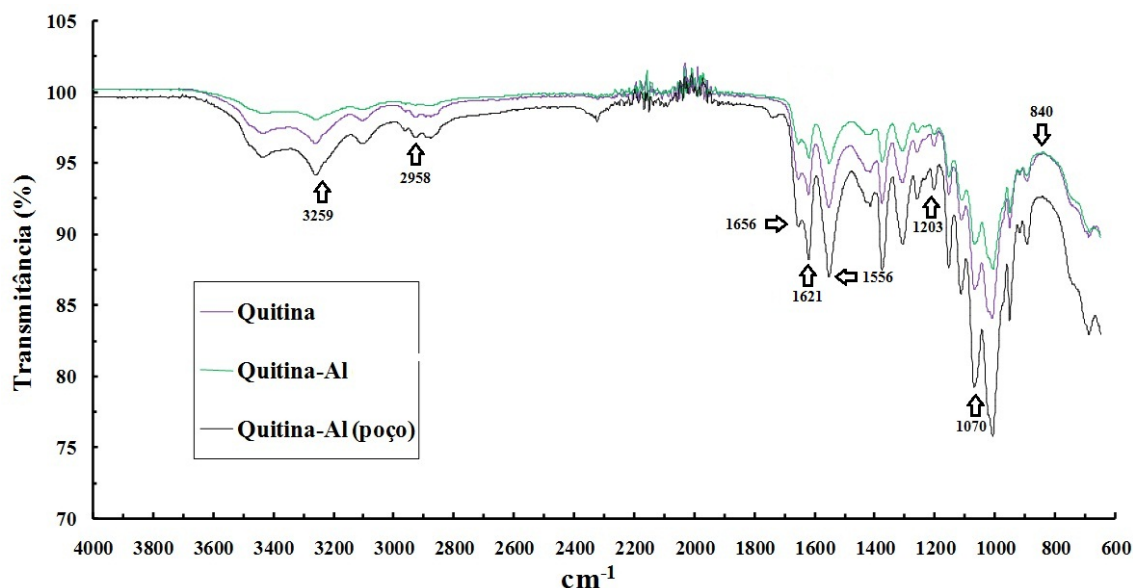


Figura 4: espectro infravermelho IFTR da QTN.

Os espectros das amostras contendo alumínio resultaram praticamente iguais ao espectro da quitina livre, não se apreciando modificação em nenhuma das bandas, nem em intensidade nem em posição. Este fato pode ser indicativo da não formação de complexos covalentes entre o alumínio e os grupos funcionais da quitina, confirmando os resultados do estudo das isotermas, dado que o modelo de Tóth propõe um mecanismo de adsorção via quimissorção, embora com uma interação sorvato-adsorvente de baixa energia, não compatível com a formação de ligações covalentes.

O estudo por espectroscopia infravermelha parece, por tanto, confirmar que a quitina remove alumínio de soluções aquosas via mecanismo de adsorção.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A carboximetilcelulose de sódio não possui uma boa capacidade de remover íons alumínio a baixas concentrações ($\leq 1,5$ mg/L), não apresentando remoção maior que 40% desse íon em soluções sintéticas nas concentrações analisadas, mesmo com altos conteúdos (2,00 g/L) e modificação de pH, temperatura, e modo de aplicação da mesma. A possibilidade de que a remoção de Al^{3+} comprovada nos experimentos com CMC tenha sido efetuada majoritariamente via precipitação como hidróxido não pôde ser descartada, dada a elevação de pH observada no decorrer dos mesmos.

Em relação à remoção pela quitina, esta apresentou resultados excelentes de remoção de Al^{3+} , demonstrando uma capacidade muito superior à da carboximetilcelulose, com remoções médias superiores a 94% nas concentrações analisadas em solução sintética. A variação de pH nos experimentos foi menor que a apresentada no caso da CMC, sendo inferido que a remoção foi realizada majoritariamente via adsorção pela QTN.

A análise dos ajustes e erros apresentados pela linearização e a regressão não linear dos quatro diferentes modelos isotérmicos demonstraram que a adsorção pela CMC obedece às premissas do modelo de Freundlich (fisissorção), enquanto que a QTN ajusta-se muito bem ao modelo de Tóth (quimissorção), indicativo de interações químicas sorvato/sorvente de baixa energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BONDY, S. C. The neurotoxicity of environmental aluminum still an issue. *Euro Toxicology*, n. 31, p. 575-581, 2010.
2. DRICOLL, C. T.; LETTERMAN, R. D. Factors regulating residual aluminum concentrations in treated Waters, *Environ metrics Special Issue: Aluminum and Alzheimer's Disease*, v. 6, Issue 3, p. 287-305, 1995.
3. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherms systems, *Chemical Engineering Journal*, n. 156, p. 2-10, 2010.
4. LOBO-RECIO, M. A.; MERCÊ, A. L. R.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R. Aluminum in water, sources, speciation and removal techniques, *Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry: Applications in Medical and Environmental Sciences*, v.2, p. 95-122, Nova Science Publishers Inc., New York, p. 235, 2011.
5. WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut Shell as a low cost biosorbent, *Desalination*, n. 265, p. 126-134, 2011.
6. SIMIONATO, J. I.; PAULINO, A. T.; GARCIA, J. C.; NOZAKI, J. Adsorption of aluminum from wastewater by chitin and chitosan produces from silkworm chrysalides, *Polymers International*, n. 55, p. 1243-1248, 2006.
7. RINAUDO, M. Chitin and Chitosan: Properties and applications, *Prog. Polim. Science*, n. 31, p. 603-632, 2006.