

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Mecanismo de acumulação de ferro e arsênio
em biomassa vegetal fibrosa”

Autora: Gabriela Cordeiro Silva
Orientadora: Prof^ª. Virgínia S. T. Ciminelli
Co-Orientadora: Prof^ª. Regina Pinto de Carvalho

Fevereiro de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Gabriela Cordeiro Silva

“Mecanismo de acumulação de ferro e arsênio
em biomassa vegetal fibrosa”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Prof^a. Virgínia S. T. Ciminelli

Co-Orientadora: Prof^a. Regina Pinto de Carvalho

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2008

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho pude contar com a ajuda e o apoio de diversas pessoas as quais gostaria de agradecer.

Agradeço primeiramente a *Deus* pelas oportunidades que apareceram no meu caminho.

À professora Virgínia, por ter aceitado me orientar, pelas sugestões e críticas, pela avaliação do meu trabalho e pelos recursos e infra-estrutura disponibilizados. À professora Regina por todos esses anos de convivência, por acreditar em mim, por me apoiar sempre e por ter aberto as portas para meu ingresso na vida acadêmica.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Hidrometalurgia por terem me acolhido tão bem. À Ilda pela disposição e alegria. Ao Olídeo e à Ângela pela simpatia e auxílio. À Sica pelo bom humor e força nas análises de meus resultados. À Cláudia pela convivência agradável e disposição em ajudar. À Christina, pela gentileza e eficiência. À Ângela de Mello pelo apoio e pelas dicas importantes. Aos companheiros, Adélia, Clauson, Daniel, Fernando, Gra e Júlio, pelo convívio amigável, troca de experiência e momentos de descontração.

Aos funcionários do Laboratório de Análises Químicas, em especial aos técnicos Sandro e Judite, pela disponibilidade em me atender.

Aos professores e funcionários do Departamento de Metalurgia e de Minas em especial ao Prof Wander Luiz por permitir que eu operasse o equipamento de FTIR para minhas análises e à Isabel pela gentileza e disposição em preparar as pastilhas de KBr.

Ao professor Luiz Fernando e seu aluno Carlos Eduardo pelas medidas de FT-Raman e por terem me recebido tão bem em Juiz de Fora. Ao Eduardo, aluno do CDTN, pelas medidas de FTIR. Ao Igor pelo auxílio no tratamento dos dados de EXAFS e pelas medidas de Mössbauer. Ao “amigo” Gil do sacolão por fornecer gratuitamente a matéria prima para este trabalho e por sua simpatia.

À Capes, ao Grupo Novas, à Fapemig e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo uso de suas instalações.

A todos os meus queridos amigos da graduação e às amigas de sempre, Caju e Sisa, por serem uma fonte extra de energia.

À minha família que sempre me deu força e apoiou minhas decisões, em especial aos meus pais e a minha irmãzinha, que estão ao meu lado em todos os momentos, me aconselhando e incentivando e ao meu amor por seu carinho e compreensão nos meus momentos de estresse.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Arsênio.....	2
1.2. Alface como biomassa.....	7
1.3. Biossorção.....	10
1.4. Objetivos e organização geral da dissertação.....	15
2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	17
2.1. Espectroscopia de Absorção Atômica.....	18
2.2. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado..	19
2.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	21
2.4. Espectroscopia Raman.....	28
2.5. Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	31
2.6. Espectroscopia Mössbauer.....	37
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	43
3.1. Ensaio Químico.....	43
3.1.1 Preparação da biomassa e extração de constituintes.....	43
3.1.2 Ensaio cinético e de sorção.....	45
3.2. Técnicas analíticas.....	47
3.2.1 AAS e ICP-MS.....	47
3.2.2 FTIR.....	47
3.2.3 FT-Raman.....	48
3.2.4 Raman dispersivo.....	48
3.2.5 XAS.....	48
3.2.6 Espectroscopia Mössbauer.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1. Caracterização da biomassa.....	50
4.1.1 Efeito da lavagem em meio ácido.....	50
4.1.2 Efeito da esterificação.....	56
4.2. Estudo do mecanismo de sorção do ferro.....	57
4.3. Estudo do mecanismo de sorção do arsênio.....	68
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
5.1. Conclusões.....	76

5.2.	Perspectivas de trabalhos futuros.....	77
5.3.	Produção científica gerada a partir do presente trabalho.....	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1:	(a) Especificação do <i>As(III)</i> e (b) do <i>As(V)</i> em função do pH – força iônica de aproximadamente 0,01 mol/L (Smedley & Kinniburgh, 2002).....	02
Figura 1.2:	Diagrama Eh-pH das espécies aquosas de <i>As</i> no sistema <i>As-O₂-H₂O</i> a 25°C e a uma pressão total de 1bar (Smedley & Kinniburgh, 2002).....	03
Figura 1.3:	(a) Diagrama pH-pE para o ferro (Faust & Aly, 1998) e (b) distribuição das espécies de <i>Fe(III)</i> em função do pH (Gregory, 2005).....	04
Figura 1.4:	Estrutura da celulose (Fibersource, 2008).....	08
Figura 1.5:	Estrutura da hemicelulose (Pruitt, 2008).....	08
Figura 1.6:	(A) Estruturas do homogalacturonano (tipo de pectina) (CCRC, 2007) e (B) do ácido galacturônico, que o compõe (TCI, 2008).....	08
Figura 1.7:	Modelo proposto para a sorção do íon cobre em folhas secas de alface (Carvalho <i>et al.</i> , 2003).....	09
Figura 1.8:	Exemplo de isoterma de Langmuir (Carvalho <i>et al.</i> , 2005).....	12
Figura 1.9:	(a) Exemplo de uma curva cinética do modelo de pseudo-segunda ordem e (b) sua linearização (adaptado de Deng <i>et al.</i> , 2006).....	14
Figura 2.1:	Esquema de um equipamento de absorção atômica (Levinson, 2002).....	18
Figura 2.2:	Exemplo de uma curva de calibração obtida em análise de absorção atômica (Levinson, 2002).....	19

Figura 2.3:	Esquema de funcionamento de um instrumento de ICP-MS (Spence,2006).....	20
Figura 2.4:	Modos de vibração da molécula de água.....	22
Figura 2.5:	Modos de vibração da molécula de dióxido de carbono.....	23
Figura 2.6:	Gráfico da energia potencial molecular para a ligação <i>O-H</i> da água em função da distância interatômica. As linhas representam os níveis quânticos vibracionais (Smith, 1998).....	25
Figura 2.7:	Modelo massa-mola para uma molécula diatômica (Freitas, 2002).....	25
Figura 2.8:	Esquema de um espectrômetro de infravermelho por FTIR (Tutorial da Bruker Optics).....	27
Figura 2.9:	Esquema das medidas Raman (CSU, 2007).....	30
Figura 2.10:	Princípio da absorção de raios-X (Newville, 2004).....	31
Figura 2.11:	(a) Espectro de absorção de um átomo isolado e (b) de uma molécula diatômica (Mazali, 1998).....	32
Figura 2.12:	Representação de um espectro de absorção de raios-X, mostrando as principais regiões (adaptado de Mazali, 1998).....	33
Figura 2.13:	Esquema da montagem de uma linha XAS (Mazali, 1998).....	35
Figura 2.14:	(a) Gráfico de $\mu(E)$ mostrando a eliminação do sinal de fundo $\mu_0(E)$; (b) gráfico de $\chi(k)$ multiplicado por k^2 ; (c) Gráfico da função de distribuição radial com o primeiro pico selecionado (aptado de Newville, 2004).....	36

Figura 2.15:	(a) Recuo de um núcleo livre na emissão ou absorção de um raio γ e (b) emissão ou absorção de um raio γ sem recuo do núcleo em uma matriz sólida (RSC, 2008).....	37
Figura 2.16:	Esquema do efeito Mössbauer com fonte e absorvedor idênticos (RSC, 2008).....	38
Figura 2.17:	Espectro simples mostrando a escala de velocidade e o movimento da fonte em relação ao absorvedor (RSC, 2008).....	39
Figura 2.18:	(a) Efeitos do deslocamento isomérico e (b) da separação de quadrupolo elétrico no espectro Mössbauer (Bland, 2003).....	40
Figura 2.19:	Efeito da interação hiperfina magnética ou separação Zeeman nuclear no espectro Mössbauer (Bland, 2003).....	41
Figura 2.20:	Elementos da tabela periódica que podem ser estudados por Mössbauer (em negrito) e os mais usados (em cinza claro) (RSC, 2008).....	41
Figura 2.21:	Decaimento nuclear do ^{57}Co para ^{57}Fe , gerando um raio γ de 14,4keV (Bland, 2003).....	42
Figura 4.1:	Espectros FTIR das amostras de biomassa <i>in natura</i> e após lavagem ácida (pH 4,0): (a) região entre 500cm^{-1} e 4000cm^{-1} ; (b) ampliação da área destacada em (a) (região entre 1000 e 1800cm^{-1}).....	51
Figura 4.2:	Espectros FTIR da biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e após extração ácida (pH 1,8).....	52
Figura 4.3:	Espectro FTIR dos polissacarídeos removidos na extração ácida (pH 1,8).....	53

Figura 4.4:	Espectro FTIR das amostras de biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e lavada em meio ácido e, em seguida, lavada em água deionizada (pH 7,0) (região entre 1000cm^{-1} e 1800cm^{-1}).....	54
Figura 4.5:	Espectro Raman dispersivo da fase aquosa na extração de aminoácidos.....	55
Figura 4.6:	Espectro FT-Raman da amostra de biomassa <i>in natura</i> , destacando o pico correspondente ao estiramento de nitrato (NO_3^-).....	55
Figura 4.7:	Espectro FTIR da biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e esterificada (região entre 1000cm^{-1} e 1800cm^{-1}), destacando o pico em 1442cm^{-1} , correspondente ao dobramento simétrico C-H de $-\text{O}-\text{CH}_3$	56
Figura 4.8:	Curvas cinéticas experimentais com o ajuste de pseudo-segunda ordem da média dos valores obtidos para os íons de Fe(II) e Fe(III)	58
Figura 4.9:	Carregamento de ferro em alface tratada com solução ácida (pH 4,0) (A) lavada e (B) não lavada em água deionizada; Tamanho de partículas: (1) menor que 0,297mm; (2) de 0,297mm a 0,420mm; (3) de 0,420mm a 0,590mm; (4) de 0,590mm a 0,840mm; (5) de 0,840mm a 1,000mm.....	59
Figura 4.10:	Comparação entre o carregamento de ferro (A) em alface não esterificada e (B) em alface esterificada.....	60
Figura 4.11:	Espectro XANES na borda K do Fe das amostras de biomassa carregadas com ferro e dos padrões de Fe(II) e Fe(III) medidos.....	61
Figura 4.12:	Espectros Mössbauer das amostras de biomassa carregadas com (a) Fe(II) e (b) Fe(III)+As(V)	62

Figura 4.13:	Estruturas de coordenação de carboxilatos metálicos: (I) iônica; (II) monodentada; (III) bidentada mononuclear; (IV) bidentada binuclear (Palácios <i>et al.</i> , 2004).....	63
Figura 4.14:	Estrutura de um acetato de <i>Fe(III)</i> (Turte <i>et al.</i> , 2002).....	64
Figura 4.15:	Curva experimental e ajuste do espectro EXAFS na borda K do <i>Fe</i>	65
Figura 4.16:	(a) Magnitude e (b) parte real da transformada de Fourier da função EXAFS mostrada na Figura 4.15.....	66
Figura 4.17:	Modelo para a coordenação do <i>Fe(III)</i> dentro da biomassa composta por folhas secas de alface.....	67
Figura 4.18:	Curva cinética experimental com o ajuste de pseudo-segunda ordem para a sorção de <i>As(V)</i>	69
Figura 4.19:	Isoterma de sorção para o <i>As(V)</i> com o ajuste de Langmuir. A biomassa foi previamente carregada com <i>Fe(III)</i> ($q_{Fe} = 0,22\text{mmol/g}$).....	70
Figura 4.20:	Espectros XANES na borda K do <i>As</i> das amostras de biomassa carregadas com ferro e arsênio e dos padrões de <i>As(III)</i> e <i>As(V)</i> medidos.....	71
Figura 4.21:	Espectro EXAFS na borda K do <i>As</i> da biomassa carregada com ferro e arsênio; ajuste considerando-se a primeira esfera de coordenação.....	73
Figura 4.22:	(a) Magnitude e (b) parte real da transformada de Fourier do espectro EXAFS mostrado na Figura 4.21. O ajuste considera apenas a primeira esfera de coordenação.....	74

Figura 4.23: Modelo para a coordenação do $Fe(III)$ e do $As(V)$ dentro da biomassa composta por folhas secas de alface.....	75
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1:	Reagentes usados nos ensaios químicos.....	43
Tabela III.2:	Descrição das peneiras utilizadas na separação da biomassa....	45
Tabela IV.1:	Taxa de sorção inicial, constante da taxa de sorção e quantidade de íons de ferro sorvidos no equilíbrio obtidos no ajuste da curva cinética.....	57
Tabela IV.2:	Áreas relativas dos subespectros Mössbauer de <i>Fe(II)</i> e <i>Fe(III)</i> nas amostras medidas.....	62
Tabela IV.3:	Resultados dos ajustes da estrutura local do ferro nas folhas de alface.....	67
Tabela IV.4:	Taxa de sorção inicial, constante da taxa de sorção e quantidade de íons de arsênio sorvidos no equilíbrio obtidos no ajuste da curva cinética.....	68
Tabela IV.5:	Valores de capacidade sortiva de alguns sorventes na remoção de <i>As(V)</i>	70
Tabela IV.6:	Concentrações de <i>As(III)</i> em solução antes e após contato com a resina LC SAXS.....	72

LISTA DE NOTAÇÕES

- AAS: Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção Atômica)
- b : constante de Langmuir
- BET: Brunauer-Emmet-Teller
- c : velocidade da luz
- C_i : concentração inicial
- C_f : concentração final
- DI: água deionizada
- DR: Dubinin-Radushkevich
- E_0 : energia da borda de absorção
- ΔE_{vib} : diferença entre os níveis vibracionais de uma molécula
- EPR: Electron Paramagnetic Resonance (Ressonância Paramagnética Eletrônica)
- EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine-Structure
- F : força de restauração
- $f(k)$: amplitude de espalhamento
- FTIR: Fourier Transformed Infrared spectroscopy (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
- h : taxa de sorção inicial ou constante de Planck
- I_0 : intensidade do feixe incidente
- I_t : intensidade do feixe transmitido
- I_f : intensidade monitorada da linha de fluorescência
- ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado)
- K : constante de força da mola (força da ligação química)
- k : constante da taxa de reação cinética
- LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- M : massa do átomo
- m : massa do elétron
- N : número de átomos vizinhos
- NEEM: Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular
- q : número de sítios ativos ocupados pelo sorvato
- q_e : quantidade de íons metálicos sorvidos no equilíbrio
- q_{max} : capacidade máxima de sorção
- q_t : quantidade de íons metálicos sorvidos no tempo t

R : distância interatômica

S : quantidade de sorvente

t : espessura ou tempo

UFJF: Universidade Federal de Juiz de Fora

UFC: Universidade Federal do Ceará

V : volume da solução

W : número de onda da radiação incidente

x : deslocamento (variação no comprimento da ligação)

x_0 : deslocamento máximo

XANES: X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy

XAS: X-ray Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorção de Raios-X)

α : polarizabilidade

$\delta(k)$: mudança de fase do espalhamento

λ : comprimento de onda

μ : massa reduzida

$\mu(E)$: coeficiente de absorção

$\mu_0(E)$: função de fundo que representa a absorção de um átomo isolado

$\Delta\mu_0(E)$: salto na absorção

ν : frequência

θ : constante de fase

σ^2 : desordem na distância ao átomo vizinho

RESUMO

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a sorção de ferro e arsênio por folhas secas e trituradas de alface visando estabelecer o mecanismo de acumulação de arsênio por alface. Diversas técnicas espectroscópicas foram utilizadas para caracterizar a biomassa e investigar os estados de oxidação e vizinhos das espécies de ferro e arsênio sorvidas. Os resultados indicam que o arsênio só é sorvido quando a biomassa é previamente carregada com ferro. A sorção dos íons de ferro e arsênio é rápida, com cerca de 80 a 90% dos íons sendo sorvidos nos primeiros 60 minutos de contato com a biomassa, indicando um fenômeno de superfície. A capacidade sortiva máxima para o íon de $As(V)$ em biomassa carregada com ferro (0,22mmol/g) é de 0,13mmol/g, comparável aos maiores valores encontrados na literatura para sorventes contendo ferro. A quantidade de $As(III)$ adsorvido não foi significativa (0,03mmol/g) em nenhum dos valores de pH utilizados (pH 3,0 e 10,0). A esterificação da biomassa provoca uma queda de 84% no carregamento de ferro indicando que o ferro se liga predominantemente aos grupos carboxílicos presentes. Os resultados de XANES e Mössbauer mostram que o ferro e o arsênio são oxidados durante a sorção e os ensaios de especiação com resina provam que a oxidação do arsênio não ocorre em solução. A presença do grupo nitrato nos espectros Raman dos aminoácidos presentes na alface levam à hipótese de que este grupo é o provável agente oxidante do ferro e do arsênio. Os resultados de EXAFS indicam que o ferro é coordenado por 6 átomos de oxigênio (distância $Fe-O$ de 2,0Å) e 2 de carbono (distância $Fe-C$ de 2,81Å) em uma estrutura bidentada mononuclear e o arsênio é coordenado por 4 átomos de oxigênio (distância $As-O$ de 1,69Å) em uma geometria tetraédrica. O papel essencial do ferro na sorção do arsênio sugere que os tetraedros AsO_4 estão diretamente ligados aos octaedros FeO_6 na biomassa na forma monodentada. Estes resultados apresentam um modelo que permite explicar o quadro de acumulação de arsênio apresentado por folhas de alface crescidas em regiões de mineração onde os solos e as águas são ricos em ferro.

ABSTRACT

The general aim of the present work is to study iron and arsenic sorption in dried and ground lettuce leaves, in order to investigate in detail the mechanism of arsenic accumulation on lettuce. Several spectroscopic techniques were used to characterize the biomass as well as to investigate the oxidation states and neighborhood of the adsorbed iron and arsenic species. The results indicate that arsenic is sorbed only when the biomass is previously loaded with iron. The removal rate of iron and arsenic by the biomass is high, with 80 to 90% of the total amount of metal being removed within 60 minutes, suggesting very active surface phenomena on the biomass. The maximum adsorption capacity for $As(V)$ in iron loaded biomass (0.22mmol/g) is 0.13mmol/g, comparable to the highest values found in the literature for sorbents containing iron. The kinetic tests for $As(III)$ were carried out at pH=3.0 and pH=10.0 but the sorption was not effective (0.03mmol/g) under these conditions. Esterification of the biomass provokes a decrease of 84% in iron loading, indicating preferential iron binding to carboxyl groups. XANES and Mössbauer spectroscopy results show that iron and arsenic are oxidized during sorption. Resin speciation tests showed that arsenic oxidation does not occur in the solution. Raman spectra showed the presence of nitrate, suggesting that this anion could be responsible for iron and arsenic oxidation. EXAFS results indicate that iron is coordinated by 6 oxygen ($Fe-O$ distance of 2.0Å) and 2 carbon ($Fe-C$ distance of 2.81Å) atoms in a bidentate mononuclear form and arsenic is coordinated by 4 oxygen atoms ($As-O$ distance of 1.69Å) in a tetrahedral geometry. The important role of iron in arsenic sorption suggests that AsO_4 tetrahedra are connected with the FeO_6 octahedra inside the biomass in a monodentate form. These results may explain the arsenic accumulation pattern shown by lettuce leaves grown in mine regions where the soils and the waters are rich in iron.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por metais pesados tem sido bastante discutida no meio científico. O arsênio é um dos 53 elementos encontrados na natureza que podem ser classificados como metais pesados. Quase todos os compostos de arsênio podem ser considerados tóxicos, o que torna esse elemento extremamente nocivo à saúde. A inalação e a ingestão de arsênio podem causar manifestações crônicas cutâneas, doenças do aparelho respiratório, diabetes, distúrbios vasculares, neurológicos e câncer. Garantir a qualidade da água e dos alimentos de consumo, no que diz respeito aos teores de arsênio, é indispensável para a manutenção da saúde das populações.

Em algumas partes do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, a mineração de ouro e as atividades industriais a ela relacionadas têm sido associadas à remobilização do arsênio. A possível transferência do arsênio do ambiente para os alimentos e, conseqüentemente, para os organismos humanos, foi recentemente avaliada nessa região, através da análise de amostras de vegetais hortenses. Os resultados indicaram que a quantidade de arsênio difere entre os tipos de vegetais investigados, com a alface apresentando uma das maiores concentrações (Matschullat *et al.*, 2007). Outros trabalhos sobre a acumulação de metais pesados por vegetais crescidos em áreas de mineração também mostraram que a alface acumulou mais metais que outras espécies (Cobb *et al.*, 2000). Esse quadro de acumulação de metais pesados sugere que o consumo de alface plantada em regiões de mineração pode representar risco de contaminação para os seres humanos e animais. O presente trabalho visa investigar o mecanismo responsável pela acumulação do arsênio.

Biossorção é a capacidade que certos tipos de biomassa têm de remover metais pesados de soluções aquosas. A biossorção é um fenômeno complexo que pode envolver diferentes processos de sorção como troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação. O fenômeno da biossorção tem sido exaustivamente estudado como técnica alternativa para a despoluição de efluentes aquosos e recuperação de metais de valor econômico. Uma grande variedade de biossorventes contendo diferentes grupos funcionais tem sido investigada para a remoção de arsênio (Loukidou *et al.*, 2001; Kumari *et al.*, 2005; Hansen *et al.*, 2006; Teixeira *et al.*, 2007) e o importante papel do ferro na biossorção do arsênio foi comprovado por diversos autores (Muñoz *et al.*, 2002; Ghimire *et al.*, 2003; Murugesan *et al.*, 2006; Banerjee *et*

al., 2007; Dupont *et al.*, 2007). No entanto, pouca atenção tem sido dada à compreensão dos mecanismos. O estudo da biossorção de metais pesados por folhas secas de alface pode ser utilizado na compreensão dos mecanismos de retenção desses metais por esse vegetal.

1.1. Arsênio

Em ambientes aquosos, o arsênio pode ser encontrado em suas formas trivalente (*As(III)*) e pentavalente (*As(V)*). Em condições anaeróbicas ou redutoras, predominam as espécies de *As(III)* (H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$) enquanto as espécies de *As(V)* (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) prevalecem em condições aeróbicas ou oxidantes. A Figura 1.1 mostra a distribuição das espécies inorgânicas de arsênio em função do pH e a Figura 1.2 mostra a especiação do arsênio em condições variáveis de pH e potencial redox.

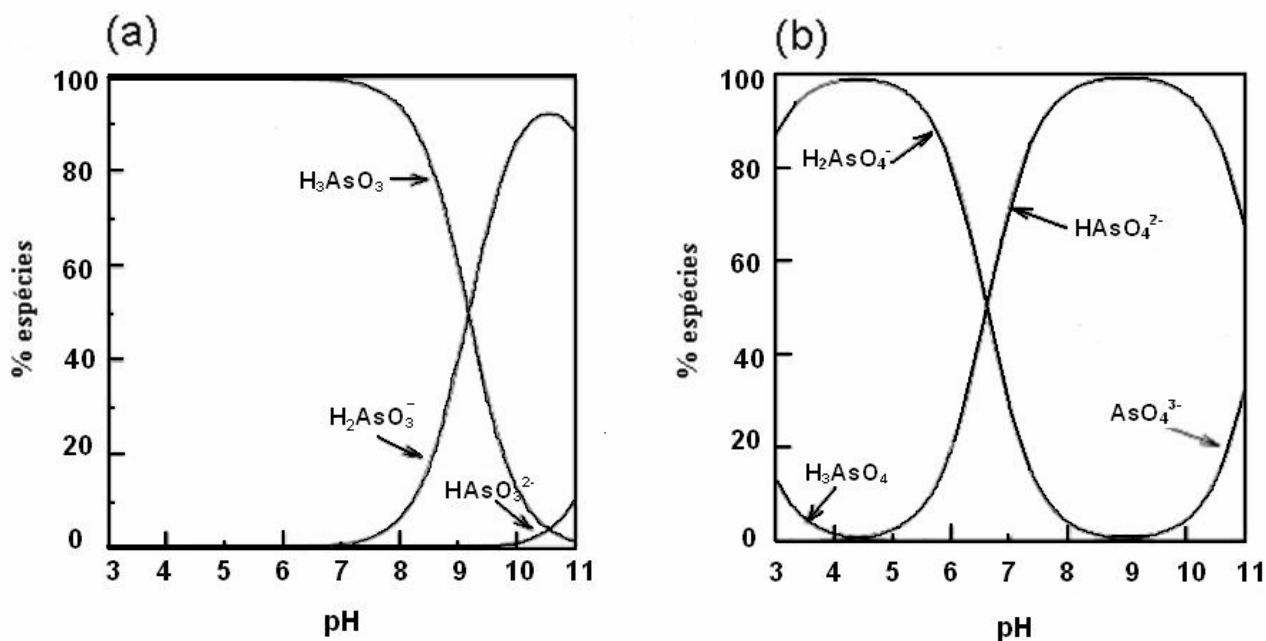


Figura 1.1: (a) Especiação do *As(III)* e (b) do *As(V)* em função do pH – força iônica de aproximadamente 0,01 mol/L (adaptado de Smedley & Kinniburgh, 2002).

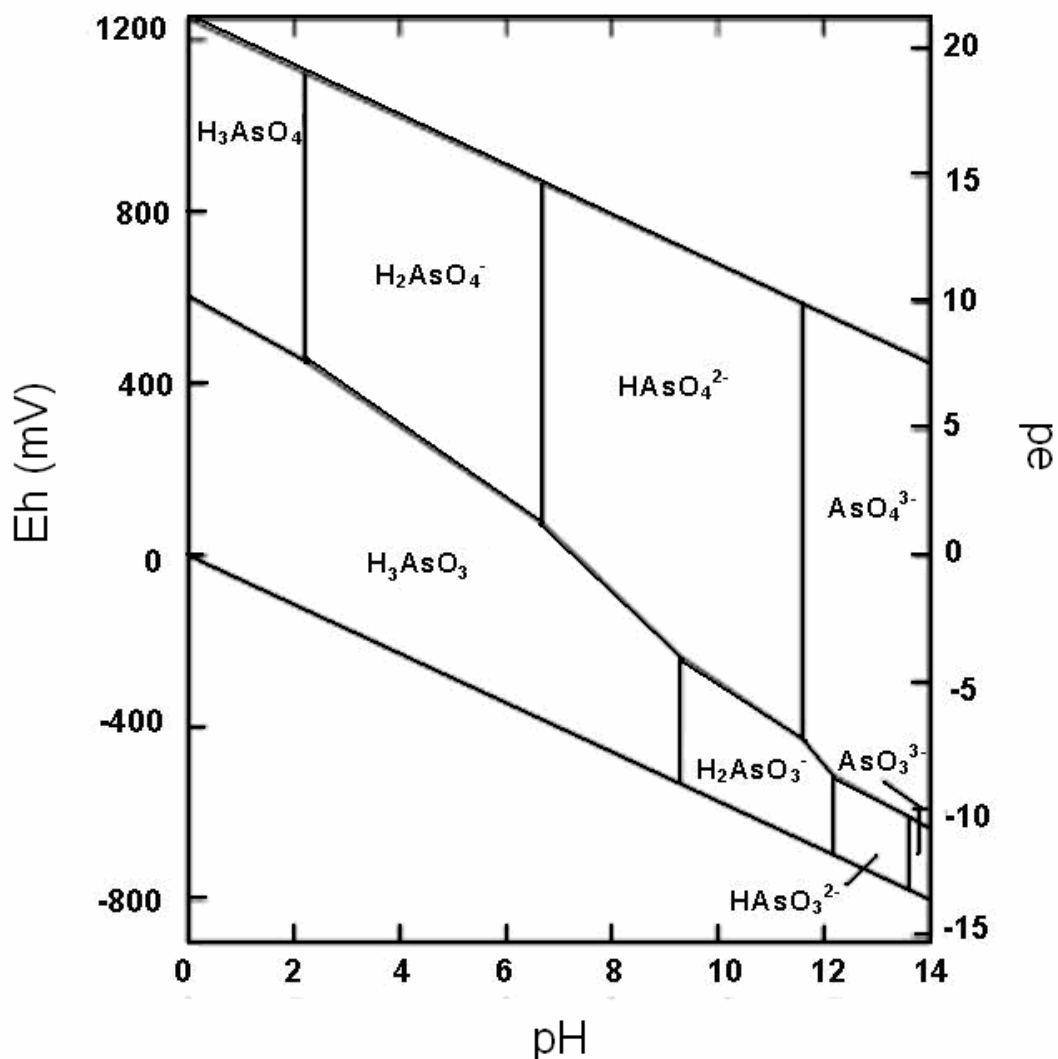


Figura 1.2: Diagrama Eh-pH das espécies aquosas de As no sistema $As-O_2-H_2O$ a 25°C e a uma pressão total de 1bar (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Sob condições oxidantes, na faixa de pH entre 2 e 7, a espécie dominante é o $H_2AsO_4^-$ e em valores de pH maiores que 7 a espécie dominante é o $HAsO_4^{2-}$. As espécies H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} estão presentes em condições extremamente ácidas e alcalinas, respectivamente. Sob condições redutoras, a espécie neutra H_3AsO_3 predomina até o pH em torno de 9,2 e as espécies aniônicas $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ e AsO_3^{3-} irão predominar em valores de pH maiores que 9,2 (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Dentre as principais fontes de contaminação ambiental antropogênica por arsênio, encontram-se os efluentes das indústrias de mineração e metalurgia. As técnicas convencionais de remoção de arsênio de efluentes industriais podem ser divididas em

duas categorias: as que envolvem precipitação e as que envolvem o uso de adsorventes. A remoção de arsênio por precipitação com íons metálicos é a técnica mais empregada, sendo a precipitação com sais férricos a mais eficiente. Diversos tipos de sorventes têm sido testados para a adsorção de arsênio: alumina ativada, minérios e minerais, óxidos metálicos, resinas de troca-iônica, resinas quelantes e biomassa.

Os sorventes mais utilizados na sorção de arsênio são aqueles contendo ferro, devido à alta afinidade entre esses dois elementos. O ferro é um metal não tóxico, muito abundante nos meios aquosos de Minas Gerais, podendo ser encontrado em suas formas divalente ($Fe(II)$) e trivalente ($Fe(III)$). As espécies de ferro presentes nos ambientes aquosos dependem do pH e do potencial redox (Sharma, 2001). A Figura 1.3 (a) mostra a especiação do ferro em condições variáveis de pH e potencial redox e a Figura 1.3 (b) mostra a distribuição das espécies inorgânicas de $Fe(III)$ em função do pH.

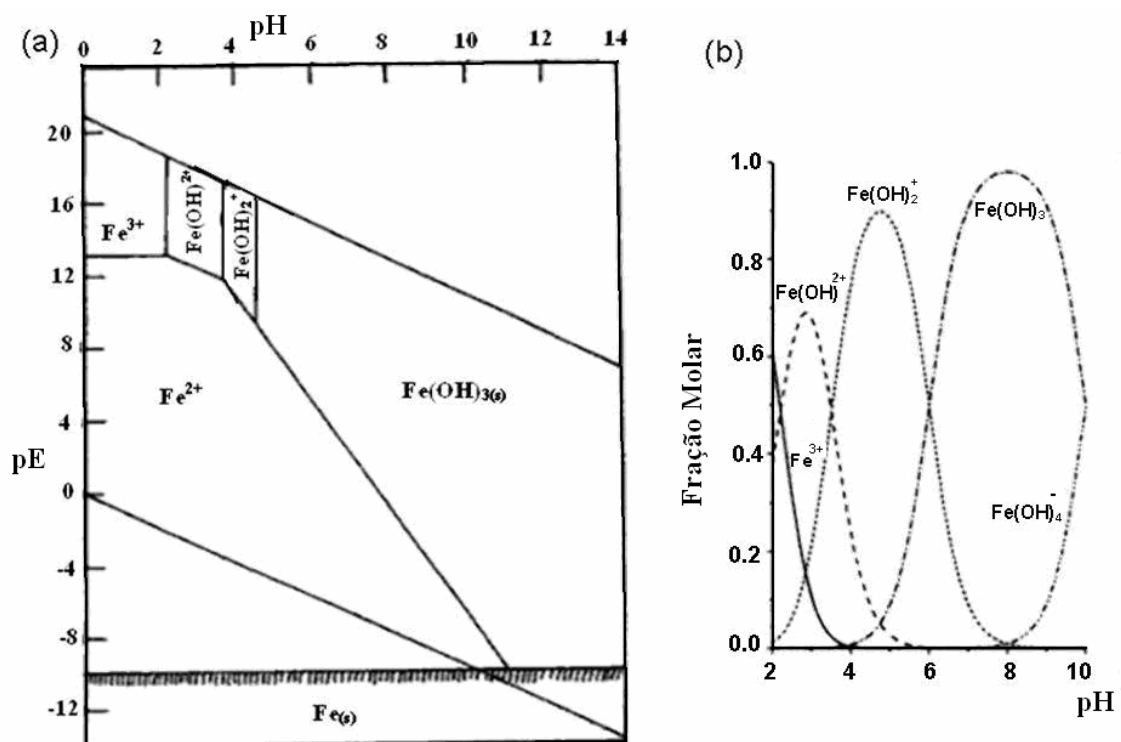


Figura 1.3: (a) Diagrama pH-pE para o ferro (adaptado de Faust & Aly, 1998) e (b) distribuição das espécies de $Fe(III)$ em função do pH (adaptado de Gregory, 2005).

Minérios e minerais têm sido testados para a sorção de arsênio devido, principalmente, ao seu baixo preço. A propriedade que os oxí-hidróxidos de ferro têm de serem bons adsorventes de arsênio tem sido explorada em diversos materiais. Óxidos de ferro ligam-se fortemente ao As, formando complexos binucleares (Sherman & Randall, 2003; Guo *et al.*, 2007). Ladeira e Ciminelli (2004) investigaram a sorção de arsênio por um óxido e seus principais constituintes e relatam que a goethita é o adsorvente mais eficiente, seguido da gibbsita. Deschamps *et al.* (2003) investigaram a capacidade sorviva de uma amostra contendo minerais de Mn e Fe para a sorção de arsênio. Demonstrou-se que a presença de óxidos de Mn promove a oxidação do As(III) a As(V), mostrando um alto carregamento para ambas as espécies de arsênio. O uso de minérios de ferro para remover arsênio de águas contaminadas foi também investigado por Zhang *et al.* (2004), que usou um minério de ferro contendo prioritariamente hematita, muito eficaz na sorção de arsênio. A adsorção de arsenito e arsenato em ferrihidrita foi estudada por Raven *et al.* (1998). Esses autores mostraram que tanto o arsenito quanto o arsenato têm uma alta afinidade pela ferrihidrita, mas em valores altos de pH ou concentrações altas de As, o arsenito é retido em maior quantidade que o arsenato. Mayo *et al.* (2007) estudaram o potencial de adsorção de As(III) e As(V) por nanopartículas de magnetita. Observou-se que o tamanho das partículas tem um efeito dramático na adsorção e dessorção do arsênio. À medida que o tamanho das partículas é reduzido de 300nm para 12nm, as capacidades de adsorção para ambas as espécies de As aumenta de 200 vezes. Isso se deve ao fato de que a área superficial específica, e conseqüentemente o número de sítios superficiais para complexação de arsênio, aumentam com a diminuição no tamanho das partículas.

Tendo em vista que o Fe desenvolve um papel importante na sorção do arsênio, vários autores utilizaram biomassas pré-carregadas com Fe para a remoção do arsênio. Murugesan *et al.* (2006) exploraram uma biomassa constituída de fungos, pré-tratada com $FeCl_3$, para remover As(III) e As(V). Os resultados revelaram que esse biossorvente é eficiente na remoção tanto de As(III) (100%) quanto de As(V) (77%). Muñoz *et al.* (2002) investigaram a adsorção de arsênio por uma esponja de celulose. O As(V) é mais adsorvido pela esponja carregada com Fe(III) do que pela esponja não carregada. Já o As(III) não é adsorvido pela esponja não carregada e é pouco adsorvido pela esponja carregada com Fe(III). A diferença na adsorção das duas espécies foi explicada por comportamentos diferentes com relação ao pH e afinidade

termodinâmica. Ghimire *et al.* (2003) estudaram a remoção dos ânions arsenato e arsenito usando celulose e bagaço de laranja, modificados por fosforilização. Os grupos ($-CH_2OH$) da celulose foram convertidos em grupos fosfóricos, que têm uma alta afinidade por $Fe(III)$. Observou-se que o $Fe(III)$ é adsorvido por um processo de troca catiônica. A adsorção de arsenito ocorre através da substituição de um ânion hidroxila ou de uma molécula de água liberada da esfera de coordenação do $Fe(III)$. Para o arsenato ocorre apenas a liberação de um ânion hidroxila. Banerjee *et al.* (2007) estudaram as diferenças na adsorção de compostos de $As(III)$ e de $As(V)$ em alginato de cálcio dopado com Fe e verificaram que a afinidade do $As(V)$ pelo sorvente é maior do que a do $As(III)$. Dupont *et al.* (2007) carregaram uma matriz lignocelulósica, extraída de cereais de trigo, com íons de $Fe(III)$, e usaram esse biomaterial para remover ânions arsenito e arsenato. Nesse caso, a adsorção depende fortemente do pH, o que pode ser explicado com base nas interações eletrostáticas entre as espécies iônicas em solução e os grupos $FeOH$ da superfície. A capacidade de adsorção máxima de arsenito e arsenato variou linearmente com a quantidade de Fe presente na matriz lignocelulósica.

Outros materiais também podem ser usados na remoção de As de meios aquosos. Alguns pesquisadores têm usado a alta afinidade do arsênio por superfícies metálicas, para removê-lo por redução e sorção. Nikolaidis *et al.* (2003) removeu arsênio de soluções aquosas usando ferro metálico e mostrou que ambos, $As(III)$ e $As(V)$, podem ser removidos com eficácia. Bang *et al.* (2005) investigaram o mecanismo químico desse processo e mostraram que, na ausência de oxigênio, a taxa de remoção de $As(III)$ é maior que a de $As(V)$ em pH 4 e 7, devido à redução eletroquímica do $As(III)$ a $As(0)$ por $Fe(0)$. A redução do $As(V)$ é muito lenta. Na presença de oxigênio, as taxas de remoção de $As(V)$ e $As(III)$ são muito mais altas. A remoção de $As(V)$ é mais rápida que a de $As(III)$ porque o oxigênio dissolvido promove a oxidação do $Fe(0)$ e a conseqüente adsorção de arsenato e arsenito pelos hidróxidos férricos.

Resinas sintéticas também foram usadas na sorção de As , pois podem absorvê-lo seletivamente por troca-iônica ou quelação. O arsenito não pode ser removido por troca iônica porque está predominantemente na forma de H_3AsO_3 (espécie neutra) em águas com $pH < 9,2$. É necessário promover a oxidação do $As(III)$ a $As(V)$ antes de removê-lo por troca iônica, devido à menor mobilidade do arsenato. Entretanto, algumas resinas podem adsorver $As(III)$ por quelação. Duarte *et al.* (2007) avaliaram a

sorção de $As(III)$ por uma resina tiólica quelante modificada (contendo o grupo funcional $-SH$) e mostraram que a resina foi capaz de reter eficazmente o $As(III)$ em todas as condições avaliadas e que não houve oxidação do arsênio. A presença de $Fe(III)$ na água afeta a remoção do arsênio, pois o $Fe(III)$ forma complexos com o arsênio, que não são removidos por resinas de troca iônica. Entretanto, as propriedades mecânicas das resinas de troca iônica podem ser combinadas com a afinidade do arsênio por oxi-hidróxidos de ferro, para desenvolver um sorvente híbrido eficiente na remoção de arsênio. Sylvester *et al.* (2007) desenvolveram um sorvente híbrido, que consiste em nanopartículas de oxi-hidróxidos de ferro distribuídas em uma matriz polimérica porosa. O arsênio é removido devido à interação com a superfície das nanopartículas e não devido à troca iônica com os grupos da matriz polimérica.

1.2. A alface como biomassa

A alface (*Lactuca sativa*) é uma planta hortense, utilizada na alimentação humana desde cerca de 500 a.C. Originária do Leste do Mediterrâneo, é mundialmente cultivada para o consumo em saladas, com inúmeras variedades de folhas, cores, formas, tamanhos e texturas.

As paredes celulares são os componentes majoritários das plantas. Os principais carboidratos que compõem a parede celular primária são: celulose, hemicelulose e pectina. A função da hemicelulose é unir as microfibrilas de celulose formando uma rede, que está embebida numa matriz de pectina. Nas plantas dicotiledôneas, como a alface, em torno de 30% da parede celular seca é composta de celulose (Figura 1.4). A principal hemicelulose é o xiloglucano (Figura 1.5). As três principais pectinas são homogalacturonano (Figura 1.6), ramnogalacturonano I e ramnogalacturonano II. As proteínas podem corresponder de 1 a 20% da parede celular, sendo a maior parte delas glicoproteínas (Séné *et al.*, 1994). Os componentes não-celulósicos da alface são lipídios, polissacarídeos, aminoácidos, vitaminas, pigmentos e alguns minerais, encontrados principalmente na cutícula e na parede celular primária. A maior parte das vitaminas presentes nas folhas de alface é solúvel em água. Os aminoácidos e os polissacarídeos estão divididos em polares e apolares. Os pigmentos e os lipídios são todos apolares.

Os diferentes tipos de constituintes permitem que sejam encontrados nas folhas de alface diversos grupos funcionais. Os mais abundantes são as hidroxilas (-OH), as carboxilas (-COOH), o álcool (-CH₂OH) e as aminas primárias (R-NH₂), sendo as carboxilas e as aminas citados na literatura como os grupos ativos na biossorção.

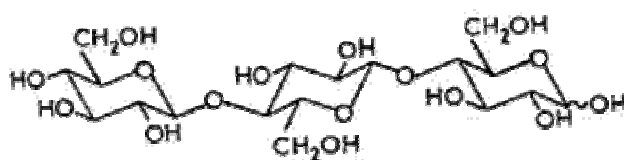


Figura 1.4: Estrutura da celulose (adaptado de Fibersource, 2008).

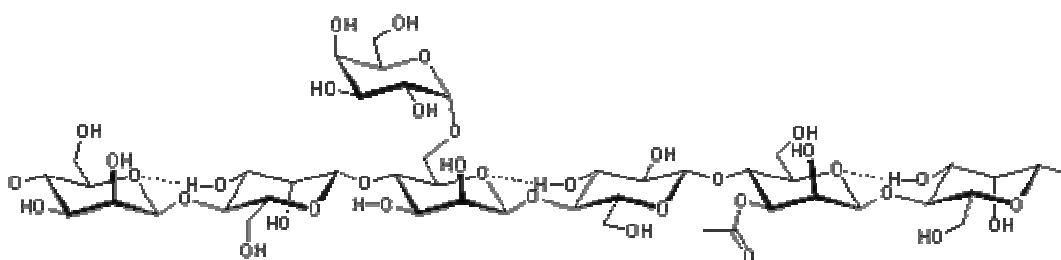


Figura 1.5: Estrutura da hemicelulose (adaptado de Pruitt, 2008)

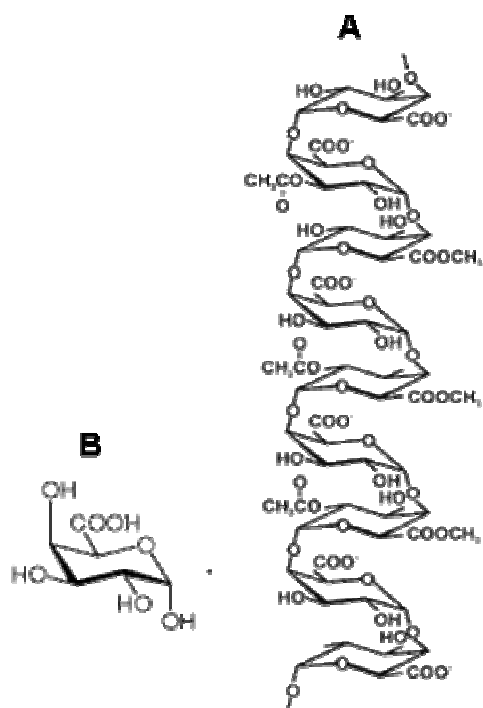


Figura 1.6: (A) Estruturas do homogalacturonano (tipo de pectina) (CCRC, 2007) e (B) do ácido galacturônico, que o compõe (adaptado de TCI, 2008).

Estudos de bio sorção de cobre e ferro já foram realizados em biomassa constituída por folhas secas de alface. Carvalho *et al.* (2003) observaram que a sorção de cobre em folhas de alface tem eficiência comparável à de outras biomassas já estudadas, para $\text{pH}=4,0$. A captura de cobre é fortemente dependente do pH da solução e se torna praticamente inexistente em $\text{pH}=2,0$. Resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) indicam que os íons de cobre estão situados dentro da biomassa em sítios de simetria axial. Medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared spectroscopy*, FTIR) mostram que a presença do cobre afeta ligações CH_2 , CO e OH dentro da biomassa, embora nenhuma ligação seja criada ou destruída. A partir dessas informações, foi proposto um modelo onde cada íon de cobre se encontra num sítio intersticial entre dois anéis de glucose da celulose, afetando as ramificações $\text{CH}_2\text{-OH}$ desses anéis (Figura 1.7). Neste modelo, foi proposto que o íon de cobre, que em solução aquosa tem 6 moléculas de água de hidratação, perderia duas dessas moléculas, em posições que permitiriam sua ligação com os anéis de celulose segundo um eixo de orientação. As 4 moléculas restantes estariam situadas num plano perpendicular a este eixo. Não foi possível comprovar esta hipótese usando simulação computacional.

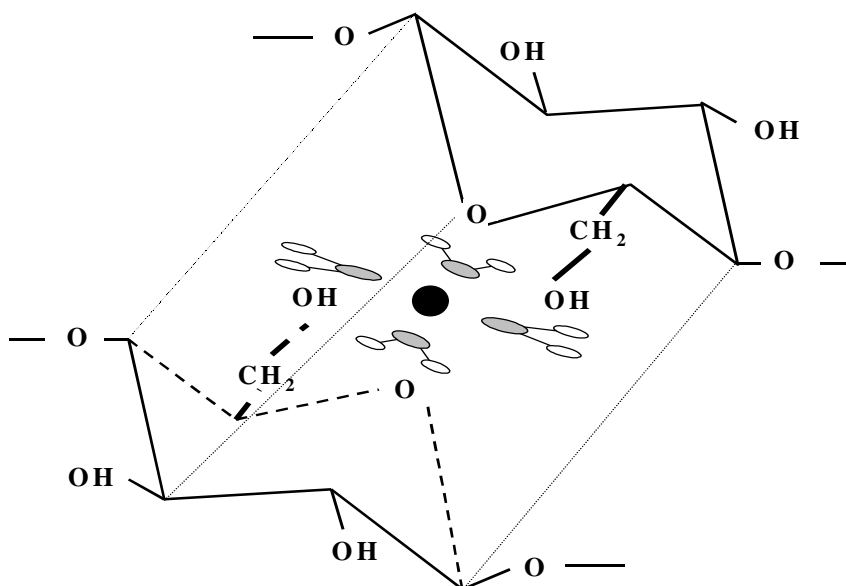


Figura 1.7: Modelo proposto para a sorção do íon cobre em folhas secas de alface (Carvalho *et al.*, 2003).

Carvalho *et al.* (2005) mostraram que a sorção de ferro em folhas secas de alface se mostrou eficiente tanto para pH=2,0, em soluções onde o íon de metal tem estado de oxidação +3, quanto em pH=4,0, em soluções onde o seu estado de oxidação é +2. A Espectroscopia Mössbauer mostrou que o estado de oxidação do ferro dentro da biomassa é sempre +3, independente de se ter *Fe(II)* ou *Fe(III)* nas soluções, e que existem dois sítios ligeiramente diferentes ocupados por estes íons. É interessante salientar que o estado de oxidação do íon *Fe* residual, que não foi absorvido e continua na solução após a sorção, não se altera. Os espectros de EPR também mostram a existência de dois sítios diferentes para o *Fe(III)* na biomassa, seja ela posta em contacto com soluções contendo *Fe(II)* ou *Fe(III)*. Um dos sítios tem baixa simetria (ao menos rômica), e o outro sítio parece estar associado a pequenos aglomerados de ferro (2 ou 3 átomos). Estudos de competição entre os íons de ferro e cobre mostraram que a presença de um destes íons dentro da biomassa não afeta a sorção do outro tipo de íon. Concluiu-se que o ferro fica retido na biomassa em dois sítios diferentes, e que o mecanismo ou os sítios de bio-sorção são diferentes nos casos de íons de ferro ou de cobre.

1.3. Bio-sorção (Volesky, 2004; Ho & McKay, 2000)

A bio-sorção envolve um bio-sorvente (fase sólida) e uma fase líquida, normalmente aquosa, contendo um sorvato (íons metálicos) a ser sorvido. As espécies que compõem o sorvato são atraídas para a superfície sólida e se ligam por diferentes mecanismos. O processo continua até que se estabeleça o equilíbrio entre a quantidade de espécies do sorvato ligadas à fase sólida e a quantidade que permanece na solução.

A capacidade sorviva, q – quantidade de sorvato por unidade de massa da fase sólida – é calculada através de balanço de massa. Supondo que todo o sorvato que não está em solução está sorvido, a quantidade pode ser calculada pela equação:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S} \quad (1.1)$$

onde V é o volume da solução em contato com o (bio)sorvente, C_i and C_f são as concentrações inicial e final do metal em solução e S é a quantidade de (bio)sorvente

adicionada. É útil expressar q na base molar ou equivalente molar (mmol/g ou meq/g) quando se quer comparar a capacidade sortiva para diferentes metais ou sorventes.

Para se obter dados de equilíbrio de sorção para um único sorvato, uma pequena quantidade de sorvente é colocada em contato com uma solução contendo o sorvato. O pH deve ser controlado durante todo o período de contato. Um teste cinético preliminar estabelece o tempo necessário para se atingir o estado de equilíbrio. Os processos de sorção são geralmente exotérmicos e, portanto, a taxa de sorção varia com a temperatura. Isso faz com que seja necessário manter a temperatura constante durante a sorção. Essa é a razão pela qual as curvas de capacidade sortiva (q) em função da concentração final de sorvato (C_f) são chamadas isotermas de sorção.

Diversas expressões matemáticas são utilizadas para descrever as isotermas de sorção, tais como as equações de Freundlich, de Langmuir, de Brunauer-Emmett-Teller (BET), de Dubinin-Radushkevich (DR), de Radke-Prausnitz, de Redlich-Peterson (Jossens *et al.*, 1978) e a combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir (Sips, 1948). Entretanto, deve-se levar em conta que, para propósitos práticos, essas relações são utilizadas apenas como modelos matemáticos que se ajustam aos dados experimentais. Elas não refletem os princípios químicos e físicos envolvidos no processo de sorção. Então, para diferentes sistemas e mecanismos de sorção, que não seguem suas suposições, os modelos de isoterma não são nada mais que ajustes de curva. O modelo mais usado tem sido o de Langmuir porque prevê um valor limite para a adsorção e um coeficiente relacionado com a energia de ligação do sorvato com o sítio ativo.

Langmuir chegou ao seu modelo de isoterma estudando a adsorção de gases em superfícies sólidas. Para desenvolver sua equação, ele supôs que o número de sítios de adsorção de um mesmo tipo seria finito e a energia de adsorção seria a mesma para todos eles, independentemente da taxa de ocupação da superfície. Além disso, cada sítio só seria capaz de capturar uma molécula e não haveria interação entre elas, portanto, a superfície deveria ser coberta por uma única camada absorvedora. A equação de Langmuir se ajusta bem aos dados coletados na maioria dos experimentos de biossorção, com a condição de que o sistema seja bem diluído, pois assim as suposições são satisfeitas.

A equação de Langmuir é dada por:

$$q = q_{\max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (1.2)$$

onde q_{\max} é a capacidade máxima de sorção, que é relacionada com o número total de sítios ativos presentes, q é o número de sítios ativos ocupados pelo sorvato em uma concentração C_f ; b é a constante de Langmuir, dada por $b=1/K$, onde K é a constante de equilíbrio da reação de adsorção e representa a afinidade do sorvato pelo sítio ativo. Quanto menor o valor de b maior é essa afinidade. Em geral, os bons sorventes são aqueles que apresentam um valor alto de q_{\max} e uma inclinação inicial acentuada (baixos valores de b) na isoterma de Langmuir. A Figura 1.7 mostra um exemplo de isoterma de Langmuir.

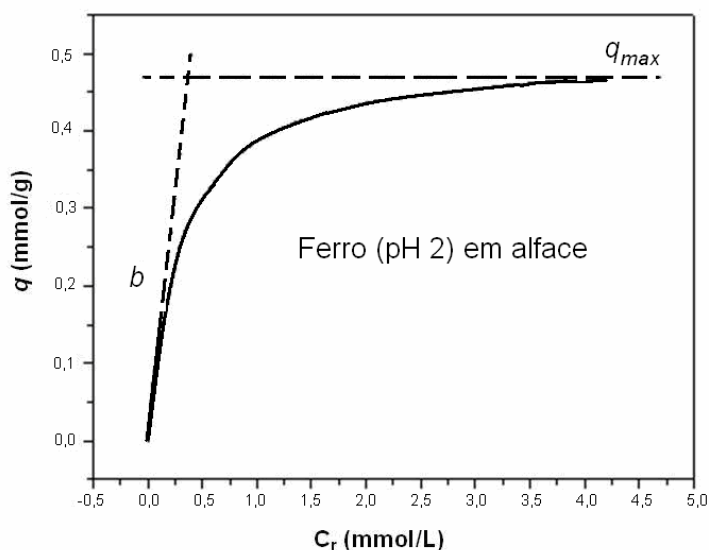


Figura 1.8: Exemplo de isoterma de Langmuir (adaptado de Carvalho *et al.*, 2005).

A evolução cinética da bioadsorção pode ser modelada por equações adaptadas das equações clássicas de cinética de reação, substituindo-se a concentração dos reagentes pela quantidade de sítios não ocupados na biomassa (a diferença entre a quantidade de sítios ativos e a quantidade de sítios ocupados num determinado tempo). Inúmeros modelos cinéticos já foram desenvolvidos, sendo que, na maioria das vezes, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos resultados obtidos.

As equações para este modelo podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

onde k é a constante da taxa de reação, q_e é a quantidade de íons metálicos sorvidos no equilíbrio e q_t é a quantidade de íons metálicos sorvidos no tempo t .

Separando-se as variáveis na equação 1.3, temos:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (1.4)$$

Integrando de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a forma integrada da taxa de reação cinética de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (1.5)$$

Essa equação pode ser rearranjada, obtendo-se:

$$q_t = \frac{t}{1/kq_e^2 + t/q_e} \quad (1.6)$$

Linearizando, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.7)$$

A taxa de sorção inicial é dada por:

$$h = kq_e^2 \quad (1.8)$$

Então, as equações tornam-se:

$$q_t = \frac{t}{1/h + t/q_e} \quad (1.9)$$

e

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.10)$$

As constantes h , que representa a taxa de sorção inicial, e q_e , que representa a quantidade de íons sorvidos no equilíbrio, podem ser determinadas experimentalmente através da construção da curva de t/q_t versus t . Quanto menor a inclinação da reta, maior o valor de q_e . A constante k , que representa a taxa de reação cinética, pode ser obtida indiretamente a partir dos valores de h e q_e (Equação (1.8)). A Figura 1.8 mostra um exemplo de curva cinética e sua linearização.

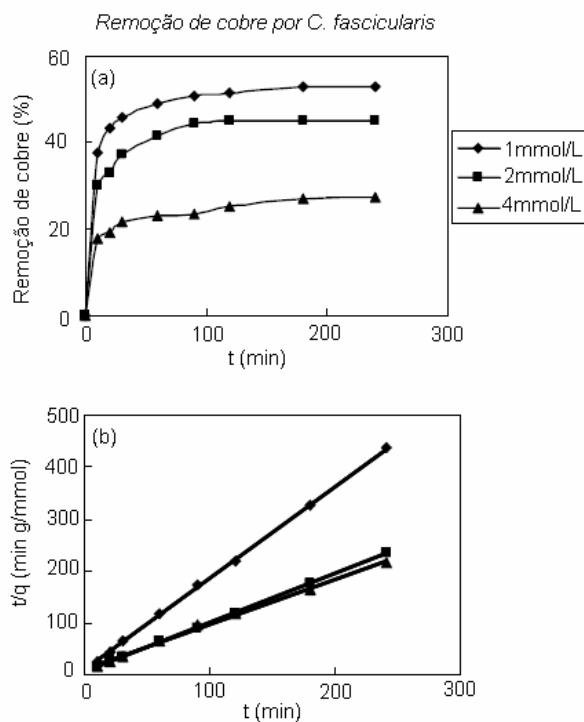


Figura 1.9: (a) Exemplo de uma curva cinética do modelo de pseudo-segunda ordem e (b) sua linearização (adaptado de Deng *et al.*, 2006).

Diferentes mecanismos de bioabsorção podem ocorrer simultaneamente dependendo do tipo de biomassa e da solução. Em geral, encontram-se bons bioabsorventes entre os grupos de algas, fungos e bactérias. Alguns tipos de bioabsorventes podem sorver a maior parte dos metais pesados, enquanto outros são específicos para certos tipos de metais. A sorção de alguns elementos como *Cr*, *As*, *Se*, *Mo* é interessante devido à sua toxicidade e complexidade das espécies solúveis, e os estudos em bioabsorção das formas aniônicas desses elementos têm crescido consideravelmente (Loukidou *et al.*, 2001; Niu and Volesky, 2001; Muñoz *et al.*, 2002; Ghimire *et al.*, 2003; Teixeira *et al.*, 2003, 2007; Kartal and Imamura, 2005; Kumari *et al.*, 2005; Murugesan *et al.*, 2006).

1.4. Objetivos e organização geral da dissertação

O objetivo do presente trabalho é a compreensão do mecanismo de retenção de arsênio por folhas secas de alface (*Lactuca sativa*) previamente carregadas ou não com ferro, avaliando o papel do ferro nessa retenção. Pretende-se identificar os tipos de sítios responsáveis pela sorção dos íons de *Fe* e *As* na biomassa utilizando técnicas espectroscópicas, tais como Espectroscopia de Absorção de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia Raman.

O Capítulo 1 apresenta uma introdução dos assuntos abordados e os objetivos do trabalho. Nele estão contidos os fundamentos da bioabsorção, informações sobre o arsênio e sobre a alface, além de uma sucinta descrição da motivação e dos objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 aborda os princípios físicos das técnicas espectroscópicas utilizadas na análise das soluções metálicas (Espectroscopia de Absorção Atômica e Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado) e da biomassa (Espectroscopia de Absorção de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia Raman).

No Capítulo 3 estão detalhados os métodos para obtenção das amostras e para a análise espectroscópica das mesmas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos através de curvas cinéticas e de sorção de *Fe* e *As*, com os respectivos ajustes matemáticos; os espectros de infravermelho e Raman da biomassa e de substâncias extraídas dela; os espectros Mössbauer das amostras carregadas com *Fe*, e os resultados e modelos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios-X para amostras contendo *Fe* e *As*.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões finais, sugestões para trabalhos futuros e as publicações oriundas desse trabalho.

2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

A função das técnicas espectroscópicas é detectar e analisar a radiação eletromagnética vinda de uma amostra. Essa radiação pode ser resultante da transmissão ou espalhamento de um feixe incidente ou ser originária da própria amostra. Cada região do espectro eletromagnético interage de forma distinta com a matéria: os raios γ podem ser emitidos ou absorvidos pelos núcleos, possibilitando uma mudança de estado; os raios-X podem interagir com núcleos e elétrons, sendo absorvidos ou espalhados; a luz visível pode interagir com os elétrons de átomos e moléculas, promovendo-os para estados excitados; e a radiação infravermelha pode estimular vibrações e rotações moleculares (Ito, 2004).

As técnicas espectroscópicas utilizadas nesse trabalho foram: Espectroscopia de Absorção Atômica, Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, Espectroscopia de Absorção de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia Raman. A Espectroscopia de Absorção Atômica e a Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado foram utilizadas para medir as concentrações inicial e final das soluções dos experimentos de sorção. As demais técnicas foram usadas para caracterizar a biomassa.

Os picos de absorção (ou espalhamento) que aparecem nos espectros obtidos pelas técnicas de infravermelho e Raman são característicos das vibrações de determinados grupos funcionais presentes nas amostras. O espectro Mössbauer informa o estado de oxidação dos íons de *Fe* presentes na biomassa, enquanto a espectroscopia de absorção de raios-X nos dá informações sobre o estado de oxidação e a vizinhança dos íons *Fe* e *As* presentes na biomassa. Essas técnicas em conjunto permitem identificar os sítios envolvidos na sorção dos íons de *Fe* e *As*, além de informar sobre o estado de oxidação desses íons após a sorção.

2.1. Espectroscopia de Absorção Atômica (Levinson, 2002)

A Espectroscopia de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*) é utilizada para se determinar a concentração de um dado elemento em amostras líquidas. No caso de amostras sólidas, elas devem ser digeridas de forma a conter em solução o elemento a ser analisado.

A amostra sofre vaporização em uma cavidade e é irradiada por luz monocromática de frequência correspondente à energia de absorção do elemento a ser analisado. Mede-se a quantidade de luz absorvida pela amostra, que é diretamente proporcional à concentração do elemento investigado. A Figura 2.1 mostra o esquema de um equipamento de absorção atômica. Para analisar mais de um elemento, deve-se usar luz policromática que se separa nas frequências correspondentes às frequências de absorção de cada elemento.

Para se obter a concentração de dado elemento existente na amostra, deve-se construir uma curva de calibração, como a mostrada na Figura 2.2. A curva de calibração é um gráfico da absorção da luz incidente em função da concentração de soluções padrões. A concentração do elemento na amostra é então obtida por interpolação.

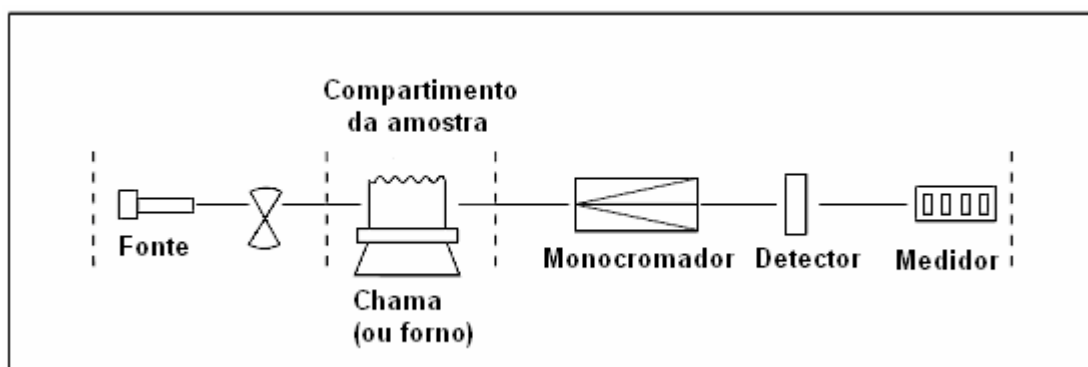


Figura 2.1: Esquema de um equipamento de absorção atômica (adaptado de Levinson, 2002).

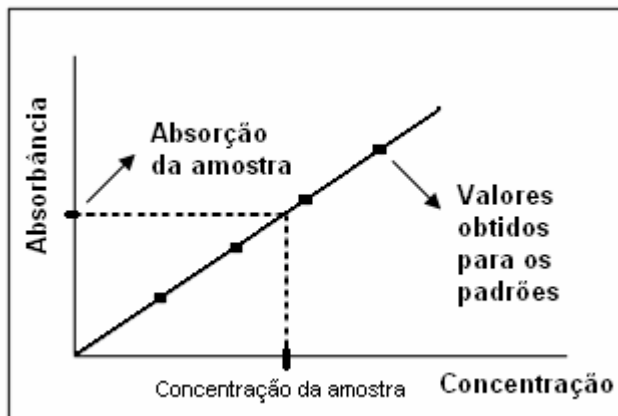


Figura 2.2: Exemplo de uma curva de calibração obtida em análise de absorção atômica (adaptado de Levinson, 2002).

A espectroscopia de absorção atômica permite determinar elementos na faixa de 1 a 10 mg/L com precisão de pelo menos 1%. Atualmente, a concentração de qualquer metal da tabela periódica em solução pode ser determinada por AAS, com maior ou menor dificuldade. Muitas aplicações da AAS na determinação de traços de elementos em vários sistemas orgânicos, inorgânicos e biológicos foram desenvolvidas e estão lentamente substituindo técnicas convencionais mais demoradas. As principais desvantagens da técnica são: ser destrutiva, não poder ser utilizada em sistemas muito concentrados (somente se forem diluídos) e medir apenas elementos previamente conhecidos na amostra.

2.2. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

(Levinson, 2002; Lepri & Pinto, 2004)

A Espectrometria de massa com fonte de plasma, indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, ICP-MS), assim como a AAS, é uma técnica utilizada na determinação das concentrações dos elementos presentes em amostras em solução.

A técnica ICP-MS combina um plasma, indutivamente acoplado a uma fonte de radiofrequência de alta energia, com um espectrômetro de massa, para proporcionar, em um mesmo instrumento, um analisador elementar e isotópico. A Figura 2.3 mostra o esquema simplificado de um instrumento de ICP-MS. Esse instrumento consiste de

três componentes básicos: uma fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma*, ICP), onde o plasma é gerado; uma interface, onde os íons do plasma são transportados para a região de alto vácuo; e um espectrômetro de massas convencional, onde ocorre a separação dos íons de interesse através das suas razões carga/massa. Após a separação, os íons atingem o detector, onde são identificados.

Entre as principais vantagens da técnica, destacam-se sua sensibilidade, capacidade multielementar, alta frequência analítica, além de realizar análises qualitativas e quantitativas. As desvantagens da técnica são: ser destrutiva e poder haver problemas de efeito de matriz e interferência molecular

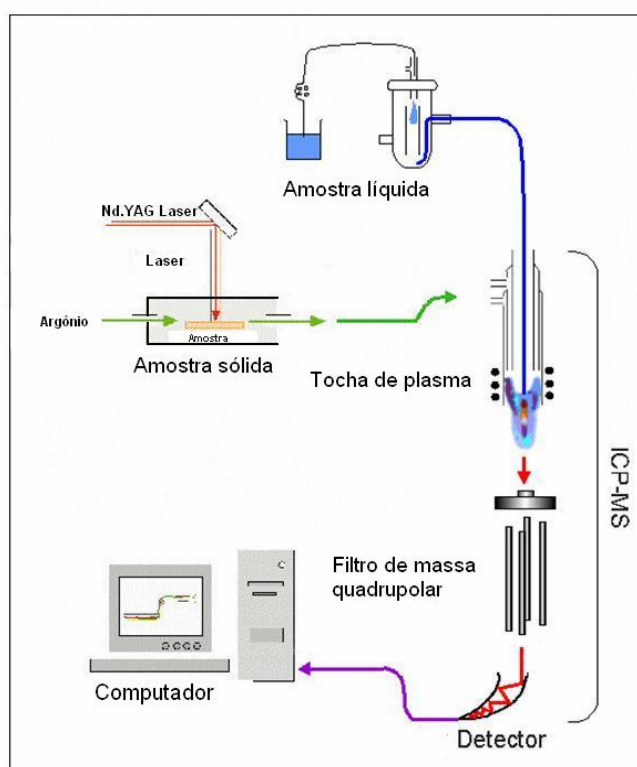


Figura 2.3: Esquema de funcionamento de um instrumento de ICP-MS (Spence, 2006).

2.3. Espectroscopia de infravermelho (Smith, 1998; Sala, 2000)

Espectroscopia de infravermelho é o estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria. As radiações eletromagnéticas podem ser descritas por sua frequência, ν , comprimento de onda, λ , ou número de onda, W . A frequência e o comprimento de onda se relacionam pela equação

$$c = \nu\lambda \quad (2.1)$$

onde c é a velocidade da luz, ν é a frequência e λ é o comprimento de onda.

O número de onda é definido como o inverso do comprimento de onda, ou seja, $W = 1/\lambda$. Na espectroscopia de infravermelho é comum usar o número de onda para descrever a radiação e a unidade mais comumente usada é o cm^{-1} . Desta forma, a radiação infravermelha se subdivide em infravermelho próximo (14000cm^{-1} a 4000cm^{-1}), infravermelho médio (4000cm^{-1} a 400cm^{-1}) e infravermelho longínquo (400cm^{-1} a 4cm^{-1}). A maior parte das moléculas absorvem luz no infravermelho médio.

Quando uma molécula absorve radiação infravermelha, seus átomos vibram. O movimento vibracional causado pela absorção no infravermelho é complexo, mas pode ser dividido em um determinado número de vibrações constituintes, chamadas modos normais de vibração. É possível calcular o número total de modos normais de vibração de uma molécula. Se cada átomo de uma molécula de N átomos pudesse se mover livremente nos três eixos cartesianos (x , y e z), essa molécula teria $3N$ graus de liberdade, porém em uma molécula real as translações e as rotações devem ser desconsideradas e os modos puramente vibracionais serão representados por $3N - 6$ graus de liberdade internos. Para uma molécula linear, desconsideram-se apenas 2 modos rotacionais, obtendo-se $3N - 5$ modos normais de vibração.

Para exemplificarmos as vibrações normais de uma molécula não-linear, utilizaremos a molécula da água, H_2O . Neste caso, o número de vibrações normais será $3N - 6 = (3 \times 3) - 6 = 3$ modos normais de vibração, representados por ν_1 , ν_2 e ν_3 . O movimento dos átomos no plano da Figura 2.4 é representado por flechas que indicam a direção e o sentido do deslocamento durante a vibração em um determinado instante. Como se pode observar, as vibrações ν_1 e ν_3 consistem em uma aproximação e um afastamento periódicos dos átomos nas ligações $O - H$ e são denominadas vibrações

de estiramento. Na primeira, ν_1 , os átomos de hidrogênio se distendem em fase, e ela se chama estiramento simétrico; a segunda, ν_3 , onde um hidrogênio se afasta e o outro se aproxima do oxigênio, e vice-versa, se chama estiramento assimétrico. A vibração ν_2 consiste numa alteração periódica do ângulo $H - O - H$, e se chama vibração de deformação.

Um outro exemplo clássico é o das vibrações da molécula de CO_2 . Por ser uma molécula linear, ela apresenta $3N - 5 = (3 \times 3) - 5 = 4$ modos normais de vibração, mostrados na Figura 2.5. As vibrações ν_1 e ν_2 são de estiramento, a primeira simétrica e a segunda assimétrica. A terceira vibração ν_{3a} é de deformação (a linha que une os átomos se deforma) e ocorre no plano do papel. A quarta vibração ν_{3b} é uma vibração idêntica à ν_{3a} , ocorrendo no plano perpendicular ao do papel; os movimentos dos átomos para cima ou para baixo do plano da figura são indicados pelos sinais + e - respectivamente. As vibrações ν_{3a} e ν_{3b} são chamadas degeneradas, pois são iguais em todos os aspectos físicos. Elas são representadas pelo mesmo número, ν_3 , têm a mesma freqüência, e aparecem como uma só banda no espectro infravermelho.

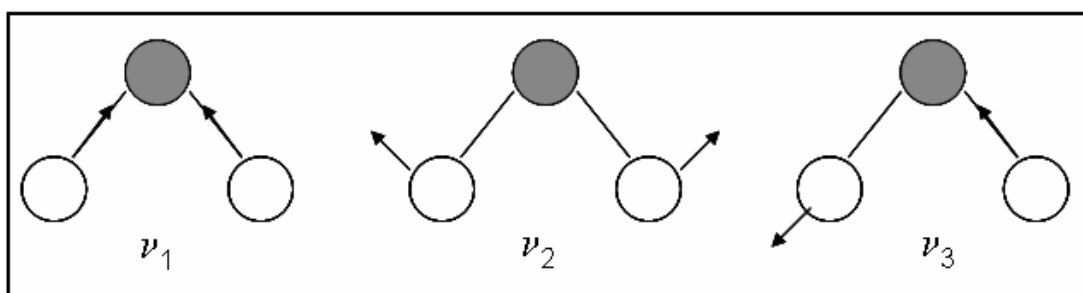


Figura 2.4: Modos de vibração da molécula de água.

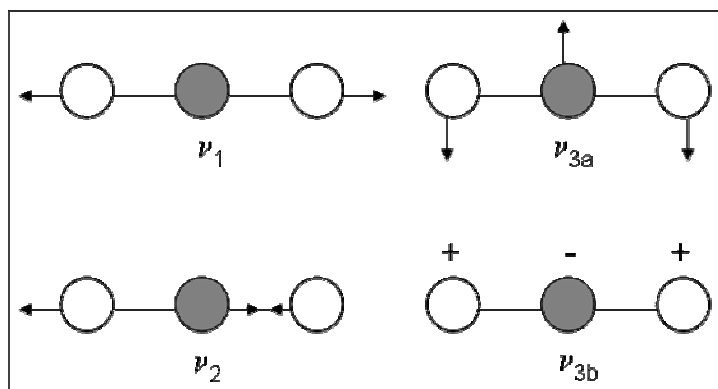


Figura 2.5: Modos de vibração da molécula de dióxido de carbono.

Somente as vibrações normais que produzem uma variação do momento de dipolo da molécula serão ativas na espectroscopia de infravermelho, isto é, poderão absorver a radiação incidente. As vibrações normais que não produzem uma variação do momento dipolar elétrico não podem absorver radiação infravermelha, e são chamadas de vibrações inativas nesta região. O momento de dipolo é uma medida da assimetria na distribuição de cargas de uma molécula e consiste em uma grandeza vetorial, representada por $\vec{\mu}$.

Assim, para uma vibração ser ativa no infravermelho, deve-se ter:

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} \neq 0 \quad (2.2)$$

Na Figura 2.5, podemos notar que, nas três vibrações normais da molécula de H_2O , o seu momento de dipolo é modificado, e por isso as três vibrações são ativas no infravermelho. Já para a molécula de CO_2 , mostrada na Figura 2.6, na vibração ν_1 as ligações $C = O$ se estiram e encolhem em fase; deste modo, o momento dipolar da molécula, que é nulo na posição de equilíbrio, permanece nulo durante a vibração, por isto esta vibração é inativa no infravermelho. Na vibração ν_2 , uma ligação se estira e a outra se encolhe, o que cria um momento de dipolo na direção do eixo da molécula; assim, durante a vibração, há um momento de dipolo oscilante e a vibração é ativa no infravermelho. O mesmo ocorre com a vibração ν_3 , na qual aparece um momento de dipolo com a deformação da molécula.

As energias vibracionais das moléculas são quantizadas. A curva na Figura 2.6 mostra como a energia potencial da molécula de água é afetada pelas mudanças na distância da ligação *O-H*. Existe um mínimo de energia, no qual a molécula se encontra no seu estado mais estável. O comprimento da ligação nesse estado é a distância de equilíbrio entre os átomos. Para tornar as ligações mais longas ou mais curtas, é necessário fornecer energia para a molécula. As linhas na curva de energia potencial são os níveis discretos de energia vibracional, representados pelo número quântico vibracional, ν . À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas se encontra em $\nu=0$ ou estado vibracional fundamental. Quando uma molécula absorve radiação infravermelha e é excitada para o primeiro nível de energia vibracional ($\nu=1$), diz-se que ela sofreu uma transição fundamental. Essa transição só é possível quando a energia da radiação que incide na molécula iguala a diferença de energia entre os níveis de energia vibracionais, ou seja,

$$\Delta E_{vib} = hcW \quad (2.3)$$

onde ΔE_{vib} é diferença entre os níveis vibracionais de uma molécula, h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J/s), c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s) e W é o número de onda da radiação incidente.

Portanto, as duas condições necessárias para que ocorra absorção no infravermelho por uma molécula são a variação do momento de dipolo da molécula durante a vibração e a incidência de radiação com número de onda correspondente à diferença dos níveis vibracionais.

A forma mais simples de modelar as vibrações moleculares é utilizando o modelo do oscilador harmônico. Por exemplo, podemos imaginar que os átomos numa molécula diatômica são como massas pontuais (correspondentes aos núcleos atômicos) ligadas por molas com massa desprezível (correspondendo às ligações químicas), como mostrado na Figura 2.7. Para representar a massa da molécula, usamos uma quantidade única denominada massa reduzida, definida como

$$\mu = \frac{(M_1 M_2)}{(M_1 + M_2)} \quad (2.4)$$

onde μ é a massa reduzida, M_1 é a massa do átomo 1 e M_2 é a massa do átomo 2.

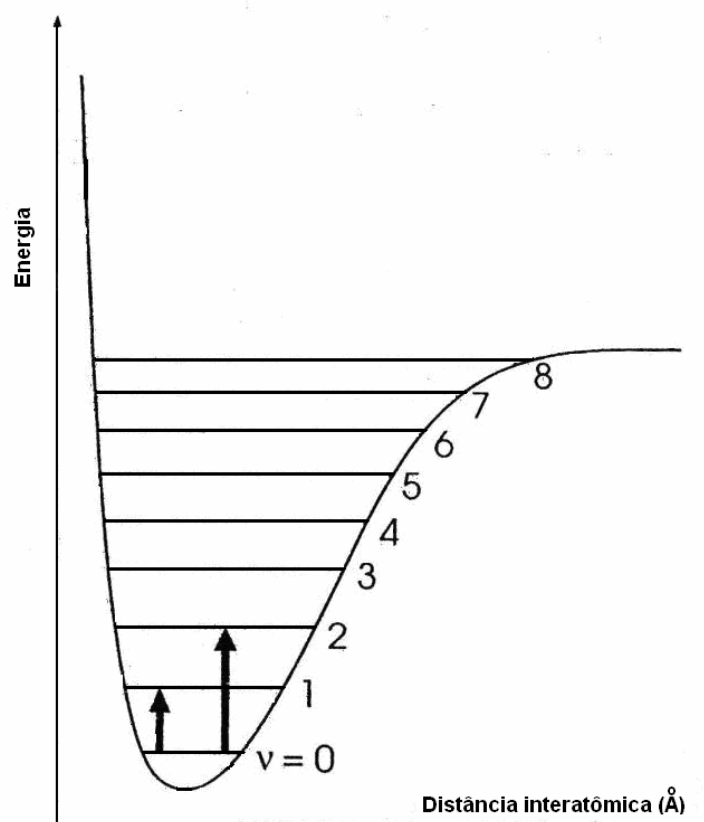


Figura 2.6: Gráfico da energia potencial molecular para a ligação O-H da água em função da distância interatômica. As linhas representam os níveis quânticos vibracionais (adaptado de Smith, 1998).

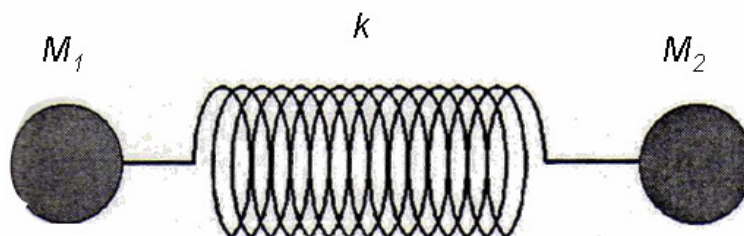


Figura 2.7: Modelo massa-mola para uma molécula diatômica (Freitas, 2002).

A Lei de Hooke descreve o que acontece quando uma mola (ou uma ligação química) é esticada. A equação que representa a Lei de Hooke é

$$F = -kx \quad (2.5)$$

onde F é a força de restauração, k é a constante de força da mola (força da ligação química) e x é o deslocamento sofrido (variação no comprimento da ligação) .

Usando a segunda lei de Newton, tem-se:

$$F = ma \quad (2.6)$$

$$ma = -kx \quad (2.7)$$

$$-kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2.8)$$

A solução da equação diferencial (2.8) é

$$x = x_0 \text{sen}(2\pi\nu t + \theta) \quad (2.9)$$

onde x_0 é o deslocamento máximo e θ é a constante de fase, que depende das condições iniciais. ν é a frequência vibracional clássica dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} (k/\mu)^{1/2} \quad (2.10)$$

onde k é a constante de força da ligação entre os átomos e μ é a massa reduzida da molécula estudada.

Podemos substituir a frequência pelo número de onda na equação (2.10) e obter

$$W = \frac{1}{2\pi c} (k/\mu)^{1/2} \quad (2.11)$$

onde W é o número de onda da radiação incidente e c é a velocidade da luz.

A equação (2.11) é chamada de equação do oscilador harmônico porque foi derivada supondo que a molécula vibra com movimento harmônico. As duas únicas variáveis são a constante de força da ligação química e a massa reduzida. Essas duas propriedades moleculares determinam o número de onda no qual a molécula irá absorver a radiação infravermelha. Um tratamento preciso das vibrações de moléculas complexas não é praticável. Devemos, então, interpretar o espectro no infravermelho através de comparações empíricas e extrapolações do estudo de moléculas mais simples. Supondo-se que quaisquer dos átomos de uma molécula poliatômica estão oscilando harmonicamente e sem interferência dos átomos restantes (aproximação diatômica), podemos então, a partir desta aproximação, calcular o valor das frequências das vibrações de muitos grupos funcionais.

Geralmente, as medidas de espectroscopia de infravermelho são feitas em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared*, FTIR). A Figura 2.8 mostra um esquema de um espectrômetro desse tipo. A radiação infravermelha, emitida por uma fonte, é direcionada para um interferômetro, onde é modulada. Após passar pelo interferômetro, a radiação passa pela amostra e depois é focada no detector. O sinal medido pelo detector é chamado de interferograma. O interferograma é convertido em um espectro por meio de uma operação matemática denominada transformada de Fourier.

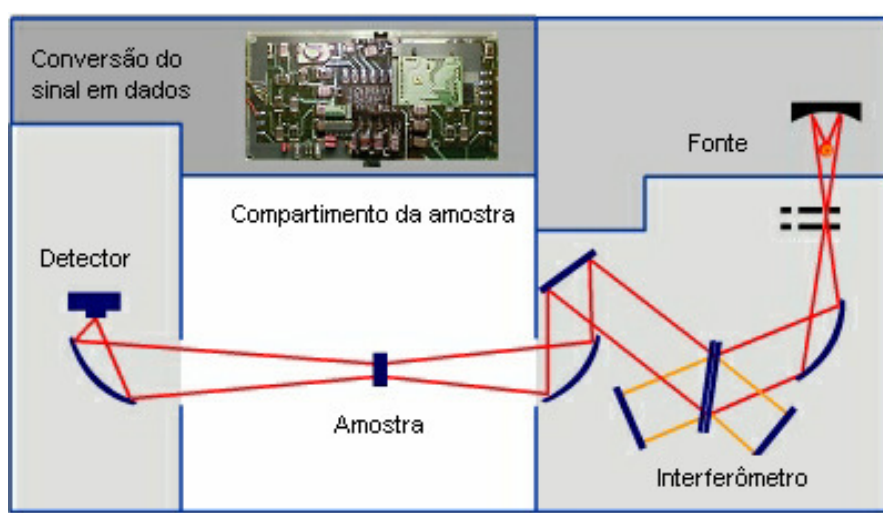


Figura 2.8: Esquema de um espectrômetro de infravermelho por FTIR (adaptado de Tutorial da Bruker Optics).

A espectroscopia de infravermelho tem muitas vantagens como técnica de análise química. Primeiramente, é uma técnica universal. Sólidos, líquidos, gases, semi-sólidos, pós e polímeros são rotineiramente analisados por essa técnica. Segundo, o espectro infravermelho é rico em informações; as posições, intensidades, larguras e formatos dos picos em um espectro fornecem informações sobre as ligações químicas presentes. Terceiro, a espectroscopia de infravermelho é uma técnica relativamente rápida, fácil e sensível. Microgramas das amostras podem ser preparados e medidos em menos de 5 minutos. Finalmente, os equipamentos FTIR são relativamente baratos.

Apesar das vantagens da espectroscopia de infravermelho, ela não pode ser usada em certos tipos de amostras. Uma amostra deve conter ligações químicas para gerar um espectro infravermelho. Portanto, átomos ou íons monoatômicos não apresentam espectro. Outra classe de substâncias que não absorvem radiação infravermelha são as moléculas diatômicas homonucleares, devido à sua simetria. Outra limitação da técnica é a análise de misturas complexas. Se a composição de uma amostra é complexa, seu espectro será uma mistura dos espectros dos diversos componentes da amostra, dificultando a atribuição das bandas às moléculas presentes. A melhor maneira de lidar com misturas complexas é simplificar a composição da amostra, purificando-a antes de fazer as medidas. Soluções aquosas também são difíceis de ser analisadas, pois a água é um forte absorvedor de radiação infravermelha e impede a detecção de traços do material dissolvido nela.

2.4. Espectroscopia Raman (Ferraro *et al.*, 2003)

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz: o fóton incidente perde ou ganha energia no processo de espalhamento com o material, tendo o fóton espalhado energia inferior ou superior à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre luz incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material.

Apesar das técnicas de FTIR e Raman trazerem informações sobre os modos vibracionais das moléculas, a origem dos seus espectros é bastante distinta. Diferentemente do FTIR, cujas medidas são feitas por absorção de radiação na região do infravermelho, na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por feixes de laser intensos na região UV-visível (ν_0), e a luz espalhada é observada, geralmente, na

direção perpendicular ao feixe incidente. A luz espalhada consiste de dois tipos: o espalhamento Rayleigh, forte e de mesma frequência do feixe incidente (ν_0), e o espalhamento Raman, muito fraco e com frequências $\nu_0 \pm \nu_m$, onde ν_m é a frequência vibracional de uma molécula. As linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são chamadas linhas Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Mede-se a frequência vibracional como um desvio da frequência do feixe incidente (ν_0). Portanto, enquanto o FTIR mede diretamente as frequências dos modos vibracionais, no Raman essas frequências são inferidas pela diferença entre luz incidente e luz espalhada.

O momento de dipolo de uma molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da luz. Quanto maior o campo, maior o momento de dipolo, segundo a expressão: $p = \alpha E$. α é chamado de polarizabilidade e mede a disposição da molécula a ter momento de dipolo. Enquanto no FTIR uma vibração é ativa se o momento de dipolo variar, na vibração ativa em Raman é a polarizabilidade que deve variar. Portanto, como as regras de seleção são diferentes para cada técnica, alguns modos são ativos em uma técnica e não em outra, enquanto outros são ativos em ambas as técnicas.

Um espectro Raman é obtido fazendo-se a luz monocromática de um *laser* incidir sobre a amostra que se quer estudar. A luz espalhada é dispersa por uma rede de difração no espectrômetro e suas componentes são recolhidas em um detector que converte a intensidade da luz em sinais elétricos, interpretados em um computador na forma de um espectro Raman (Figura 2.9). Medindo com um espectrômetro a frequência das linhas Raman espalhadas por uma substância, podemos determinar as frequências características de suas moléculas.

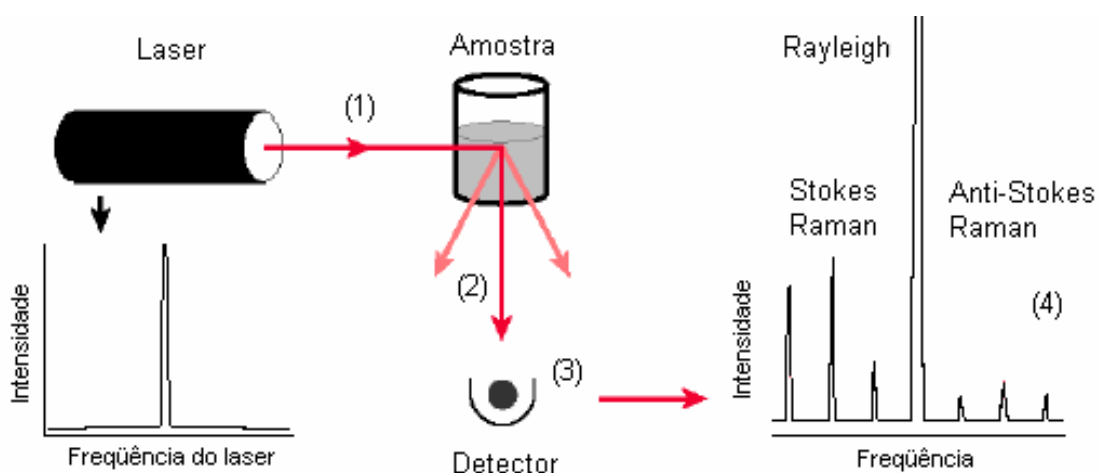


Figura 2.9: Esquema das medidas Raman (adaptado de CSU, 2007).

Existem basicamente dois tipos de espectrômetros Raman: dispersivo e por transformada de Fourier (FT-Raman). O espectrômetro Raman dispersivo focaliza o sinal Raman em uma grade que o separa espacialmente em diferentes comprimentos de onda. Esse feixe disperso é direcionado para uma CCD. O espectrômetro FT-Raman emprega um laser de $1\mu\text{m}$, um interferômetro e um detector de infravermelho próximo altamente sensível. Usando um laser de maior comprimento de onda, existe menos energia fornecida, então a frequência das linhas Stokes e anti-Stokes são menores e é menos provável que ocorra superposição com um estado eletrônico. Isso reduz a interferência da fluorescência.

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, que não exige preparação das amostras e fornece informações que complementam as obtidas pela espectroscopia de infravermelho. Com ela se podem analisar amostras de soluções aquosas, misturas complexas (com o micro Raman) e moléculas diatômicas homonucleares. Apesar de todas as vantagens, a espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia de infravermelho, não pode ser usada em átomos ou íons monoatômicos. Uma outra desvantagem é o alto preço dos espectrômetros Raman em comparação aos espectrômetros de FTIR.

2.5. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (Newville, 2004)

O princípio básico da espectroscopia de absorção de raios-X (*X-Ray Absorption Spectroscopy*, XAS) consiste na excitação dos elétrons localizados nos níveis atômicos K, L ou M do átomo absorvedor através da absorção de raios-X. Se a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis internos, então a absorção aumenta drasticamente, observando-se um salto no espectro de absorção. Esse aumento verificado no espectro é denominado borda de absorção e a energia onde ocorre essa absorção depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo sendo, portanto, característica de cada elemento químico. Quando ocorre a absorção de energia maior que a energia de ligação, ocorre transição para o estado contínuo, não localizado no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética (Figura 2.10).

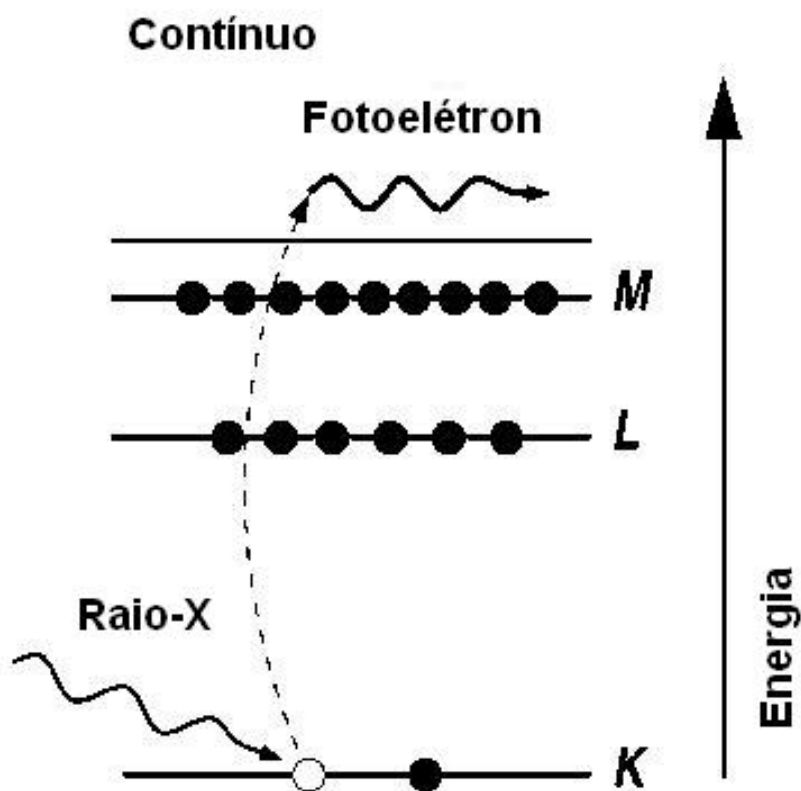


Figura 2.10: Princípio da absorção de raios-X (adaptado de Newville, 2004).

Através da técnica XAS obtém-se um espectro do coeficiente de absorção dos raios-X, μ , em função da energia da radiação incidente, E . Para átomos isolados (no estado gasoso) verifica-se uma queda suave na absorção até a próxima borda de absorção (Figura 2.11(a)), enquanto que para sistemas mais complexos (estado sólido ou líquido), são observadas oscilações no coeficiente de absorção $\mu(E)$ após a borda de absorção (Figura 2.11(b)). Portanto, o espectro de XAS é dividido em duas regiões: XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), que permite obter informações sobre o estado de oxidação e a estrutura eletrônica do átomo fotoabsorvedor, e EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), que fornece o número de coordenação, as distâncias interatômicas e a natureza dos vizinhos do átomo estudado. A região de XANES é compreendida até a faixa de 30eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. Essas variações indicam quais estados eletrônicos podem ser ocupados pelo fotoelétron. A região de EXAFS compreende a absorção de energia que ocorre acima dos 30eV após a borda, apresentando oscilações mais suaves na absorção. Essas oscilações são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e a do retroespalhamento dessa função de onda pelos átomos vizinhos (Figura 2.12).

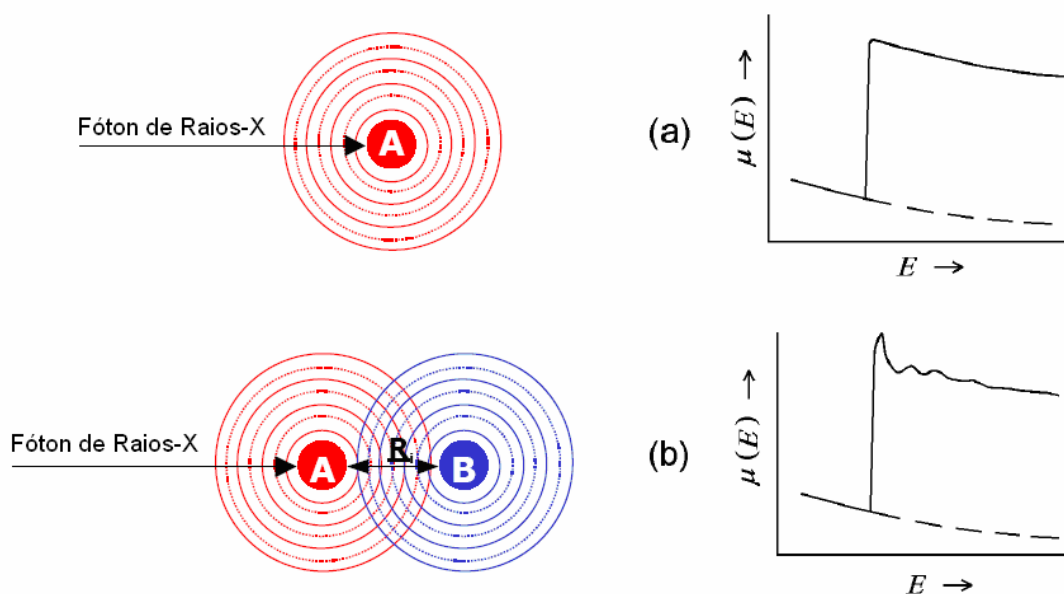


Figura 2.11: (a) Espectro de absorção de um átomo isolado e (b) de uma molécula diatômica (adaptado de Mazali, 1998).

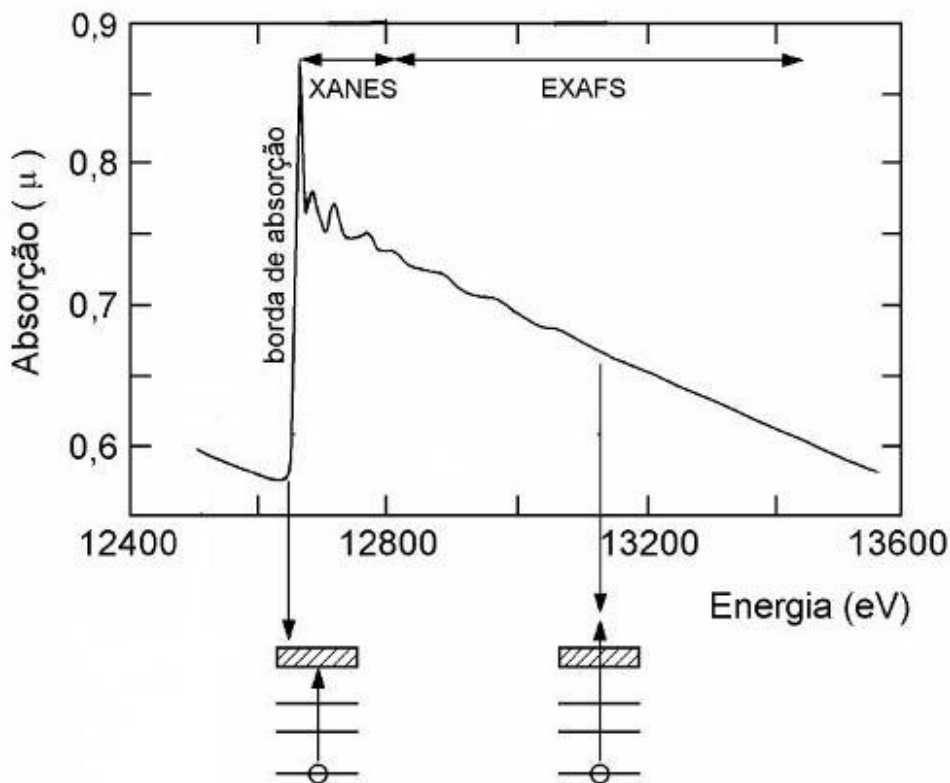


Figura 2.12: Representação de um espectro de absorção de raios-X, mostrando as principais regiões (adaptado de Mazali, 1998).

Define-se a função de estrutura fina como

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad (2.12)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção medido, $\mu_0(E)$ é uma função de fundo que representa a absorção de um átomo isolado e $\Delta\mu_0(E)$ é o salto na absorção, ou seja, o valor de $\mu(E)$ na energia da borda de absorção E_0 . Devido ao comportamento ondulatório do fotoelétron criado no processo de absorção é comum converter a energia do raio-X em número de onda do fotoelétron, k , definido como

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (2.13)$$

onde E_0 é a energia da borda de absorção, m é a massa do elétron e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π .

Podemos modelar $\chi(k)$ de acordo com a equação:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (2.14)$$

onde $f(k)$ é a amplitude e $\delta(k)$ a mudança de fase do espalhamento dos átomos da vizinhança, N é o número de átomos vizinhos, R é a distância ao átomo vizinho e σ^2 é a desordem nesta distância.

As medidas de XAS são feitas nos modos de transmissão ou fluorescência. No modo de transmissão a dependência do coeficiente de absorção μ com a energia é dada por

$$\mu(E)t = -\ln(I_0/I_t) \quad (2.15)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe que incide na amostra, I_t é a intensidade do feixe transmitido e t é a espessura da amostra. No modo de fluorescência esta dependência será

$$\mu(E) \propto I_f/I_0 \quad (2.16)$$

onde I_f é a intensidade monitorada da linha de fluorescência associada ao processo de absorção. Nas medidas de transmissão as amostras devem ser suficientemente finas para proporcionar uma boa relação sinal/ruído na medida da intensidade do feixe transmitido e a concentração do elemento acima de 10%, enquanto que as medidas de fluorescência são mais apropriadas para amostras diluídas, com concentração do elemento abaixo de 10%, ou em amostras concentradas, mas não suficientemente finas para medidas de transmissão.

Um esquema da montagem de uma linha XAS está ilustrado na Figura 2.13. A fonte de raios-X fornece uma ampla faixa de comprimentos de onda e um monocromador feito de Si seleciona uma energia particular através da difração de Bragg. A câmara de ionização é um detector de transmissão que mede a intensidade do feixe incidente e do feixe transmitido. Os detectores que medem a intensidade da linha de fluorescência podem ser câmaras de ionização ou detectores do estado sólido.

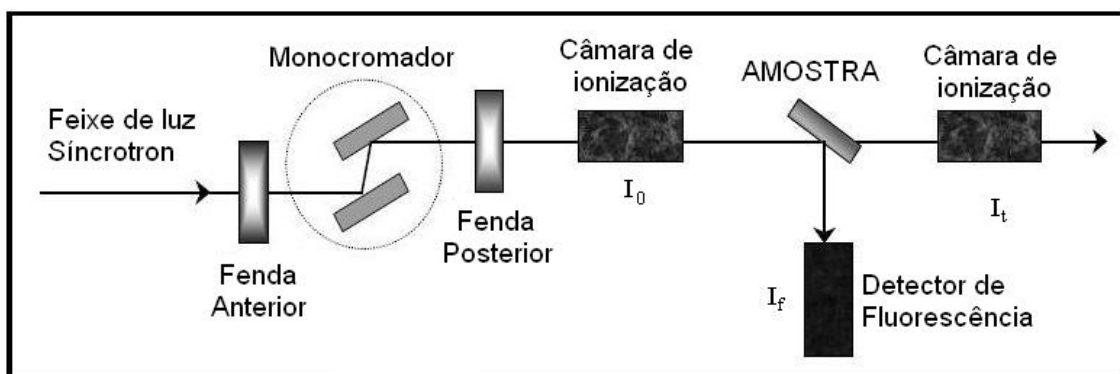


Figura 2.13: Esquema da montagem de uma linha XAS (adaptado de Mazali, 1998).

Com os valores de intensidade, para cada energia, obtidos pelos detectores, os valores de $\mu(E)$ são calculados. No processo de interpretação dos dados, o primeiro passo é a eliminação do sinal de fundo $\mu_0(E)$. (Figura 2.14(a)), obtendo-se assim, a função $\chi(k)$. As oscilações de EXAFS, $\chi(k)$, são geralmente multiplicadas por uma potência de k com o objetivo de ponderar os dados, evitando que oscilações de maior amplitude (pequenos valores de k) prevaleçam sobre as de menor amplitude (grandes valores de k) na determinação das distâncias (Figura 2.14(b)). Em seguida, aplica-se uma transformada de Fourier em $\chi(k)$, obtendo-se uma função de distribuição radial (Figura 2.14(c)). Informações tais como número de vizinhos na camada, comprimento da ligação atômica, natureza dos átomos vizinhos, quantidade de desordem e livre caminho médio do fotoelétron podem ser extraídas ajustando-se uma função $\chi(k)$ de um modelo ao sinal filtrado.

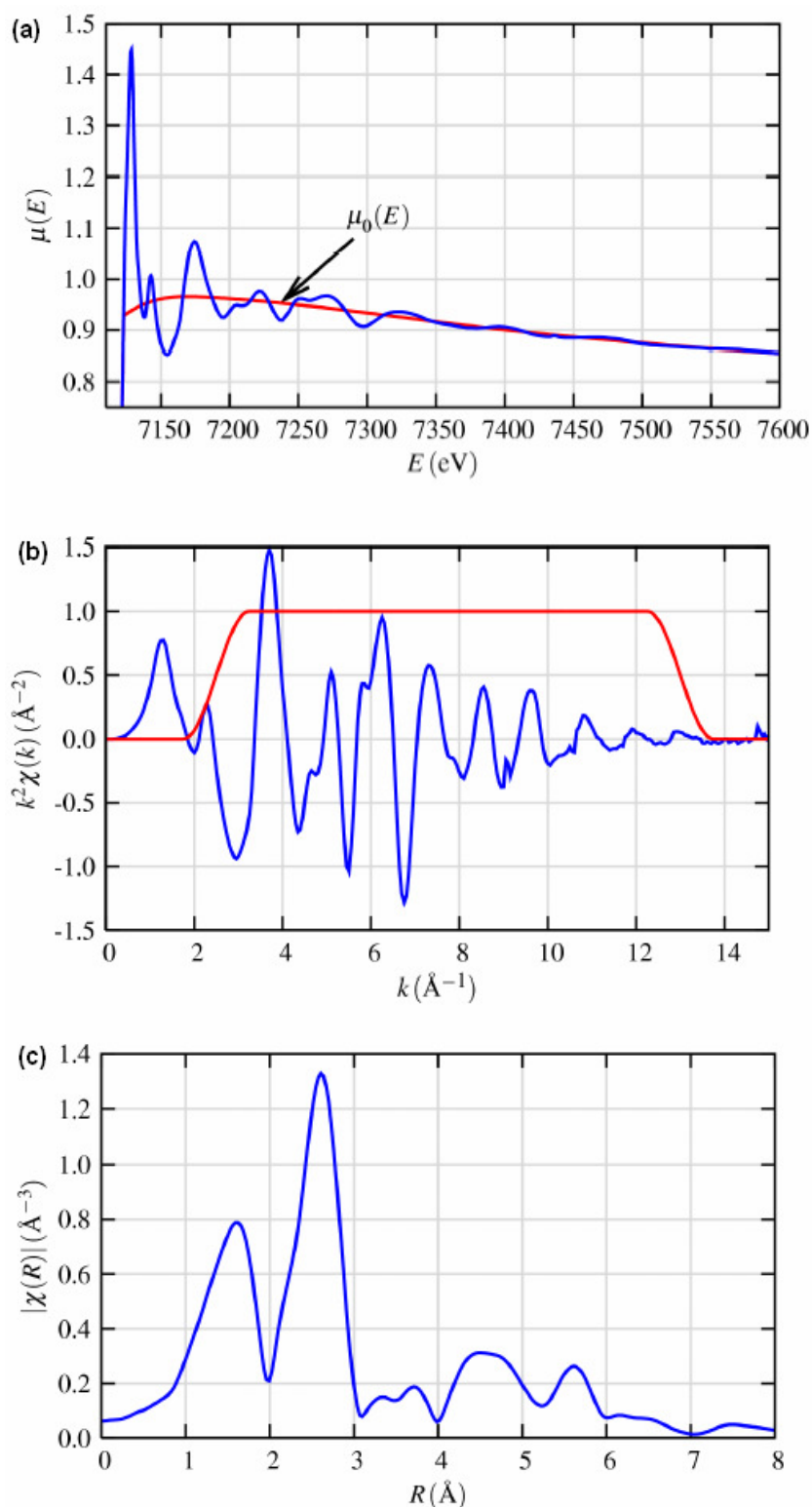


Figura 2.14: (a) Gráfico de $\mu(E)$ mostrando a eliminação do sinal de fundo $\mu_0(E)$; (b) Gráfico de $\chi(k)$ multiplicado por k^2 ; (c) Gráfico da função de distribuição radial com o primeiro pico selecionado (adaptado de Newville, 2004).

Podemos citar algumas características da espectroscopia de absorção de raios-X que a tornam uma ferramenta única para estudos estruturais: é uma técnica que possui seletividade atômica, desde que se disponha de uma fonte de raios-X sintonizável em energia (o que é possível com fontes de luz síncrotron), pois a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada átomo; ela testa apenas a estrutura na vizinhança em torno do átomo excitado, isto é, o ordenamento a curto alcance; permite estudar a estrutura local em torno de átomos em uma matriz, mesmo que este se encontre em concentrações muito baixas; é aplicável tanto para materiais no estado gasoso quanto para matéria condensada.

2.6. Espectroscopia Mössbauer (RSC, 2008)

O efeito Mössbauer consiste na emissão de um raio γ por um núcleo emissor, que decai de um estado excitado para seu estado fundamental, e na subsequente absorção desse raio γ por outro núcleo não excitado do mesmo tipo chamado de absorvedor. O raio γ emitido durante o decaimento do primeiro estado excitado de um núcleo emissor livre não tem energia suficiente para excitar um núcleo absorvedor do mesmo tipo, devido ao recuo do núcleo durante a emissão ou absorção e, portanto, não há absorção ressonante (Figura 2.15 (a)). Mössbauer mostrou que, quando os átomos estão em uma matriz sólida, o sistema recua como um todo e a energia de recuo do núcleo cai para um valor muito próximo de zero, tornando a absorção ressonante possível (Figura 2.15 (b)).

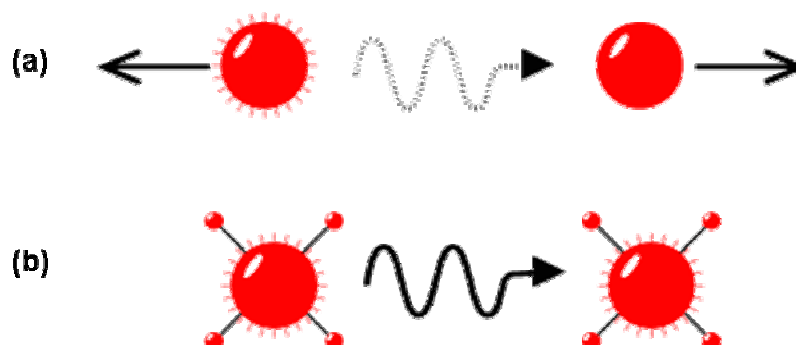


Figura 2.15: (a) Recuo de um núcleo livre na emissão ou absorção de um raio γ e (b) emissão ou absorção de um raio γ sem recuo do núcleo em uma matriz sólida (adaptado de RSC, 2008).

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica espectroscópica baseada no efeito Mössbauer. Na espectroscopia de absorção Mössbauer, uma amostra sólida é exposta a um feixe de radiação γ e um detector mede a intensidade do feixe que é transmitido através da amostra. Se os núcleos emissores e absorvedores estiverem em um ambiente idêntico, as energias de transição serão idênticas e o espectro obtido será uma linha única de absorção, como mostrado na Figura 2.16. Como o ambiente ao redor do núcleo de um sistema que se deseja estudar é quase sempre diferente do da fonte, as interações hiperfinas entre o núcleo e o ambiente ao redor dele irão causar pequenas variações na energia da transição nuclear. Portanto, para que ocorra absorção, a energia do raio γ emitido também deve sofrer pequenas variações. Essas variações são obtidas por efeito Doppler. A fonte de radiação γ é movida relativamente ao absorvedor com velocidades de poucos mm/s e o espectro é medido em passos discretos de velocidade. As frações de mm/s comparadas à velocidade da luz fornecem os desvios de energia necessários para se observar as interações hiperfinas.

Por conveniência, a escala de energia do espectro Mössbauer é dada em termos da velocidade da fonte. Em velocidades correspondentes aos níveis de energia ressonantes da amostra, alguns raios γ são absorvidos, resultando em um decréscimo da intensidade medida e o surgimento de um poço no espectro. Na Figura 2.17 o poço de absorção ocorre em 0 mm/s, indicando que a fonte e o absorvedor são idênticos.

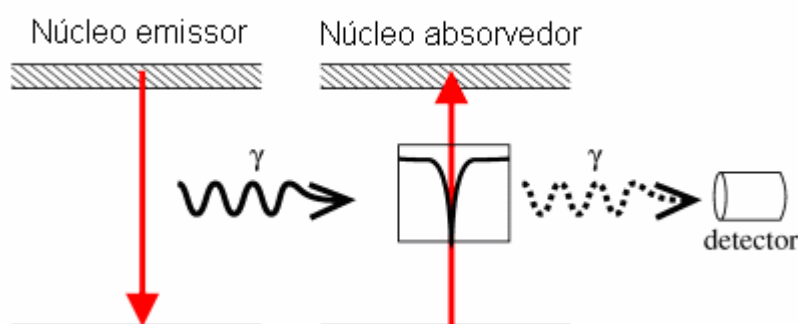


Figura 2.16: Esquema do efeito Mössbauer com fonte e absorvedor idênticos (adaptado de RSC, 2008).

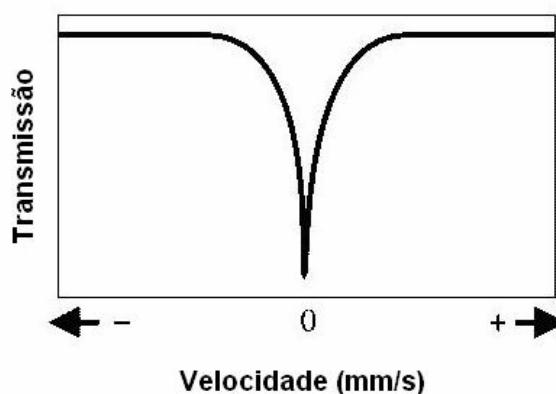


Figura 2.17: Espectro simples mostrando a escala de velocidade e o movimento da fonte em relação ao absorvedor (adaptado de RSC, 2008).

Os níveis de energia do núcleo absorvedor podem ser modificados pelo deslocamento isomérico, pela separação de quadrupolo elétrico e pela interação hiperfina magnética ou separação Zeeman nuclear. O desvio do centro do espectro, chamado de desvio isomérico, mostrado na Figura 2.18 (a), é causado pela interação de monopolo elétrico existente entre a carga nuclear e os elétrons que estão presentes no volume nuclear. Essa interação causa um desvio dos níveis das energias do núcleo sem alterar a degenerescência. O desvio isomérico depende da distribuição eletrônica do átomo, portanto, o espectro é diferente para cada íon. Íons como *Fe(II)* e *Fe(III)* podem ser diferenciados, pois o desvio isomérico é maior para o *Fe(II)*.

Em muitos casos a distribuição nuclear se desvia da simetria esférica. A medida desse desvio é dada pelo momento de quadrupolo elétrico. A interação quadrupolar pode ser observada somente em estados com $l > 1/2$. Por exemplo, para o estado fundamental, o *spin* nuclear do núcleo do Fe^{57} é igual a $1/2$ e para o primeiro estado excitado igual a $3/2$. Isso resulta na separação do nível de energia correspondente a $l=3/2$, causando o chamado desdobramento quadrupolar da única linha Mössbauer, que nesse caso se desdobra em duas linhas, como mostrado na Figura 2.18 (b). A separação entre as duas linhas depende do estado de oxidação, dos tipos de ligações químicas entre o átomo e sua vizinhança, além da simetria dessa vizinhança.

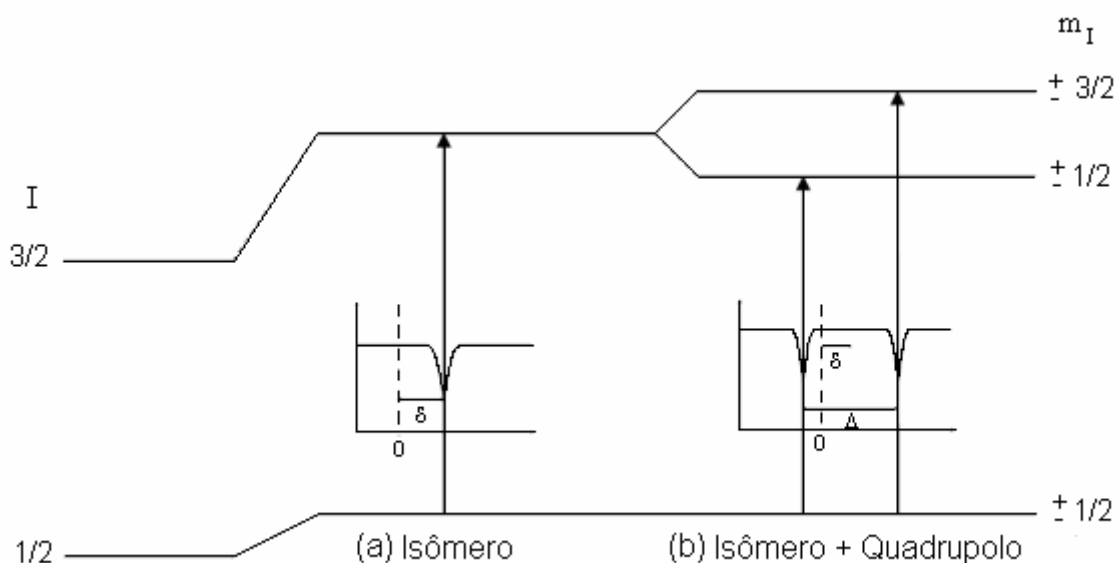


Figura 2.18: (a) Efeitos do deslocamento isomérico e (b) da separação de quadrupolo elétrico no espectro Mössbauer (adaptado de Bland, 2003).

Um núcleo atômico possui um momento de dipolo magnético quando se encontra em um estado de energia E , com $spin$ nuclear $I > 0$. Esse momento de dipolo magnético pode interagir com o campo magnético gerado pelos elétrons. Essa interação é chamada interação de dipolo magnético ou interação Zeeman nuclear e seu efeito é separar o estado nuclear com $spin$ nuclear I em $2I+1$ subníveis, conforme mostrado na Figura 2.19. Dessa forma, o espectro Mössbauer irá indicar se a amostra é ferromagnética ou paramagnética. No caso do Fe , o espectro apresentará seis linhas se a amostra for ferromagnética ou duas linhas se a amostra for paramagnética.

A Figura 2.20 mostra os elementos químicos para os quais a técnica de Espectroscopia Mössbauer pode ser utilizada. Em negrito, temos os elementos que podem ser estudados por Mössbauer e, em cinza claro, os que são mais utilizados. A fonte de radiação γ deverá ser sempre constituída de um elemento que decaia no elemento a ser estudado. Desta forma, a energia da radiação emitida será a necessária para provocar transições no núcleo alvo.

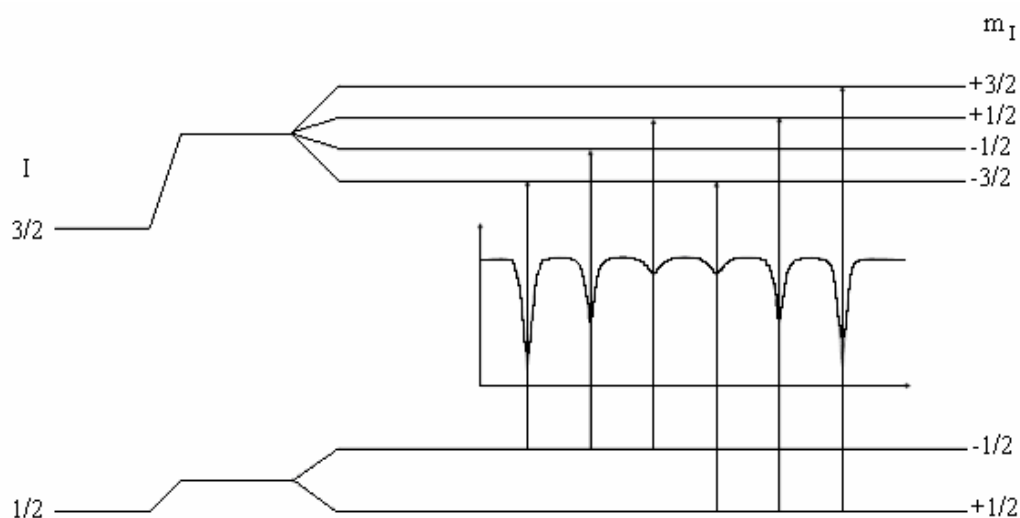


Figura 2.19: Efeito da interação hiperfina magnética ou separação Zeeman nuclear no espectro Mössbauer (adaptado de Bland, 2003).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Ni	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 2.20: Elementos da tabela periódica que podem ser estudados por Mössbauer (em negrito) e os mais usados (em cinza claro).

Na maior parte dos equipamentos para medida Mössbauer, se estuda o ferro e, por isso, a fonte é constituída de ^{57}Co em matriz de *Rh*. O ^{57}Co sofre um decaimento nuclear (captura de elétron), transformando-se em ^{57}Fe no estado excitado $I=5/2$. O ^{57}Fe pode decair de duas formas, como mostra a Figura 2.21, sendo que o decaimento principal gera um estado excitado de 14,4keV. Os raios γ provenientes desse decaimento são usados para estudar sistemas contendo ferro.

Para medidas nos equipamentos com fonte de ^{57}Co , a amostra absorvedora deve ter, além do núcleo de *Fe* no estado fundamental em quantidades razoáveis, pequena espessura, para que a quantidade de radiação transmitida seja significativa. Apenas 3% do *Fe* encontrado na natureza corresponde ao isótopo ^{57}Fe , o que torna as medidas nesses equipamentos restritas a amostras que contenham muito ferro ou sejam enriquecidas em ^{57}Fe . Outra desvantagem da técnica é a meia-vida do ^{57}Co ser muito curta (aproximadamente 272 dias), exigindo que a fonte seja substituída a cada 4 anos (5 meias-vidas). É a enorme precisão da Espectroscopia Mössbauer que, permitindo a medição de interações hiperfinas nucleares, a tornou extremamente relevante em diversas ciências.

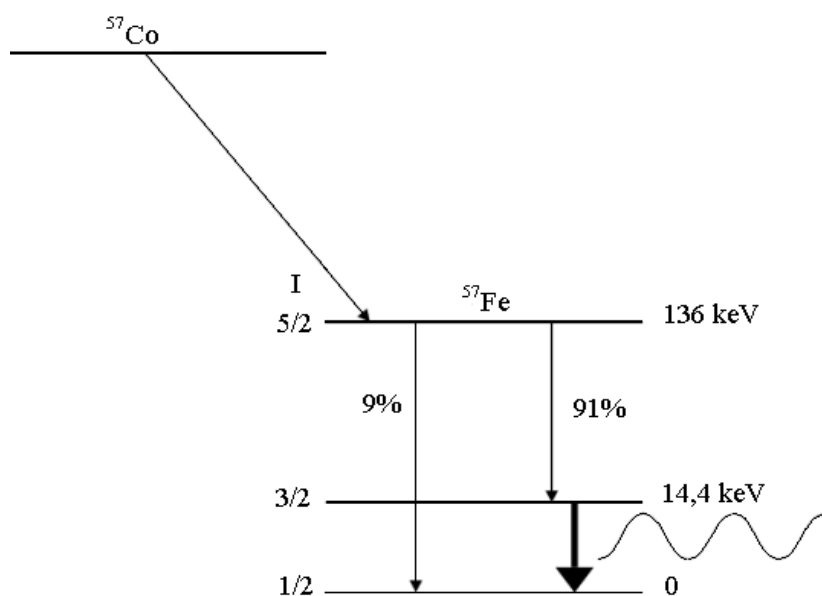


Figura 2.21: Decaimento nuclear do ^{57}Co para ^{57}Fe , gerando um raio γ de 14.4keV (Bland, 2003).

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Ensaio Químicos

Os reagentes utilizados nos ensaios químicos estão listados na Tabela III.1.

Tabela III.1: Reagentes usados nos ensaios químicos.

Reagentes	Marca
HCl 37%	Merck
NaOH	Quimex
Isopropanol 95%	Carlo Erbo
Metanol 99,8%	Synth
Clorofórmio 99,95%	CRQ
Água deionizada (DI)	MilliQ Water, 18,2MΩcm
FeSO ₄ .7H ₂ O - Fe(II)	Grupo Química
FeCl ₃ .6H ₂ O - Fe(III)	Reagen
AsHNa ₂ O ₄ .7H ₂ O - As(V)	Fluka
AsNaO ₂ - As(III)	Fluka

3.1.1. Preparação da biomassa e extração de constituintes

Tratamento inicial

As folhas de alface foram secas numa estufa ventilada a temperatura ambiente durante 5 dias e trituradas em um liquidificador atingindo um tamanho menor ou igual a 1mm. Amostras de 0,5g da biomassa seca e triturada foram colocadas em contato com 100mL de uma solução aquosa de pH 4,0 para remover as impurezas e, assim, focarmos o estudo no papel dos sítios ativos. O pH foi ajustado com uma solução 1,0M de *HCl*. As amostras foram colocadas em um agitador (New Brunswick Scientific) a 200rpm e a 25°C. Após 2 horas de agitação, as amostras foram filtradas e postas a secar à temperatura ambiente por 1 dia.

Extração de polissacarídeos

Para a caracterização da biomassa, foram extraídos os polissacarídeos solúveis em meio ácido. O material extraído e a biomassa restante foram analisados por FTIR.

Uma amostra de 2,5g de biomassa *in natura* foi colocada em contato com 50mL de solução de *HCl* (pH=1,8), sob agitação, durante 30min, a 200rpm e 85°C. Após a agitação, a amostra foi filtrada a vácuo. Ajustou-se o pH da solução filtrada para 4,5 com uma solução 0,1M de *NaOH* e foram adicionados 200mL de isopropanol para ocorrer a precipitação dos componentes extraídos. Após a precipitação, a mistura foi centrifugada por 10min e filtrada a vácuo novamente. O precipitado foi lavado com isopropanol e seco a temperatura ambiente. Este procedimento foi adaptado de Hwang *et al.* (1998), com modificações nos valores das massas, volumes e tempos utilizados.

Extração de aminoácidos

Os aminoácidos foram extraídos para a caracterização da biomassa. O material extraído foi analisado por Espectroscopia Raman. Uma amostra de 1,0g da biomassa lavada em meio ácido foi colocada em contato com 50mL de uma mistura de metanol (50mL), clorofórmio (120mL) e água deionizada (30mL), posta a agitar por 5 minutos, a 100rpm e 25°C, e filtrada a vácuo quatro vezes seguidas. As soluções filtradas foram misturadas, acrescentando-se 60mL de água deionizada e 40mL de clorofórmio. A mistura foi colocada em um funil de decantação e deixada em repouso em uma geladeira para a separação de fases. Após 1h, a fase aquosa superior foi removida e colocada para secar em uma capela. Depois de seco, o produto da extração foi dissolvido em 10mL de água e seco novamente em uma lâmina de vidro para posterior análise por espectroscopia Raman. Este procedimento foi adaptado de HORT640, com modificações nos valores das massas e dos volumes utilizados.

Esterificação

A esterificação da biomassa foi realizada com o intuito de transformar os grupos carboxílicos em ésteres, para se estudar a influência desses grupos na sorção. Amostras de 1,0g de biomassa *in natura* (partículas menores que 297µm) foram colocadas em contato com 50mL de metanol acidificado (1% de *HCl*). As amostras foram agitadas durante 48 horas, a 200rpm e 60°C e a seguir centrifugadas, lavadas três vezes em água deionizada, filtradas a vácuo e colocadas para secar a 50°C. As amostras assim obtidas foram submetidas à sorção de ferro e analisadas por FTIR.

Este procedimento foi adaptado de Tiemann *et al.* (1999), com modificações nos valores das massas e dos volumes utilizados.

3.1.2. Ensaio cinéticos e de sorção

Ensaio cinéticos

Para os ensaios cinéticos, amostras de 0,5g da biomassa seca e previamente lavada em meio ácido foram colocadas em contato com 80mL de uma determinada solução, preparada dissolvendo-se os sais de ferro ou arsênio em água DI a uma concentração de 250mg/L. O pH foi ajustado para 2,0 (*Fe(III)*), 4,0 (*Fe(II)*), 3,0 (*As(V)*) e 10,0 (*As(III)*) com soluções 0,1M de *HCl* e 0,1M de *NaOH*. As amostras foram então colocadas em um agitador a 200rpm e a 25°C. Após 5, 10, 20, 30min, e 1, 2, 4, 8, 12, 16, 18, 22, e 24h, uma amostra foi filtrada e lavada com 80mL de água deionizada para remover o excesso da solução de sal. Para o ensaio cinético do *As(V)*, a biomassa foi previamente carregada com *Fe(III)*. As concentrações de ferro e arsênio foram determinadas por AAS e as capacidades sortivas foram calculadas usando a equação (1.1). Os experimentos foram feitos em duplicata.

Preparação da biomassa para o carregamento com ferro

Para se determinar os melhores parâmetros a serem usados no carregamento com ferro, foram feitos ensaios de sorção em biomassa tratada de duas formas diferentes e com diferentes faixas de tamanho de partículas. Para isso, parte da biomassa lavada em meio ácido foi a seguir lavada exaustivamente em água deionizada. Os dois tipos de biomassa foram separados em diferentes faixas de tamanho (0,840mm a 1,000mm, 0,590mm a 0,840mm, 0,420mm a 0,590mm, 0,297mm a 0,420mm e menor que 0,297mm), usando peneiras Granutest, descritas na Tabela III.2.

Tabela III.2: Descrição das peneiras utilizadas na separação da biomassa.

Peneira	ABNT	Abertura em mm	Tyler
1	20	0,840	20
2	30	0,590	28
3	40	0,420	35
4	50	0,297	48

Carregamento com ferro

Os ensaios de carregamento com ferro foram realizados colocando-se 0,5g de biomassa juntamente com 80mL das soluções de *Fe(III)* em pH 2,0 ou *Fe(II)* em pH 4,0, com uma concentração de 250mg/L. As amostras foram deixadas sob agitação durante 2 horas, a 200rpm e 25°C, e depois filtradas e lavadas com água deionizada, para remover o excesso da solução de sal. As concentrações inicial e final de ferro foram determinadas por AAS e as capacidades sortivas foram calculadas usando a equação (1.1). Os experimentos foram feitos em duplicata.

Sorção do arsênio

Para o estudo da sorção de arsênio foram utilizadas soluções de *As(III)* em pH 10,0 ou *As(V)* em pH 3,0 com as concentrações de 50, 100, 150, 200 e 250mg/L. Amostras de 0,5g das biomassas lavadas em meio ácido e previamente carregadas com ferro foram colocadas em contato com 80mL da solução, agitadas durante 4 horas, a 200rpm e 25°C, e depois filtradas e lavadas com 80mL de água deionizada para remover o excesso da solução de sal. As concentrações de arsênio nas soluções foram determinadas por AAS e as capacidades sortivas foram calculadas usando a equação (1.1). Os experimentos foram feitos em duplicata.

Para as amostras analisadas por XAS, os experimentos de sorção foram feitos colocando-se 0,1g da biomassa previamente carregada com *Fe(III)* em contato com uma solução de 250mg/L de *As(V)* e de *As(III)*, durante 19 horas, e depois filtradas e lavadas com 50mL de água deionizada.

Uma alíquota de 0,1mL da solução filtrada de *As(III)* foi diluída em 100mL de água deionizada e 50mL da solução diluída passou por uma coluna preenchida por uma resina seletiva para *As(V)* (LC SAXS). As concentrações de arsênio nas soluções antes e depois de passarem pela coluna foram determinadas por ICP-MS, para se verificar oxidação do arsênio na solução.

3.2. Técnicas analíticas

3.2.1. AAS e ICP-MS

As soluções inicial e final obtidas nos ensaios cinéticos e de sorção de ferro e arsênio foram analisadas por AAS, enquanto que as soluções usadas nos testes de especiação do *As(III)* foram analisadas por ICP-MS, devido à baixa concentração do arsênio em solução. Para as medidas de absorção atômica foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 300, da Perkin Elmer, equipado com lâmpadas de catodo oco específicas para os parâmetros operacionais empregados, de acordo com o recomendado para cada elemento (*Fe* e *As*): corrente da lâmpada – 30mA (*Fe*) e 380mA (*As*); comprimento de onda – 372nm (*Fe*) e 235nm (*As*); fenda de entrada – 0,2nm (*Fe*) e 0,2nm (*As*); chama composta por ar-acetileno. Para a técnica de ICP-MS foi usado um espectrômetro de massas mono-quadrupolar com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo ELAN 9000, marca Perkin Elmer, equipado com uma fonte de rádio-freqüência de 40MHz, tubo injetor da tocha com 2,0mm de diâmetro interno, um nebulizador de fluxo cruzado (*cross-flow*) acoplado com uma câmara de nebulização duplo-passo tipo *Scott*. As condições de operação usadas nos experimentos foram: potência – 1,0 kW, vazões dos gases do plasma - 15Lmin⁻¹, auxiliar – 1,2Lmin⁻¹ e nebulizador – 0,85Lmin⁻¹. Foram usados os modos de leitura em “*peak jump*” e leituras em triplicatas. O arsênio foi quantificado em todas as amostras empregando o isótopo ⁷⁵As.

3.2.2. FTIR

Foram analisadas por FTIR amostras da biomassa: *in natura*; lavada em meio ácido; lavada exaustivamente em água deionizada após lavagem ácida; esterificada; após extração ácida; e o precipitado obtido na extração ácida da biomassa não carregada com metal. As amostras foram pulverizadas até que todas as partículas passassem por uma peneira com abertura de 40µm. Aproximadamente 300mg de KBr pulverizado foi misturado com uma pequena quantidade de amostra (em torno de 1%), e prensado a baixo vácuo, de modo a se obter uma pastilha transparente e livre de umidade. As medidas de FTIR foram feitas logo após a preparação da amostra, para evitar que houvesse absorção de água pela pastilha, já que o KBr é altamente higroscópico. O equipamento utilizado foi um espectrômetro modelo SPECTRUM-1000, Perkin Elmer (32 varreduras, resolução de 4cm⁻¹).

3.2.3. FT-Raman

Para a análise por FT-Raman foram usadas amostras da biomassa *in natura*. As medidas foram feitas no modo macroscópico utilizando o espectrômetro da marca BRUKER, modelo IFS/66, com um laser de Nd³⁺/YAG operando em 1064nm e um detector de InGaAs resfriado com nitrogênio líquido, do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), UFJF. Foram realizadas 2000 varreduras, em um tempo aproximado de 30min, usando uma resolução espectral de 4cm⁻¹. A técnica não exige preparação prévia da amostra.

3.2.4. Raman dispersivo

A medida de espectroscopia Raman dispersivo do produto obtido na extração de aminoácidos foi feita em um equipamento Labran HR 800 (Jobin Yvon/Horiba). Um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8nm e 20mW de potência é utilizado como fonte de excitação. O sinal Raman foi coletado pelas objetivas (50 × 0,75 e 100 × 0,90) do microscópio Olympus em uma configuração de “backscattering”, sendo o detector uma CCD resfriada por nitrogênio líquido. A técnica não exige tratamento prévio da amostra.

3.2.5. XAS

As medidas de XAS das amostras de folhas de alface seca e triturada, *in natura* e carregadas com ferro e arsênio, foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. As medidas de absorção de XANES e EXAFS para as bordas do ferro (7112eV) e do arsênio (11868eV) foram obtidas à temperatura ambiente usando um monocromador de Si (111), tipo *channel cut*, com uma abertura de 3mm e calibrado com uma folha de ferro metálico (borda K - 7112eV) para as medidas de ferro e com uma folha de ouro (borda L1 - 11918eV) para as medidas de arsênio. As amostras de biomassa seca e moída foram colocadas em porta amostras de acrílico lacrados com fita Kapton. Para a borda do Fe, a detecção foi feita em transmissão, por câmara de ionização preenchida por ar. Para a borda do As, usou-se a detecção em fluorescência, feita em detector de estado sólido de Ge.

3.2.6. Espectroscopia Mössbauer

Amostras carregadas apenas com ferro e com ferro e arsênio foram analisadas por espectroscopia Mössbauer, no Departamento de Metalurgia e Ciência dos Materiais da UFC. As medidas foram realizadas utilizando a geometria de transmissão com uma fonte de ^{57}Co inserido em uma matriz de *Rh*. O equipamento é constituído por uma placa de multicanal MCD-2 da marca FAST ComTec, operando no modo MCS (*multichannel scaling*), um gerador de funções e *driver* de velocidades da marca FAST operando no modo senoidal. A velocidade relativa de calibração do equipamento é feita com referência ao espectro do $\alpha\text{-Fe}$, de forma que a velocidade zero e a origem do deslocamento isomérico correspondam ao centro do espectro do $\alpha\text{-Fe}$. Os espectros foram analisados e os parâmetros hiperfinos obtidos por meio de ajustes de subespectros discretos aos dados experimentais, fazendo uso de uma rotina de ajuste por mínimos quadrados (Normos[®] - Wissenschaftliche Elektronik GmbH).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de caracterizar a biomassa, determinar os parâmetros para estudos de sorção e estudar os mecanismos de sorção do ferro e do arsênio, foram realizadas análises espectroscópicas de FTIR, FT-Raman, Raman dispersivo, Espectroscopia Mössbauer e XAS em folhas de alface, secas e trituradas, contendo ou não metais.

4.1. Caracterização da biomassa

4.1.1. Efeito da lavagem em meio ácido

Durante o tratamento inicial, as folhas de alface secas e trituradas são colocadas em contato com uma solução aquosa de pH 4,0 por 2 horas e postas a secar logo após serem filtradas. Nesta etapa, a biomassa não foi “enxaguada” visando manter um ambiente ácido e evitar aumentos bruscos de pH, que poderiam favorecer a precipitação de metais durante os experimentos subseqüentes de sorção. As quantidades de ferro, arsênio e fósforo nessa biomassa foram medida por AAS e ICP-MS, encontrando-se $1,62\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{g}_{\text{biomassa}}$, $0,11\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{biomassa}}$ e $0,33\text{mg}_{\text{P}}/\text{g}_{\text{biomassa}}$. Conforme será demonstrado nas seções 4.2 e 4.3, essas concentrações são pelo menos 10 vezes menores do que as encontradas nas folhas após os ensaios de biossorção. A Figura 4.1 mostra os espectros FTIR das amostras de biomassa *in natura* e após lavagem em meio ácido. Pode-se observar que, após essa lavagem, na região entre 1000cm^{-1} e 1800cm^{-1} , os picos ficam mais definidos, e alguns mais intensos. Os picos entre 1000cm^{-1} e 1300cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-O (álcoois, anéis de polissacarídeos, ésteres, grupos carboxílicos) ou C-N (aminas). Os picos 1373cm^{-1} e 1442cm^{-1} correspondem ao dobramento simétrico C-H de $-\text{C}-\text{CH}_3$ e $-\text{O}-\text{CH}_3$, respectivamente. A região entre 1360cm^{-1} e 1450cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico CO_2^- de carboxilatos. Os picos 1534cm^{-1} e 1650cm^{-1} são atribuídos ao dobramento N-H e ao estiramento C=O de amidas, respectivamente. A região entre 1540cm^{-1} e 1650cm^{-1} abrange o estiramento assimétrico CO_2^- de carboxilatos e os dobramentos da molécula de água e do grupo $-\text{NH}_2$ de amidas. O pico em 1735cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O de ésteres ($-\text{COOCH}_3$) e carboxilas ($-\text{COOH}$) (Séné *et al.*, 1994; Lin & Rayson, 1998; Smith, 1998; Wilson *et al.*, 2000; Chung *et al.*, 2004; Selatnia *et al.*, 2004; Kamala *et al.*, 2005; Komy *et al.*, 2006; Tunali *et al.*, 2006; Schulz & Baranska, 2007). A explicação para a mudança na intensidade e a maior definição

dos picos está na remoção de alguns polissacarídeos, aminoácidos e vitaminas solúveis em água e na protonação do íon COO^- (os estiramentos simétrico e assimétrico CO_2^- dos carboxilatos não aparecem e o pico correspondente ao estiramento $C=O$ de carboxilas aumenta após a lavagem). Apesar de eventual perda de grupo ativo, é evidente que, na amostra lavada, os diferentes grupos podem ser mais facilmente distinguíveis, o que auxilia na identificação do mecanismo de sorção.

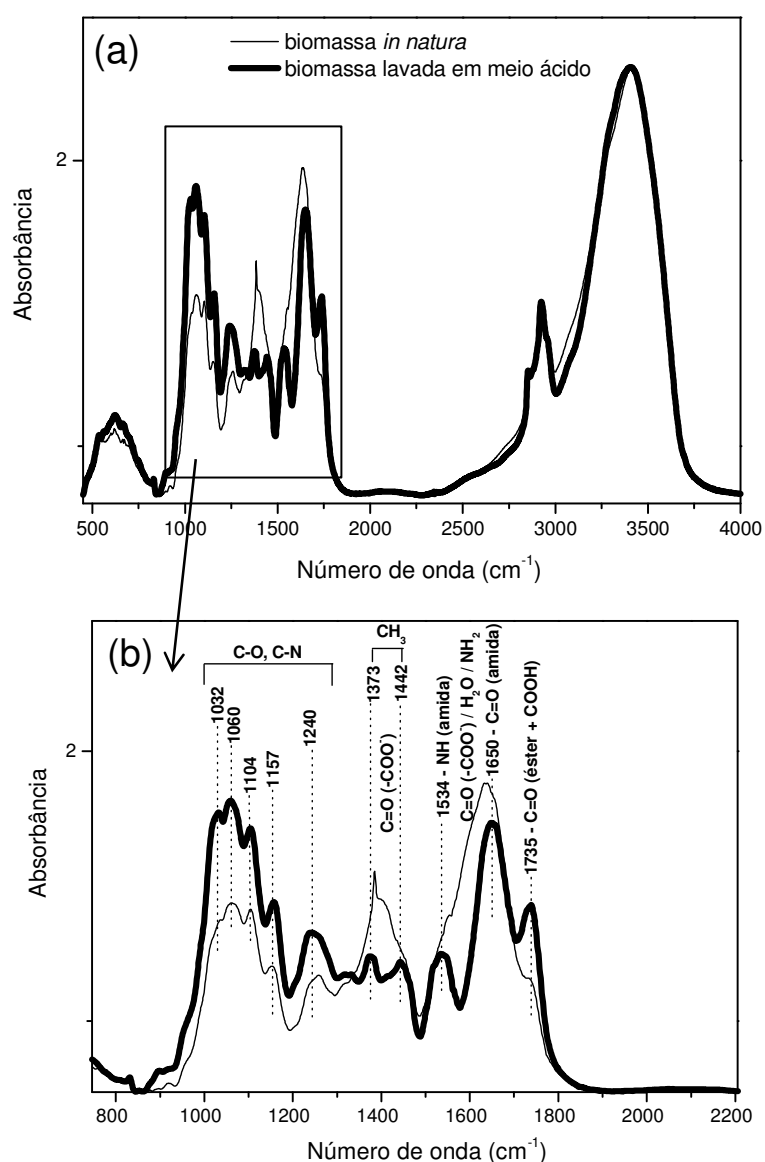


Figura 4.1: Espectros FTIR das amostras de biomassa *in natura* e após lavagem ácida (pH 4,0): (a) região entre $500cm^{-1}$ e $4000cm^{-1}$; (b) ampliação da área destacada em (a) que corresponde à região entre $1000cm^{-1}$ e $1800cm^{-1}$.

Na extração de polissacarídeos, a biomassa *in natura* é colocada em contato com uma solução ácida (pH 1,8) durante 30 minutos a uma temperatura de 85°C. Os polissacarídeos solúveis em meio ácido, presentes na alface, como a pectina, são removidos e separados da solução. Essa extração foi realizada visando confirmar os grupos removidos no tratamento inicial (lavagem em pH 4,0) da biomassa *in natura*. A Figura 4.2 mostra os espectros FTIR da biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e após extração ácida (pH 1,8). Pode-se observar que com o aumento da acidez os picos na região entre 1000cm⁻¹ e 1800cm⁻¹ tornam-se ainda mais intensos do que na lavagem ácida. A Figura 4.3 mostra o espectro FTIR dos polissacarídeos removidos na extração ácida. Os picos que aparecem nesse espectro correspondem aos estiramentos simétrico (1420cm⁻¹) e assimétrico (1620cm⁻¹) de carboxilatos, aos estiramentos C=O (1745cm⁻¹) e C-C-O (1245cm⁻¹) de ésteres, ao estiramento C-O-C (1147cm⁻¹), aos estiramentos C-O e C-C (1100cm⁻¹ e 1018cm⁻¹) e aos dobramentos C-H (1335cm⁻¹) e O-CH (1018cm⁻¹) de anéis de polissacarídeos. Esses grupos são característicos de pectinas (Séné *et al.*, 1994; Wilson *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2007; Schulz & Baranska, 2007).

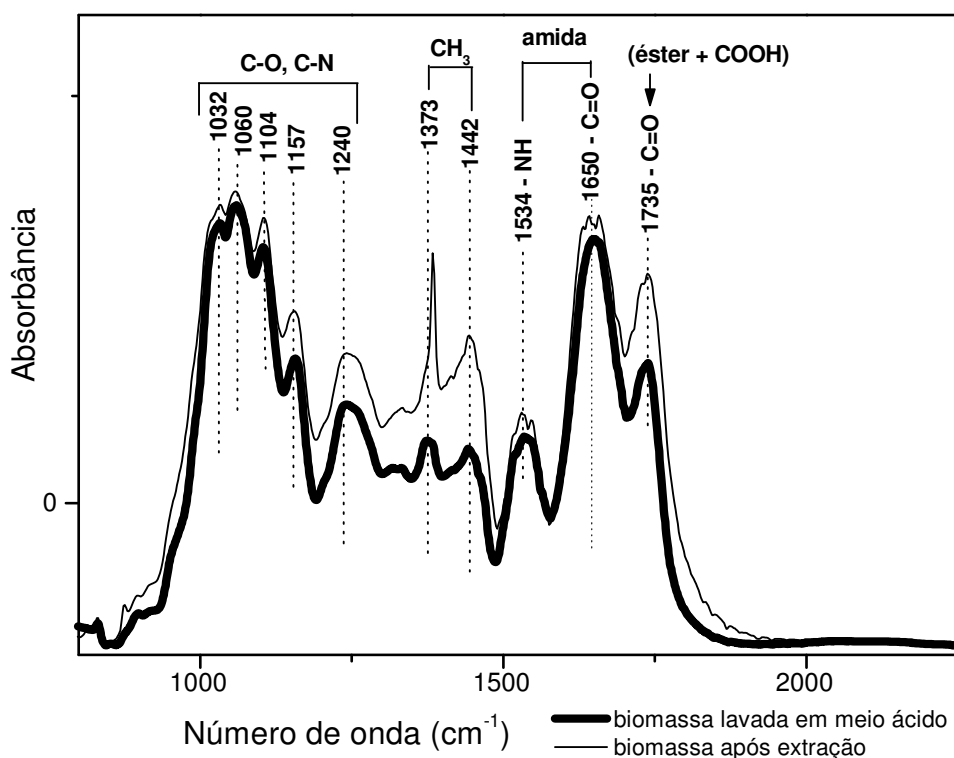


Figura 4.2: Espectros FTIR da biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e após extração ácida (pH 1,8).

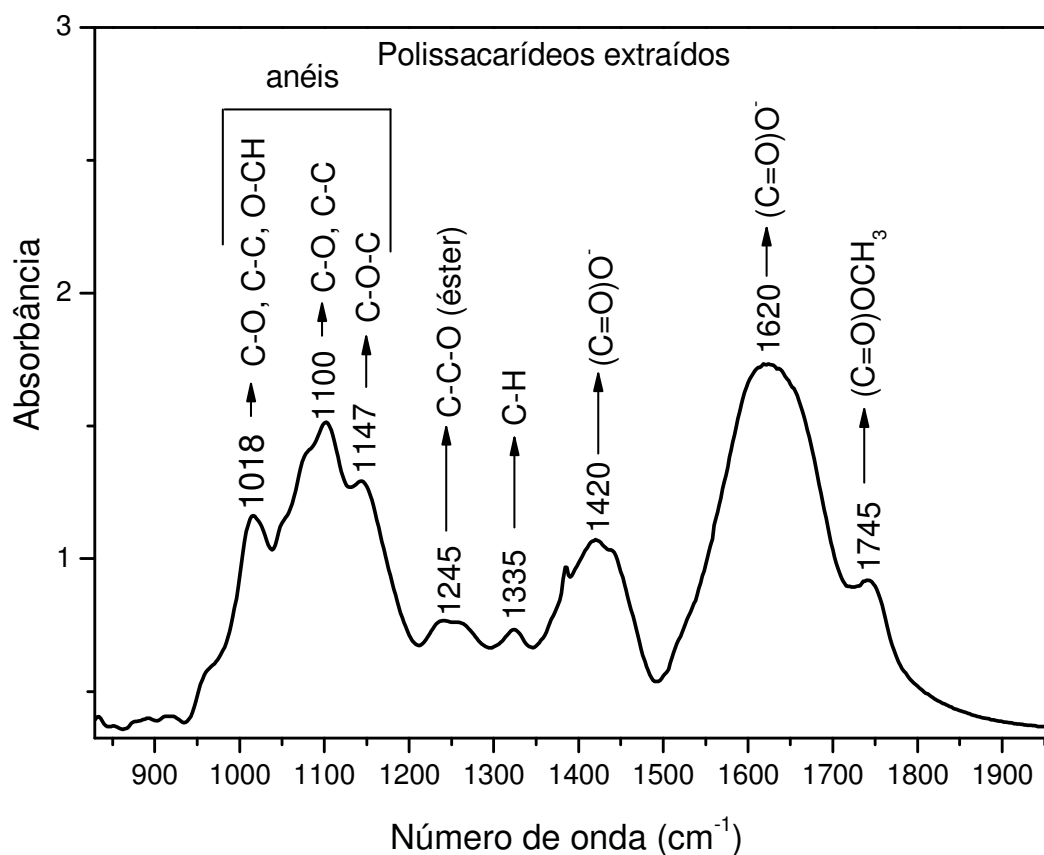


Figura 4.3: Espectro FTIR dos polissacarídeos removidos na extração ácida (pH 1,8).

Para remoção do resíduo da solução da lavagem ácida impregnada na biomassa, a amostra foi exaustivamente lavada com água deionizada (DI). A Figura 4.4 mostra os espectros FTIR de uma amostra de biomassa antes e após esse “enxágüe”. É possível observar que a única mudança evidente de um espectro para o outro é a redução dos picos em 1735cm^{-1} (modo de estiramento $C=O$ de ésteres e carboxilas) e em 1104cm^{-1} (modos de estiramentos $C-O$ ou $C-M$). Isso indica que está ocorrendo uma diminuição dos grupos correspondentes a esses picos na biomassa. Alguns componentes da biomassa, solúveis em água, ficam impregnados nela através do resíduo ácido, porém são removidos após a lavagem com água DI. Ocorre, portanto, uma diminuição dos picos correspondentes aos grupos presentes nesses componentes no espectro FTIR.

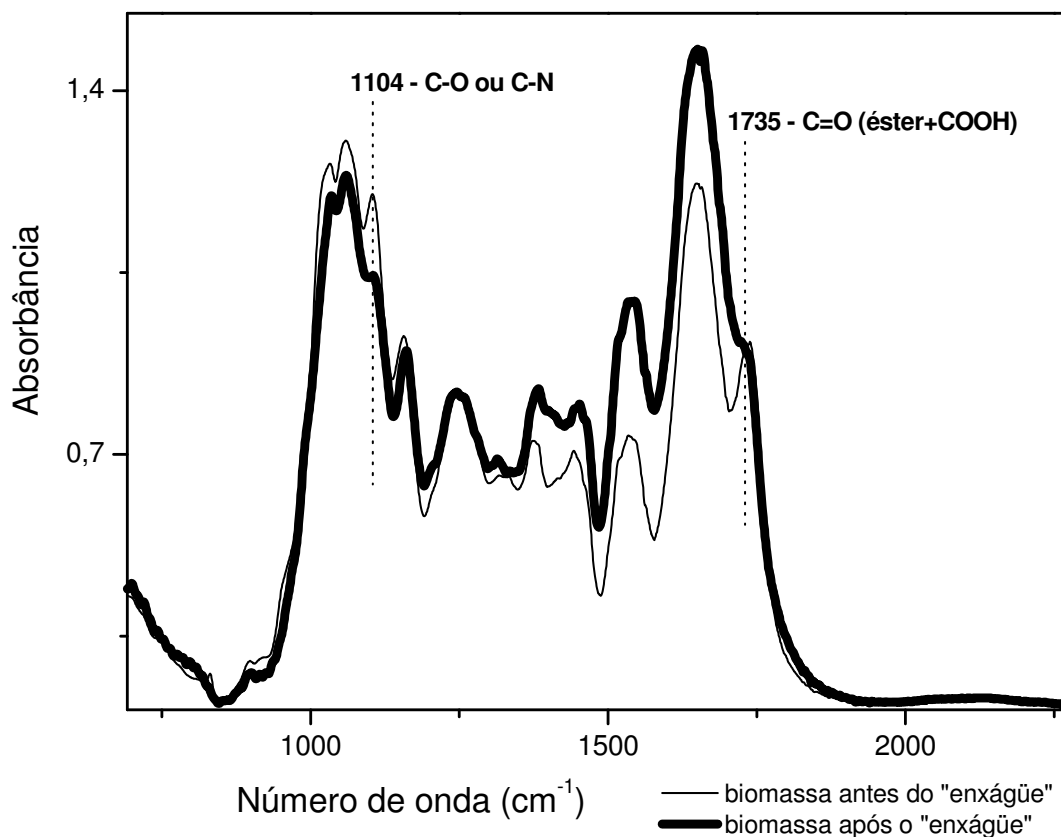


Figura 4.4: Espectro FTIR das amostras de biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e lavada em meio ácido e, em seguida, lavada em água deionizada (pH 7,0) (região entre 1000cm^{-1} e 1800cm^{-1}).

A extração de aminoácidos foi realizada colocando a biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) em contato com uma mistura de metanol, clorofórmio e água DI, com o intuito de identificar os grupos correspondentes a aminoácidos presentes na biomassa. A Figura 4.5 mostra o espectro Raman dispersivo da fase aquosa obtida na extração de aminoácidos. A dupla de picos em 1600cm^{-1} e 1630cm^{-1} é característica de compostos que apresentam fenóis (Séné *et al.*, 1994; Schulz & Baranska, 2007), como alguns aminoácidos e vitaminas presentes na alface. Podemos observar um pico intenso em 1050cm^{-1} . Esse pico está relacionado com a presença de nitrato ligado aos aminoácidos (Němec & Mička, 1999; Briget Mary *et al.*, 2005). Existem diversos trabalhos na literatura que citam a presença de nitrato em alface (Cometti *et al.*, 2004; Mantovani *et al.*, 2005). O espectro FT-Raman mostrado na Figura 4.6 confirma a presença de nitrato na biomassa *in natura*.

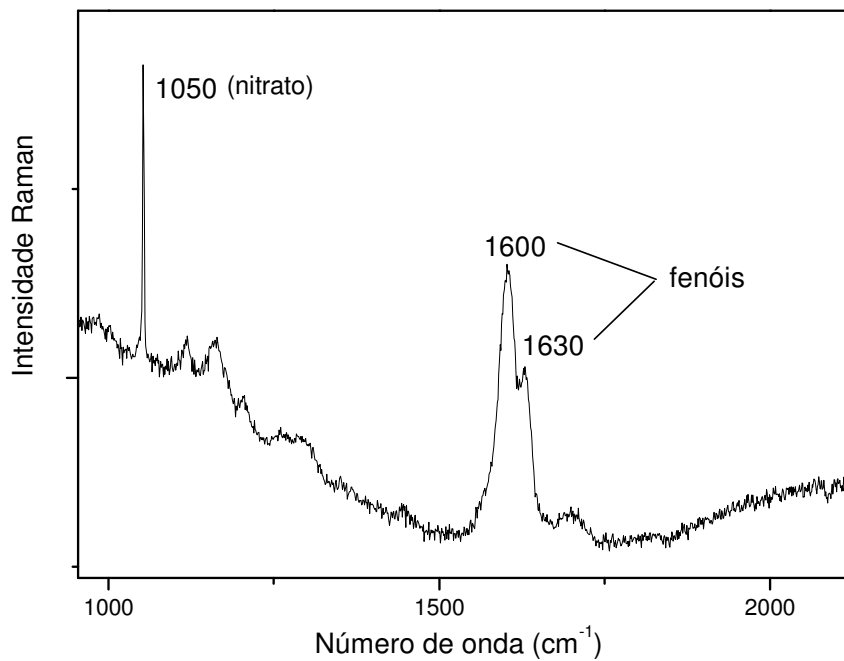


Figura 4.5: Espectro Raman dispersivo da fase aquosa na extração de aminoácidos.

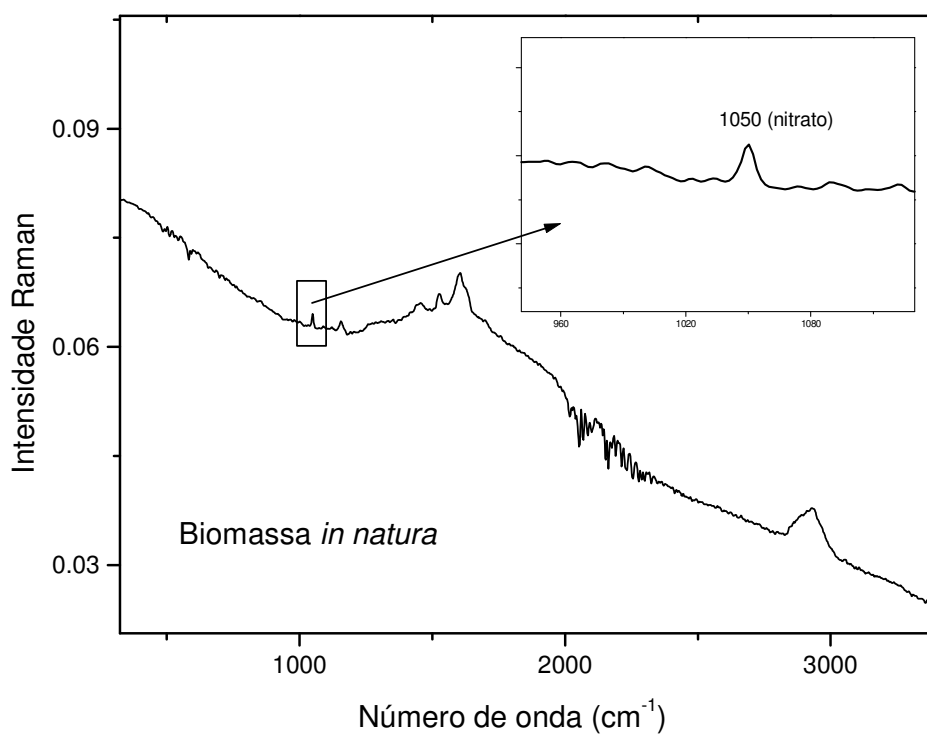


Figura 4.6: Espectro FT-Raman da amostra de biomassa *in natura*, destacando o pico correspondente ao estiramento de nitrato (NO_3^-).

4.1.2. Efeito da esterificação

Durante a esterificação, a biomassa *in natura* foi colocada em contato com metanol acidificado, a 60°C, com o intuito de transformar os grupos carboxílicos em ésteres ($R-COOH + CH_3OH = R-COOCH_3 + H_2O$, onde R representa os demais componentes da biomassa). A Figura 4.7 compara os espectros FTIR da biomassa tratada em meio ácido (pH 4,0) e esterificada. É possível observar que a biomassa esterificada apresenta o pico em 1442cm^{-1} , correspondente ao dobramento simétrico $C-H$ de $-O-CH_3$, bem mais definido que a biomassa lavada em meio ácido, pois na biomassa esterificada há um aumento dos grupos $-COOCH_3$.

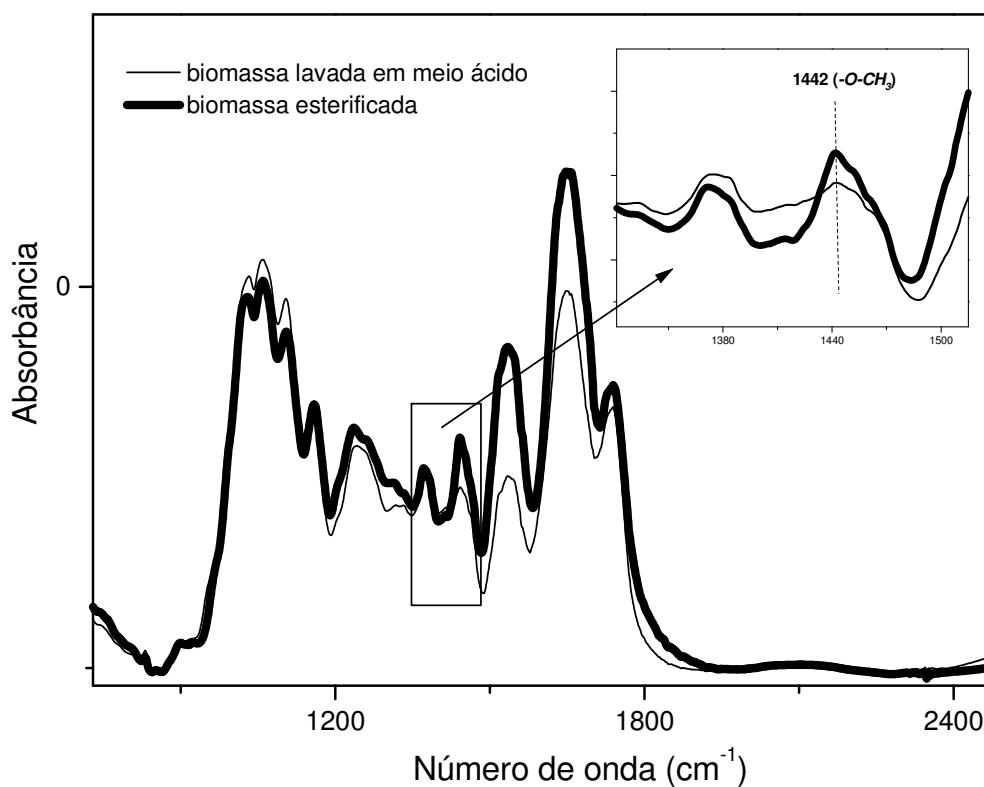


Figura 4.7: Espectro FTIR da biomassa lavada em meio ácido (pH 4,0) e esterificada (região entre 1000cm^{-1} e 1800cm^{-1}), destacando o pico em 1442cm^{-1} , correspondente ao dobramento simétrico $C-H$ de $-O-CH_3$.

Em resumo, ao tratar a biomassa em meio ácido, os componentes da alface, solúveis em água são removidos, e ocorre a protonação do íon COO^- , aumentando o número de grupos carboxílicos na biomassa. Os componentes removidos são majoritariamente polissacarídeos contendo grupos carboxilatos e ésteres. A lavagem em água DI reduz o número de grupos $-COOH$, pois remove o residual ácido que contém os componentes solúveis protonados. A biomassa lavada em meio ácido continua apresentando nitrato, ligado a aminoácidos, em sua composição. Alguns grupos carboxílicos são transformados em ésteres na biomassa esterificada.

4.2. Estudo do mecanismo de sorção do ferro

A Figura 4.8 mostra a curva cinética experimental para a sorção de $Fe(II)$ e $Fe(III)$ em alface, assim como o ajuste de pseudo-segunda ordem (Equações 1.9 e 1.10). Como as diferenças nos valores de q encontrados para $Fe(II)$ e $Fe(III)$ estão dentro da faixa de erro experimental, o ajuste foi realizado para a média desses valores. Os dados se ajustaram bem ao modelo (coeficiente de correlação, $R^2=0,998$). Do ajuste foram obtidos os valores da taxa de sorção inicial, h , da constante da taxa de reação, k , e da quantidade de íons sorvidos no equilíbrio, q_e (Tabela IV.1). A curva cinética reflete uma sorção rápida, com cerca de 80 a 90% dos íons sendo sorvidos nos primeiros 60 minutos, sugerindo que a sorção ocorre preferencialmente através da retenção dos íons pelos grupos ativos presentes na superfície da biomassa e não por difusão. O carregamento com ferro é similar utilizando-se $Fe(II)$ em pH 4,0 ou $Fe(III)$ em pH 2,0, com tempo de contato de no mínimo 2 horas ($q = 0,22\text{mmol/g}$).

Tabela IV.1: Taxa de sorção inicial, constante da taxa de sorção e quantidade de íons de ferro sorvidos no equilíbrio obtidos no ajuste da curva cinética.

<i>h</i> (taxa inicial de sorção)		<i>k</i> (constante da taxa de sorção)		<i>q_e</i> (carregamento no equilíbrio)	
mg/g min ⁻¹	mmol/g min ⁻¹	g/mg min ⁻¹	g/mmol min ⁻¹	mg/g	mmol/g
0,7±0,2	0,013±0,004	0,003±0,001	0,19±0,06	14,34±0,08	0,261±0,001

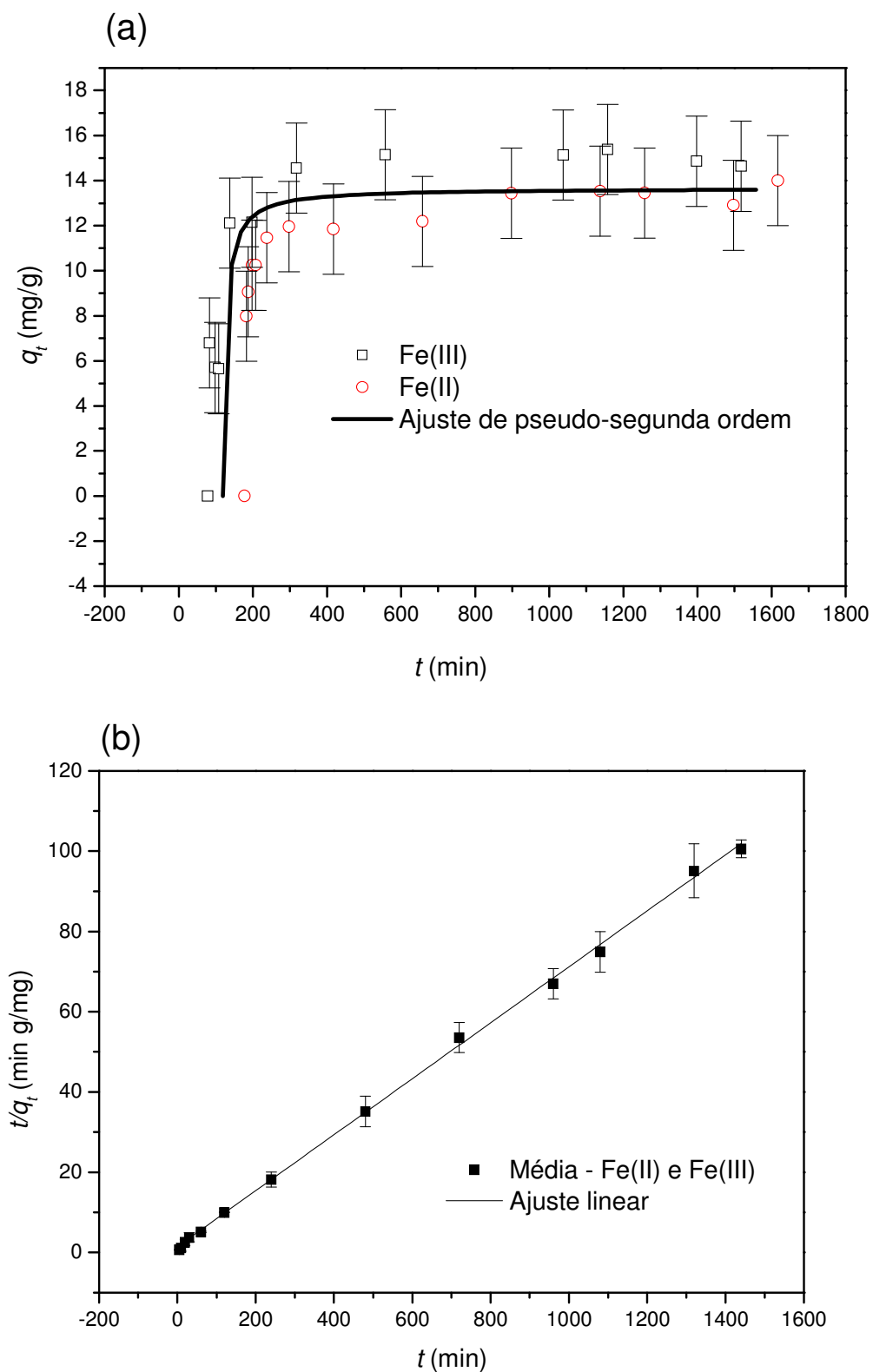


Figura 4.8: Curvas cinéticas experimentais com o ajuste de pseudo-segunda ordem da média dos valores obtidos para os íons de *Fe(II)* e *Fe(III)*.

A Figura 4.9 mostra uma comparação entre o carregamento de $Fe(III)$ em biomassa tratada com solução ácida (pH 4,0), lavada e não lavada em água DI, para diferentes faixas de tamanho de partículas. Os valores da quantidade de íons ferro sorvidos (q_{Fe}) foram obtidos a partir dos resultados de análise por AAS das amostras sólidas digeridas. Para as diferentes faixas de tamanho observa-se que o carregamento diminui com o aumento das partículas para ambas as biomassas, o que reforça a idéia de que a sorção ocorre na superfície externa das partículas. O carregamento também diminui quando a biomassa é lavada com água DI. Como indicado em 4.1, a lavagem remove os componentes solúveis, presentes no resíduo ácido, que apresentam grupos $-COOH$. A diminuição do carregamento após a remoção desses grupos indica que eles são importantes na sorção do Fe . Para os ensaios de sorção, optou-se por usar a biomassa apenas lavada em meio ácido, sem separá-la por faixas de tamanho, já que o objetivo do trabalho é estudar o mecanismo de sorção e não otimizar a capacidade sortiva da biomassa.

A Figura 4.10 mostra a comparação no carregamento de ferro em alface lavada em meio ácido e em alface esterificada. Com a esterificação da biomassa, que transforma os grupos carboxílicos em ésteres, há uma queda de 84% no carregamento de ferro. Estes resultados indicam de forma clara que a sorção do ferro envolve a complexação com grupos carboxílicos.

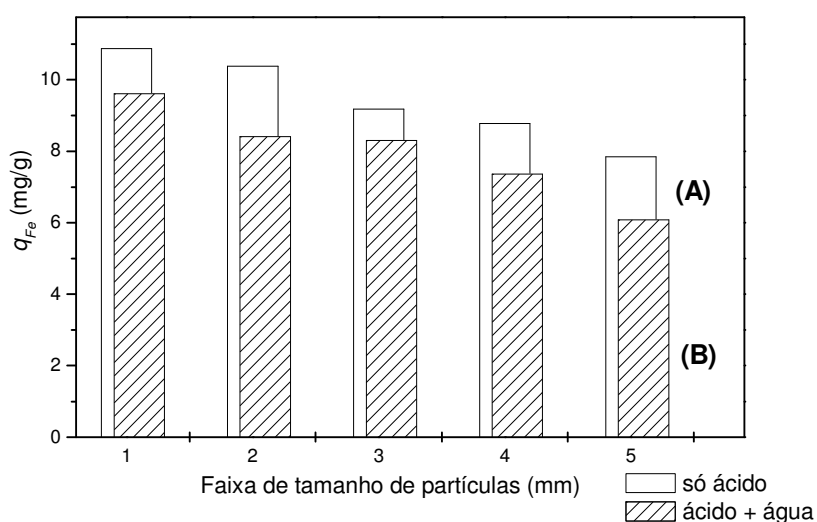


Figura 4.9: Carregamento de ferro em alface tratada com solução ácida (pH 4,0) (A) lavada e (B) não lavada em água deionizada; Tamanho de partículas: (1) menor que 0,297mm; (2) de 0,297mm a 0,420mm; (3) de 0,420mm a 0,590mm; (4) de 0,590mm a 0,840mm; (5) de 0,840mm a 1,000mm.

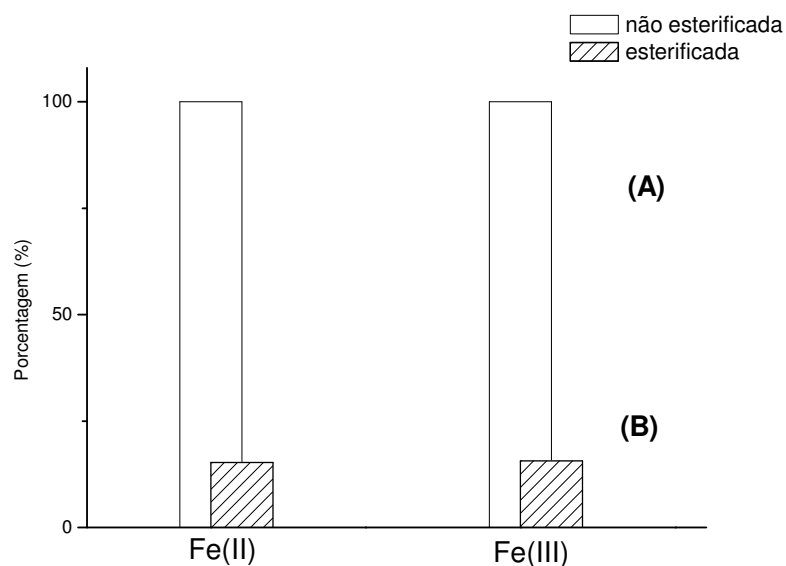


Figura 4.10: Comparação entre o carregamento de ferro (A) em alface não esterificada e (B) em alface esterificada.

A Figura 4.11 mostra o espectro de absorção XANES na borda K do *Fe* de amostras não carregadas, carregadas com *Fe* e *As*, e dos óxidos de ferro, que serviram como padrões de *Fe(III)* e *Fe(II)*. Ao se comparar a borda de absorção das amostras com os padrões, conclui-se que o estado de oxidação do ferro dentro da biomassa é, predominantemente, +3, mesmo quando a biomassa é carregada com solução de *Fe(II)*. O *Fe(III)* também está presente na biomassa não carregada, porém em quantidade muito inferior à da biomassa carregada (1,62mg/g ou 0,03mmol/g na primeira vs. 12,00mg/g ou 0,22mmol/g na segunda). A sensibilidade da técnica permite que a presença de ferro seja detectada em ambos os casos. Estudos anteriores mostraram que a oxidação do ferro não ocorre na solução (Carvalho *et al.*, 2005). Portanto, existe um constituinte da biomassa capaz de promover a oxidação do ferro. Esse constituinte não poderia ser o grupo carboxílico, devido ao seu potencial de redução ($Eh^0 = -0,03V$) (Wardman, 1989). É fato de que são poucos os grupos que poderiam oxidar os íons ferrosos, diante do elevado potencial de redução do par *Fe(III)/Fe(II)*, $Eh^0=0,77V$. O espectro Raman mostrou a presença de nitrato na biomassa. Existem diversas evidências experimentais de que o nitrato é capaz de oxidar o ferro, o que é esperado diante de seu potencial redox, $Eh^0 = 0,94V$, superior ao do ferro (Straub *et al.*, 1996; Rossi & Martín, 2003; Cometti *et al.*, 2004). Portanto, propõe-se que o nitrato seja o responsável pela oxidação do ferro na biomassa.

Confirmando os dados obtidos através da técnica XANES, o espectro Mössbauer (Figura 4.12) indica a presença majoritária de $Fe(III)$ nas biomassas carregadas com ferro e permite a quantificação das duas espécies. Na Tabela IV.2 estão listadas as áreas relativas dos subespectros de $Fe(II)$ e $Fe(III)$ para cada amostra. As biomassas que foram carregadas com $Fe(II)$ apresentam a área do subespectro de $Fe(III)$ correspondendo a 77,3% da área do espectro total. Para a biomassa carregada com $Fe(III)$ e $As(V)$ observa-se um pequeno subespectro de $Fe(II)$ (3,2% da área do espectro total), porém os ajustes com e sem essa contribuição podem ser considerados estatisticamente equivalentes.

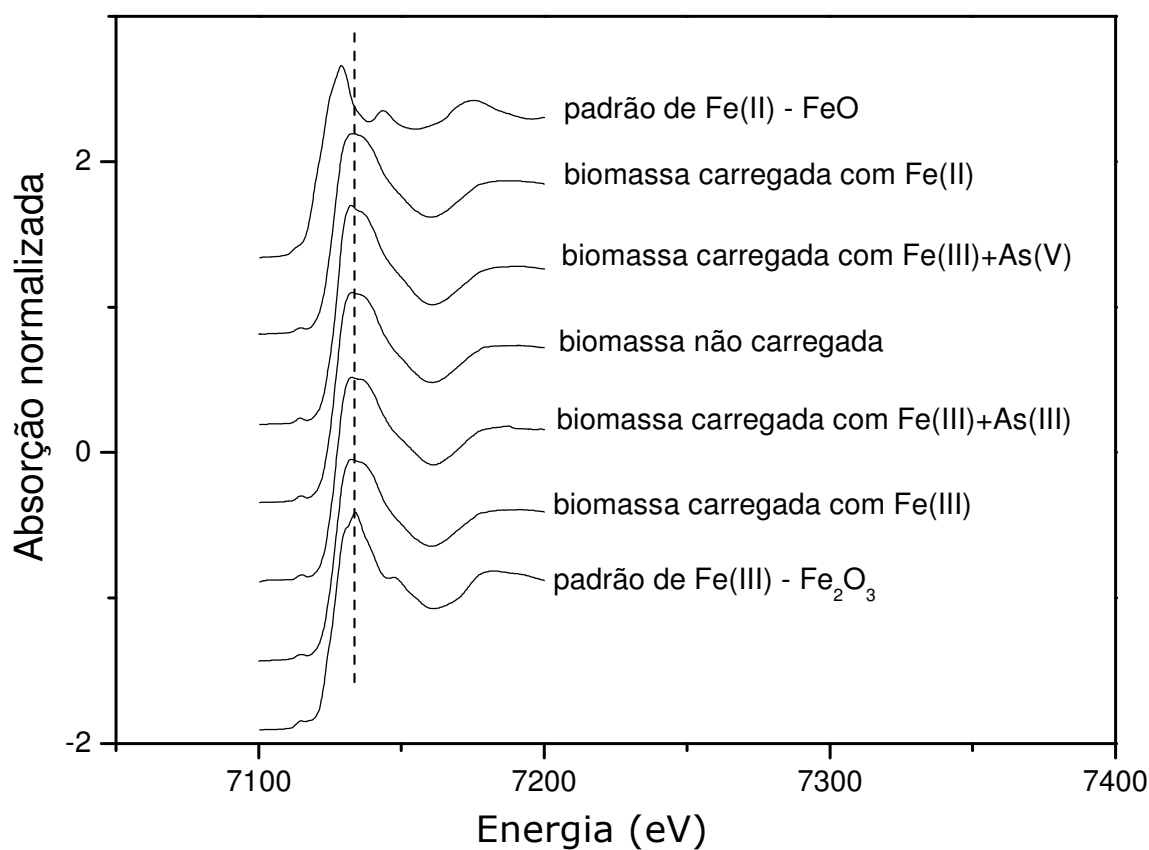


Figura 4.11: Espectros XANES na borda K do Fe das amostras de biomassa carregadas com ferro e dos padrões de $Fe(II)$ e $Fe(III)$ medidos.

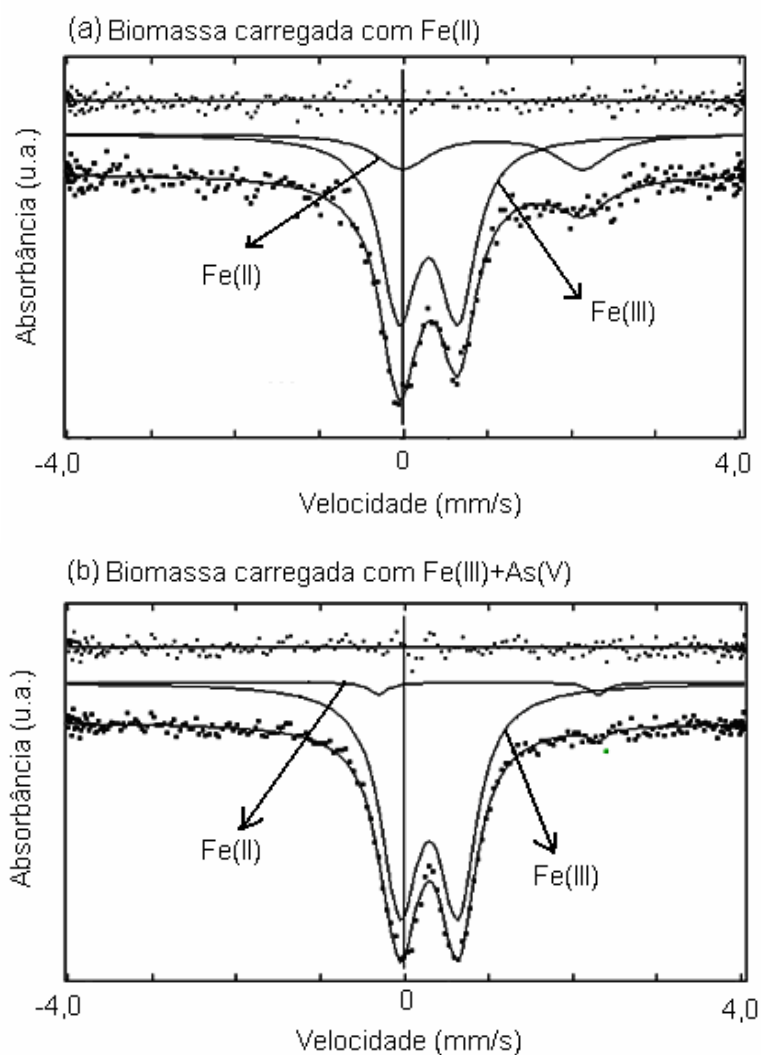


Figura 4.12: Espectros Mössbauer das amostras de biomassa carregadas com (a) $Fe(II)$ e (b) $Fe(III)+As(V)$.

Tabela IV.2: Áreas relativas dos subspectros Mössbauer de $Fe(II)$ e $Fe(III)$ nas amostras medidas.

$Fe(II)$	$Fe(III)$
Biomassa carregada com $Fe(II)$	
$22,7 \pm 1,6 \%$	$77,3 \pm 1,0 \%$
Biomassa carregada com $Fe(III)+As(V)$	
$3,2 \pm 0,5 \%$	$96,8 \pm 0,4 \%$

De forma a se obter a modelagem molecular da coordenação do ferro pela biomassa, analisou-se a região EXAFS do espectro XAS da amostra carregada com $Fe(III)$ e $As(V)$, seguindo os passos descritos no capítulo 2. A escolha do modelo baseou-se na premissa, fundamentada nas evidências experimentais anteriormente apresentadas, de que o grupo carboxílico é o principal ligante do ferro na biomassa. Métodos cristalográficos estabeleceram quatro formas distintas de coordenação dos carboxilatos com espécies metálicas ilustradas na figura 4.13: iônica, monodentada, bidentada mononuclear e bidentada binuclear (Mehrotra & Bohra, 1983). Palacios *et al.* (2004) mostraram que o ferro forma, predominantemente, complexos com estruturas tipo bidentadas em fases orgânicas. Carboidratos contendo grupos carboxílicos e hidroxilas são ainda capazes de formar quelatos estáveis com íons metálicos. Ferrari e Saladini (2004) relatam a formação de um quelato estável de $Fe(III)$ com ácido galactárico em pH ácido, onde dois ácidos galactáricos coordenam-se ao $Fe(III)$ através dos grupos carboxílicos e hidroxilas, sendo que o íon OH^- e uma molécula de água completam a esfera de coordenação.

O modelo usado para ajustar os dados experimentais do presente trabalho foi adaptado de uma estrutura de acetato de $Fe(III)$ (Turte *et al.*, 2002), mostrada na Figura 4.14, da qual se obtiveram os parâmetros iniciais, como distâncias $Fe-O$ e $Fe-C$ para a simulação dos espectros EXAFS. Os átomos vizinhos usados no ajuste estão destacados.

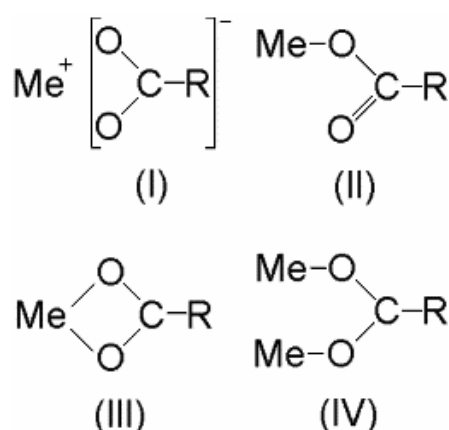


Figura 4.13: Estruturas de coordenação de carboxilatos com espécies metálicas: (I) iônica; (II) monodentada; (III) bidentada mononuclear; (IV) bidentada binuclear (Palacios *et al.*, 2004).

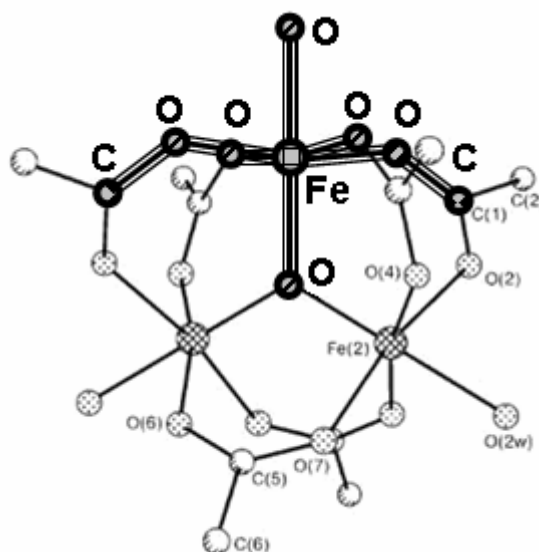


Figura 4.14: Estrutura de um acetato de *Fe(III)* (Turte *et al.*, 2002).

A Figura 4.15 mostra a curva de absorção EXAFS, medida na borda K do *Fe* para a amostra carregada com *Fe(III)* e *As(V)*. Na Figura 4.16 são mostradas a magnitude e a parte real da transformada de Fourier. Os ajustes foram obtidos usando os programas Athena[®] e Artemis[®]. O primeiro pico na Figura 4.16 (a) corresponde à primeira esfera de coordenação do ferro, constituída por átomos de oxigênio, e o segundo pico, à segunda esfera de coordenação, constituída por átomos de carbono. Existem três hipóteses para o terceiro pico: contribuição de espalhamento múltiplo C-C, contribuição do fosfato como o sítio ativo ou artefato introduzido pela transformada de Fourier. A hipótese mais provável seria a última, pois o pico de espalhamento múltiplo deveria estar a uma distância duas vezes maior que a distância *Fe-C* e a contribuição do fosfato como sítio ativo seria muito pequena, já que a quantidade de *P* na biomassa corresponde a apenas 0,03% da massa total.

No modelo do acetato de *Fe(III)*, a primeira esfera de coordenação do ferro é constituída por cinco átomos de oxigênio da estrutura e um de molécula de água. Como as distâncias *Fe-O* são muito semelhantes para serem discernidas com precisão, foi escolhido um caminho de espalhamento *Fe-O* de distância média igual a 1,99Å para o ajuste da primeira camada. Obteve-se como resultado um número de coordenação de 6 oxigênios a uma distância de 2,00Å. Este valor de distância *Fe-O* encontra-se dentro da faixa de distâncias esperadas para os carboxilatos de ferro (entre 1,96Å e 2,08Å) (Armstrong & Lippard, 1984). Tanto a estrutura iônica (I) quanto

a bidentada mononuclear (III) da figura 4.13 podem explicar as distâncias encontradas. Para o ajuste da segunda esfera de coordenação, foi incluído um caminho de espalhamento $Fe-C$ de distância $2,99\text{\AA}$. Este valor corresponde à distância $Fe-C$ nos complexos monodentados ou bidentados binucleares, que é maior do que nos complexos bidentados mononucleares (Carrel *et al.*, 1988). Os resultados obtidos para a segunda camada de coordenação do ferro foram 2 átomos de carbono a uma distância de $2,81\text{\AA}$. O número de coordenação e o fator de Debye-Waller obtidos no ajuste para a primeira esfera de coordenação se modificam ($N = 5,6\text{\AA}$ para $N = 4,6\text{\AA}$ e $\sigma^2 = 0,005\text{\AA}^2$ para $\sigma^2 = 0,007\text{\AA}^2$) com a inclusão da segunda esfera, pois a complexação provoca um aumento na desordem e um decréscimo no número de hidratação (Boyanov, 2003). O fator R é o parâmetro de ajuste do modelo; valores menores que 0,02 indicam bons ajustes (Boyanov, 2003). Os parâmetros obtidos no ajuste estão listados na Tabela IV.3. O fato da distância $Fe-C$ obtida no ajuste ($2,81\text{\AA}$) ser $0,18\text{\AA}$ menor do que a do modelo original ($2,99\text{\AA}$) pode ser uma indicação de que o complexo formado entre o ferro e o grupo carboxílico da biomassa seja do tipo bidentado mononuclear. Propõe-se uma estrutura de coordenação tipo quelato, com cada átomo de ferro ligando-se a dois grupos carboxilatos na forma de complexo bidentado mononuclear (Figura 4.17). O modelo proposto consiste em um ferro coordenado por seis átomos de oxigênio e dois átomos de carbono. Os quatro átomos de oxigênio no plano equatorial simulam aqueles da estrutura da biomassa, que estão ligados aos átomos de carbono. Os dois átomos de oxigênio do eixo axial representam as moléculas de água que completam a esfera de coordenação.

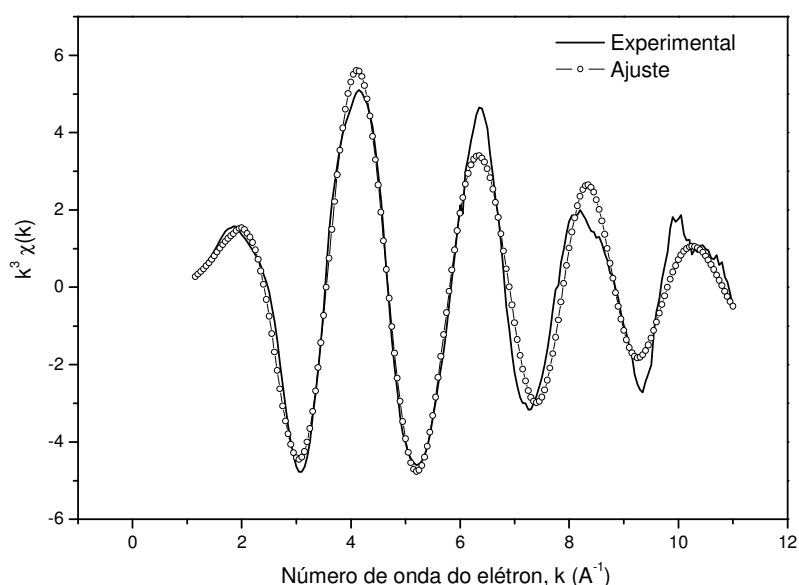


Figura 4.15: Curva experimental e ajuste do espectro EXAFS na borda K do Fe.

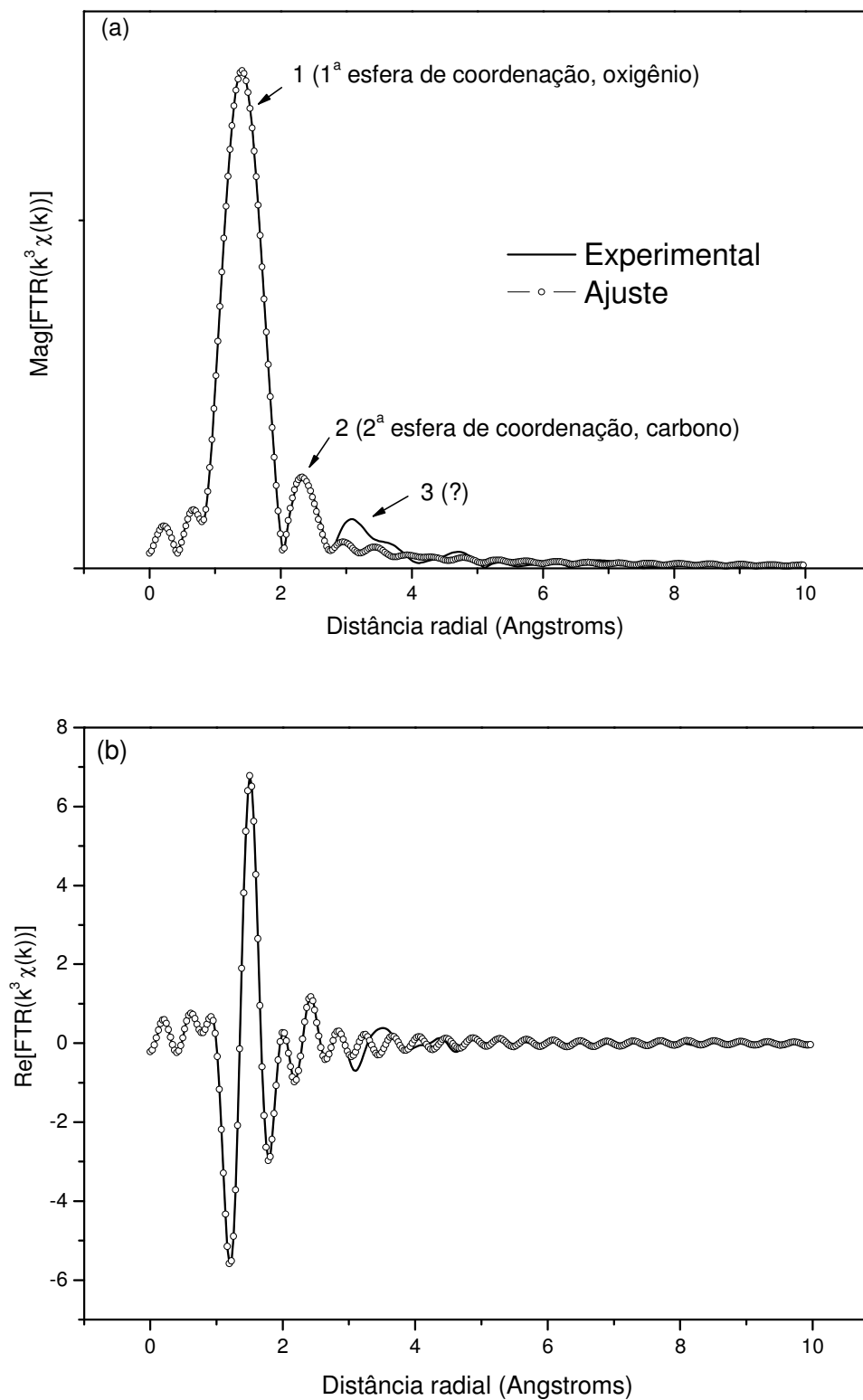


Figura 4.16: (a) Magnitude e (b) parte real da transformada de Fourier da função EXAFS mostrada na Figura 4.15.

Tabela IV.3: Resultados dos ajustes da estrutura local do ferro nas folhas de alface.

	Camada	N	R(Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator R
a	O	5,6±0,7	2,00±0,02	0,005±0,002	-3±1	0,02
b	O	4,6±0,3	2,00±0,02	0,007±0,002	-2±1	0,01
	C	2,0±0,4	2,81±0,02	0,010±0,002	-2±1	0,01

N = número de coordenação

R = distância da ligação

σ^2 = valor absoluto do fator de Debye-Waller

ΔE_0 = deslocamento no valor da energia da borda

Fator R = parâmetro de ajuste

a: ajuste considerando apenas a primeira esfera de coordenação

b: ajuste incluindo a segunda esfera de coordenação

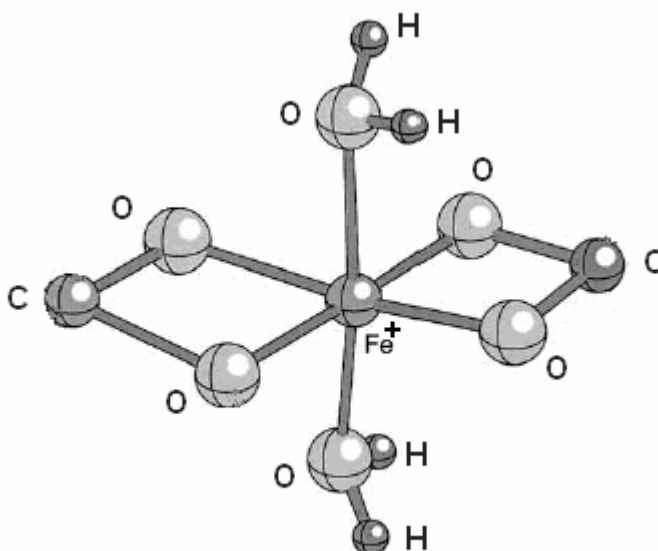


Figura 4.17: Modelo para a coordenação do *Fe(III)* dentro da biomassa composta por folhas secas de alface.

4.3. Estudo do mecanismo de sorção do arsênio

A retenção de arsênio pelas folhas de alface só ocorre na presença de ferro dentro da biomassa. Foram realizados ensaios cinéticos e de sorção na biomassa carregada com ferro para os íons de $As(III)$ e $As(V)$. A sorção do $As(III)$ não foi significativa (aproximadamente $2,0\text{mg}_{As}/\text{g}_{biomassa}$ ou $0,03\text{mmol/g}$) em nenhum dos valores de pH utilizados (pH 3,0 e 10,0). Portanto, a curva cinética e a isoterma de sorção foram construídas apenas para o $As(V)$. A Figura 4.18 mostra a curva cinética experimental com o ajuste de pseudo-segunda ordem para a sorção de $As(V)$ em alface carregada com $Fe(III)$ ($q_{Fe}=0,22\text{mmol/g}$). Os valores obtidos no ajuste estão listados na Tabela IV.4. Podemos observar que a remoção de $As(V)$ é rápida, indicando que a sorção ocorre na superfície, assim como no caso do ferro.

A Figura 4.19 apresenta a isoterma de sorção de $As(V)$ em biomassa previamente carregada com $Fe(III)$, obtida com o ajuste de Langmuir. A capacidade sortiva máxima encontrada através da isoterma de sorção ($0,13\text{mmol/g}$) coincide com o valor encontrado na curva cinética e é comparável a alguns valores encontrados na literatura, mostrados na Tabela IV.5. Nota-se que a remoção de arsênio em alface carregada com ferro ($9,4\text{mg/g}$) pode ser considerada relativamente elevada, uma vez que é da mesma ordem de grandeza da remoção obtida com um oxi-hidróxido de ferro puro - goethita ($12,40\text{mg/g}$). A sorção de arsênio em alface também é maior do que a sorção em amostras de hidróxido de ferro ($6,00\text{mg/g}$), carbono contendo ferro ($5,15\text{mg/g}$) e de algumas biomassas ($7,50\text{mg/g}$ e $8,25\text{mg/g}$).

Tabela IV.4: Taxa de sorção inicial, constante da taxa de sorção e quantidade de íons de arsênio sorvidos no equilíbrio obtidos no ajuste da curva cinética.

<i>h</i> (taxa inicial de sorção)		<i>k</i> (constante da taxa de sorção)		<i>q_e</i> (carregamento no equilíbrio)	
mg/g min	mmol/g min	g/mg min	g/mmol min	mg/g	mmol/g
2,5±0,4	0,033±0,005	0,028±0,005	2,1±0,4	9,4±0,3	0,126±0,004

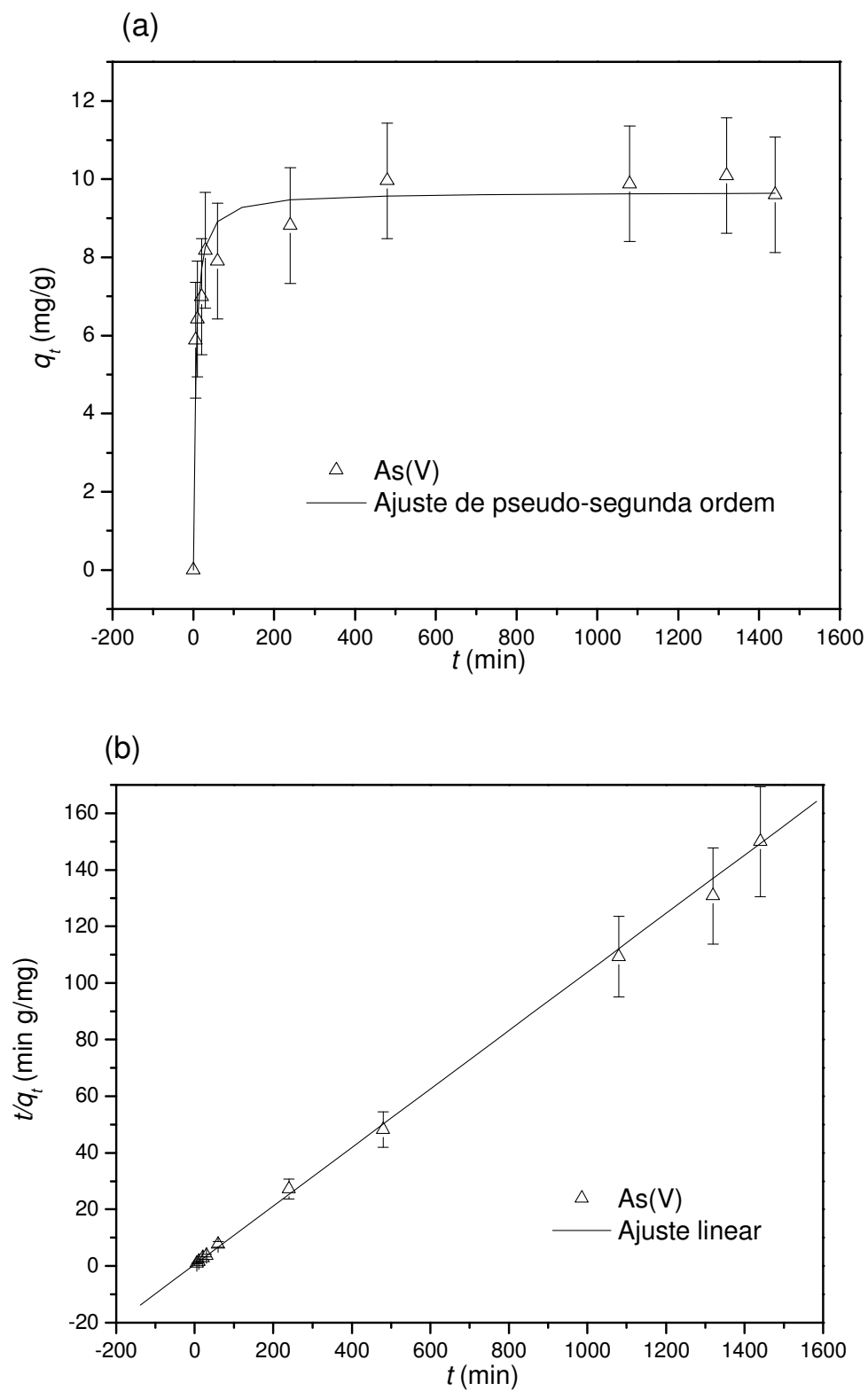


Figura 4.18: Curva cinética experimental com o ajuste de pseudo-segunda ordem para a sorção de As(V) (Δ).

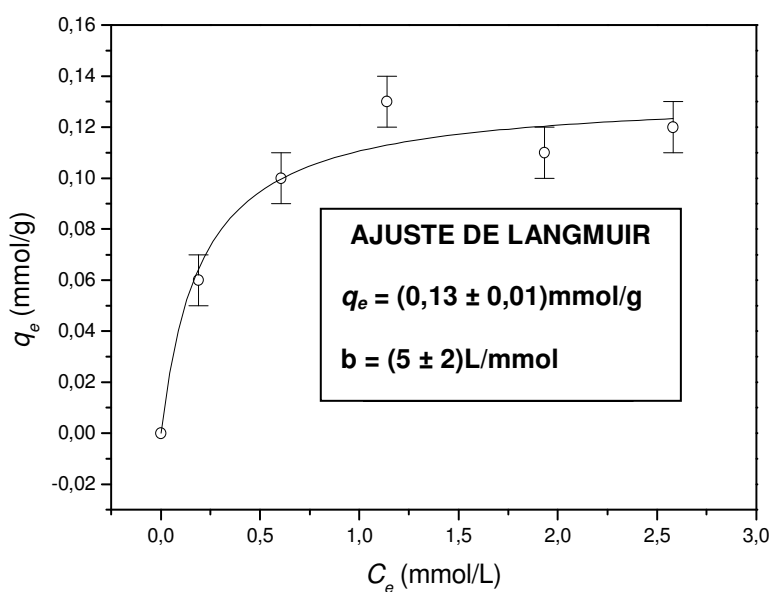


Figura 4.19: Isoterma de sorção para o As(V) com o ajuste de Langmuir. A biomassa foi previamente carregada com $Fe(III)$ ($q_{Fe} = 0,22\text{mmol/g}$).

Tabela IV.5: Valores de capacidade sortiva de alguns sorventes na remoção de As(V).

Sorvente	Remoção de As(V) (mg/g)	Fonte
Oxisol	3,20	Ladeira & Ciminelli, 2004
Gibbsita - $Al(OH)_3$	4,60	Ladeira & Ciminelli, 2004
Carbono mesoporoso contendo ferro	5,15	Gu et al., 2007
Hidróxido de ferro granular	6,00	Kumar et al., 2007
Levedura metilada	7,50	Seki et al., 2005
Casca de caranguejo	$8,25 \pm 0,15$	Niu et al., 2007
Alface carregada com $Fe(III)$	$9,4 \pm 0,3$	Este trabalho
Sílica com óxido de $Fe(III)$	11,30	Zeng et al., 2004
Goethita - $\alpha\text{-FeO(OH)}$	12,40	Ladeira & Ciminelli, 2004

A Figura 4.20 mostra espectros de absorção XANES medidos na borda K do As, para amostras carregadas com Fe e As e dos sais que serviram como padrões de As(III) e As(V). Ao comparar a borda de absorção das amostras com os padrões, pode-se concluir que o estado de oxidação do arsênio dentro da biomassa é, em sua maior parte, +5, mesmo quando a biomassa é carregada com solução de As(III).

Para verificar em que fase do processo ocorre a oxidação do arsênio, foi feita, após os experimentos de sorção de As(III), a especificação da solução final, usando-se a resina seletiva descrita no capítulo 3. A Tabela IV.6 mostra as concentrações das soluções de As, antes e após a filtração pela resina, medidas por ICP-MS. Observa-se que a diferença nas concentrações é de aproximadamente 3%, encontrando-se dentro do erro experimental (5%). Isso indica que não houve sorção de arsênio pela resina seletiva para As(V) e que, portanto, o arsênio em solução continua no estado de oxidação +3, após os experimentos de sorção. Pode-se concluir, então, que o arsênio não sofre oxidação na solução e que a oxidação deve, portanto, estar ocorrendo dentro da biomassa. O nitrato, presente na biomassa, pode oxidar o arsênio (Oremland *et al.*, 2002), seguindo a hipótese apresentada para a oxidação do Fe(II).

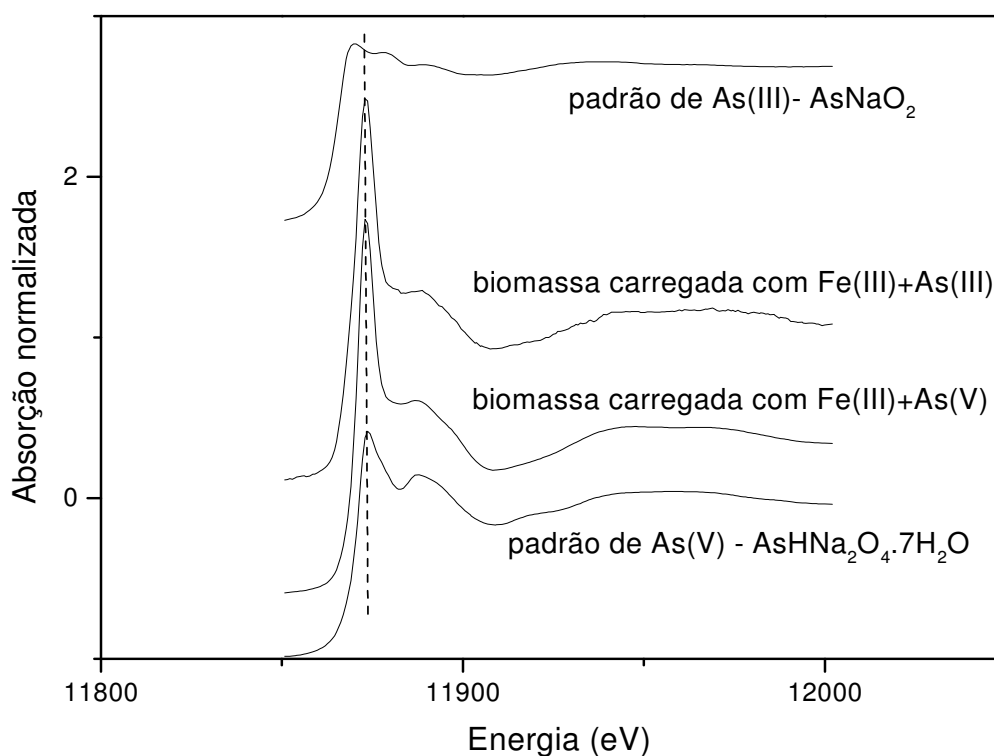


Figura 4.20: Espectros XANES na borda K do As das amostras de biomassa carregadas com ferro e arsênio e dos padrões de As(III) e As(V).

Tabela IV.6: Concentrações de *As(III)* em solução antes e após contato com a resina LC SAXS.

	As ($\mu\text{g/L}$) \pm 5%
<i>As(III)</i> antes do contato com a resina	561
<i>As(III)</i> após contato com a resina	578

A Figura 4.21 mostra a curva de absorção obtida por EXAFS, medida na borda K do As, para a amostra carregada com *Fe(III)* e *As(V)*. A Figura 4.22 mostra a magnitude e a parte real da transformada de Fourier dessa curva. Os ajustes foram feitos considerando-se apenas a primeira camada de coordenação. O modelo usado para simular a vizinhança do arsênio dentro da biomassa consiste em um átomo de arsênio rodeado por quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica (Bazán *et al.*, 2000). Para o ajuste da primeira camada, foi escolhido um caminho de espalhamento *As-O* de distância 1,69Å. Obteve-se como resultado um número de coordenação de $(4,0 \pm 0,2)$ átomos de oxigênio a uma distância de $(1,69 \pm 0,06)$ Å. O valor absoluto do fator de Debye-Waller obtido foi $(0,009 \pm 0,002)$ Å², o parâmetro de ajuste igual a 0,01 e o deslocamento no valor da energia da borda de $(9,2 \pm 0,1)$ eV. A distância *As-O* de 1,69Å é o valor típico encontrado para arsenato adsorvido em hidróxido de ferro (Reilly *et al.*, 2001; Sherman & Randall, 2003; Arçon *et al.*, 2005; Guo *et al.*, 2007). O pico 1, mostrado na Figura 4.22 (a), corresponde à primeira esfera de coordenação do arsênio, constituída de 4 átomos de oxigênio. Os picos 2 correspondem a “ondulações”, que aparecem devido à janela usada na transformada de Fourier e, são, portanto, artefatos matemáticos. O pico 3 deve corresponder à segunda esfera de coordenação, mas, devido à imprecisão dos dados coletados, não foi possível incluir essa camada na simulação feita para o ajuste do modelo.

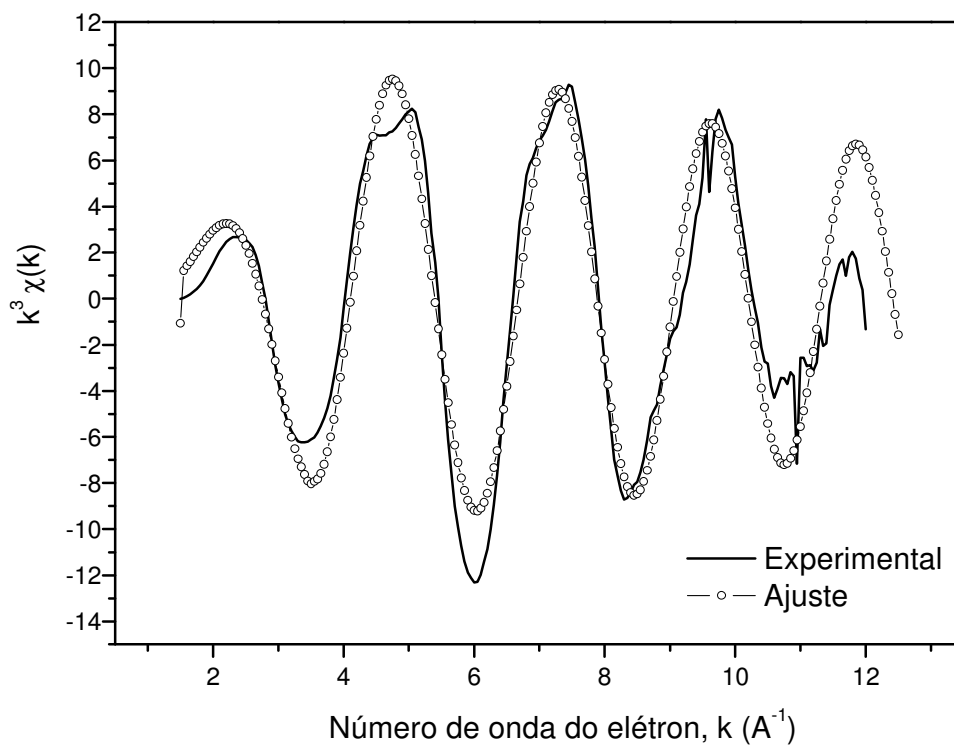


Figura 4.21: Espectro EXAFS na borda K do As da biomassa carregada com ferro e arsênio; ajuste considerando-se a primeira esfera de coordenação.

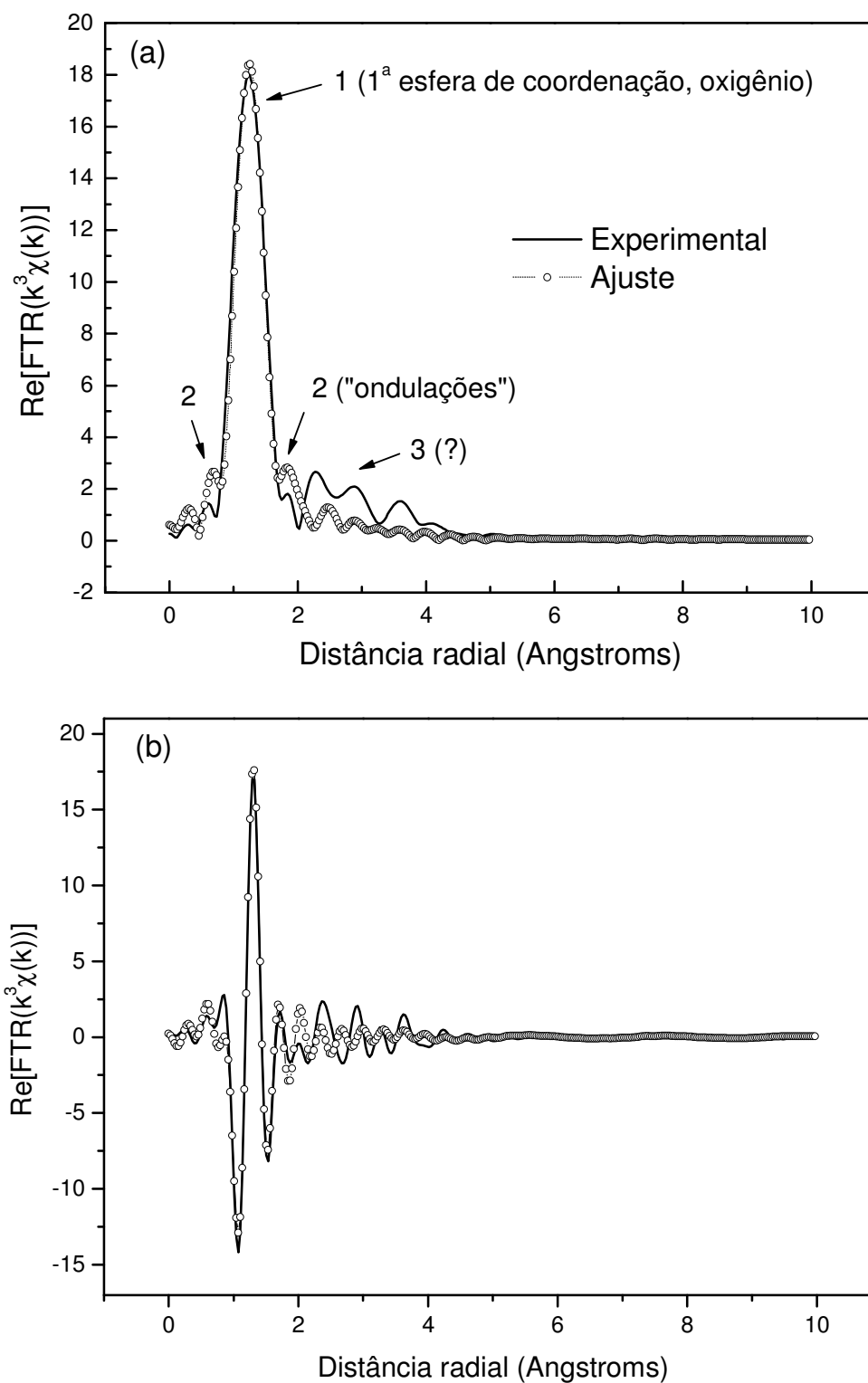


Figura 4.22: (a) Magnitude e (b) parte real da transformada de Fourier do espectro EXAFS mostrado na Figura 4.21. O ajuste considera apenas a primeira esfera de coordenação.

A espécie de arsênio presente em solução no valor de pH usado nos experimentos é o ânion monovalente, $H_2AsO_4^-$. Essa espécie aniônica é atraída por um sítio carregado positivamente na biomassa. Como essa espécie só é sorvida na presença de ferro, é provável que pelo menos um dos átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação do ferro seja oriundo do arsenato. Como o carregamento de ferro é maior que o de arsênio na biomassa e não foi detectada nenhuma contribuição de átomos de arsênio na simulação da segunda esfera de coordenação do ferro, é provável que nem todos os átomos de ferro estejam ligados a íons arsenato e que o arsênio esteja mais distante do ferro do que o carbono, o que descarta a hipótese de formação de complexos bidentados. Propomos, portanto, um modelo onde o arsenato liga-se diretamente ao ferro na forma monodentada, através da liberação de uma molécula de água (Figura 4.23). Esta hipótese é reforçada pela observação experimental de que o pH mantém-se constante durante os experimentos de adsorção.

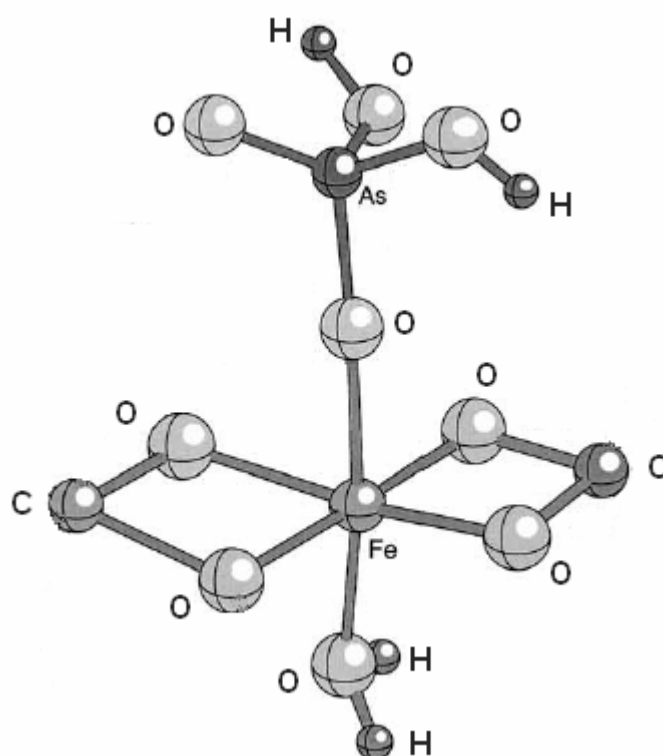


Figura 4.23: Modelo para a coordenação do $Fe(III)$ e do $As(V)$ dentro da biomassa composta por folhas secas de alface.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. Conclusões

Nesse trabalho foi estudada a remoção de arsênio por folhas secas de alface (*Lactuca sativa*) com foco na compreensão do mecanismo de sorção. Comprovou-se que a retenção de arsênio pelas folhas de alface só ocorre na presença de ferro previamente adsorvido pela biomassa. Os tipos de sítios responsáveis pela sorção dos íons de *Fe* e *As* na biomassa foram identificados utilizando técnicas espectroscópicas.

A queda de 84% no carregamento de ferro após a esterificação da biomassa indica que o ferro se liga predominantemente aos grupos carboxílicos presentes. Durante os ensaios cinéticos, cerca de 80 a 90% dos íons ferro e arsênio são sorvidos nos primeiros 60 minutos de contato. A capacidade sortiva máxima para o íon de *As(V)* em biomassa carregada com ferro (0,22mmol/g) é de 10mg/g (0,13mmol/g), comparável aos maiores valores encontrados na literatura para sorventes contendo ferro. A quantidade de *As(III)* adsorvido não foi significativa (aproximadamente 2,0mg/g ou 0,03mmol/g) em nenhum dos valores de pH utilizados (pH 3,0 e 10,0).

Os espectros XAS na região de XANES e o espectro Mössbauer mostraram que o estado de oxidação do ferro dentro da biomassa é sempre *Fe(III)*. Através da técnica XANES também se concluiu que o estado de oxidação do arsênio dentro da biomassa é sempre *As(V)*, independentemente da presença de *As(III)* ou *As(V)* na solução original. Os ensaios de especiação com resina mostraram que a oxidação do arsênio não ocorre em solução. A presença do grupo nitrato nos espectros Raman dos aminoácidos presentes na alface levam à hipótese de que este grupo é o provável agente oxidante do ferro e do arsênio.

Os espectros XAS na região de EXAFS mostram que o ferro é coordenado por seis átomos de oxigênio (distância *Fe-O* de 2,0Å) e dois átomos de carbono (distância *Fe-C* de 2,81Å) e que o arsênio é coordenado por quatro átomos de oxigênio (distância *As-O* de 1,69Å) em uma simetria tetraédrica. Propõe-se que o ferro forme um composto tipo quelato, através da coordenação com dois carboxilatos na forma bidentada mononuclear. O modelo propõe ainda que a espécie $H_2AsO_4^-$ se encontra

ligada diretamente ao ferro na biomassa na forma monodentada, através de reação que leva à liberação de uma molécula de água da esfera de coordenação.

A biossorção em folhas secas de alface foi aplicada como metodologia de estudo do mecanismo de retenção de arsênio pelo vegetal, já que a alface é constituída por, aproximadamente, 95% de água e a secagem não destrói os grupos característicos da biomassa. A secagem permite a concentração dos sítios ativos e evita a decomposição do material. Os resultados obtidos demonstraram que a prévia adsorção do ferro é condição essencial para a retenção do arsênio. Como a alface apresenta sítios ativos para a sorção do ferro, a retenção de arsênio será favorecida em regiões onde o solo e as soluções aquosas são ricas em ferro, o que é comum em diversas regiões de mineração, e em particular no Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.

5.2. Perspectivas de trabalhos futuros

- Otimizar a acumulação de arsênio na biomassa carregada com ferro e avaliar o mecanismo de retenção de arsênio, por intermédio de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS), a partir de medidas de padrões de complexos de arsênio com diferentes relações arsênio/ligante, e de medidas de amostras da biomassa com diferentes razões de carregamento $Fe:As$.
- Avaliar o papel dos aminoácidos na retenção de ferro e arsênio por folhas secas de alface, através da realização de ensaios de sorção no extrato obtido após tratamento da biomassa com clorofórmio, metanol e água DI.

5.3. Produção científica gerada a partir do presente trabalho

Trabalhos publicados em periódicos internacionais

SILVA, G.C., CARVALHO, R.P., DANTAS, M.S.S., CIMINELLI, V.S.T. (2007): *Characterization of Cellulosic Biomass Loaded With Iron and Arsenic Using High Energy X-Rays*, *Advanced Materials Research*, 20-21, 643-646.

Em desenvolvimento: SILVA, G.C., CARVALHO, R.P., DANTAS, M.S.S., VASCONCELOS, I., OLIVEIRA, L.F.C., CIMINELLI, V.S.T.: *Investigation of the Accumulation Mechanism of Iron and Arsenic on Fibrous Vegetal Biomass.*

Trabalhos apresentados em eventos internacionais

CARVALHO, R.P., SILVA, G.C., CIMINELLI, V.S.T. (2007): *Biosorption of iron and arsenic in cellulosic biomass studied using high energy X-rays*, Em: 17th International Biohydrometallurgy Symposium (17th IBS), setembro de 2007, Frankfurt, Alemanha. Biohydrometallurgy: From the Single Cell to the Environment, VII. Biosorption and – accumulation.

SILVA, G.C., CARVALHO, R.P., DANTAS, M.S.S., VASCONCELOS, I., OLIVEIRA, L.F.C., CIMINELLI, V.S.T.: *Investigation of the Accumulation Mechanism of Arsenic on Lettuce*, Em: *As 2008 - 2nd International Congress*, maio de 2008, Valência, Espanha (resumo).

Trabalhos apresentados em eventos nacionais

SANTOS, M.H., SILVA, G.C., CARVALHO, R. P., DUARTE, G. (2005): *Sorção de Arsênio em Folhas Secas de Alface*, Em: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (XXVII ENFMC), Santos, SP, Brasil. XXVII ENFMC, Livro de Resumos, Sociedade Brasileira de Física, 1, 245-245.

SILVA, G.C., CARVALHO, R.P., SANTOS, M.H., DUARTE, G. (2005): *Sorção de arsênio em folhas secas de alface*, Em: V Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Física (V ERSBF), outubro de 2005, Viçosa, MG, Brasil. V Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Física (V ERSBF), UFV, Resumos, Painéis 2.

SILVA, G.C., CIMINELLI, V.S.T., CARVALHO, R.P. (2007): *Modelamento da biosorção em biomassa vegetal usando XANES e EXAFS*, Em: 17^a Reunião Anual de Usuários do LNLS (17^a RAU), fevereiro de 2007, Campinas, SP, Brasil. Resumos de Trabalhos Científicos, 17^a RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, Parte V Geociência, Meio-ambiente e Aplicações em Materiais Biológicos, 91, 107.

SILVA, G.C., CIMINELLI, V.S.T., CARVALHO, R.P. (2007): *EXAFS and XANES Studies of Iron and Arsenic Retention by L.Sativa*, Em: VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology (VII MSHMT) e XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXII ENTMME), novembro de 2007, Ouro Preto, Brasil. VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology (VII MSHMT) e XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXII ENTMME), Volume II, Hidrometalurgia, 101-106.

SILVA, G.C., CARVALHO, R.P., DANTAS, M.S.S., VASCONCELOS, I., CIMINELLI, V.S.T.: *Investigação do mecanismo de acumulação de arsênio por Lactuca sativa*, Em: XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (XXXI ENFMC), maio 2008, Águas de Lindóia, SP, Brasil (resumo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARČON, I., ELTEREN, J.T.van, GLASS, H.J., KODRE, A., ŠLEJKOVEC, Z. (2005): *EXAFS and XANES study of arsenic in contaminated soil*, X-ray Spectrometry, 34, 435-438.

ARMSTRONG, W. H., LIPPARD, S. J. (1984): *Reversible protonation of the oxo bridge in a hemerythrin model compound. Synthesis, structure, and properties of $(\mu$ -Hydroxo)bis(μ -acetato)-bis[hydrotris(1-pyrazolyl)borato]diiron(III), $[(\text{HB}(\text{pz})_3)\text{Fe}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]^+$* , Journal of the American Chemical Society, 106, 4632-4633.

BANERJEE, A., NAYAK, D., LAHIRI, S. (2007): *Speciation-dependent studies on removal of arsenic by iron-doped calcium alginate beads*, Applied Radiation and Isotopes, 65 (7), 769-775.

BANG, S., JOHNSON, M.D., KORFATIS, G.P., MENG X. (2005): *Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water*, Water Research, 39 (5), 763-70.

BAZÁN, B., MESA, J.L., PIZARRO, J.L., LEZAMA, L., ARRIORTUA, M.I., ROJO, T. (2000): *A New Inorganic-Organic Hybrid Iron(III) Arsenate: $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)](\text{H}_2\text{O})$. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties*, Inorganic Chemistry, 39, 6056-6060.

BLAND, J. (2003): *Mössbauer Spectroscopy*, The University of Liverpool – Condensed Matter Physics Group. Disponível em: http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques_mossbauer.php. Consultado em fevereiro de 2008.

BOYANOV, M.I. (2003): *XAFS studies of metal-ligand interactions at organic surfaces and in solution*, Dissertation, Department of Physics, University of Notre Dame, Indiana, USA.

BRIGET MARY, M., SASIREKHA, V., RAMAKRISHNAN, V. (2005): *Laser Raman and infrared spectral studies of DL-phenylalaninium nitrate*, Spectrochimica Acta Part A, 62, 446-452.

BRUKER OPTICS TUTORIAL – CD-ROM

CARREL, C.J., CARREL, H.L., ERLEBACHER, J., GLUSKER, J.P. (1988): *Structural aspects of metal ion-carboxylate interaction*, Journal of the American Chemical Society, 110, 8651-8656 *apud* True *et al.*, 1990.

CARVALHO, R.P., SOUSA, A.-M.G., FREITAS, J.R., RUBINGER, C.P.L., KRAMBROCK, K. (2003): *A model for the copper biosorption in dried leaves* Em: 15th International Biohydrometallurgy Symposium (15th IBS), setembro de 2003, Atenas, Grécia. 15th International Biohydrometallurgy Symposium IBS-2003, Biosorption Fundamentals, 81, 1-8.

CARVALHO, R.P., SOUSA, A.-M.G., SILVA, G.C., KRAMBROCK, K., SANTOS, M.H., MACEDO, W.A.A., ARDISSON, J. D. (2005): *Sorption of iron and copper ions in vegetal biomass* Em: 16th International Biohydrometallurgy Symposium (16th IBS), setembro de 2005, Capetown, África do Sul. 16th International Biohydrometallurgy Symposium, Proceedings, 2005.

CCRC – Complex Carbohydrate Research Center (2007): *Galacturonans*. Disponível em: <http://www.ccrcc.uga.edu/~mao/galact/gala.htm>. Consultado em fevereiro de 2008.

CHUNG, C., LEE, M., CHOE, E.K. (2004): *Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy*, Carbohydrate Polymers, 58, 417-420.

COBB, G. P., SANDS, K., WATERS, M., WIXSON, B. G. and DORWARD-KING, E. (2000): *Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes*, Environmental Toxicology and Chemistry, 19 (3), 600-607 *apud* Jordão *et al.*, 2006.

COMETTI, N. N., MATIAS, G. C. S., ZONTA, E., MARY, W., FERNANDES, M. S. (2004): *Compostos nitrogenados e açúcares solúveis em tecidos de alface orgânica, hidropônica e convencional*, Horticultura Brasileira, 22 (4), 748-753.

CSU – Colorado State University (2007): *FT-Raman Spectroscopy*. Disponível em: <http://www1.chm.colostate.edu/Files/FTIR-Raman/FTIR-Raman.pdf>. Consultado em fevereiro de 2008.

DENG, L., SU, Y., SU, H., WANG, X., ZHU, X. (2006): *Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae Cladophora fascicularis: Equilibrium, kinetics and environmental effects*, Adsorption, 12, 267-277.

DESCHAMPS, E., CIMINELLI, V.S.T., WEIDLER, P.G. (2003): *Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals*, Clays and Clay Minerals, 51 (2), 197-204.

DRESSEYN, H.O. (1992): *Vibrational analysis of acid derivatives*. In: PATAI, S. (Ed.), *The Chemistry of Acid Derivatives. The Chemistry of Functional Groups*, Supplement B, vol. 2, Wiley, Chichester, UK, 271-304 *apud* Palacios *et al.*, 2004.

DUARTE, G., CIMINELLI, V.S.T., TEIXEIRA, M.C. (2007): *Arsenite immobilization onto a modified thiol chelating resin: pH dependence evidenced by XAS*, Em: XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXII ENTMMME)/VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology (VII MSHMT), novembro de 2007, Ouro Preto, MG, Brasil. XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (XXII ENTMMME)/VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology (VII MSHMT), Volume II, Hidrometalurgia, 11-18.

DUPONT, L., JOLLY, G., APLINCOURT, M. (2007): *Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion*, Environmental Chemistry Letters, 5 (3), 125-129.

FAUST, S.D., ALY, O.M. (1998): *Chemistry of water treatment*, 2nd edition, CRC Press, Chapter 9, Page 356.

FERRARI, E., SALADINI, M. (2004): *Iron(III) complexing ability of carbohydrate derivatives*, Journal of Inorganic Biochemistry, 98, 1002-1008.

FERRARO, J.R., NAKAMOTO, K., BROWN, C.W. (2003): *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd edition, Academic Press, Chapter 1.

FIBERSOURCE (2008): *Cellulose*.

Disponível em: <http://www.fibersource.com/fiber.html>. Consultado em fevereiro de 2008.

FREITAS, J.R. (2002): *Modelo para a sorção de cobre em folhas secas usando espectroscopia de infravermelho*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

GHIMIRE, K.N., INOUE, K., YAMAGUCHI, H., MAKINO, K. MIYAJIMA, T. (2003): *Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste*, *Water Research*, 37 (20), 4945-4953.

GREGORY, J. (2005): *Particles in Water: Properties and Processes*, CRC Press, Chapters 6.2.1 and 6.2.2.

GU, Z., DENG, B. (2007): *Use of Iron-Containing Mesoporous Carbon (IMC) for Arsenic Removal from Drinking Water*, *Environmental Engineering Science*, 24 (1), 113.

GUO, X., DU, Y., CHEN, FUHUA, PARK, H.-S., XIE, Y. (2007): *Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide (α -FeOOH): EXAFS study*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 (2), 427-433.

HANSEN, H. K., RIBEIRO A., MATEUS, E-. (2006): *Biosorption of arsenic(V) with *Lessonia nigrescens**, *Minerals engineering*, 19 (5), 486-490.

HO, Y.S., MCKAY, G. (2000): *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*, *Water Research*, 34 (3), 735-742.

HORT640 - Metabolic Plant Physiology: *Analytical Methods Amino Acid and Onium Compound Extraction*, Department of Horticulture and Landscape Architecture, Purdue University.

Disponível em:

<http://www.hort.purdue.edu/rhodcv/hort640c/methods/me00001.htm>

Consultado em dezembro de 2007.

HWANG, J.-K., KIM, C.-J., KIM, C.-T. (1998): *Extrusion of Apple Pomace Facilitates Pectin Extraction*, Journal of Food Science, 63 (5), 841-844.

ITO, J.A. (2004): *Técnicas Espectroscópicas em Biofísica*, Caderno de Física da UEFS, 3 (1), 21-29.

JORDÃO, C., FIALHO, L., Cecon, P., MATOS, A., NEVES, J., MENDONÇA, E., FONTES, R. (2006): *Effects of Cu, Ni and Zn on Lettuce Grown in Metal Enriched Vermicompost Amended Soil*, Water, Air, and Soil Pollution, Volume 172 (1-4), 21-38 (18).

JOSENS, L., PRAUSNITZ, J. M., FRITZ, W., SCHLUNDER, U., MYERS, A. L. (1978): *Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions*, Chemical Engineering Science, 33, 1097-1106 *apud* Volesky, 2004.

KAMALA, C.T., CHU, K.H., CHARY, N.S., PANDEY, P.K., RAMESH, S.L., SASTRY, A.R.K., SEKHAR, K.C. (2005): *Removal of arsenic(III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass*. Water Research, 39, 2815-2826.

KARTAL, S.N., IMAMURA, Y. (2005): *Removal of copper, chromium and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan*, Bioresource Technology, 96 (3), 389-392.

KOMY, Z.R., Gabar, R.M., SHORIET, A.A., MOHAMMED, R.M. (2006): *Characterisation of acidic sites of Pseudomonas biomass capable of binding protons and cadmium and removal of cadmium via biosorption*, World Journal of Microbiology & Biotechnology, 22, 975-982.

KUMAR, A., SARICH, M., GURIAN, P.L. (2007): *Effect of Time and pH History on Arsenic Removal by Granular Iron Hydroxide Media*, Drexel E-Repository and Archive (iDEA), Drexel University Libraries.

KUMARI, P., SHARMA, P., SRIVASTAVA, S., SRIVASTAVA, M.M. (2005): *Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremedial approach*, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 32 (11-12), 521-526.

LADEIRA, A.C.Q., CIMINELLI, V.S.T. (2004): *Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents*, Water Research, 38 (8), 2087-2094.

LEPRI, F.G., PINTO, F.G. (2004): *Análise semi-quantitativa e quantitativa da amostra de Citrus Leaves por Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)*, Trabalho apresentado no curso de pós-graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, UFSC.

LEVINSON, R. (2002): *More Modern Chemical Techniques*, Royal Society of Chemistry (RSC).

LI, F.T., YANG, H., ZHAO, Y., XU, R. (2007): *Novel modified pectin for heavy metal adsorption*, Chinese Chemical Letters, 18, 325-328.

L I N, S., R A Y S O N, G.D. (1998): *Impact of Surface Modification on Binding Affinity Distributions of Datura innoxia Biomass to Metal Ions*, Environmental Science and Technology, 32, 1488-1493.

LOUKIDOU, M. X., MATIS, K. A., ZOUBOLIS, A., I. (2001): *Removal of arsenic from contaminated dilute aqueous solutions by biosorption* Em: 7th International Conference on Environmental Science and Technology, setembro de 2001, Ermoupoli, Syros, Grécia. 7th International Conference on Environmental Science and Technology, 286-290.

MANTOVANI, J. R., CRUZ, M. C. P., FERRERA, M. E., BARBOSA, J. C. (2005): *Comparação de procedimentos de nitrato em tecido vegetal*, Pesquisa Agropecuária Brasileira, 40 (1), 53-59.

MATSCHULLAT, J., BIRMANN, K., BORBA, R.P., CIMINELLI, V., DESCHAMPS, E.M., FIGUEIREDO, B.R., GABRIO, S., HAßLER, S., HILSCHER, A., JUNGHÄNEL, I., OLIVEIRA, N., RAßBACH, K., SCIMIDT, H., SCHWENK, M., VILHENA, M.J.O., WEIDNER, U. (2007): *Long-term environmental impact of arsenic dispersion in Minas Gerais, Brazil*. Em: *Arsenic in Soil and Groundwater Environment*, Trace Metals and other Contaminants in the Environment, 9, 365-382, Elsevier.

MAYO, J. T., YAVUZ, C., YEAN, S., CONG, L., SHIPLEY, H., YU, W., FALKNER, J., KAN, A., TOMSON, M., COLVIN, V. L. (2007): *The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal*, Science and Technology of Advanced Materials, 8 (1-2), 71-75.

MAZALI (1998): *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos teóricos e aplicações*, Monografia, Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, Brasil.

MEHOTRA, R.C., BOHRA, R. (1983): *Metal Carboxylates*. Academic Press, London, UK *apud* Palácios *et al.*, 2004.

MUÑOZ, J. A., GONZALO, A. VALIENT, M. (2002): *Arsenic Adsorption by Fe(III) loaded open-celled cellulose sponge: Thermodynamic and selectivity Aspects*, Environmental Science and Technology, 36 (15), 3405-3411.

MURUGESAN, G., S., SATHISHKUMAR, M., SWAMINATHAN, K. (2006): *Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass*, Bioresource Technology, 97 (3), 483-487.

NĚMEC, I., MIČKA, Z. (1999): *FTIR and FT Raman study of L-leucine addition compound with nitric acid*, Journal of Molecular Structure, 482-483, 23-28.

NEVVILLE, M. (2004): *Fundamentals of X-ray Absorption fine Structure*, Consortium for Advanced Radiation Sources – University of Chicago, Version 1.6.1.

NIKOLAIDIS, N.P., LACKOVIC, J.A., DOBBS, G. (2003): *Arsenic removal by zero-valent iron: Field, laboratory and modeling studies*, Water Research, 37 (6), 1417-1425.

NIU, H., VOLESKY, B. (2001): *Biosorption of anionic metal complexes*, Em: International Biohydrometallurgy Symposium, IBS-2001, setembro de 2001, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium, IBS-2001, Biohydrometallurgy “Fundamentals, Technology and Sustainable Development”, Part B, 189-197.

NIU, C. H., VOLESKY, B., CLEIMAN, D. (2007): *Biosorption of arsenic (V) with acid-washed crab shells*, Water Research, 41, 2473-2478.

OREMLAND, R. S., HOEFT, S. E., SANTINI, J. M., BANO, N., HOLLIBAUGH, R. A., HOLLIBAUGH, J. T. (2002): *Anaerobic Oxidation of Arsenite in Mono Lake Water and by a Facultative, Arsenite-Oxidizing Chemoautotroph, Strain MLHE-1*, Applied and Environmental Microbiology, 68(10), 4795-4802.

PALACIOS, E.G., JUÁREZ-LÓPEZ, G., MONHEMIUS, A.J. (2004): *Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions*, Hydrometallurgy, 72, 139-148.

PRUITT, P. (2008): *Socrtwo's Site, P3 - Paul Pruitt's Pages*. Disponível em: <http://www.pruittfamily.com/paul/images/Graminaceous%20hemicellulose.gif>. Consultado em fevereiro de 2008.

RAVEN, K. P., JAIN, A., LOEPPERT, R. H. (1998): *Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes*, Environmental Science and Technology, 32 (3), 344-349.

REILLY, S.E. O', STRAWN, D.G., SPARKS, D.L. (2001): *Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite*, Soil Science Society of America Journal, 65, 67-77.

ROSSI, L. I., MARTÍN, S. E. (2003): *Possible role of nitrate/nitrite redox cycles in catalytic and selective sulfoxidation reaction Metallic nitrates and bromides as redox mediators: a comparative study*, Applied Catalysis A: General, 250, 271-278.

RSC – Royal Society of Chemistry (2008): *Introduction to Mössbauer Spectroscopy: Part1*. Disponível em: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect.asp>.

Consultado em fevereiro de 2008.

SALA, O. (2000): *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora da UNESP, São Paulo, Capítulo 1.

SCHULZ, H., BARANSKA, M. (2007): *Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy*, *Vibrational Spectroscopy*, 43, 13-25.

SEKI, H., SUZUKI, A., MARUYAMA, H. (2005): *Biosorption of chromium(VI) and arsenic(V) onto methylated yeast biomass*, *Journal of Colloid Interface Science*, 281 (2), 261-266 *apud* Niu *et al.*, 2007.

SELATNIA, A., BOUKAZOULA, A., KECHID N., BAKHTI, M.Z., CHERGUI, A. (2004): *Biosorption of Fe³⁺ from aqueous solution by a bacterial dead Streptomyces rimosus biomass*, *Process Biochemistry*, 39, 1643-1651.

SÉNÉ, C.F.B., MCCANN, M.C., WILSON, R.H., GRINTER, R. (1994): *Fourier-Transform Raman and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Investigation of Five Higher Plant Cell Walls and Their Components*, *Plant Physiology*, 106, 1623-1631.

SHARMA, S.K. (2001): *Adsorptive Iron Removal from Groundwater*, CRC Press, Chapter 1.1.2.

SHERMAN, D.M., RANDALL, S.R. (2003): *Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 (22), 4223-4230.

SIPS, R. (1948): *On the structure of a catalyst surface*, *Journal of Chemical Physics*, 16, 490-495, *apud* Volesky, 2004.

SMEDLEY, P. L., KINNIBURGH, D. G. (2002): *A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters*, *Applied Geochemistry*, 17 (5), 517-568.

SMITH, B.C. (1999): *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press LLC, Florida, Capítulo 1.

SPENCE, J. (2006): *ICP-MS Facilities*, SEOS – School of Earth and Ocean Sciences. Disponível em: <http://web.uvic.ca/~icpmslab/diag1.html>. Consultado em fevereiro de 2008.

STRAUB, K., BENZ, M., SCHINK, B., WIDDEL, F. (1996): *Anaerobic, Nitrate-Dependent Microbial Oxidation of Ferrous Iron*, Applied and Environmental Microbiology, 62(4), 1458-1460.

SYLVESTER, P., WESTERHOFF, P., MOLLER, T., BADRUZZAMAN, M., BOYD, O. (2007): *A Hybrid Sorbent Utilizing Nanoparticles of Hydrous Iron Oxide for Arsenic Removal from Drinking Water*, Environmental Engineering Science, 24 (1), 104.

TCI – Tokyo Chemical Industry (2008): *Alpha-D-galacturonic acid hydrate*. Disponível em: <http://www.tokyokasei.co.jp/catalog/G0010.html>. Consultado em fevereiro de 2008.

TEIXEIRA, M.C., DUARTE, G., CIMINELLI, V.S.T. (2003): *Structural modeling of arsenic biosorption using X-ray spectroscopy (XAS)* In: 15th International Biohydrometallurgy Symposium, Athens.

TEIXEIRA, M.C., CIMINELLI, V.S.T., DANTAS, M.-S.S., DINIZ, S.F., DUARTE, H.A. (2007): *Raman spectroscopy and DFT calculations of As(III) complexation with a cysteine-rich biomaterial*, Journal of Colloid and Interface Science, 315 (1), 128-134.

TIEMANN, K.J., GARDEA-TORRESDEY, J.L., GAMEZ, G., DOKKEN, k., SIAS, S. (1999): *Use of X-ray Absorption Spectroscopy and Esterification to Investigate Cr(III) and Ni(II) ligands in Alfalfa Biomass*, Environmental Science Technology, 33, 150-154.

TUNALI, S., AKAR, T., ÖZCAN, S., KIRAN, I, ÖZCAN, A. (2006): *Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by Cephalosporium aphidicola*, Separation and Purification, 47, 105-112.

TURTE, K. L., SHOVA, S. G., MERIACRE, V.M., GDANIEC, M., SIMONOV, YU. A., LIPKOWSKI, J., BARTOLOME, J., WAGNER, F., FILOTI, G. (2002): *Synthesis and structure of trinuclear iron acetate $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3][AuCl_4].6H_2O$* , Journal of Structural Chemistry, 43 (1), 108-117.

TRUE, A.E., ORVILLE, A.M., PEARCE, L.L., LIPSCOMB, J.D., QUE Jr., L. (1990): *An EXAFS Study of the Interaction of Substrate with the Ferric Active Site of Protocatechuate 3,4-Dioxygenase*, *Biochemistry*, 29, 10847-10854.

VOLESKY, B. (2004): *Sorption and Biosorption*, BV-Sorbex, Inc., St. Lambert, Quebec, Chapter 6.1.

WARDMAN, P. (1989): *Reduction Potentials of One-electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, 1637-1755.

WILSON, R.H., SMITH, A.C., KAČURÁKOVÁ, SAUNDERS, P.K. (2000): *The mechanical properties and molecular dynamics of plant cell wall polysaccharides studied by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*, *Plant Physiology*, 124, 397-405.

ZENG, L. (2004): *Arsenic adsorption from aqueous solutions on an Fe(III)-Si binary oxide adsorbent*, *Water Quality Research Journal*, 39 (3), 267-275 *apud* Niu *et al.*, 2007.

ZHANG, W., SINGH, P., PALING, E., DELIDES, S. (2004): *Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores*, *Minerals Engineering*, 17 (4), 517-524.