

MICROESFERAS DE QUITOSANA RETICULADAS COM TRIPOLIFOSFATO UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DA ACIDEZ, FERRO(III) E MANGANÊS(II) DE ÁGUAS CONTAMINADAS PELA MINERAÇÃO DE CARVÃO

Rogério Laus, Mauro C. M. Laranjeira, Amarildo O. Martins e Valfredo T. Fávere*

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC

Rozângela C. Pedrosa e Jean C. Benassi

Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC

Reginaldo Geremias

Departamento de Farmácia, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 88806-000 Criciúma - SC

Recebido em 28/9/04; aceito em 23/5/05; publicado na web em 01/12/05

CHITOSAN MICROSPHERES CROSSLINKED WITH TRIPOLYPHOSPHATE USED FOR THE REMOVAL OF THE ACIDITY, IRON (III) AND MANGANESE (II) IN WATER CONTAMINATED IN COAL MINING. Considerable attention has been paid to chitosan and derivatives as efficient adsorbents of pollutants such as metal ions and dyes in aqueous medium. Nevertheless, no report can be found on the remedial actions of chitosan microspheres crosslinked with tripolyphosphate to control acidity, iron (III) and manganese (II) contents in wastewaters from coal mining. In this work, chitosan microspheres crosslinked with tripolyphosphate were used for the neutralization of acidity and removal of Fe (III) and Mn (II) from coal mining wastewaters. The study involved static and dynamic methods. The neutralization capacity of the surface of the static system was 395 mmol of H_3O^+ per kilogram of microspheres, higher than that of the dynamic one (223 mmol kg^{-1}). The removal of Fe(III) in wastewater was of 100% and that of Mn(II) was 90%.

Keywords: chitosan-tripolyphosphate; microspheres; remediation.

INTRODUÇÃO

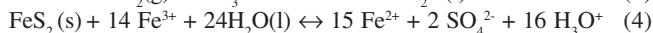
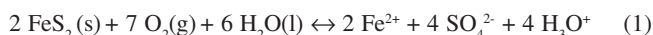
O carvão mineral é um combustível fóssil sólido, formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação de pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais ao longo do tempo geológico solidificam-se, perdem oxigênio e hidrogênio e enriquecem-se em carbono, em um processo denominado carbonificação. Quanto mais intensas a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação e, conseqüentemente, maior a qualidade do carvão¹.

Intensificada nos últimos anos pela expansão da economia nacional, a atividade mineradora e seus processos (método de lavra, beneficiamento, transportes, uso e transformação) proporcionaram um complexo dinamismo econômico, produziram marcas profundas nos ecossistemas regionais e, também, baixos índices de qualidade de vida e de qualidade ambiental na região sul de Santa Catarina².

Dentre os impactos ambientais relacionados com a mineração do carvão, o mais agravante deles é, certamente, a poluição dos mananciais hídricos das regiões próximas às jazidas, onde o mineral é explorado³.

A poluição hídrica, observada nas áreas de mineração, é decorrente da geração de efluentes ácidos, provenientes das minas e dos rejeitos de carvão. Essa característica ácida dos efluentes da mineração se dá, principalmente, pela presença da pirita (FeS_2), um mineral sulfetado muito comum nos carvões brasileiros. A pirita é rapidamente oxidada e dissociada quando exposta ao ar e à água, liberando Fe^{2+} em solução (Equação 1), que pode ser rapi-

damente oxidada a Fe^{3+} e precipitada na forma de hidróxidos (Equação 2). Depois de iniciada a reação 1, é desencadeado um ciclo onde o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} (Equação 3) e, subseqüentemente, reduzido pela pirita (Equação 4), liberando Fe^{2+} e acidez adicional³.



A mineração de carvão, além de promover a exposição de grandes áreas por meio dos processos de lavra, gera uma quantidade de rejeitos depositados em pilhas ou barragens próximas às áreas mineradas. Estes depósitos, ricos em sulfetos, podem tornar-se fontes geradoras de drenagem ácida com elevados níveis de metais. Como conseqüência, os lixiviados podem atingir rios e arroios, promovendo uma ampla dispersão dos contaminantes em solução e na forma particulada⁴.

Os cursos d'água que recebem descargas de drenagem ácida apresentam, geralmente, valores de pH na faixa entre 1,5 e 4,0 e concentração elevada de Fe dissolvido, além de níveis significativos de outros metais tóxicos. Uma vez no ambiente aquático, esses metais podem permanecer em solução como íons livres ou na forma de complexos. A captação destes metais na água pelos organismos vivos acontece, principalmente, na forma de ânions livres, através da superfície respiratória ou atravessando diretamente as membranas das plantas e das bactérias. Muitos metais são transferidos via cadeia alimentar na forma orgânica, já outros são incorporados pelos animais bentônicos por meio da ingestão de sedimentos⁵.

Os íons metálicos, embora sejam necessários para atividades de uma grande variedade de enzimas e para manutenção estrutural

*e-mail: favere@qmc.ufsc.br

de proteínas, são protegidos no interior das proteínas, pois dessa forma, circundados e isolados, a célula está protegida do efeito tóxico desses metais. Ao contrário, quando livres ou fracamente ligados à superfície das proteínas, DNA, lipídeos ou outras biomoléculas, os íons metálicos são tóxicos mesmo quando encontrados em baixos níveis⁶.

O desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes e das águas de rejeito tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento da rigidez das leis ambientais. A descarga de um determinado efluente, em um receptor hídrico, deve estar dentro de certos parâmetros adotados pela legislação vigente, tendo como objetivo principal diminuir o impacto das atividades humanas sobre o ambiente aquático.

A aeração é a forma mais simples de tratamento químico de efluentes de carvão e pode levar à precipitação de Fe, Al e Mn na forma insolúvel, com elementos-traço associados. Contudo, as taxas de oxidação destes elementos são fortemente dependentes do pH, tornando a neutralização química imprescindível antes de sua descarga nos cursos d'água. Aditivos como floculantes e coagulantes podem também ser utilizados para facilitar a precipitação dos contaminantes em solução³.

Os reagentes alcalinos, normalmente utilizados na neutralização convencional do pH da drenagem ácida (CaO, CaCO₃, NaOH, Na₂CO₃) produzem um volume considerável de resíduos sólidos ricos em ferro e outros metais, cujo descarte representa outro problema ambiental e custos adicionais³.

Muitos métodos físicos e químicos, incluindo a precipitação, eletrodeposição, troca iônica e osmose reversa, têm sido empregados no tratamento de efluentes com elevado teor de metais⁷. De todos os métodos citados acima, a precipitação é a mais comumente empregada. Entretanto, algumas limitações do processo podem ser apontadas, tais como custo, operação laboriosa, falta de seletividade do processo de precipitação e baixa eficiência na remediação de soluções diluídas⁸.

O tratamento através da adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que existem para remoção de metais em solução, especialmente quando se usa adsorventes naturais de baixo custo, como rejeitos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassa⁹. Embora o uso desses materiais não seja ainda comum, em geral, apresentam boa capacidade de adsorção. Inúmeros estudos têm objetivado a busca de um material adsorvente natural que seja de baixo custo e que tenha boa eficiência para remover metais em meio aquoso⁹⁻¹¹.

A quitosana é um copolímero de 2-amino-β(1-4)-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-β(1-4)-2-desoxi-D-glicopiranosose, preparada a partir da reação de desacetilação da quitina - biopolímero presente nas cascas de crustáceos e fungos. A quitosana tem mostrado ser um excelente material para remoção de metais de soluções aquosas. A presença de um percentual elevado de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica confere ao biopolímero características de uma polibase, capaz de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons de metais em soluções aquosas ácidas¹²⁻¹⁴.

Uma ampla revisão das inúmeras possibilidades de aplicações da quitina e da quitosana foi apresentada recentemente¹⁵. Foi destacada a versatilidade física que pode ser obtida a partir desses polímeros como a obtenção de fibras, filmes, géis, microesferas e membranas. Dentre esses inúmeros estudos, destacam-se a remoção de metais e de corantes em soluções aquosas.

A capacidade da quitosana de formar complexos com íons metálicos tem despertado o interesse de muitos pesquisadores^{8,16-24}. O cobre(II) é o íon mais estudado e bem caracterizado com relação à capacidade e ao mecanismo de adsorção pela quitosana²⁵. A prin-

cipal característica que pode afetar a propriedade de adsorção da quitosana é o grau de desacetilação, uma vez que controla a fração de grupos amino livres que podem estar disponíveis para interagir com íons metálicos em solução. A quitosana possui uma capacidade de adsorção de 5 a 6 vezes maior que a da quitina²⁶. Outros fatores como cristalinidade, afinidade pela água e massa molar também podem influenciar no processo de adsorção²⁶. A complexação do íon Fe(III) tem sido muito pouco investigada em quitosana e derivados. Dentre os trabalhos publicados, pode-se destacar os estudos do comportamento do Fe(II) e Fe(III) em solução aquosa sobre microesferas de quitosana e quitosana reticulada. Os resultados mostraram que o comportamento da adsorção é governado pelas interações químicas, sendo que a capacidade de adsorção do Fe(III) pela quitosana e quitosana reticulada foi maior do que Fe(II)²⁷. Em relação ao manganês(II) não existem estudos na literatura de adsorção da quitosana com este íon.

Uma das mais interessantes características da quitosana é sua versatilidade para modificações químicas. A presença de grupos amino propicia inúmeras modificações químicas da superfície do polímero. A dissolução de tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀) em uma solução de quitosana induz uma reticulação iônica entre os íons tripolifosfato (TPF) e os grupos amino protonados da quitosana. A reticulação da quitosana previne que o polímero seja dissolvido em meio ácido e introduz grupos fosfatos, os quais possuem sítios básicos que poderão interagir com íons H₃O⁺ e íons metálicos em solução aquosa podendo aumentar sua capacidade de remediação de ambientes aquáticos contaminados pela mineração de carvão²⁸.

O presente trabalho constitui-se em um estudo para avaliar o potencial da quitosana reticulada com tripolifosfato, na forma de microesferas, na remediação de águas contaminadas pela mineração de carvão.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

O grau médio de desacetilação (\overline{GD}) foi determinado por condutimetria, empregando um condutivímetro Micronal (B330) e um titulador automático Schott Gerate (T 80/20), e massa molar média viscosimétrica (\overline{M}_v), utilizando um viscosímetro de Ostwald. As microesferas foram preparadas utilizando-se uma bomba peristáltica, modelo 78016-30 Ismatec. A morfologia das microesferas foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura, modelo XL 30 Philips. Um banho termostatizado Mini Shaker, modelo MA 832 Marconi, foi empregado para os experimentos de adsorção. As medidas de pH foram realizadas, utilizando pHmetro, modelo pH/íon analyzer 350 Corning. As análises de infravermelho foram feitas através de um espectrômetro de infravermelho FT, modelo 16 PC Perkin Elmer, na região de 4000 - 400 cm⁻¹, em pastilhas de KBr. As análises termogravimétricas foram realizadas com um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA 50 com um programa de temperatura de 25-900 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio. As concentrações de ferro(III) e manganês(II), antes e após o tratamento das amostras, foram determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), empregando um espectrômetro Varian Spectra AA 50 e lâmpada de cátodo ôco HLA 4S.

Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas, empregando água destilada. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. As vidrarias de laboratório foram lavadas com detergente neutro, mantidas por

24 h em solução de ácido nítrico 1/1 (v/v) e lavadas com água destilada. A quitosana foi adquirida da empresa Purifarma (São Paulo). O reagente tripolifosfato de pentasódio foi doado pela empresa Copebrás (São Paulo). As soluções padrão de ferro(III) e manganês(II) foram preparadas a partir de soluções Titrisol® - Merck.

Caracterização da quitosana

O grau médio de desacetilação (\overline{GD}) de 90% foi determinado em triplicata por titulação condutimétrica a 25 °C. Uma amostra de 200 mg de quitosana foi transferida para um béquer de 600 mL, contendo 450 mL de solução de NaCl 0,001 mol L⁻¹ e 5,0 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e, após a dissolução do polímero, a titulação foi conduzida com um titulador automático com adição de 0,5 mL de NaOH 0,100 mol L⁻¹ a cada 20 s, sob atmosfera de nitrogênio²⁹.

A massa molar média viscosimétrica de 122,7 x 10³ g mol⁻¹ foi obtida pela medida da viscosidade intrínseca da quitosana via método de fluxo capilar com um viscosímetro simples de Ostwald a 25 °C, e usando a Equação de Mark-Houwink (Equação 5). Foram preparadas cinco soluções diluídas do biopolímero, que variaram de 1,0 x 10⁻⁴ a 5,0 x 10⁻⁴ g mL⁻¹, e o solvente usado foi uma mistura de 0,2 mol L⁻¹ de acetato de sódio e 0,3 mol L⁻¹ de ácido acético³⁰.

$$[\eta] = K(\overline{M})^a \quad (5)$$

Preparação das microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato (QTS -TPF)

A quitosana (3,0 g) foi dissolvida em 100 mL de ácido acético 1% (v/v). A solução viscosa obtida foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica acoplada a um banho que continha uma solução de tripolifosfato 10% (m/v). Em seguida, as microesferas foram filtradas e lavadas com água destilada, para remover o excesso de tripolifosfato residual; posteriormente, foram secas e acondicionadas em dessecador²⁸. O diâmetro médio das microesferas de QTS-TPF de 0,45 ± 0,05 mm foi determinado a partir da micrografia de 20 microesferas, através dos diâmetros dos eixos vertical e horizontal de cada uma. O polímero modificado foi caracterizado por análise térmica e por espectrometria no infravermelho. A porcentagem de grupos fosfatos presentes na reticulação foi analisada a partir da mineralização da amostra e determinação do teor de fosfato total por espectrometria UV-Vis em 650 nm³¹. O valor encontrado de 24,17% de TFP representa a média de três determinações.

Coleta e tratamento da amostra de água contaminada pela mineração de carvão

A amostra foi coletada em um único ponto do Rio Fiorita no município de Siderópolis/SC - Brasil, onde a atividade de exploração de carvão é intensa. A amostra, recolhida em um frasco plástico de polietileno com volume de 5 L, foi conduzida em caixa de isopor contendo gelo e acondicionada em geladeira, sob temperatura de 5 °C.

A amostra foi filtrada utilizando-se sistema de filtração à vácuo Advantec MFS, acoplado com membrana de 0,45 µm Schleicher & Schuell, a fim de retirar material particulado para posterior determinação da concentração de ferro(III) e manganês(II) por FAAS. A seguir, foi submetida a dois tipos de tratamentos. No primeiro, os experimentos foram realizados em batelada e no segundo, em coluna.

Estudos de neutralização da acidez e da remoção de ferro(III) e manganês(II) da amostra realizados em batelada

Os estudos realizados em batelada foram conduzidos em frascos fechados, onde amostras de microesferas de QTS-TPF foram colocadas em contato com 25 mL da amostra durante 10 h em um banho termostático a uma temperatura de 30 °C, sob agitação de 220 rpm para posterior determinação da concentração remanescente de íons hidrônio (H₃O⁺), ferro(III) e manganês(II). O tempo de contato de 10 h foi necessário para atingir o equilíbrio de neutralização do íons H₃O⁺ presentes no meio aquoso. As concentrações de ferro foram determinadas por leituras diretas no espectrômetro, enquanto que as concentrações de manganês sofreram diferentes diluições para serem lidas por FAAS.

Estudos de neutralização e remoção de ferro(III) e manganês(II) da amostra realizados em coluna

Uma coluna de vidro de 1,0 cm de diâmetro por 7,0 cm de altura foi empacotada com 2,0 g de microesferas de QTS-TPF, sendo que a concentração de íons H₃O⁺ foi monitorada em fluxo. Para tanto, o eletrodo de pH foi fixado em uma cela de acrílico especificamente desenvolvida e acoplada ao sistema logo após a passagem da amostra pela coluna. Antes de iniciar as medidas, um volume morto inicial de 10 mL foi desprezado. O fluxo da amostra foi mantido constante com uma bomba peristáltica com vazão de 1,1 mL min⁻¹. Alíquotas de 10 mL foram coletadas para determinação da concentração dos metais. As determinações foram idênticas ao sistema em batelada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise do pH e das concentrações dos íons ferro(III) e manganês(II) na amostra

O valor do pH inicial da amostra de água foi 2,5, caracterizando um meio extremamente ácido, atribuído à oxidação da pirita (FeS₂) e conseqüente produção de H₂SO₄ como responsáveis pela acidez dos efluentes de mineração de carvão¹⁴.

As concentrações iniciais de ferro(III) e manganês(II) na amostra foram determinadas, utilizando-se os resultados obtidos das curvas de calibração externa com padrões de soluções aquosas para ferro(III) e manganês(II). A partir dos dados apresentados na Tabela 1, observa-se que o valor de pH e as concentrações de ferro(III) e manganês(II), ultrapassam os padrões de qualidade de águas estipulados pela legislação brasileira (Resolução nº 20 do CONAMA de 1986)³².

Tabela 1. Valores de pH e concentrações de ferro(III) e manganês(II) permitidas pelas normas da legislação brasileira

Parâmetros	Rio Fiorita, mg L ⁻¹	Res. CONAMA, mg L ⁻¹
pH	2,5 ± 0,1	6-9
Ferro	42,5 ± 0,4	0,3
Manganês	12,5 ± 0,3	0,1

Caracterização da quitosana reticulada

Para caracterizar a QTS-TPF foram realizadas análises de IV e TGA. Os espectros de IV da QTS e da QTS-TPF estão mostrados na Figura 1. No espectro (a), as bandas 1656 e 1590 cm⁻¹ correspondem, respectivamente, às vibrações de estiramento C=O de

amida secundária, sendo uma contribuição da quitina, e às vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária. Atribui-se a banda em 1380 cm^{-1} à deformação assimétrica de C-H do grupo CH_3 referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, visto que a quitosana não está completamente desacetilada. A banda presente em 1084 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento vibracional C-O de álcool primário¹².

No espectro (b) a interação do reagente tripolifosfato ocorre através dos grupos amino protonados (NH_3^+) da quitosana, portanto, uma interação iônica pode ser evidenciada na região próxima a 1552 cm^{-1} . As bandas em 1228 e 889 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de estiramento do grupo P=O do grupo fosfato e em 527 cm^{-1} aparecem as vibrações de deformação²⁸.

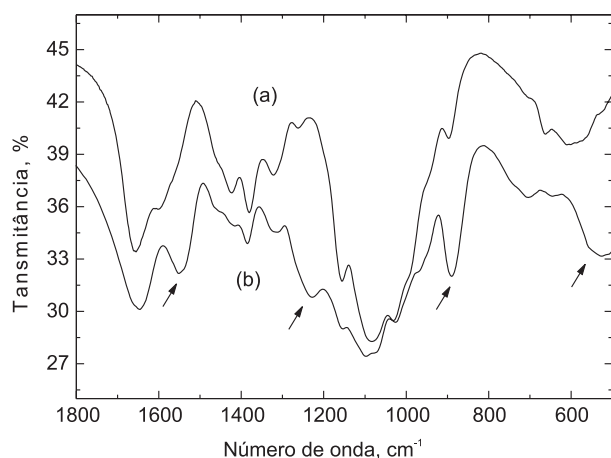


Figura 1. Espectro do infravermelho da QTS (a) e QTS-TPF (b) em pastilha de KBr

As análises de TGA, realizadas com a QTS e a QTS-TPF, revelaram a perda de água e de massa (Figura 2). Nos termogramas, verifica-se que a temperatura de decomposição da QTS (a) foi de $325\text{ }^\circ\text{C}$, correspondendo a uma perda de massa de $65,0\%$, enquanto o TGA da QTS - TPF (b) apresentou dois picos: o primeiro em $70,6\text{ }^\circ\text{C}$, com uma perda de massa de $15,6\%$, em virtude da desidratação e o segundo pico em $247\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à decomposição do QTS-TPF com $37,30\%$ de perda de massa. Estes valores de temperatura representam os pontos de máxima perda de massa dos materiais poliméricos e foram determinados pela curvas de DTG.

Ao comparar as temperaturas de decomposição da QTS e da QTS-TPF constata-se uma diminuição da estabilidade térmica da QTS-TPF, atribuída à redução da cristalinidade da quitosana e introdução dos grupos fosfatos, confirmando a obtenção de um novo material.

Estudo de neutralização da amostra realizado em batelada

A Figura 3 ilustra o perfil de pH em função da massa de microesferas de QTS-TPF na adsorção dos íons H_3O^+ . A análise da curva revelou que o pH sofreu variação em decorrência da massa adicionada de microesferas de QTS-TPF. O perfil da curva indica que pequenas quantidades de microesferas, aproximadamente $0,2\text{ g}$, são suficientes para ajustar o pH de 25 mL de amostra de água para valores próximos de $6,0$, com tempo de contato de 10 h . Os valores de pH da amostra tratada com microesferas de QTS-TPF estão de acordo com os valores sugeridos pela Resolução nº 20 do CONAMA de 1986 (Tabela 1)³². Portanto, 1 kg de micro-

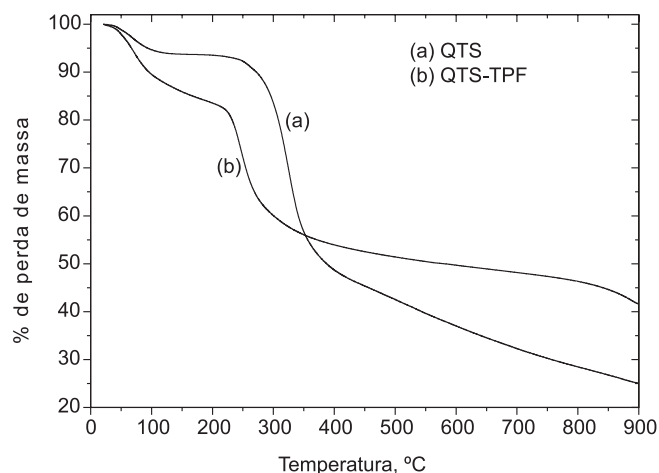


Figura 2. Termogramas de TGA da QTS (a) e QTS-TPF (b), sob atmosfera de nitrogênio

esferas seria capaz de elevar o pH de 125 L de água de mineração de carvão de $2,5$ para $6,0$, o qual corresponde a uma capacidade de neutralização da acidez de 395 mmol de H_3O^+ por kg de microesferas.

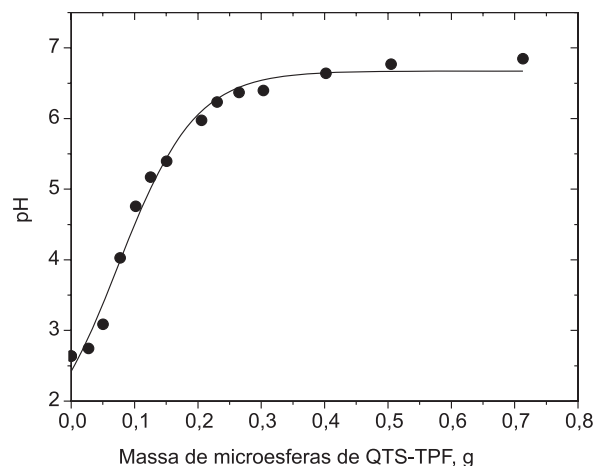


Figura 3. pH versus massa de microesferas de QTS-TPF

Estudo da remoção de ferro(III) e manganês(II) da amostra realizado em batelada

A Figura 4 ilustra a remoção de metais em experimentos em batelada. Aproximadamente $0,1\text{ g}$ de microesferas de QTS-TPF foram suficientes para elevar o pH de $2,5$ para $4,7$ e remover praticamente 100% de ferro(III), enquanto $0,4\text{ g}$ de microesferas de QTS-TPF foram necessários para remover praticamente 90% de manganês(II). Isto se deve, provavelmente, à formação de hidróxidos e/ou óxidos insolúveis de ferro(III) em função da elevação do pH. Em relação ao manganês, a remoção é atribuída à formação do complexo polímero-metal, pois para iniciar a precipitação deste íon o pH deve ser maior $8,5$, o que não foi alcançado no tratamento com as microesferas (Figura 3). O mecanismo de complexação do íon manganês será discutido mais adiante, na seção de estudo de remoção pelo método dinâmico.

Os íons manganês(II) provavelmente estariam sendo complexados através dos grupos hidroxilas do TPF ligados ionicamente na quitosana, haja visto que o grau de reticulação foi elevado e que

os grupos hidroxilas da quitosana não são eficientes para complexação com manganês(II). Trabalhos anteriormente desenvolvidos comprovaram a eficiência das microesferas de QTS no tratamento de efluentes de mineração de carvão com a elevação do pH e a remoção total de ferro(III). No entanto, permanece a total ineficiência para a remoção dos íons manganês(II)^{14,33}. A adição do tripolifosfato contribuiu significativamente na remoção dos íons manganês do meio aquoso.

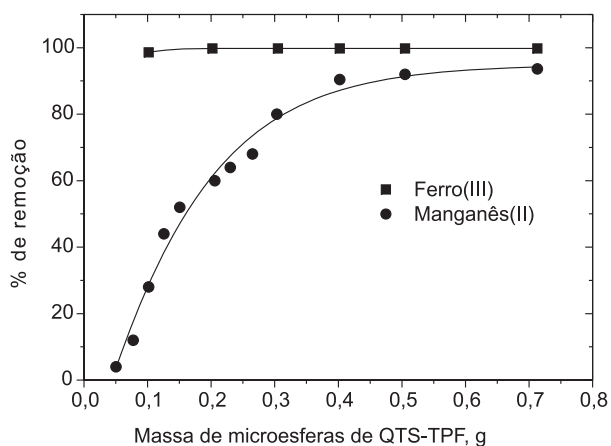


Figura 4. Porcentagem de remoção de ferro(III) e manganês(II) da amostra

Estudo de neutralização da amostra pelo método dinâmico

A Figura 5 ilustra o experimento que apresenta uma coluna que contém o adsorvente empacotado sobre o leito de lã de vidro. A capacidade de neutralização da coluna foi determinada com uma solução padrão de H_2SO_4 $0,01092 \text{ mol L}^{-1}$. O comportamento da coluna é típico de uma curva de neutralização e a capacidade de neutralização em mmol kg^{-1} foi determinada a partir do máximo coeficiente angular da curva. A queda inicial da curva de neutralização pode ser atribuída à presença de espécies hidróxidos de manganês, cujo pK_a é em torno de 5,1³⁴. A capacidade de neutralização da coluna foi atingida após a passagem de 76 mL de solução de H_2SO_4 e 141 mL de amostra pela coluna, com uma vazão de $1,1 \text{ mL min}^{-1}$. A partir da concentração inicial de H_2SO_4 e do pH inicial da amostra, a coluna em estudo apresentou uma capacidade real de neutralização de $415 \text{ mmol H}_3O^+ \text{ kg}^{-1}$ para uma solução H_2SO_4 e $223 \text{ mmol H}_3O^+ \text{ kg}^{-1}$ para amostra de água. A diminuição da capacidade de neutralização da coluna pode ser atribuída ao fato de que muitos sítios de adsorção podem estar sendo utilizados para a complexação dos metais presentes na amostra.

A reação de neutralização em fase sólida é lenta devido às características do material adsorvedor, portanto, os sistemas estático (batelada) e dinâmico (coluna) possuem diferentes propriedades na cinética de adsorção. No sistema estático, o tempo de contato da amostra foi suficiente para atingir o equilíbrio da reação. No sistema dinâmico, o equilíbrio não é alcançado pelo fato do tempo de contato entre a solução e o sólido depender da vazão de fluxo da amostra na coluna.

Os resultados estáticos e dinâmicos indicam que a capacidade de elevação do pH no tratamento com microesferas de QTS-TPF dispensa a necessidade de uma pré-neutralização da acidez da amostra, a qual é prevista no tratamento convencional, podendo, dessa forma, reduzir o número de etapas necessárias para a remediação dos ambientes aquáticos contaminados pela mineração de carvão e os custos desta remediação.

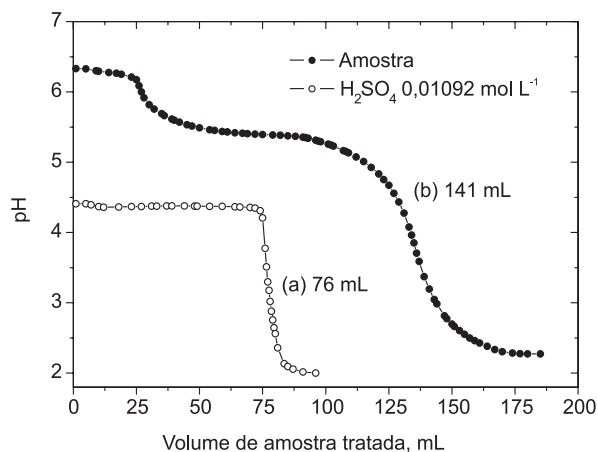


Figura 5. Curva de ruptura para adsorção dos íons H_3O^+ pelas microesferas de QTS-TPF

Estudo da remoção dos íons ferro(III) e manganês(II) pelo método dinâmico

Os estudos da remoção de ferro(III) e manganês(II) pelo método dinâmico (Figura 6) foram realizados com o recolhimento de alíquotas após a passagem da amostra pela coluna, seguido do monitoramento do pH. Inicialmente, nos primeiros volumes, a quantidade de ferro foi totalmente removida. A remoção dos íons ferro(III) da amostra está diretamente relacionada ao pH da amostra no estudo dinâmico. Para manter uma concentração de ferro ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$) previsto pela Resolução nº 20 do CONAMA³¹, a coluna teve capacidade de purificar 180 mL de água com uma vazão de $1,1 \text{ mL min}^{-1}$. A partir deste ponto, a concentração de ferro(III) da amostra começa a crescer significativamente, até atingir sua concentração inicial.

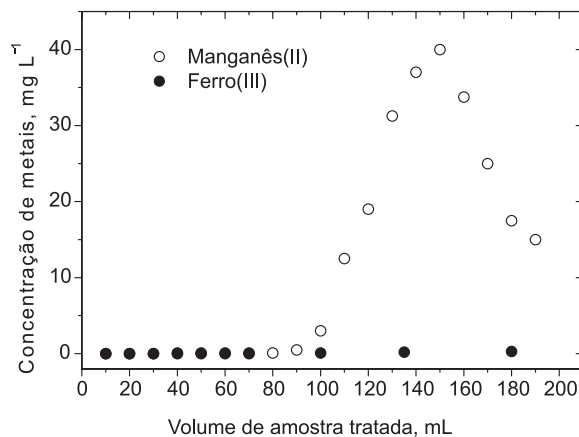


Figura 6. Concentração de ferro(III) e manganês(II) versus volume de amostra tratada

O estudo da remoção dos íons manganês(II) pelo método dinâmico apresentou resultados interessantes. No início do experimento, os íons manganês(II) foram sendo removidos, bem como os íons ferro(III) e além disso ocorreu a neutralização da acidez da amostra. Com a passagem de volumes maiores que 100 mL, observou-se uma elevação da quantidade dos íons manganês(II) durante o recolhimento das alíquotas, extrapolando o valor inicial da concentração dos íons manganês da amostra. Isso se deve à pré-concentração no início do tratamento dos íons manganês e, no mo-

mento em que ocorre a saturação dos sítios, a amostra de água torna-se ácida e inicia o processo de dessorção destes íons retidos pela coluna. O mecanismo proposto para dessorção do íon manganês(II) pela QTS-TPF é similar ao observado por Lee *et al.*²⁸ para o decréscimo da adsorção do íon cobre(II) pela mesma resina quelante, em função do pH da solução (Figura 7).

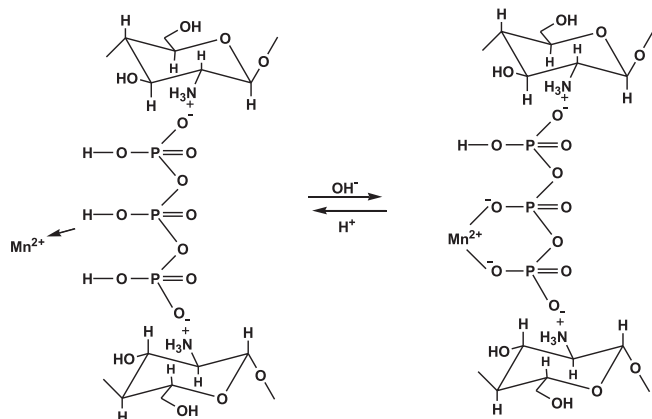


Figura 7. Processo de dessorção dos íons manganês(II)

CONCLUSÕES

As microesferas de QTS-TPF mostraram ser um material promissor para remediação da acidez, remoção de ferro e manganês de águas contaminadas pela mineração de carvão.

Os resultados obtidos em relação à remoção de ferro(III) e manganês(II) são interessantes, uma vez que são poucas as alternativas existentes para recuperação de águas com esse tipo de contaminação, sendo as microesferas de QTS-TPF um novo adsorvente para tratamento de águas contaminadas pela mineração de carvão.

Outra vantagem seria que o biopolímero contendo nitrogênio e fósforo, que foi utilizado no tratamento da água pode ser descartado no meio ambiente após a dessorção dos metais, sem prejuízo para os ecossistemas.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, ao grupo QUITTECH e ao Laboratório Central de Análises do DQ da UFSC por seu suporte técnico.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.siecesc.com.br>, acessada em Maio 2004.
2. Milioli, G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1999.
3. Ortiz, L.; Teixeira, E. C.; *Meio Ambiente e Carvão: Impactos da exploração e utilização*, FEPAM: Porto Alegre, 2002.
4. Salomons, W.; *J. Geochem. Explor.* **1995**, *52*, 5.
5. Hodson, P. V.; *Aquat. Toxicol.* **1988**, *11*, 3.
6. Galaris, D.; Evangelou, A.; *Crit. Rev. Oncol. Hemat.* **2002**, *42*, 93.
7. Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z.; *Chemosphere* **2004**, *54*, 987.
8. Juang, R. S.; Shao, H. J.; *Water Res.* **2002**, *36*, 2999.
9. Kumar, P.; Dara, S. S.; *Agr. Wastes* **1982**, *4*, 213.
10. Kapoor, A.; Viraraghavan, T.; *Bioresour. Technol.* **1995**, *53*, 195.
11. Yabe, M. J. S.; Oliveira, E.; *Adv. Environ. Res.* **2003**, *7*, 263.
12. Muzzarelli, R. A. A.; *Chitin*, 1st ed., Pergamon Press: Oxford, 1977.
13. Mathur, N. K.; Narang, C. K.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 938.
14. Fávere, V. T.; Laus, R.; Laranjeira, M. C.; Martins, A. O.; Pedrosa, R. C.; *Environ. Technol.* **2004**, *25*, 861.
15. Kumar, M. N. V. R.; *React. Funct. Polym.* **2000**, *46*, 1.
16. Muzzarelli, R. A. A.; Weckx, M.; Filippini, O.; Sigon, F. O.; *Carbohydr. Polym.* **1989**, *11*, 293.
17. Fávere, V. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 1994.
18. Tseng, R.-L.; Wu, F.-C.; Juang, R.-S.; *J. Environ. Sci. Health* **1999**, *34*, 1815.
19. Cárdenas, G.; Orlando, P.; Edelio, T.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2001**, *28*, 167.
20. Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A.; El Meray, M.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1523.
21. Varma, A. J.; Deshpande, S. V.; Kennedy, J. F.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 77.
22. Yang, T. C.; Zall, R. R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1984**, *23*, 168.
23. Klug, M.; Sanches, M. N. M.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 410.
24. Valentini, A.; Klug, M.; Laranjeira, M. C. M.; Fiori, S.; Fávere, V. T.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 12.
25. Justi, K. C.; Laranjeira, M. C. M.; Neves, A.; Mangrich, A.; Fávere, V. T.; *Polymer* **2004**, *45*, 6285.
26. Guibal, E.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 43.
27. Ngah, W. S.; Ghani, S. Ab.; Kamari, A.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 443.
28. Lee, S.-T.; Mi, F.-L.; Shen, Y.-J.; Shyu, S.-S.; *Polymer* **2001**, *42*, 1879.
29. Raymond, L.; Frederick, G. M.; Marchessault, R. H.; *Carbohydr. Res.* **1993**, *246*, 331.
30. Rinaudo, M.; Milas, M.; Lê Dung, P.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1993**, *15*, 281.
31. American Public Health Association; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; 15th ed., APHA: Washington, 1980, p. 409-421.
32. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 4^o ed.; *Resoluções CONAMA* 1984 - 1991, Brasília, 1992.
33. Muzzarelli, R.; Rochetti, R.; *Talanta* **1974**, *21*, 1137.
34. Marti, F. B.; Conde, F. L.; Jimeno, S. A.; Mendez, J. H.; *Química Analítica Cualitativa*, 15th ed., Paraninfo: Madrid, 1994.