

ADRIANA CRISTINA DIAS

**ADSORÇÃO DE ARSÊNIO (V) EM MATRIZES MINERAIS: SÍNTESE,
CAPACIDADE MÁXIMA INDIVIDUAL E PLANEJAMENTO DE MISTURAS
TERNÁRIAS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

D541a
2016
Dias, Adriana Cristina, 1983-
Adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais : síntese,
capacidade máxima individual e planejamento de misturas
ternárias para otimização do processo / Adriana Cristina Dias. –
Viçosa, MG, 2016.
viii, 110f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Química do solo. 2. Arsênio - Adsorção. 3. Água -
Remoção de arsênio. 4. Óxidos. 5. Hidróxidos. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de
Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.41

ADRIANA CRISTINA DIAS

**ADSORÇÃO DE ARSÊNIO (V) EM MATRIZES MINERAIS: SÍNTESE,
CAPACIDADE MÁXIMA INDIVIDUAL E PLANEJAMENTO DE MISTURAS
TERNÁRIAS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *DoctorScientiae*.

APROVADA: 18 de abril de 2016.

Carlos Roberto Bellato

Fernando Egreja Barboza Filho

César Reis
(Coorientador)

Leonardus Vergütz
(Coorientador)

Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Orientador)

*Aos meus pais, Magda e José Gonçalo (amores da minha vida),
À minha família e amigos,
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelas oportunidades que sempre me são dadas e pela coragem nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Magda e José Gonçalo e ao meu irmão Adriano, pelo apoio e encorajamento.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização dos estudos.

À Capes e ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Maurício, pela orientação, ensinamentos transmitidos e receptividade de sempre.

Aos professores Leonardus e César, pela coorientação e disponibilidade em todos os momentos.

Aos professores Carlos Roberto Bellato e Fernando Barboza Egreja Filho, pela participação na banca de defesa e valiosas sugestões.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial à José Francisco (Chico), do Laboratório de Mineralogia do Solo, à Luciana, da secretaria da Pós-graduação e Pablo, do Laboratório de Geoquímica.

À Comissão Permanente de Propriedade Intelectual (CPPI), da UFV, em especial à Ivan Santos, por toda ajuda e disponibilidade durante os pedidos de depósito de patentes junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI).

Aos professores do Departamento de Solos, pelos conhecimentos adquiridos, em especial ao professor Liovando, pelos ensinamentos para toda a vida, pelos conselhos e pelo estímulo constante.

À minha estagiária Thais Soares, pela valiosa ajuda na condução dos procedimentos laboratoriais e pela amizade.

Aos colegas e amigos da Pós-graduação, em especial à Luíz Paulo (Xará), Luis Paulo (Patente), Léo Jackson, Anderson e JJ, pela ajuda direta na condução de determinados procedimentos, contribuindo para a realização deste trabalho.

Aos familiares e demais amigos, que se felicitam a cada conquista alcançada.

BIOGRAFIA

ADRIANA CRISTINA DIAS, filha de Magda Maria da Silva Dias e José Gonçalo Dias, nasceu em Perdões, Minas Gerais, no ano de 1983.

Em agosto de 2004 iniciou o curso de Agronomia, na Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, graduando-se em janeiro de 2009.

De março de 2009 a julho de 2010 foi pesquisadora de nível superior, bolsista DTI-3 - CNPq, no Departamento de Ciência do Solo, Setor de Física do Solo, da Universidade Federal de Lavras.

Em agosto de 2010, iniciou o Curso de Mestrado em Ciência do Solo, na Universidade Federal de Lavras, finalizando-o em julho de 2012.

Em agosto de 2012 iniciou o Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, finalizando-o em abril de 2016.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1	2
ARSÊNIO – ASPECTOS GERAIS.....	2
1. INTRODUÇÃO	2
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 <i>Ocorrência do arsênio e seu comportamento no ambiente</i>	3
2.2 <i>Toxicidade do arsênio versus a saúde humana</i>	5
2.3 <i>Adsorção de arsênio</i>	7
2.4 <i>Isotermas de adsorção</i>	9
2.5 <i>Planejamento experimental para misturas</i>	9
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	12
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	13
CAPÍTULO 2.....	19
ADSORÇÃO DE ARSÊNIO (V) A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO MATRIZES MINERAIS SINTÉTICAS	19
1. INTRODUÇÃO	19
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
2.1 <i>Síntese das matrizes minerais</i>	21
2.3 <i>Experimento de adsorção de arsênio (V)</i>	23
2.4 <i>Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V)</i>	24
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
3.1 <i>Caracterização das matrizes minerais</i>	25
3.2 <i>Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais</i>	29
3.2.1 <i>Ferridrita 2-linhas</i>	31
3.2.2 <i>Goethita e Hematita</i>	33
3.2.3 <i>Hidrotalcita e Hidrotalcita calcinada</i>	35
3.2.4 <i>Hidróxido de alumínio mal cristalizado</i>	38
3.3 <i>Arsênio (V) remanescente nas soluções aquosas</i>	39
4. CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIA BIBIOGRÁFICA	44

CAPÍTULO 3.....	50
ADSORÇÃO DE ARSÊNIO (V) A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS, UTILIZANDO MATRIZES MINERAIS SINTÉTICAS, ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS	50
1. INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	52
2.1 <i>Síntese das matrizes minerais</i>	53
2.2 <i>Caracterização das matrizes minerais</i>	53
2.3 <i>Planejamento experimental para misturas</i>	53
2.4 <i>Experimento de adsorção de arsênio (V)</i>	54
2.5 <i>Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes</i>	55
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1 <i>Caracterização das matrizes minerais</i>	56
3.2 <i>Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes</i>	58
3.3 <i>Arsênio (V) remanescente nas soluções aquosas</i>	71
4. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
CAPÍTULO 4.....	88
PROCESSOS DE SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO MAL CRISTALIZADO, BAYERITA E MISTURAS MINERAIS	88
1. INTRODUÇÃO	88
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	91
2.1 <i>Síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita</i>	91
2.2 <i>Síntese de misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita</i>	92
2.3 <i>Caracterização dos minerais</i>	93
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
3.1 <i>Hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita</i>	93
3.2 <i>Misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita</i>	99
4. CONCLUSÕES.....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
CONCLUSÕES GERAIS	110

RESUMO

DIAS, Adriana Cristina, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2016. **Adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais: síntese, capacidade máxima individual e planejamento de misturas ternárias para otimização do processo.** Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: César Reis e Leonardus Vergütz.

O arsênio é considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), o segundo contaminante mais importante em matéria de saúde pública global, atrás, somente, da contaminação microbiológica da água (WHO, 2001). Segundo a OMS, a concentração de arsênio em água potável não deve exceder $10 \mu\text{g L}^{-1}$, já que a principal via de contaminação por arsênio é a ingestão de água contaminada. Embora os minerais e os compostos de arsênio sejam solúveis, sua mobilidade pode ser condicionada pela adsorção do elemento por óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, dentre outros. O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de arsênio utilizando matrizes minerais sintéticas. Os óxidos de ferro (ferridrita 2-linhas, hematita e goethita) foram sintetizados de acordo com a metodologia de SCHWERTMANN & CORNELL (2008). Para a síntese do hidróxido de alumínio mal cristalizado foi utilizada metodologia desenvolvida por FONTES & DIAS (2016). Hidrotalcita foi sintetizada seguindo-se recomendações de REICHLE (1986). A hidrotalcita sintetizada foi calcinada conforme descrito em TOLEDO, et al. (2011). A capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais foi determinada a partir de ensaios de adsorção e ajuste dos dados à isoterma de Langmuir. Conhecidas as capacidades máximas de adsorção de arsênio em cada matriz mineral, três destas (hidróxido de alumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas), foram utilizadas em experimentos de adsorção, segundo planejamento experimental simplex-centroide. Além da determinação da capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais, os níveis de arsênio (V) remanescentes na solução de equilíbrio foram avaliados, a fim de se determinar qual(s) matriz (s) individual (s) e/ou misturas entre os minerais são mais eficientes na remoção do contaminante das soluções aquosas, em função da concentração inicial de arsênio (V).

ABSTRACT

DIAS, Adriana Cristina, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, april 2016. **Adsorption of arsenic (V) in mineral matrices: synthesis, individual capacity and planning ternary mixtures for the process optimization.** Advisor: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Co-Advisors: César Reis and Leonardus Vergütz.

Arsenic is considered by the World Health Organization (WHO), the second most important contaminant in terms of the global public health, ago only, of the microbiological contamination of the water (WHO 2001). According to WHO, the concentration of arsenic in drinking water should not exceed $10 \mu\text{g L}^{-1}$, because the main route of contamination by arsenic is the intake of contaminated water. Although the minerals and arsenic compounds are soluble, their mobility may be conditioned by absorption with oxides and hydroxides of iron and aluminum, among others. The aim of this work was to study the adsorption of arsenic (V) using synthetic mineral matrices. The iron oxides (ferrihydrite 2-line, hematite and goethite) were synthesized according to the methodology proposed by SCHWERTMANN and CORNELL (2008). For the synthesis of aluminum hydroxide poorly crystallized was used methodology developed by FONTES and DIAS (2016). Hydrotalcite was synthesized followed the recommendations described by REICHLER (1986). The synthesized hydrotalcite was calcined as described in TOLEDO et al. (2011). The maximum capacity of arsenic adsorption by mineral matrices, was determined from adsorption experiments and the data were fitted according to the Langmuir isotherm. Known the maximum arsenic adsorption capacity of each mineral matrix, three of these (aluminum hydroxide poorly crystallized, hydrotalcite calcined and ferrihydrite 2-line), were used in adsorption experiments, second the simplex-centroid designs. In addition to determining the maximum capacity of adsorption arsenic (V) by mineral matrices, arsenic (V) levels remaining in the equilibrium solution were evaluated, in order to determine which mineral matrices are more effective in removing the contaminant from the aqueous solutions, in function of the initial dose of arsenic (V).

INTRODUÇÃO GERAL

O presente estudo teve como foco a avaliação da remoção de arsênio (V) utilizando as matrizes minerais sintéticas: ferridrita 2-linhas, goethita, hematita, hidrotalcita, hidrotalcita calcinada e hidróxido de alumínio mal cristalizado, a partir de soluções aquosas.

O trabalho foi estruturado em quatro capítulos, cada um deles com objetivos específicos, que culminam para o mesmo objetivo principal. O capítulo 1 se refere a uma revisão de literatura, a fim de inserir o elemento arsênio em seu conceito geral. O capítulo 2 trata-se da avaliação das seis matrizes adsorventes quanto às suas capacidades individuais de remoção de arsênio (V) a partir de soluções aquosas. Estabelecidas as capacidades máximas de adsorção de arsênio (V) de cada matriz mineral, três destas foram escolhidas a fim de se avaliar a capacidade de remoção de arsênio (V) a partir de soluções aquosas, através do planejamento experimental para misturas, simplex-centroide.

O capítulo 4 foi elaborado a partir de resultados obtidos durante as tentativas de síntese do hidróxido de alumínio mal cristalizado. Após síntese do mineral, o hidróxido de alumínio mal cristalizado foi mantido em repouso por um período de 270 dias, resultando na formação do mineral bayerita. Em outra metodologia de síntese mineral, objetivando-se produzir hidróxido de alumínio puro, houve a formação de uma mistura mineral composta por bayerita, nordstrandita e bohemita. Ao final do processo, verificou-se que alguns métodos de síntese mineral possuíam caráter inédito e inventivo, sendo possível realizar dois depósitos de patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual: “*Fontes, M. P. F & Dias, A. C. (2016 a). Processos de síntese de misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita. Documento de Patente BR 10 2016 001882 0*” e “*Fontes, M. P. F & Dias, A. C. (2016 b). Processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita. Documento de patente BR 10 2016 001883 8*”.

CAPÍTULO 1

ARSÊNIO –ASPECTOS GERAIS

1. INTRODUÇÃO

A presença de arsênio em águas destinadas ao consumo humano é um problema que tem suscitado uma preocupação crescente em termos de saúde pública. O enriquecimento de solos e sedimentos por arsênio é bastante significativo do ponto de vista ambiental graças à elevada toxicidade de suas espécies (OEHMEN et al., 2006). O potencial toxicológico do arsênio é conhecido há centenas de anos, mas somente nas últimas décadas, após a melhoria na capacidade de detecção analítica de elementos em solução, foi que a relação entre concentrações muito baixas de arsênio e alguns tipos de câncer pôde ser mais bem evidenciada. Sabe-se que, mesmo em concentrações da ordem de alguns $\mu\text{g L}^{-1}$, a ingestão de arsênio afeta seriamente a saúde quando associada a períodos prolongados de exposição. O arsênio é considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), o segundo contaminante mais importante em matéria de saúde pública global, atrás, somente, da contaminação microbiológica da água (WHO, 1999).

No Brasil, por exemplo, na região do quadrilátero ferrífero, em Minas Gérias, foram verificados casos de contaminação por arsênio nos solos e na água de consumo de moradores das comunidades de Santa Bárbara e Nova Lima, constituindo em um risco à saúde principalmente de crianças e jovens da região (DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007; MATSCHULLAT et al., 2007). A alta toxicidade do arsênio aos seres vivos e a possibilidade de existência de áreas contaminadas tornam de suma importância o entendimento dos processos de adsorção do arsênio nos minerais constituintes dos solos tropicais, já que esses processos irão determinar a mobilidade e a biodisponibilidade do arsênio. A liberação de compostos de arsênio para o meio aquático, a partir de seus minerais, deve-se à processos naturais de intemperismo ou ser agravada por atividades de mineração (MONDAL et al., 2006).

A ocorrência do arsênio em águas superficiais e subterrâneas depende da fonte desse elemento, da quantidade disponível e do ambiente geoquímico local. A mobilidade do arsênio, em ambientes naturais, é governada por interações com as fases sólidas presentes, e depende, grande parte, das condições de pH, do potencial redox (Eh) e dos equilíbrios de adsorção e dessorção, estes, controlados pelas matrizes mineral e orgânica dos geoambientes. Nos sedimentos, o arsênio pode distribuir-se em diferentes compartimentos de forma que sua mobilidade e biodisponibilidade irá depender não apenas de sua concentração total, mas também da forma em que se encontra associado às diferentes frações do sedimento (GISMERA et al., 2004).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Ocorrência do arsênio e seu comportamento no ambiente

O arsênio é um elemento químico de símbolo "As", com número atômico 33 e massa atômica 75. Do ponto de vista químico, é um metalóide, isto é, um elemento com propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais (CSUROS & CSUROS, 2000; ADRIANO, 2013), encontrado no grupo 15 da Classificação Periódica dos Elementos. Foi descoberto em 1250 por Alberto Magno (SMEDLEY & KINNIBURG, 2002), sendo considerado pela Agência de Proteção Ambiental americana como o mais tóxico elemento do planeta (EPA, 2001). É um elemento amplamente distribuído na natureza, ocorrendo naturalmente como constituinte de aproximadamente 245 minerais, sendo a arsenopirita (FeAsS) e a pirita (FeS₂) enriquecida por arsênio suas mais importantes fontes. O elemento é classificado como o número um na lista de poluentes nocivos à saúde humana pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR, 2007).

O material de origem e atividades humanas são os principais fatores que influenciam o teor de arsênio em solos e ambientes aquáticos. A exploração de depósitos contendo quantidades significativas de pirita e arsenopirita constitui uma importante fonte de liberação de compostos de arsênio para o ambiente. Pirita e arsenopirita são instáveis em ambientes aeróbicos, e sua exposição ao oxigênio e a água leva a uma aceleração de sua oxidação, formando óxidos de

ferro e liberando íons H^+ e sulfato (SO_4^{2-}), o que ocasiona a formação das chamadas águas de drenagem ácida, responsáveis por um aumento da mobilidade de metais pesados e arsênio (SILVA et al., 2004).

A concentração média do arsênio na crosta terrestre situa-se ao redor de 1,5 a 3,0 $mg\ kg^{-1}$. Em solos, os teores de arsênio variam consideravelmente entre diferentes regiões geográficas. Solos considerados não contaminados ou não anômalos possuem de 0,1 a 40 $mg\ kg^{-1}$ de arsênio, com teores mais baixos em solos arenosos e derivados de granitos e mais altos em solos aluviais e orgânicos (MANDAL & SUZUKI, 2002). A concentração de arsênio em águas naturais não contaminadas varia de 1 a 10 $\mu g\ L^{-1}$. Águas de drenagem provenientes de áreas de mineração onde ocorrem sulfetos podem conter de 100 a 5.000 $\mu g\ L^{-1}$ de arsênio (DESCHAMPS & MATSCHULLAT, 2007).

Estudos têm demonstrado que a toxicidade do arsênio depende da espécie química e de seu estado de oxidação. Em ambientes oxidantes, o arsênio predomina no estado de oxidação arsênio (V). Nessas condições, a forma $H_2AsO_4^-$ predomina, sob valores de pH abaixo de 6,9; sob pH mais elevado, predomina a forma $HAsO_4^{2-}$. As formas $H_3AsO_4^0$ e AsO_4^{3-} podem estar presentes em condições extremamente ácidas ou alcalinas, respectivamente. Em ambientes redutores, o arsênio predomina no estado de oxidação arsênio (III). Nessa condição, sob valores de pH abaixo de 9,2, predomina a espécie $H_3AsO_3^0$.

Potencial redox, óxidos e hidróxidos, especialmente os de ferro, pH do meio e competição entre íons, são fatores que afetam a mobilidade e a disponibilidade, especialmente a biodisponibilidade do arsênio no ambiente (ADRIANO, 2013). A forma reduzida, arsênio (III), é 4 a 10 vezes mais solúvel do que a forma oxidada, arsênio (V), e 60 vezes mais tóxica. O arsênio (III) é mais tóxico que o arsênio (V) provavelmente em função da maior rapidez de seu transporte transmembrana, enquanto a toxidez do arsênio (V) é dada pelo fato de que o mesmo é análogo ao fosfato e inibe a fosforilação oxidativa (MONDAL et al., 2006; TAPIO & GROSCHE, 2006). Quanto à competição iônica, existem, por exemplo, semelhanças químicas entre o fósforo e o arsênio, competindo ambos os elementos pelos mesmos sítios de adsorção. Assim, pode-se inferir que matrizes que adsorvam muito fosfato, como gibbsita,

goethita, hematita e caulinita, em menor escala, serão também bons adsorvedores de arsênio (V) (FONTES & WEED, 1996).

2.2 *Toxicidade do arsênio versus a saúde humana*

O arsênio é um elemento carcinogênico, sendo a forma inorgânica a mais nociva ao homem. A primeira observação sobre uma possível ação cancerígena do arsênio data de 1822 quando foi detectado em Paris que o gado que pastava nas proximidades de fundições desenvolvia neoplasias nas ancas e a etiologia destes tumores foi atribuído aos gases exalados contendo arsênio. WHITE, em 1885, descreveu uma sequencia de psoríase-verruga-epitelioma em dois pacientes que receberam arsênio para tratamento da dermatose, sem entretanto suspeitar do papel carcinogênico do agente terapêutico. Em 1888, HUTCHINSON relatou à London Pathology Society seis casos de câncer de pele em pacientes que haviam ingerido arsênio para tratamento de suas dermatoses. O primeiro deles era um médico de Boston que automedicava sua psoríase com licores arsenicais e viu surgir, sobre as placas eritêmato-descamativas, formações verrucosas que se revelaram malignas. HUTCHINSON (1888), cujo trabalho é reconhecido como o marco primeiro da ação cancerígena do arsênio, considerou que os casos descritos anteriormente por WHITE (1885) eram semelhantes aos seus.

Os principais modos de intoxicação por arsênio ocorrem via consumo de águas poluídas e por ingestão de alimentos produzidos em solos contaminados (EPA, 2001; MONDAL et al., 2006). A intoxicação por arsênio pode resultar em efeitos tóxicos, agudos ou crônicos, relativos a exposições curtas ou longas, respectivamente, ocasionando diferentes patologias (BORBA et al., 2003 e 2004).

O arsênio pode interromper a expressão de diversos genes (particularmente os envolvidos nas vias de transdução de sinal), prejudicar o processo de divisão celular, provocar disfunções imunológicas e inibir os mecanismos de reparo do DNA. Em função disto, um grande número de estudos revelam uma forte associação entre a exposição ao elemento e os seus múltiplos efeitos na saúde humana (LIMA RODRIGUES & MALAFAIA, 2008).

Os efeitos carcinogênicos da intoxicação por arsênio estão associados à exposição por vários anos. Os tipos de câncer associados à exposição crônica são o câncer de pele, pulmão (inalação), próstata, bexiga, rim e fígado (NRC, 1999). Estudos desenvolvidos por LEE et al. (2005) demonstraram que em uma população exposta à solos e águas contaminadas por arsênio, o risco de câncer aumentou em mais de 10 vezes, quando comparado a uma população não exposta ao elemento.

Ainda como parte de sua vasta biografia, o arsênio foi parar nos campos de guerra sob a forma de um gás letal vesicante, lacrimante e altamente irritante para os pulmões denominado lewisita (*lewisite*, em homenagem ao químico americano W. Lee Lewis). Temendo seu emprego em massa durante a Segunda Guerra Mundial, os pesquisadores britânicos conceberam o antídoto BAL (*BritishAnti-Lewisite*) empregado também nas intoxicações por metais como ouro, mercúrio, bismuto e antimônio (GONTIJO & BITTENCOURT, 2005).

Transtornos gastrointestinais são característicos da forma aguda de intoxicação por arsênio. Iniciam-se por vômitos incessantes, acompanhados de cólicas intensas e diarreias abundantes. As manifestações neurológicas são geralmente encontradas nas intoxicações maciças ou repetidas. O arsênio era ainda utilizado como tônico, e ao provocar lesões capilares, frequentemente confundia-se com ganho de peso. É extensa a relação das neoplasias internas malignas relacionadas ao arsênio, abrangendo tumores dos tratos digestivo, gênito-urinário, pulmonar e respiratório superior (GONTIJO & BITTENCOURT, 2005).

A absorção de compostos inorgânicos de arsênio é função da solubilidade em água e as formas solúveis são absorvidas através das membranas celulares, tanto de forma passiva quanto ativa. O transporte ativo das formas de arsênio (III) se dá por meio de aquaglicoproteínas responsáveis pelo transporte de água e glicerol, enquanto as formas de arsênio (V) são transportadas ativamente pelas proteínas transportadoras de fosfato (TÁPIO & GROSCHE, 2006). Arsênio (III) e arsênio (V) têm taxa de absorção gastrointestinal elevada, variando de 55 a 95%. Depois de absorvidos, estes compostos são distribuídos para praticamente todos os órgãos e tecidos do corpo. Em intoxicações agudas, o compartimento sanguíneo mostra níveis centenas de vezes menores que as vísceras, o que indica a tendência à boa

distribuição para os tecidos a partir do sangue. Há uma tendência ao acúmulo em tecidos queratinizados (AZEVEDO & CHASIN, 2003; TÁPIO & GROSCHE, 2006).

Segundo MORTON & DUNNETTE (1994), pode ocorrer perda auditiva em exposições crônicas, principalmente em crianças, como ocorreu no Japão em 1955, após consumo em longo prazo de leite em pó contaminado e, na então Checoslováquia em 1977, quando pessoas residentes de uma área próxima à fundição foram expostas ao elemento.

O aumento da exposição ao arsênio já afetou a saúde de milhares de pessoas, principalmente em países subdesenvolvidos devido à falta de infraestrutura de saneamento básico. O maior envenenamento por arsênio da história humana foi registrado em Bangladesh, com números estimados em 35 milhões de pessoas contaminadas, e em Bengala Ocidental, onde 6 milhões de pessoas estão sob risco de envenenamento.

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 1999), com base em evidências toxicológicas associadas à exposição ao arsênio, como os grandes desastres ocorridos em Bangladesh, Bengala Ocidental, Tailândia, entre outros, foi motivada a abaixar o limite da concentração permitida de arsênio em águas potáveis de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. O Brasil, através da resolução do CONAMA 357, de março de 2005, adotou o limite da concentração de arsênio em águas potáveis como sendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

2.3 *Adsorção de arsênio*

Das muitas abordagens para o se minimizar o problema relacionado à presença de arsênio em ambientes aquáticos contaminados, a adsorção do arsênio em um sólido adsorvente, tem sido especialmente proeminente. Os adsorventes naturais ou sintéticos, como os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e hidróxidos duplo lamelares (HDL), dentre outros, aparecem na literatura como materiais promissores quanto a remoção de arsênio de soluções aquosas, tanto por coprecipitação e simultânea adsorção, quanto por contato direto com as soluções de arsênio.

A adsorção pode ser definida como a acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se como adsorbato o material que se acumula numa interface; o adsorvente é a

superfície sólida na qual o adsorbato se acumula; o adsorvivo é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (FONTES, 2012).

O fenômeno responsável pela interação do íon em solução com a fase sólida do solo é conhecido como sorção (McBRIDE, 1994). Os mecanismos envolvidos nesse fenômeno incluem: 1) precipitação – desenvolvimento de uma fase sólida composta por uma unidade molecular que se repete segundo um arranjo em três dimensões; 2) adsorção – acúmulo de uma espécie química nas superfícies sólidas do solo, sem a formação de arranjo molecular em três dimensões. A adsorção ocorre por meio da formação de diferentes mecanismos de complexação, os quais manifestam diferentes comportamentos quanto à facilidade de dessorção, ou seja, transferência do íon da fase sólida para a fase líquida do solo. A biodisponibilização e a mobilidade de íons no solo dependem, em grande parte, do equilíbrio mantido entre os fenômenos de adsorção e dessorção (STIGLIANI, 1988).

A mobilidade de solutos no solo está inversamente relacionada à sua sorção neste meio (KORTE et al., 1976). Segundo o autor, é fundamental levar em consideração a capacidade adsorviva do solo na estimativa da migração de solutos no perfil e do potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Estudos de adsorção de arsênio têm utilizado como adsorventes uma série de materiais que incluem óxidos de alumínio pouco cristalinos (ANDERSON et al, 1976; MANNING & GOLDBERG, 1997), hidróxidos de ferro pouco cristalinos (HSIA et al., 1994; WILKIE & HERING, 1996; RAVEN et al., 1998; JAIN et al., 1999), goethita (FENDORF, et al., 1997; MATIS et al., 1997; O'REILLY et al., 2001), gibbsita (LADEIRA et al., 2001), hematita (BOWELL, 1994), matéria orgânica (XU et al., 1988), argilas silicatadas (XU et al., 1988; GOLDBERG, 2002; VIOLANTE & PIGNA, 2002) e solos (VIOLANTE & PIGNA, 2002; LADEIRA et al., 2002). De modo geral, os resultados indicam que os fatores textura, natureza dos constituintes minerais, pH e natureza dos íons competidores são os mais importantes no controle dos processos de adsorção em solos. Em sistemas puros, os resultados sugerem que o arsênio possui grande afinidade por superfícies oxídicas, sendo que a magnitude e a energia de adsorção dependem principalmente do pH, da densidade de carga superficial e da presença de íons competidores.

2.4 *Isotermas de adsorção*

A adsorção dos íons aos minerais constituintes dos solos e aos solos, de um modo geral, pode ser representada, graficamente, por isotermas de adsorção. A isoterma mostra a relação entre a quantidade do íon adsorvido à fase sólida (eixo das ordenadas) com sua concentração na solução (eixo das abcissas), numa dada temperatura. A adsorção de arsênio (V) em diferentes adsorventes tem sido avaliada principalmente, por meio da isoterma de Langmuir (FROST E & GRIFFIN, 1977; PIERCE & MOORE, 1980; NAMASIVAYAM & SENTHILKUMAR, 1998; PIGNA et al. 2006). Segundo os autores citados, o modelo matemático de adsorção proposto por Langmuir, inicialmente para descrever o comportamento dos gases, pressupõe a adsorção em uma única camada de íons adsorvidos na superfície sólida, de modo que, após a cobertura dessa camada, a adsorção não mais ocorre. Outras duas pressuposições do modelo se referem à energia de adsorção como sendo constante e independente da superfície coberta, e a outra, que as moléculas são adsorvidas em posições específicas da superfície, não havendo interação entre elas.

Apesar de não corresponderem exatamente à realidade, o modelo de Langmuir tem sido utilizado para descrever o fenômeno de adsorção de arsênio em solos e materiais de solo com bons resultados obtidos.

2.5 *Planejamento experimental para misturas*

Em pesquisas laboratoriais e em trabalhos de desenvolvimento industrial, planejamentos experimentais de misturas estão sendo aplicados a fim de se determinar uma composição ótima do material de interesse e desenvolver novos produtos. Nestes experimentos, dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são registradas. As respostas dependem, somente, das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (SCHEFFÉ, 1963; CORNELL, 1982; CORNELL, 1990). Porém, experimentos com misturas, visando a otimização do processo de remoção de contaminantes de solos e soluções aquosas, utilizando minerais com propriedades adsorventes, são escassos na literatura.

O desenvolvimento de métodos de otimização envolvendo mais de um componente requer algumas formas particulares de experimentos com misturas (SCHEFFÉ, 1963; DERINGER & SUICH, 1980; CORNELL, 1990; CHEN et al., 1993; ARTEGA et al., 1994; REIS & ANDRADE, 1995; ROSSEL, et al., 2006; BORSATO et al., 2010; TEMBÉ et al., 2010). Através destes experimentos, podem-se obter formulações ótimas, servindo de excelentes ferramentas para tomada de decisão.

No experimento com misturas, aquele em que três componentes são misturados, em quaisquer proporções, e uma resposta é obtida de cada conjunto de componentes, é denominado de misturas ternárias. Como pressuposto, assume-se que a resposta apenas varia com a composição da mistura e não com a sua quantidade total (CORNELL, 1981; CORNELL, 1990). O propósito geral dos experimentos com misturas é tornar possível, por meio de superfícies de resposta, a estimativa das propriedades de um sistema multicomponente, a partir de um número limitado de observações (SCHEFFÉ, 1958).

Em experimentos com misturas (SCHEFFÉ, 1963), os componentes representam proporções que devem somar a unidade e, portanto, não são independentes. Em função disso, o espaço experimental é reduzido para dimensões iguais a $q - 1$, em que q é igual ao número de componentes. Essa representação é denominada “simplex”. Essa restrição é consequência da interdependência dos componentes (x_i) da mistura dada pela equação:

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$$

Portanto, a representação geométrica do espaço experimental para q componentes consiste de todos os pontos (vértices, arestas, faces, etc) de uma figura regular de dimensão $q - 1$.

Para ajustar os modelos matemáticos, alguns conjuntos de pontos pré-selecionados são escolhidos. Esse conjunto de pontos, que são combinações das proporções dos componentes da mistura, denomina-se planejamento experimental.

Para misturas de três componentes ($q=3$), o “simplex” é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal contido em um cubo, onde a soma

das proporções x_1 , x_2 e x_3 em qualquer ponto do triângulo é igual a um (Figura 1).

As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os fatores x_1 , x_2 e x_3 , localizados sobre os vértices do triângulo, representam os componentes puros. Os pontos sobre as linhas representam as misturas binárias (1/2,1/2) relativas aos componentes pertencentes ao respectivo lado do triângulo.

O ponto central representa a mistura ternária de proporção (1/3, 1/3, 1/3). Misturas ternárias adicionais dos componentes x_1 , x_2 , x_3 , chamados de pontos de verificação, estão contidos no interior do triângulo e podem ser introduzidas para permitir o cálculo da falta de ajuste dos modelos.

No delineamento experimental conhecido como “simplex-centroide” (SCHEFFÉ, 1963), um número de $2q - 1$ observações são utilizadas, o que reduz o número de experimentos e permite ajustar um modelo denominado cúbico especial.

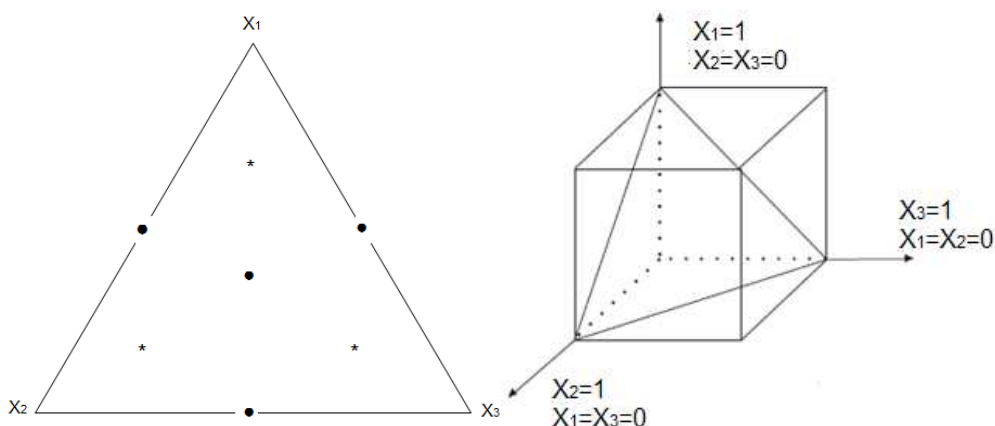


Fig. 1. Planejamento de misturas em rede simplex centroide, para três variáveis (Scheffé, 1963).

Com o objetivo de obter as equações de regressão, modelos matemáticos devem ser ajustados aos dados obtidos do planejamento experimental. As equações dos modelos utilizadas em experimentos com misturas ternárias são as seguintes: modelo linear ($y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$); modelo quadrático ($y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$); modelo cúbico especial ($y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3$) e modelo cúbico completo ($y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + b_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3$) (SCHEFFÉ, 1963).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em termos numéricos, estima-se que no mundo todo mais de 140 milhões de pessoas estejam expostas ao arsênio através da ingestão de água contaminada com pelo menos $10 \mu\text{g L}^{-1}$ do elemento. Seja por falta de recursos humanos especializados ou de recursos financeiros disponíveis para a realização de estudos mais aprofundados, no Brasil, apesar da ocorrência do arsênio em algumas áreas isoladas, há uma escassez de estudos relacionados à remoção do contaminante em águas destinadas ao consumo humano. A grande maioria dos trabalhos de remoção de arsênio de soluções aquosas, utilizando adsorventes minerais, não menciona os níveis de arsênio remanescentes na solução de equilíbrio, ou seja, não se analisa se as soluções aquosas, após o processo de adsorção pelo adsorvente, apresentaram níveis de arsênio inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio total.

Em virtude da presença de arsênio nos sedimentos dos rios, nos solos, nas rochas, nas águas superficiais e subterrâneas, em algumas regiões, deve haver um monitoramento constante para a concentração do arsênio nas águas utilizadas no abastecimento público nas áreas de risco, pois os parâmetros de qualidade de água normalmente avaliados, não levam em consideração a presença de arsênio, e os tratamentos de adição de cloro e flúor não removem o elemento da água (BORBA et al., 2003 e 2004). Diante disto, o estudo de materiais eficientes em remover eficientemente o arsênio das soluções aquosas é de fundamental importância.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Adriano, D. C. (2013). *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer Science & Business Media.
- Anderson, M. A., Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1976). Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(3), 391-399.
- Arteaga, G. E., Li-Chan, E., Vazquez-Arteaga, M. C., & Nakai, S. (1994). Systematic experimental designs for product formula optimization. *Trends in Food Science & Technology*, 5(8), 243-254.
- ATSDR, U. (2007). Toxicological Profile for lead. US Department of Health and Human Services, 1, 582.
- Azevedo, F. D., & Chasin, A. D. M. (2003). *Metais: gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Editora Atheneu.
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., & Cavalcanti, J. A. (2004). Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Rem: Revista Escola de Minas*, 57(1), 45-51.
- Borba, R. P., Figueiredo, B. R., Rawlins, B., & Matschullat, J. (2003). Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology*, 44(1), 39-52.
- Borsato, D., Dall'Antonia, L. H., Guedes, C. L. B., Maia, E. C. R., Freitas, H. R., Moreira, I., & Spacino, K. R. (2010). Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. *Quim. Nova*, 33(8), 1726-1731.
- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279-286.
- Chen, J. S., Lee, C. M., & Crapo, C. (1993). Linear programming and response surface methodology to optimize surimi gel texture. *Journal of food science*, 58(3), 535-536.
- Cornell, J. A. (1973). Experiments with mixtures: a review. *Technometrics*, 15(3), 437-455.
- Cornell, J. A. (1981). *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. John Wiley & Sons.
- Cornell, J. A. (1990). *Experiments with Mixtures*, New York.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.

Csuros, M., &Csuros, C. (2002). *Environmental sampling and analysis for metals*. CRC Press.

Derringer, G. (1980). Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of quality technology*, 12, 214-219.

Deschamps, E., &Matschullat, J. (2007). Arsênio antropogênico e natural: Um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero. *Belo Horizonte, FEAM*.

Epa, U. S. (2001). National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. *Federal Register*, 66, 6975-7066.

Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., & Sparks, D. L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental science & technology*, 31(2), 315-320.

Fontes, M. P. (2012). *Behavior of heavy metals in soils: Individual and multiple competitive adsorption*. H. M. Selim (Ed.). CRC Press: Boca Raton, FL.

Fontes, M. P. F. & Dias, A. C. (2016 b). Processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita. Documento de patente BR 10 2016 001883 8. Disponível em: <http://revistas.inpi.gov.br/rpi/>.

Fontes, M. P. F. & Weed, S. B. (1996). Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72(1), 37-51.

Frost, R. R., & Griffin, R. A. (1977). Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 41(1), 53-57.

Fontes, M. P. F., R., Sevilla, M. T., &Procopio, J. R. (2004). Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environmental Pollution*, 127(2), 175-182.

Goldberg, S. (2002). Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421.

Gontijo, B., &Bittencourt, F. (2005). Arsênio: uma revisão histórica. *An. bras. dermatol*, 80(1), 91-95.

Hsia, T. H., Lo, S. L., Lin, C. F., & Lee, D. Y. (1994). Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 85(1), 1-7.

Hutchinson, J. (1888). On some examples of arsenic-keratosis of the skin and of arsenic-cancer. *Trans Pathol Soc Lond*, 39, 352-363.

Jain, A., &Loeppert, R. H. (2000). Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of environmental quality*, 29(5), 1422-1430.

Jain, A., Raven, K. P., &Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH-release stoichiometry. *Environmental Science & Technology*, 33(8), 1179-1184.

Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Niebla, E. E., &Alesii, B. A. (1976). Trace element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*, 122(6), 350-359.

Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T., & Nepomuceno, A. L. (2002). Seleção de solos para a imobilização de arsênio. *Rem: Revista Escola de Minas*,55(3), 215-221.

Ladeira, A. C. Q., Ciminelli, V. S. T., Duarte, H. A., Alves, M. C. M., & Ramos, A. Y. (2001). Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(8), 1211-1217.

Lee, J. S., Chon, H. T., & Kim, K. W. (2005). Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site. *Environmental geochemistry and health*, 27(2), 185-191.

Lima Rodrigues, A. S., Malafaia, G., Costa, A. T., &Júnior, H. A. N. (2014). Iron ore mining promotes iron enrichment in sediments of the Gualaxo do Norte River basin, Minas Gerais State, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 71(9), 4177-4186.

Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.

Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997). Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*,31(7), 2005-2011.

Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997). Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California Soils. *Soil Science*, 162(12), 886-895.

Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Malamas, F. B., Afonso, M. R., & Hudson, M. J. (1997). Flotation removal of As (V) onto goethite. *Environmental Pollution*,97(3), 239-245.

Matschullat, J., Birmann, K., Borba, R. P., Ciminelli, V., Deschamps, E. M., Figueiredo, B. R., ... & de Oliveira, N. (2007). Long-term environmental impact of arsenic-dispersion in Minas Gerais, Brazil. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 9, 365-382.

McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford university press.

- Mondal, P., Majumder, C. B., & Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 464-479.
- Mondal, P., Majumder, C. B., & Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 464-479.
- Morton, W. E., & Dunnette, D. A. (1994). Health effects of environmental arsenic. *ADVANCES IN ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY-NEW YORK*, 27, 17-17.
- Namasivayam, C., & Senthilkumar, S. (1998). Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(12), 4816-4822.
- NRC (National Research Council) 1999. *Arsenic in drinking water*. Washington, DC. National Academic Press. 310p.
- Oehmen, A., Viegas, R., Velizarov, S., Reis, M. A., & Crespo, J. G. (2006). Removal of heavy metals from drinking water supplies through the ion exchange membrane bioreactor. *Desalination*, 199(1), 405-407.
- O'reilly, S. E., Strawn, D. G., & Sparks, D. L. (2001). Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 65(1), 67-77.
- Pierce, M. L., & Moore, C. B. (1980). Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 14(2), 214-216.
- Pigna, M., Krishnamurti, G. S. R., & Violante, A. (2006). Kinetics of arsenate sorption–desorption from metal oxides. *Soil Science Society of America Journal*, 70(6), 2017-2027.
- Raven, K. P., Jain, A., & Loeppert, R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 344-349.
- Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- Reis, C., & Andrade, J. C. (1996). Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. *Química Nova*, 19(3), 313p.
- Rossel, R. V., McGlynn, R. N., & McBratney, A. B. (2006). Determining the composition of mineral-organic mixes using UV–vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 137(1), 70-82.
- Scheffé, H (1965). The simplex-centroid design for experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society*, (25), 235-263.

- Scheffe, H. (1958). Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 344-360.
- Scheffe, H. (1963). The simplex-centroid design for experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 235-263.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons.
- Silva, S. R., Procópio, S. O., Queiroz, T. F. N., & Dias, L. E. (2004). Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28(1), 189-196.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Stigliani, W. M. (1988). Changes in valued "capacities" of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10(3), 245-307.
- Tapio, S., & Grosche, B. (2006). Arsenic in the aetiology of cancer. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 612(3), 215-246.
- Tembe, S., Lockner, D. A., & Wong, T. F. (2010). Effect of clay content and mineralogy on frictional sliding behavior of simulated gouges: Binary and ternary mixtures of quartz, illite, and montmorillonite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B3).
- Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H., & Neto, J. D. O. M. (2011). Adsorção de arsênio (V) pelo composto magnético hidrotalcita-óxido de ferro. *Quim. Nova*, 34(4), 561-567.
- Toledo, T. V., Bellato, C. R., Pessoa, K. D., & Fontes, M. P. F. (2013). Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova*, 36(3), S1.
- Violante, A., & Pigna, M. (2002). Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6), 1788-1796.
- White, J. C. (1885). Psoriasis-Verruca-Epithelioma; a Sequence. *The American Journal of the Medical Sciences*, 89(177), 163-173.
- WHO, 1999. Toxic effects of arsenic in humans. In: www.who.int/peh-super/Oth. lec/Arsenic/series4/002. Htm

WHO, World Health Organization United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking water, Geneva, World Health Organization. 2001. (http://www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm).

Wilkie, J. A., & Hering, J. G. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 97-110.

Xu, H., Allard, B., & Grimvall, A. (1991). Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57(1), 269-278.

CAPÍTULO 2

ADSORÇÃO DE ARSÊNIO (V) A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO MATRIZES MINERAIS SINTÉTICAS

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento químico classificado como número um em toxicidade e potencial carcinogênico (EPA, 1999), sendo considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) o segundo contaminante mais importante em termos de saúde pública global, atrás, somente, da contaminação microbiológica da água (WHO, 1999). As fontes de arsênio no ambiente podem ser naturais (emissões vulcânicas e minerais) e antrópicas (atividades de mineração, combustíveis fósseis e uso de pesticidas arseniacais) (DUTRÉ & VANDECASTEELE, 1999; WANG & MULLIGAN, 2006).

A exposição prolongada ao arsênio tem sido associada a casos de câncer de pele, pulmão, bexiga, rins, fígado e outras doenças não cancerígenas. Como consequência, em 1993, a OMS reviu a orientação para a qualidade da água potável, reduzindo a concentração de arsênio de 50 para valores inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, a fim de minimizar os efeitos nocivos do elemento na saúde, sendo este valor adotado pelo Ministério do Meio Ambiente, no Brasil, para água superficial propícia ao tratamento para consumo humano, conforme estabelece a Resolução 357 do CONAMA de 17 de março de 2005. Segundo PIERCE & MOORE (1981), a concentração de arsênio encontrada em águas contaminadas pelo elemento pode chegar a $7,5 \text{ mg L}^{-1}$, na maioria dos efluentes líquidos e água geotérmica.

O arsênio ocorre nas águas sob diferentes formas, dependendo do pH e do potencial redox (Eh) do meio, sendo as espécies inorgânicas arsênio (III) e arsênio (V), que formam respectivamente, os ânions arsenito e arsenato, mais tóxicas que as formas orgânicas. Arsênio (III) e arsênio (V) são formas do elemento encontradas em águas naturais, sendo o arsênio (V) mais estável

termodinamicamente em águas superficiais oxigenadas e o arsênio (III) em águas subterrâneas (KO et al. 2004, LYTLE et al. 2005). Segundo os autores, tais espécies existem como oxiânions, sendo a espécie dominante do arsênio (III) o H_3AsO_3 ($\text{pK}_1 = 9,22$) e para o arsênio (V) dominam as espécies H_2AsO_4^- ($\text{pK}_2 = 6,97$), quando o pH está em uma faixa intermediária entre 3 e 9, e $\text{HA}_5\text{O}_4^{2-}$ ($\text{pK}_3 = 11,50$). Ainda para o arsênio (V), destacam-se como espécies predominantes em condições extremas de acidez e alcalinidade H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} , respectivamente.

A remoção de arsênio depende não somente de sua concentração no ambiente, mas também da quantidade de sítios de adsorção na superfície do material adsorvente, do pH e do estado de oxidação do elemento. Existem métodos na literatura que descrevem a remoção de arsênio de águas contaminadas, sendo que dentre os mais utilizados se encontram a filtração por membranas, precipitação química, osmose reversa, evaporação, troca iônica, extração por solventes e adsorção (TOLEDO et al., 2013). Segundo os autores, a adsorção em superfície e a troca aniônica se destacam como processos físico-químicos eficazes para remoção de oxiânions nocivos, tais como os que contêm arsênio, das águas contaminadas, até mesmo quando presentes em baixas concentrações.

Há a necessidade do desenvolvimento de estratégias de remoção de elemento arsênio, de soluções aquosas, que sejam simples, eficazes e de baixo custo. Deste modo, a adsorção aparece como uma alternativa promissora para purificação de soluções aquosas (ÁLVAREZ-AYUSO et al., 2007), já que alguns cátions e ânions têm uma afinidade específica por átomos da superfície de elementos químicos, tais como ferro e alumínio.

Os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, especialmente aqueles de cristalinidade reduzida, possuem características favoráveis para serem utilizados como adsorventes de espécies aniônicas (McBRIDE, 1994). Estes materiais de carga variável possuem numerosos íons OH^- na superfície, com valência não satisfeita, que são responsáveis por reações de troca de ligantes e interações de atração eletrostática. Diante do exposto, é de suma importância o estudo de materiais com propriedades adsorventes, que sejam eficazes na remoção de arsênio de águas contaminadas.

Neste estudo a eficiência das matrizes minerais sintéticas: ferridrita 2-linhas, goethita, hematita, hidrotalcita, hidrotalcita calcinada e hidróxido de

alumínio mal cristalizado, foi avaliada quanto à remoção de arsênio (V) a partir de soluções aquosas, através de experimentos de adsorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A síntese das matrizes minerais (ferridrita 2-linhas, goethita, hematita, hidrotalcita, hidrotalcita calcinada e hidróxido de alumínio mal cristalizado) e os ensaios de adsorção, foram conduzidos à temperatura ambiente, utilizando reagentes de qualidade analítica. Todas as soluções foram preparadas através de água de elevada pureza, obtida através de sistema de purificação de água Milli-Q. Todas as vidrarias e recipientes utilizados foram isentos de contaminantes através da utilização de uma solução de limpeza composta por 10% HNO₃ 1 mol L⁻¹, por pelo menos 24 h. Após este tempo, os materiais foram lavados três vezes com água destilada.

2.1 Síntese das matrizes minerais

Ferridrita 2-linhas, goethita e hematita foram sintetizadas conforme metodologia proposta por SCHWERTMANN & CORNELL (2008).

Ferridrita 2-linhas. Na síntese da ferridrita 2-linhas, o Fe(NO₃)₃.9H₂O foi utilizado como fonte de íons ferro. A solução foi preparada dissolvendo-se 40 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O em 500 ml de água Milli-Q e a esta acrescentou-se 330 ml de KOH 1mol L⁻¹. Nos últimos 20 ml de KOH 1mol L⁻¹, o pH da solução foi monitorado para que atingisse valor entre 7 e 8. Após, a solução foi homogeneizada por 5 minutos, através de vigorosa agitação mecânica, seguida de centrifugação por 10 minutos a 3000 rpm. O material formado foi lavado por pelo menos sete vezes, com água destilada, liofilizado e armazenado em dessecador.

Goethita. Para a síntese da goethita, utilizou-se 100 ml de Fe(NO₃)₃.9H₂O 1 mol L⁻¹, como fonte de íons ferro, e 180 ml de KOH 1mol L⁻¹. As duas soluções foram misturadas e aquecidas em estufa a 70 °C por 60 h. Decorrido o tempo de aquecimento, o sobrenadante foi descartado e o pH da solução resultante foi ajustado entre 8 e 9, utilizando-se H₂SO₄ 1mol L⁻¹. O material foi lavado por pelo menos seis vezes, com água destilada, e após a lavagem, foi realizado tratamento com solução H₂SO₄ 1mol L⁻¹ em banho-maria

a 80 °C por 2 h, para a eliminação das possíveis fases mal cristalizadas. Logo após, realizou-se pelo menos dez lavagens no material, com água destilada. O material formado foi seco em estufa, em temperatura entre 50 e 60 °C. O sólido obtido foi triturado e acondicionado em dessecador.

Hematita. A hematita foi sintetizada dissolvendo-se 27 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 500 ml de água Milli-Q e preparando-se uma solução de KOH 1 mol L^{-1} . As soluções foram aquecidas em banho maria a 90 °C e misturadas após aquecimento. Em seguida foi adicionado 30 ml de NaHCO_3 1 mol L^{-1} e o pH foi estabilizado entre 8 e 9. A solução foi novamente aquecida em banho-maria, a 90 °C, por 48 h. Posteriormente, o sobrenadante foi descartado e o pH da solução resultante foi mais uma vez ajustado entre 8 e 9, utilizando-se H_2SO_4 1 mol L^{-1} . O material foi lavado por pelo menos dez vezes, com água destilada, seco em estufa, em temperatura entre 50 e 60 °C. O sólido formado foi triturado e acondicionado em dessecador.

Hidrotalcita e hidrotalcita calcinada. Hidrotalcita foi sintetizada pelo método descrito em REICHLE (1986), utilizando a razão molar $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ igual a 0,33. Desta forma, 100 ml de uma solução composta por $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $0,51 \text{ mol L}^{-1}$, foi lentamente adicionada a uma solução básica de 100 ml de NaOH $3,61 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2CO_3 $1,68 \text{ mol L}^{-1}$, mantida sob vigorosa agitação. A mistura reacional foi mantida em agitação por mais 140 min e o gel formado foi seco em estufa por 18 h a 60 °C. O material obtido foi lavado, com água destilada, até que o pH da água de lavagem atingisse a neutralidade. Em seguida, o material foi seco em estufa a 80 °C por 12 h. O sólido obtido foi triturado e acondicionado em dessecador. Para a obtenção da hidrotalcita calcinada, seguiu-se as recomendações descrita em TOLEDO et al. (2011), onde a hidrotalcita previamente sintetizada foi mantida em mufla por 4 h a 500 °C e posteriormente acondicionada em dessecador.

Hidróxido de alumínio mal cristalizado. Hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ mal cristalizado, foi sintetizado conforme metodologia descrita por FONTES & DIAS (2016 b), no qual uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} foi lentamente adicionada a uma solução de nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 1 mol L^{-1} , mantida em agitação constante e a temperatura de 60 °C, na proporção 3:1, em volume. Esgotado o volume de NaOH 1 mol L^{-1} , o gel formado foi agitado por pelo menos 3 h. Após a agitação, o pH da suspensão

foi medido e corrigido para valor entre 7,5 e 9,5, com solução 10% de HNO_3 1 mol L^{-1} . A suspensão foi deixada em repouso por um período de 18 a 24 h. Decorrido o tempo de repouso, o gel formado foi centrifugado, por 10 min, a 3000 rpm e lavado por pelo menos treze vezes, com água destilada. Após a lavagem, o excesso da fase líquida foi separado do gel, por centrifugação. O material obtido foi seco em estufa, a 50 °C, triturado e acondicionado em dessecador.

2.2 *Caracterização das matrizes minerais*

O padrão de difração de raios-X dos materiais preparados foi obtido em um difratômetro de raios-X modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$). O PCZ foi estimado segundo equação: $2 \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}_{\text{KCl}}$ (KENG & UEHARA, 1974). A medição do pH foi realizada potenciométricamente, por meio de eletrodo de vidro combinado, calibrado com soluções tampão em pH 7,01 e 4,00 à temperatura ambiente, imerso em suspensão matriz mineral: líquido, na razão 1:2,5 (EMBRAPA, 1979). A superfície específica foi medida utilizando-se adsorção de N_2 e isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), através do equipamento BET Nova 220A (Quantacrhome).

2.3 *Experimento de adsorção de arsênio (V)*

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em triplicata, em tubos de polipropileno (50 mL). Uma massa constante do sólido adsorvente (0,5 g) foi colocada em contato com 40 ml de solução de arsênio (V). A solução estoque foi preparada dissolvendo-se $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, em concentrações que variaram de 0,00 a 1500,00 mg L^{-1} de arsênio (V). NaNO_3 0,01 mol L^{-1} foi utilizada como sal de fundo. O pH inicial das soluções foram ajustados para 6,8 ($\pm 0,2$), utilizando HNO_3 ou NaOH 0,01 mol L^{-1} .

As concentrações de arsênio (V) foram escolhidas após análise de especiação iônica no programa Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2011), no qual se observou qual a maior dose do elemento, para cada matriz mineral, que poderia ser utilizada no experimento, sem que houvesse precipitação de sais de arsênio (V). Para tal, foi realizado um ensaio de adsorção preliminar, com as seis matrizes minerais, utilizando diferentes concentrações de arsênio (V), no

qual os íons Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+} foram quantificados na solução de equilíbrio de cada matriz mineral, por espectrometria de absorção atômica, em um equipamento de absorção atômica VarianSpectrAA 220A.

Hidrotalcita e hidrotalcita calcinada apresentaram precipitação de sais de arsênio (V) ($\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações do elemento acima de $1500,00 \text{ mg L}^{-1}$. Desta forma, as concentrações de arsênio (V) utilizadas no experimento de adsorção, para tais matrizes minerais, foram: 0,00; 37,50; 112,50; 187,50; 375,00; 562,50; 750,00; 937,50; 1125,00; 1312,50 e $1500,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V). O hidróxido de alumínio mal cristalizado, apresentou precipitação de $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas doses acima de $750,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V). Para este, as concentrações utilizadas foram de 0,00; 3,75; 11,25; 37,50; 112,50; 187,50; 262,50; 375,00; 485,50; 562,50 e $750,00 \text{ mg L}^{-1}$. A ferridrita 2-linhas, hematita e goethita apresentaram precipitação de sais de $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas concentrações de arsênio (V) acima de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$. Para estes, as doses de arsênio (V) utilizadas foram: 0,00; 3,75; 11,25; 30,00; 37,50; 82,50; 112,50; 150,00; 187,50; 262,50 e $375,00 \text{ mg L}^{-1}$.

O tempo de contato entre a matriz mineral e a solução foi de 40 h, dividido em 16 h de repouso e 24 h de agitação (45 rpm). Após a agitação, os sobrenadantes foram centrifugados e filtrados através de filtro de papel de $0,45 \mu\text{m}$ de tamanho de poros. A concentração do arsênio (V) no sobrenadante foi determinada por espectrometria de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um equipamento Perkin Elmer Optima 8300DV, com limite de detecção de $60 \mu\text{g L}^{-1}$, para arsênio.

2.4 Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V)

As interações de ânions com a superfície dos colóides dos solos foi inicialmente apresentada por OLSEN & WATANABE (1957). Estas interações podem ser descritas por meio de isotermas de adsorção, que descrevem a relação entre a massa da substância adsorvida (adsorvato) pelo sólido (adsorvente) e a concentração da substância na concentração de equilíbrio (FONTES, 2012). A adsorção de arsênio (V) foi modelada utilizando-se a isoterma de Langmuir, através da seguinte equação: $x/m = abC/(1 + aC)$, em que “x/m” é a quantidade do elemento adsorvido em mg g^{-1} ; “b” é a capacidade

máxima de adsorção do elemento, pelo mineral, dada em mg g^{-1} ; “C” é a concentração do elemento na solução final ou de equilíbrio (sobrenadante), dada em mg L^{-1} ; e “a” é uma constante relacionada com a energia de ligação do elemento à matriz mineral, dada em mg L^{-1} . Em altas concentrações do adsorvato, a quantidade adsorvida se torna constante, ou seja, a superfície do adsorvente torna-se saturada e alcança um máximo de adsorção do elemento estudado (TAN, 1992). O modelo de Langmuir foi ajustado utilizando-se o programa Estatística 12.0 (STATSOFT, 2001), gerando-se uma isoterma para cada matriz mineral avaliada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das matrizes minerais

Ferridrita 2-linhas. O padrão de difração de raios-X (DRX) apresentado pela ferridrita 2-linhas foi coerente com o padrão encontrado em JANNEY et al. (2000), JIA et al. (2006), SCHWERTMANN & CORNELL (2008) e ABDUS-SALAM & M’CIVER (2013), ao apresentar picos de difração em 0,25 e 0,15 nm (Figura 1). CHILDS et al. (1982) e JIA et al. (2006) afirmam que a ferridrita 2 linhas apresenta dois picos de difração pobremente ordenados, por vezes referida como “protoferridrita”.

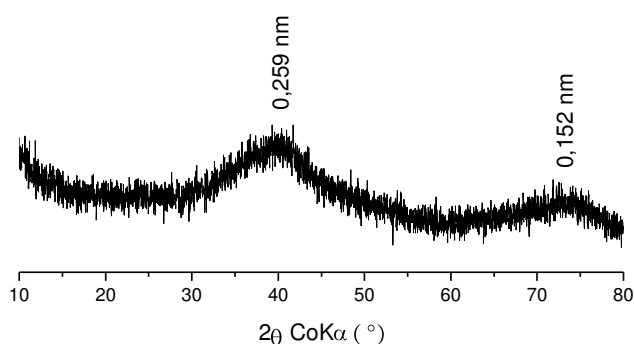


Fig. 1. DRX ferridrita 2-linhas

A ferridrita 2-linhas apresentou elevada superfície específica ($306,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Os valores de superfície específica para ferridrita 2-linhas sintética se encontram comumente entre $200,0$ e $320,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHWERTMANN & CORNELL, 2008). O PCZ estimado nas amostras de ferridrita 2-linhas foi de

7,16. Valores de PCZ observados na literatura variam entre 5,77 a 7,97 (KATSOYIANNIS & ZOUBOULIS, 2002; RHOTON & BIGHAM, 2005; BRINZA et al., 2008 e ABDUS-SALAM & M'CIVER, 2013).

Hematita. A DRX apresentada na Figura 2 é consistente com o padrão cristalográfico encontrado para o mineral hematita, segundo CHICHAGOV et al. (2001) e SCHWERTMANN & CORNELL (2008). A hematita sintetizada possui caráter cristalino e sua superfície específica apresentou valor de $29,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Hematitas sintéticas possuem superfície específica em torno de $30,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (SCHWERTMANN & CORNELL, 2008).

O PCZ da hematita apresentou valor de 5,75. Os valores comumente encontrados na literatura variam entre 5,60 a 9,00, segundo BENJAMIN et al. (1996), PRASAB et al. (2011), TANG et al., (2011a,b), LUTHER et al, (2012), ANDJELKOVIT et al. (2014), RANDHAWA et al. (2014).

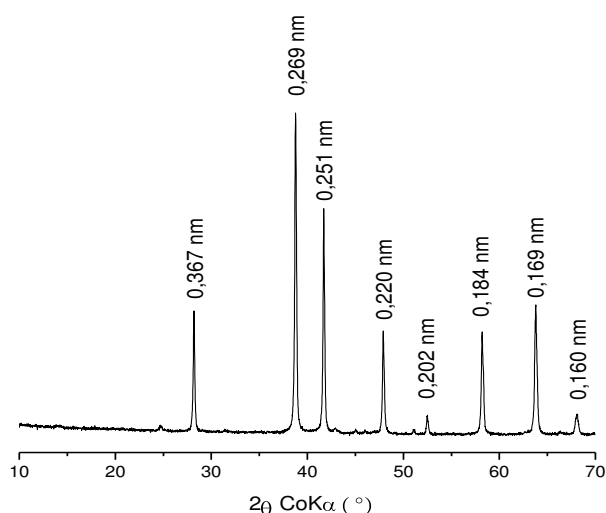


Fig. 2. DRX hematita

Goethita. Os picos encontrados na análise por DRX para a goethita estão apresentados na Figura 3, sendo coerentes aos observados por CHICHAGOV et al. (2001) e SCHWERTMANN & CORNELL (2008).

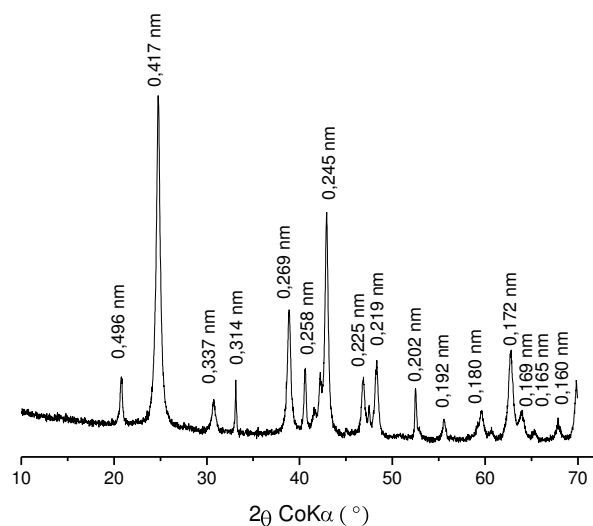


Fig. 3. DRX goethita

A superfície específica apresentada pela goethita foi de $39,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, evidenciando a alta cristalinidade do material. SCHWERTMANN & CORNELL (2008) citam superfícies específicas para goethita sintética variando de $20,0$ a $130,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, na descrição de seus métodos. Superfícies específicas mais elevadas são encontradas ao se avaliar goethita sintética de baixa cristalinidade (SCHWERTMANN & FISCHER, 1973; FEY & DIXON, 1981; SCHWERTMANN & CORNELL, 2008). A superfície específica de óxidos e hidróxidos de ferro depende da relação Fe(III):OH , da taxa de titulação das soluções de ferro, da temperatura de neutralização e do tempo de cristalização do mineral (LAKSHMIPATHIRAJ et al., 2006).

O PCZ obtido nas amostras de goethita foi de 6,75. Valores encontrados na literatura variam entre 5,60 a 9,00, segundo BENJAMIN et al. (1996), PRASAB et al. (2011), TANG et al., (2011a,b), LUTHER et al, (2012) e ANDJELKOVIT et al. (2013).

Hidrotalcita e hidrotalcita calcinada. Os resultados obtidos na análise por DRX nas amostras de hidrotalcita e hidrotalcita calcinada são apresentados na Figura 4. A presença de picos em $13,70^\circ$ e $27,40^\circ$ (2θ), confirmam que a hidrotalcita sintetizada se ajusta ao padrão cristalográfico encontrado na literatura (GILLMAN et al., 2006; TOLEDO et al., 2011; TOLEDO et al., 2013). A definição dos picos encontrados é um indicativo da boa cristalinidade da hidrotalcita sintetizada, segundo TOLEDO et al. (2011). Os autores mencionam que a calcinação destrói a estrutura lamelar da hidrotalcita, dando lugar a uma fase pobre de cristalização, o que é evidenciado pela ausência dos picos em $13,70^\circ$ e $27,40^\circ$ no difratograma de hidrotalcita calcinada.

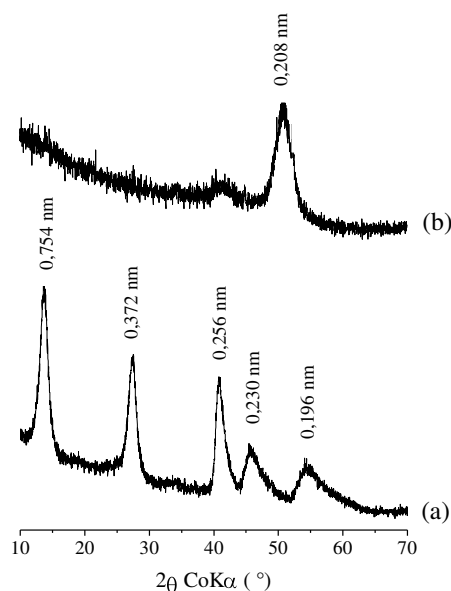


Fig. 4. DRX: (a) hidrotalcita e (b) hidrotalcita calcinada

As superfícies específicas das matrizes hidrotalcita e hidrotalcita calcinada, determinada pelo método BET, foram de 51,6 e 113,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente, sendo estes valores próximos aos reportados por YANG et al. (2005) e CONCEIÇÃO et al. (2007). A calcinação aumentou o valor da superfície específica, e acredita-se que tal fato aconteça devido à formação de uma região adicional de mesoporos, criada pela formação de canais e poros resultantes da remoção de água e dióxido de carbono, no processo de calcinação (REICHLE, 1986; YANG et al., 2005).

Os valores de PCZ, apresentados pelas matrizes, foram de 9,90 para hidrotalcita e 11,01 para hidrotalcita calcinada. Há divergências na literatura acerca dos valores obtidos tanto para superfície específica, quanto para PCZ, em hidrotalcita e hidrotalcita calcinada, devido aos diferentes graus de cristalinidade mineral, diferentes temperaturas utilizadas nos processos de calcinação e diversidade de cátions que podem compor a estrutura do mineral, no processo de síntese. TOLEDO et al. (2011) citam que grande parte das hidrotalcitas encontradas na literatura apresentam PCZ no intervalo de pH entre 6,80 a 8,90.

Hidróxido de alumínio mal cristalizado. Através dos resultados obtidos pela análise por DRX observa-se que o hidróxido de alumínio (Figura 5) apresentou um pico, ou reflexão, menos estreita ($d = 0,469 \text{ nm}$), na região de $21,3^\circ$, sugerindo a formação de hidróxido de alumínio de baixa cristalinidade.

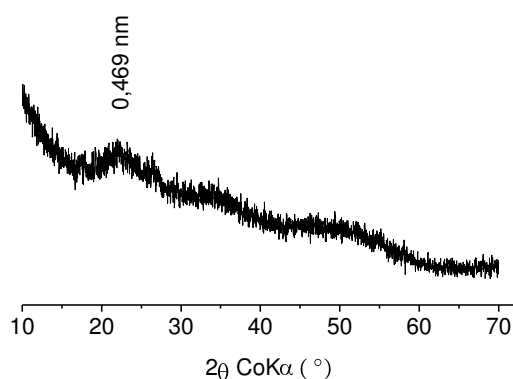


Fig. 5. DRX hidróxido de alumínio mal cristalizado.

Minerais pobremente ordenados, ou seja, os que apresentam baixa cristalinidade, são difíceis de caracterizar através de análises por DRX, e são comumente chamados de “amorfos” (JIA et al., 2006). A baixa cristalinidade do mineral sintetizado é ainda evidenciada pela sua elevada superfície específica ($231,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O valor de PCZ encontrado para o hidróxido de alumínio mal cristalizado foi de 9,00, estando coerente ao observado por GOLDBERG et al. (1996), para PCZ de hidróxidos de alumínio sintéticos. Resultados semelhantes para óxidos de alumínio mal cristalizados foram reportados por GOLDBERG & JOHNSTON (2001), onde os autores obtiveram valores de $290,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e 9,40 para superfície específica e PCZ, respectivamente.

3.2 Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais

Os dados de adsorção de arsênio (V) foram ajustados segundo a equação de Langmuir (Tabela 1). Os valores encontrados para os coeficientes de regressão (R^2), para as diferentes matrizes minerais, foram maiores que 0,97, indicando que o modelo descreve com sucesso o processo de adsorção do arsênio (V) à superfície das matrizes minerais estudadas. As isotermas de Langmuir se encontram na Figura 6, embora algumas destas isotermas, pudessem também ser encaixadas na categoria “H” ($h = \text{High}$), que se trata de uma isoterma com uma declividade muito acentuada no início, denotando alta afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 1

Parâmetros relacionados à isoterma de Langmuir para adsorção de arsênio (V), utilizando matrizes minerais sintéticas.

Matriz	b (mg g ⁻¹)	a (mg L ⁻¹)	Equação de Langmuir	R ²	I _{inicial} ^{*1}	I _{final} ^{*2}
Ferridrita	13,43	39,29	$y = ((39,29) * (13,43) * x) / (1 + (39,29) * x)$	0,98	0,01	0,01
Goethita	5,25	10,80	$y = ((10,80) * (5,25) * x) / (1 + (10,80) * x)$	0,99	0,01	0,01
Hematita	2,44	18,14	$y = ((18,14) * (2,44) * x) / (1 + (18,14) * x)$	0,98	0,01	0,01
Hidrotalcita	15,85	31,65	$y = ((15,85) * (31,65) * x) / (1 + (15,85) * x)$	0,98	0,04	0,05
Hidrot.calc.	31,03	12,59	$y = ((12,59) * (31,03) * x) / (1 + (12,59) * x)$	0,97	0,04	0,05
Hidr.Al	12,09	29,45	$y = ((29,47) * (12,09) * x) / (1 + (29,47) * x)$	0,98	0,02	0,02

*¹ I_{inicial}: Força iônica (I), estimada em mol L⁻¹, pelo programa Minteq, em momento anterior ao contato da solução com a matriz adsorvente; *² I_{final}: Força iônica (I), estimada em mol L⁻¹, pelo programa Minteq, na concentração de equilíbrio, após o contato da solução com a matriz adsorvente, na maior concentração de arsênio (V) testada.

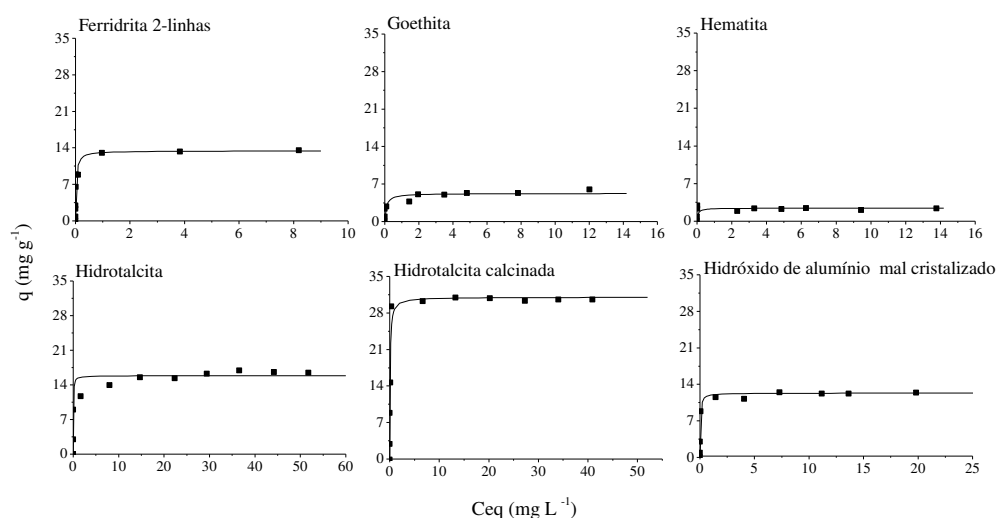


Fig. 6. Isotermas de Langmuir para adsorção de arsênio (V), utilizando matrizes minerais sintéticas. As figuras geométricas representam os valores obtidos experimentalmente e as linhas sólidas se referem ao ajuste dos dados à isoterma de Langmuir.

A possibilidade de precipitação do arsênio na superfície de minerais é sugerida por STANFORTH (1999). Segundo o autor, quando cátions como o ferro e o alumínio estão presentes, a precipitação de superfície do metal correspondente com o arsênio pode ocorrer, sendo favorecida em soluções ricas em arsênio, segundo os autores. Assim, a possibilidade da precipitação de arsênio (V), com o magnésio e/ou alumínio oriundos da estrutura da hidrotalcita e hidrotalcita calcinada e a precipitação de arsênio (V) com o alumínio advindo da estrutura do hidróxido de alumínio mal cristalizado, bem como a precipitação do ferro oriundo da estrutura da ferridrita 2-linhas, hematita e goethita, foi analisada utilizando-se o programa de especiação iônica Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 1991).

Programas como o Visual MINTEQ foram desenvolvidos em virtude da complexidade das possíveis reações químicas que acontecem em solos e/ou

com minerais, sendo fundamentados em princípios e métodos para reações em meio aquoso. Estes partem do princípio de que como a maior parte das reações que ocorrem em solos ou minerais se dá na interfase sólido-líquido-gás, sendo a fase líquida de fácil caracterização (LINDSAY, 1979), técnicas analíticas modernas percebem mudanças sutis que ocorrem no meio aquoso. A partir do princípio do equilíbrio químico, ou seja, de que os íons da fase líquida (solução do solo) estão em concentrações e espécies químicas semelhantes aos íons da fase sólida (superfície adsorvente), os resultados encontrados na interfase líquida podem ser correlacionados aos fenômenos que ocorrem na superfície dos solos ou minerais.

3.2.1 *Ferridrita 2-linhas*

A capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) (CMAA) apresentada pela ferridrita 2-linhas foi de 13,43 mg g⁻¹ (Tabela 1). A ferridrita 2-linhas é um mineral com cristalinidade reduzida, apresentando boa capacidade de adsorção iônica. A elevada superfície específica apresentada pela matriz mineral (306,9 m² g⁻¹), evidencia que a ferridrita seja um mineral reativo, podendo interagir, quer por adsorção de superfície ou por coprecipitação, com certo número de espécies químicas ambientalmente importantes, incluindo o arsênio, fosfato, metais pesados como chumbo ou mercúrio, bem como muitas moléculas orgânicas (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

A alta adsorção em minerais de cristalinidade reduzida pode ser explicada através da visualização de uma estrutura altamente hidratada que é permeável aos íons hidratados. Em um mineral de cristalinidade reduzida, os íons são livres para se difundir em toda a estrutura e não se restringem aos locais de superfície externa, como o caso dos sólidos cristalinos (PIERCE & MOORE, 1982). A porção de arsênio que se associa a óxidos e hidróxidos de cristalinidade reduzida é muito maior do que aquela associada a óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos (BOWELL, 1994).

O comportamento do arsênio na superfície de óxidos e hidróxidos de ferro mostra que este possui ligação química direta para com a superfície adsorvente do mineral, o que implica em um mecanismo de sorção específica (HAYES et al., 1988; ZHENG et al., 2003), ou seja, o íon adsorvido é

delimitado diretamente com o grupo funcional de superfície do adsorvente (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Modelos de adsorção desenvolvidos a partir de dados macroscópicos para prever o comportamento da adsorção de arsênio (V), na superfície do mineral, consideram a formação de complexos de esfera interna (DIXIT & HERING, 2003). Na ferridrita, a formação de complexação de esfera interna ocorre preferencialmente através de ligações bidentadas e algumas poucas ligações monodentadas (HARISON & BERKHEISER, 1982).

Na formação de complexação de esfera interna, moléculas de água não estão presentes entre o ânion e o grupo funcional da superfície adsorvente, ao contrário do que é verificado na formação de complexação de superfície de esfera externa, quando uma ou mais moléculas de água estão presentes entre o ânion e o grupo funcional de superfície (GOLDBERG & JOHNSTON, 2001; KATSOYIANNIS & ZOUBOULIS, 2002).

Quanto ao parâmetro “a” da equação de Langmuir, relacionado à energia de ligação do elemento à superfície adsorvente, quanto maior o seu valor, menor a reversibilidade da reação, ou seja, maior a especificidade entre o ânion e a superfície adsorvente. Dessa forma, observa-se que a ferridrita 2-linhas é a matriz adsorvente que possui o maior valor de energia de ligação, inferindo-se maior afinidade do adsorvente pelo arsênio (V).

A remoção de arsênio pela ferridrita foi avaliada por JIA et al. (2006). Ao utilizarem 700 mg L^{-1} do elemento, os autores obtiveram valores próximos a zero na solução de equilíbrio, indicando uma elevada capacidade de sorção de arsênio. Os autores mencionam que este resultado é incomum para adsorção específica e atribuem o fato a um processo de dissolução da ferridrita e precipitação dos íons ferro, como arsenato de ferro ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a exemplo do proposto por STANFORD (1999), ao invés de adsorção de superfície. A precipitação de $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi verificada, no presente estudo, nas concentrações acima de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), nos adsorventes ferridrita 2-linhas, goethita e hematita.

O ponto de carga zero (PCZ) da ferridrita 2-linhas foi de 7,16 e o pH da solução de equilíbrio apresentou valor de 6,60 na dose de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), se encontrando abaixo do seu valor de PCZ. Em $\text{pH} < \text{PCZ}$, os minerais apresentam predomínio de cargas positivas, repelindo cátions e atraindo ânions (FONTES, et al., 2001; ABDUS-SALAM & ADEKOLA, 2005). De

acordo com a especiação iônica (Tabela 2), a espécie de arsênio (V) predominante na solução de equilíbrio da ferridrita 2-linhas, e em equilíbrio com a superfície do mineral, é o ânion monovalente H_2AsO_4^- , seguida da espécie bivalente HAsO_4^{2-} . O íon Fe^{3+} , está presente na solução de equilíbrio do mineral como cátion monovalente $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, representando 99,60% do total do Fe^{3+} do sistema.

Tabela 2.

Dados referentes à especiação iônica conduzida no programa Visual MINTEQ para as maiores doses de arsênio (V), utilizada no experimento de CMAA, para cada matriz mineral, após 40 horas de contato da solução com o adsorvente.

Matriz	pH	Fe^{3+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Componente	%	Espécie
Mineral		mg L ⁻¹					
Ferridrita 2-linhas	6,60	2,07	-	-	AsO_4^{3-}	35,30	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	64,69	H_2AsO_4^-
					Fe^{3+}	0,18	FeOH^{2+}
					Fe^{3+}	99,60	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					Fe^{3+}	0,20	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$
Goethita	6,46	0,624	-	-	AsO_4^{3-}	28,59	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	71,41	H_2AsO_4^-
					Fe^{3+}	0,25	FeOH^{2+}
					Fe^{3+}	99,59	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					Fe^{3+}	0,15	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$
Hematita	6,70	1,572	-	-	AsO_4^{3-}	41,49	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	58,50	H_2AsO_4^-
					Fe^{3+}	0,15	FeOH^{2+}
					Fe^{3+}	99,57	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					Fe^{3+}	0,25	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$
Hidrotalcita	9,27	-	7,79	-	AsO_4^{3-}	0,81	AsO_4^{3-}
					AsO_4^{3-}	98,91	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	0,28	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	0,09	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$
					Al^{3+}	99,91	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
Hidrotalcita calcinaada	9,67	-	16,6	-	AsO_4^{3-}	1,95	AsO_4^{3-}
					AsO_4^{3-}	97,94	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	0,11	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	0,03	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$
					Al^{3+}	99,97	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
Hidróxido de alumínio	6,56	-	1,61	-	AsO_4^{3-}	35,74	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	64,26	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	20,23	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$
					Al^{3+}	25,61	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$
					Al^{3+}	52,42	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$

3.2.2 Goethita e Hematita

A goethita sintetizada apresentou CMAA no valor de $5,25 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 1). A superfície específica reduzida ($39,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) evidencia alta cristalinidade e faz com que a superfície mineral seja pouco reativa, contribuindo para a baixa adsorção de arsênio (V). Fato semelhante ocorreu com a hematita, ao apresentar CMAA no valor de $2,44 \text{ mg g}^{-1}$ e superfície específica $29,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A eficiência de goethita sintética em remover arsênio (V) de soluções aquosas foi avaliada por LAKSHMIPATHIRAJ et al. (2006). Os autores obtiveram valor de superfície específica de $103,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e CMAA entre $4,52$ e $8,05 \text{ mg g}^{-1}$, variando de acordo com a faixa de pH estudada. MAMINDY-PANJANY et al. (2009) avaliaram a sorção de arsênio (V) em hematita e goethita comerciais, e obtiveram CMAA nos valores de $0,40$ e $1,12 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Estudos sobre remoção de arsênio de soluções aquosas, utilizando óxidos de ferro naturais (magnetita, goethita e hematita) em pH $5,0$ e concentração inicial de arsênio igual a $5,00 \text{ mg L}^{-1}$, realizados por AREDES et al. (2012), concluíram que os óxidos de ferro estudados adsorveram quase todo o arsênio da solução aquosa.

O uso de hematita na remoção de contaminantes da água, foi também estudado por RANDHAWA et al. (2014). Os autores obtiveram capacidade máxima de adsorção de arsênio no valor de $0,17 \text{ mg g}^{-1}$, e superfície específica de $3,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. KATSOYIANNIS & ZOUBOULIS (2002), avaliaram a aplicação de polímeros a base de óxidos de ferro na remoção de arsênio de soluções aquosas, em concentrações de arsênio variando de $50,00$ a $200,00 \mu\text{m L}^{-1}$. Os autores observaram baixa concentração residual de arsênio e afirmam ter havido uma forte adsorção específica e formação de complexo de esfera interna entre espécies adsorvidas de arsênio e as superfícies de minerais de ferro.

A goethita possui valores de PCZ e pH, na solução de equilíbrio, iguais a $6,75$ e $6,46$, respectivamente. Portanto, como o $\text{pH} < \text{PCZ}$, há predomínio de cargas positivas na solução de equilíbrio desta matriz mineral, inferindo-se que a superfície adsorvente da goethita seja carregada positivamente, possuindo maior afinidade por espécies aniônicas, como o arsênio. Por outro lado, o valor do PCZ estimado para hematita ($5,75$), é menor que o valor de pH na solução de equilíbrio ($6,70$). Sendo o $\text{pH} > \text{PCZ}$, o mineral se encontra com

predomínio de cargas negativas, tendo menor afinidade por espécies aniônicas, desfavorecendo a adsorção do ânion arsênio.

As espécies de arsênio H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} são predominantes na solução de equilíbrio da goethita e hematita sintetizadas e o íon Fe^{+3} presente na solução de equilíbrio, de ambas as matrizes minerais, se encontra predominantemente na forma $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Tabela 2).

O mecanismo de retenção do arsênio (V) pela goethita, foi estudado por FENDORF, et al. (1997). Os autores concluíram que existem três diferentes complexos de superfície em goethita: um complexo monodentado, um complexo bidentado-binuclear e um complexo bidentado-mononuclear. Em superfícies adsorventes com baixa carga, há favorecimento do complexo monodentado, enquanto em superfícies adsorventes com carga elevada, complexos bidentados prevalecem. A formação do complexo bidentado-binuclear aparece em maior proporção em superfícies adsorventes com cargas extremamente elevadas.

Conclusões semelhantes foram relatadas por LAKSHMIPATHIRAJ et al. (2006), ao afirmarem em seus trabalhos, que em superfícies adsorventes com carga extremamente baixa, a reação de troca entre o H_2AsO_4^- e os grupos funcionais OH, da superfície dos adsorventes, ocorre através da formação de complexos monodentados. Na superfície adsorvente com carga elevada, a sorção de arsênio (V) foi dominada pela formação de complexos bidentados, após uma segunda reação de troca.

3.2.3 *Hidrotalcita e Hidrotalcita calcinada*

Os resultados observados na Tabela 1, indicam que entre as matrizes minerais sintéticas as maiores CMAA foram apresentadas pela hidrotalcita calcinada ($31,03 \text{ mg g}^{-1}$), seguida pela hidrotalcita ($15,95 \text{ mg g}^{-1}$).

Experimentos de adsorção realizados por TÜRK et al. (2009), utilizando hidrotalcitas, concluíram que a espécie mineral possui elevada capacidade de remoção de arsênio de soluções aquosas, sendo eficiente em diminuir concentrações de $330 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio (V) para valores abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. GILLMAN (2006) realizando trabalhos de remoção de arsênio (V) de soluções aquosas, utilizando hidrotalcita- CO_3 -calcinada, encontrou CMAA no valor de $120,00 \text{ mg g}^{-1}$. O mesmo autor em experimento utilizando hidrotalcita-Cl obteve

CMAA na ordem de 80,00 mg g⁻¹. O estudo da adsorção de arsênio (V) utilizando o composto magnético hidrotalcita-óxido de ferro, realizada por TOLEDO et al. (2011), obtiveram valores de CMAA variando de 10,19 a 24,09 mg g⁻¹, sendo esta variação função principalmente dos diferentes valores de pH utilizados nos ensaio.

Existe uma variedade de compostos do tipo hidrotalcita, sendo mais comumente referida como hidróxidos duplo lamelar (HDL), com fórmula geral $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} é um cátion bivalente, M^{3+} é um cátion trivalente, e A um ânion com carga interlamelar m^{-1} . O valor de “x” precisa estar entre 0,17 e 0,33 para assegurar que as formas de HDL sejam estáveis (KWON et al., 1988; PALMER et al., 2009)

Devido à presença de grandes espaços interlamelares e significativo número de ânions de troca, as hidrotalcitas têm potencial para serem bons trocadores de íons e bons adsorventes (YANG, et al., 2005).

A remoção de ânions de uma solução aquosa, utilizando hidrotalcitas, usualmente ocorre pela combinação de dois processos: troca aniônica e adsorção (CONCEIÇÃO et al., 2007). Em alguns casos o processo de adsorção é pouco satisfatório, especialmente para ânions inorgânicos, pois estes apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. Segundo os autores, a troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela e o grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas.

Nas hidrotalcitas, quando íons Mg^{2+} são isomorficamente substituídos por íons trivalentes (por exemplo Al^{3+}), uma carga residual positiva é gerada na lamela do adsorvente. Esta carga positiva gerada é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras resultando, desta forma, na estrutura do mineral (CREPALDI & VALIM, 1998). Vários compostos aniônicos, orgânicos e inorgânicos podem ocupar esta região interlamelar. A estrutura formada pelo compartilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando a região interlamelar, é comum a todas as hidrotalcitas (VACCARI, 1998).

A calcinação da hidrotalcita, em temperaturas entre 350 e 800 °C, remove a água e os ânions carbonato da região interlamelar, bem como as hidroxilas, causando uma destruição na estrutura cristalina do mineral (Figura 7a). O resultado é a formação de óxidos mistos de magnésio e alumínio. Estudos de DRX têm mostrado o colapso da hidrotalcita cristalina para um óxido de magnésio mal cristalizado, com íons de alumínio dispersos na solução. Segundo ZHENG et al.(1997), acontece ainda a decomposição dos ânions carbonato na estrutura da hidrotalcita, ficando estes retidos entre as camadas.

O processo envolvido na adsorção dos ânions pelas hidrotalcitas, no caso de um material calcinado, ocorre através da reidratação do adsorvente (Figura 7b), capaz de intercalar espécies do oxiânion contaminante na região interlamelar, reestabelecendo sua estrutura original e tornando as soluções alcalinas, pois parte das hidroxilas da hidrotalcita original são substituídas pelo oxiânion na reconstrução da hidrotalcita e são liberadas para a solução (GOSWAMEE et al., 1998 e GOH et al., 2008).

Aliado a tal fato, no processo de calcinação da hidrotalcita, além da dissolução do mineral, liberando CO_3^{2-} e OH^- para o meio, pode estar havendo a hidratação dos óxidos mistos de magnésio, formados no processo, aumentando o pH das soluções, como observa-se na Tabela 2.

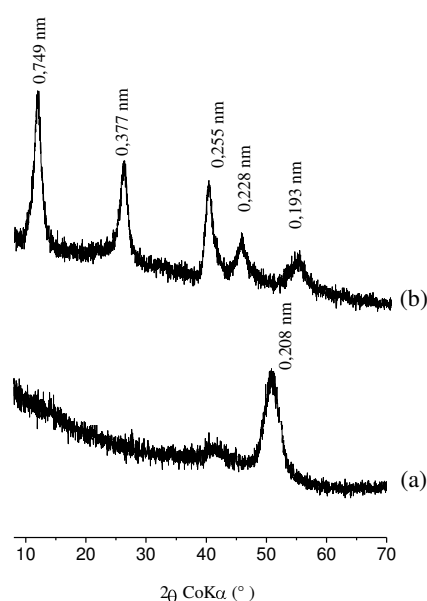


Fig. 7. (a) hidrotalcita calcinada e (b) hidrotalcita calcinada após 40 h de contato com soluções de arsênio (V).

O reestabelecimento da estrutura da hidrotalcita é conhecido como "efeito de memória", e ocorre quando uma hidrotalcita, geralmente contendo carbonatos na sua camada interlamelar, é calcinada a temperaturas suficientemente elevadas para eliminar a maior parte dos ânions interlamelares, sendo colocadas após a calcinação, em contato com uma solução constituída dos mesmos ou diferentes ânions. Quando em contato com tal solução, a reidratação e reconstrução das camadas estruturais ocorrem com a incorporação dos ânions provenientes desta solução (YANG, et al., 2005).

Em meio básico, a espécie predominante de arsênio na solução de equilíbrio da hidrotalcita e hidrotalcita calcinada, é o HAsO_4^{2-} (Tabela 1), sendo que esta espécie bivalente apresenta maior interação eletrostática pela lamela dos adsorventes, que possuem carga elétrica positiva (CREPALDI & VALIM, 1998). De acordo com LINDSAY (1979), o Al^{3+} predominante em soluções com valores de pH acima de 8,50 é a espécie aniônica $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, e no presente estudo esta espécie representa mais de 99,9 % da composição total do Al^{3+} .

Os teores de alumínio medidos na solução de equilíbrio de hidrotalcita e hidrotalcita calcinada são mais elevados que àqueles medidos nas demais matrizes minerais (Tabela 2). Não foi verificada a presença de íons Mg^{2+} na solução de equilíbrio de tais adsorventes.

Os valores de PCZ determinados para hidrotalcita e hidrotalcita calcinada foram de 9,90 e 11,01, respectivamente. Desta forma, a superfície destes minerais apresenta predomínio de cargas positivas, pois o $\text{pH} < \text{PCZ}$ evidencia que a superfície do adsorvente seja positivamente carregada, favorecendo a adsorção das espécies aniônicas, como o arsênio (YANG et al., 2005).

3.2.4 *Hidróxido de alumínio mal cristalizado*

A CMAA apresentada pelo hidróxido de alumínio mal cristalizado foi de $12,09 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 1). O mineral sintetizado apresentou superfície específica no valor de $231,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Superfícies específicas mais elevadas implicam em mais sítios reativos, ou seja, mais locais de adsorção do elemento à superfície adsorvente. Informações específicas e recentes sobre hidróxidos de alumínio mal cristalizados são escassos na literatura, havendo necessidade de se ampliar este conhecimento ainda restrito. Essas lacunas de informação

ocorrem especialmente no tocante à capacidade dos hidróxidos de alumínio mal cristalizados em adsorverem espécies aniônicas de soluções aquosas.

A adsorção de arsênio (V) em hidróxidos de alumínio mal cristalizado, foi estudada por ANDERSON et al. (1976). Os autores obtiveram resultados satisfatórios quanto à utilização deste mineral na remoção de níveis de 67,00 a 1600,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de arsênio (V) de soluções aquosas, em valores de pH entre 3,5 e 10,5. Em pH 4,6, concentrações de 1600,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de arsênio (V) foram removidas das soluções aquosas.

O arsênio é adsorvido à superfície de hidróxido de alumínio mal cristalizado através de um mecanismo de complexação de esfera interna, a exemplo do que acontece quanto à adsorção do elemento em óxidos de ferro, como goethita e ferridrita (ANDERSON et al., 1976; PIERCE & MOORE, 1982; HSIA et al., 1994; GOLDBERG & JOHNSTON, 2001).

De acordo com a especiação iônica (Tabela 2), realizada na solução de equilíbrio do hidróxido de alumínio, em pH 6,56 o arsênio está presente nas espécies HAsO_4^{2-} (35,74%) e H_2AsO_4^- (64,26%). O hidróxido de alumínio mal cristalizado apresenta PCZ de 9,40. Sendo $\text{pH} < \text{PCZ}$, a superfície do adsorvente é positivamente carregada, atraindo espécies aniônicas, como o arsênio. Resultados semelhantes foram observados por LIN & WU (2001) ao avaliarem a adsorção de arsênio (V) em grãos de alumina. Em valores de pH 5,20 e 7,20 os autores obtiveram CMAA de 15,90 e 9,93 mg g^{-1} , respectivamente.

3.3 *Arsênio (V)* remanescente nas soluções aquosas

Na literatura encontram-se trabalhos que avaliam a capacidade de minerais com propriedades adsorventes em removerem ânions, como o arsênio de águas contaminadas. Porém, há uma escassez de estudos que mencionem quais concentrações de arsênio permanecem nas soluções aquosas, em função da dose de arsênio (V) inicial. Na Tabela 3, são apresentados os dados referentes à concentração de arsênio (V) remanescente nas soluções aquosas ($\text{As(V)}_{\text{final}}$), em função da dose de arsênio (V) inicial ($\text{As(V)}_{\text{inicial}}$), utilizando-se os adsorventes sintetizados.

Tabela 3.

Arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio ($As(V)_{final}$), utilizando-se as matrizes minerais sintéticas, em função da concentração do elemento utilizado ($As(V)_{inicial}$).

Matriz mineral	$As(V)_{inicial}$ (mg L ⁻¹)	$As(V)_{final}$ (mg L ⁻¹)
Ferridrita 2-linhas	3,75	abaixo do limite de detecção
	11,25	abaixo do limite de detecção
	30,00	abaixo do limite de detecção
	37,50	0,07
	82,50	0,17
	112,50	0,40
	150,00	2,60
	187,50	24,14
	262,50	96,04
	375,00	205,09
Goethita	3,75	abaixo do limite de detecção
	11,25	abaixo do limite de detecção
	30,00	0,2
	37,50	2,25
	82,50	35,89
	112,50	49,00
	150,00	87,51
	187,50	120,86
	262,50	195,85
	375,00	300,43
Hematita	3,75	abaixo do limite de detecção
	11,25	abaixo do limite de detecção
	30,00	0,36
	37,50	0,52
	82,50	57,95
	112,50	82,27
	150,00	121,42
	187,50	156,63
	262,50	236,23
	375,00	344,58
Hidrotalcita	37,50	abaixo do limite de detecção
	112,50	0,21
	187,50	41,61
	375,00	200,65
	562,50	368,27
	750,00	558,17
	937,50	734,73
	1125,00	913,54
	1312,50	1105,69
	1500,00	1294,72
Hidrotalcita calcinada	37,50	0,26
	112,50	0,52
	187,50	3,13
	375,00	8,25
	562,50	182,74
	750,00	362,13
	937,50	551,25
	1125,00	744,35
	1312,50	928,99
	1500,00	1116,21
Hidróxido de alumínio mal cristalizado	3,75	abaixo do limite de detecção
	11,25	abaixo do limite de detecção
	37,50	abaixo do limite de detecção
	112,50	2,23
	187,50	43,32
	262,50	122,14
	375,00	219,40
	485,50	335,14
	562,50	409,50
	750,00	594,95

Não foi detectado arsênio (V) na solução de equilíbrio das matrizes minerais goethita e hematita, nas concentrações iniciais do elemento abaixo de $11,25 \text{ mg L}^{-1}$. O mesmo fato pode ser observado na ferridrita 2-linhas, nas concentrações iniciais de arsênio (V) abaixo de $30,00 \text{ mg L}^{-1}$. Da mesma forma, não houve detecção de arsênio na solução de equilíbrio de hidrotalcita e hidróxido de alumínio mal cristalizado, nas concentrações de arsênio (V) de até $37,50 \text{ mg L}^{-1}$. Na hidrotalcita calcinada, todas as concentrações iniciais de arsênio (V) utilizadas, mantiveram as soluções de equilíbrio com níveis elevados do contaminante.

Tipicamente, os estudos de adsorção de arsênio são conduzidos em concentrações relativamente altas do elemento, em comparação com as concentrações encontradas em águas contaminadas, que podem chegar a $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ (PIERCE & MOORE, 1982). Nestas concentrações, os adsorventes ferridrita 2-linhas, goethita, hematita, hidrotalcita e hidróxido de alumínio mal cristalizado são eficientes na remoção de arsênio (V) da solução aquosa (Figura 8), visto que até a concentração de $11,25 \text{ mg L}^{-1}$, não se verificou a presença do contaminante na solução de equilíbrio, em nenhuma destas matrizes minerais. Desta forma, ao se utilizar tais adsorventes deve-se atentar ao fato de que a CMAA não deve ser a única variável analisada, visto que mesmo com elevada capacidade máxima de remoção do ânion, o teor do elemento resultante na solução de equilíbrio, pode ser elevado.

Em sistemas aquáticos naturais e no tratamento de resíduos aquosos, deve-se considerar o fato de que no processo de adsorção, pode haver competição do arsênio com outros íons, tais como nitrato, sulfato, fosfato, dentre outros. O principal íon competidor é o fosfato, adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio de solos (FONTES & WEED, 1996). O fosfato é conhecido por seu mecanismo de adsorção às superfícies adsorventes, ser muito semelhante à adsorção de arsênio (PIERCE, 1981). Ressalta-se dessa maneira, a necessidade de estudos de adsorção de arsênio (V), com os adsorventes sintetizados no presente estudo, que levem em consideração a competição entre os íons que comumente ocorre em ambientes naturais.

4. CONCLUSÕES

O modelo de Langmuir descreveu de forma eficiente o processo de adsorção de arsênio (V). A capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) aumentou na seguinte ordem: hematita < goethita < hidróxido de alumínio mal cristalizado < ferridrita 2-linhas < hidrotalcita < hidrotalcita calcinada.

Goethita e hematita, mesmo apresentando menores valores de capacidade máxima de adsorção de arsênio (V), são eficientes na remoção do ânion das soluções aquosas, em concentrações de até $11,25 \text{ mg L}^{-1}$ do contaminante. Acima desta concentração, foi verificada altas concentrações do elemento nas soluções aquosas. O uso dos óxidos de ferro goethita e hematita não torna a solução de equilíbrio alcalina e a mantém com a mesma força iônica medida anteriormente ao processo de adsorção.

Ferridrita 2-linhas e hidróxido de alumínio mal cristalizado são adsorventes eficientes na remoção de arsênio (V) a partir das soluções. Até as concentrações de $30,00$ e $37,50 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), respectivamente, o ânion contaminante não foi detectado nas soluções aquosas destes adsorventes. Com a utilização de tais matrizes minerais, a solução de equilíbrio se manteve com valor de pH próximo ao neutro e não houve aumento da força iônica das soluções, após o processo de adsorção do arsênio (V) à superfície adsorvente. Tais características fazem com que ferridrita 2-linhas e hidróxido de alumínio mal cristalizado sejam bons candidatos a tecnologias para remediação de arsênio (V), no tratamento de água contaminada.

A hidrotalcita calcinada possui elevada capacidade de adsorção para arsênio (V). Porém, em todas as concentrações utilizadas do elemento, o adsorvente apresentou elevados teores do contaminante nas soluções aquosas. Já a utilização da hidrotalcita, nas concentrações do contaminante inferiores a $30,00 \text{ mg L}^{-1}$, manteve as soluções aquosas com níveis de arsênio abaixo do limite de detecção do aparelho de ICP-OES. Contudo, devido aumento do valor de pH das soluções, após a adsorção aniônica, tanto em hidrotalcita, quanto em hidrotalcita calcinada, a utilização destes adsorventes deve ser mais indicada para a remediação de resíduos ácidos, e que após o processo de adsorção necessitem ser neutralizados.

A opção pela utilização de uma matriz mineral depende não somente da sua CMAA, mas também da finalidade de utilização do adsorvente bem como

da concentração de arsênio (V) no meio, devido ao fato de que, mesmo com elevada capacidade máxima de adsorção de arsênio (V), existe uma determinada concentração do elemento removida pelas matrizes minerais, capaz de manter a solução de equilíbrio com níveis reduzidos do contaminante.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Abdus-Salam, N., & Adekola, F. A. (2005). The influence of pH and adsorbent concentration on adsorption of lead and zinc on a natural goethite. *African Journal of Science and Technology*, 6(2).
- Abdus-Salam, N., & M'civer, F. A. (2013). Synthesis, Characterization and Application of 2-Line and 6-Line Ferrihydrite to Pb (II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 16(4).
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., & Querol, X. (2007). Adsorption of Cr (VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1), 191-198.
- Anderson, M. A., Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1976). Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(3), 391-399.
- Andjelkovic, I., Nestic, J., Stankovic, D., Manojlovic, D., Pavlovic, M. B., Jovalekic, C., & Roglic, G. (2014). Investigation of sorbents synthesised by mechanical–chemical reaction for sorption of As (III) and As (V) from aqueous medium. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2), 395-403.
- Aredes, S., Klein, B., & Pawlik, M. (2012). The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 29, 208-213.
- Benjamin, M. M., Sletten, R. S., Bailey, R. P., & Bennett, T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Research*, 30(11), 2609-2620.
- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279-286.
- Brinza, L., Benning, L. G., & Statham, P. J. (2008). Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite. *Mineralogical Magazine*, 72(1), 385-388.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Chichagov, A. V., Varlamov, D. A., Dilanyan, R. A., Dokina, T. N., Drozhzhina, N. A., Samokhvalova, O. L., & Ushakovskaya, T. V. (2001). MINCRYST: a crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions. *Crystallography Reports*, 46(5), 876-879.
- Childs, C. W., Downes, C. J., & Wells, N. (1982). Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring/stream system, Tongariro National Park, New Zealand. *Soil Research*, 20(2), 119-129.
- CONAMA (2005) - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> .

Conceição, L., Pergher, S. B., Moro, C. C., & Oliveira, L. C. (2007). Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, 30(5), 1077.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.

Crepaldi, E. L., & Valim, J. B. (1998). Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21(3), 300.

Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4182-4189.

Dutré, V., Vandecasteele, C. (1995). Solidification/stabilisation of arsenic-containing waste: Leach tests and behaviour of arsenic in the leachate. *Waste Management*, 15(1), 55-62.

EMBRAPA (1979). Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro. 271p.

EPA, 1999. Arsenic in drinking water: health effects research. In: www.epa.gov/OGWDW/ars/ars10.html

Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., & Sparks, D. L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental science & technology*, 31(2), 315-320.

Fey, M. V., & Dixon, J. B. (1981). Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. *Clays Clay Miner*, 29(2), 91-100.

Fontes, M. P. (2012). *Behavior of heavy metals in soils: Individual and multiple competitive adsorption*. H. M. Selim (Ed.). CRC Press: Boca Raton, FL.

Fontes, M. P. F. & Dias, A. C. (2016 b). Processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita. Documento de patente BR 10 2016 001883 8. Disponível em: <http://revistas.inpi.gov.br/rpi/>.

Fontes, M. P. F. & Weed, S. B. (1996). Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72(1), 37-51.

Fontes, M. P. F., CAMARGO, O. D., & Sposito, G. (2001). Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, 58(3), 627-646.

Gillman, G. P. (2006). A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of the Total Environment*, 366(2), 926-931.

Glenister, D. J., & Thornber, M. R. (1985). Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes. *Chemica*, 85, 100-113.

Goh, K. H., Lim, T. T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*, 42(6), 1343-1368.

Goldberg, S., & Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of colloid and Interface Science*, 234(1), 204-216.

Goldberg, S., Davis, J. A., & Hem, J. D. (1996). The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. *The environmental chemistry of aluminum*, 271-331.

Goswamee, R. L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K. G., & Dutta, D. K. (1998). Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13(1), 21-34.

Gustafsson, J. P. (2011). Visual MINTEQ ver. 3.0. *KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2 ver, 4, 1991.*

Harrison, J. B., & Berkheiser, V. E. (1982). Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides. *Clays Clay Miner*, 30(2), 97-102.

Hayes, K. F., Papelis, C., & Leckie, J. O. (1988). Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2), 717-726.

Hsia, T. H., Lo, S. L., Lin, C. F., & Lee, D. Y. (1994). Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 85(1), 1-7.

Janney, D. E., Cowley, J. M., & Buseck, P. R. (2000). Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 48(1), 111-119.

Jia, Y., Xu, L., Fang, Z., & Demopoulos, G. P. (2006). Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental science & technology*, 40(10), 3248-3253.

Katsoyiannis, I. A., & Zouboulis, A. I. (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water research*, 36(20), 5141-5155.

Kwon, T., Tsigdinos, G. A., & Pinnavaia, T. J. (1988). Pillaring of layered double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions. *Journal of the American Chemical Society*, 110(11), 3653-3654.

Keng, J.C.W.; Uehara, G (1974). Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proc. Soil Crop Sci. Soc.*, (33), 119-126.

- Ko, I., Kim, J. Y., & Kim, K. W. (2004). Arsenic speciation and sorption kinetics in the As–hematite–humic acid system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 234(1), 43-50.
- Lakshmipathiraj, P., Narasimhan, B. R. V., Prabhakar, S., & Raju, G. B. (2006). Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 281-287.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry* (Vol. 549). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Lin, T. F., & Wu, J. K. (2001). Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water research*, 35(8), 2049-2057.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons Ltd.
- Luther, S., Borgfeld, N., Kim, J., & Parsons, J. G. (2012). Removal of arsenic from aqueous solution: a study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. *Microchemical Journal*, 101, 30-36.
- Lytle, D. A., Sorg, T. J., & Snoeyink, V. L. (2005). Optimizing arsenic removal during iron removal: Theoretical and practical considerations. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 54(8), 545-560.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876-881.
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford university press.
- Olsen, S. R., & Watanabe, F. S. (1957). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Journal*, 21(2), 144-149.
- Palmer, S. J., Soisonard, A., & Frost, R. L. (2009). Determination of the mechanism (s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. *Journal of colloid and interface science*, 329(2), 404-409.
- Pierce, A. D. (1981). *Acoustics: an introduction to its physical principles and applications* (Vol. 20). New York: McGraw-Hill.
- Pierce, M. L., & Moore, C. B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247-1253.
- Prasad, B., Ghosh, C., Chakraborty, A., Bandyopadhyay, N., & Ray, R. K. (2011). Adsorption of arsenite (As^{3+}) on nano-sized Fe_2O_3 waste powder from the steel industry. *Desalination*, 274(1), 105-112.

- Randhawa, N. S., Murmu, N., Tudu, S., & Sau, D. C. (2014). Iron oxide waste to clean arsenic-contaminated water. *Environmental Chemistry Letters*, 12(4), 517-522.
- Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- Rhoton, F. E., & Bigham, J. M. (2005). Phosphate adsorption by ferrihydrite-amended soils. *Journal of environmental quality*, 34(3), 890-896.
- Schwertmann, U. T., & Fischer, W. R. (1973). Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, 10(3), 237-247.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons.
- Sposito, G. (1981). The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 292-297.
- Stanforth, R. (1999). Comment on "arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH-release stoichiometry". *Environmental science & technology*, 33(20), 3695-3695.
- StatSoft, I. N. C. (2001). STATISTICA (data analysis software system), version 6. *Tulsa, USA*, 150.
- Tamura, H., Tanaka, A., Mita, K. Y., & Furuichi, R. (1999). Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. *Journal of colloid and interface science*, 209(1), 225-231.
- Tan, K.H. (1992). *Principles of soil chemistry*. New York, Marcel Dekker. 362p.
- Tang, W., Li, Q., Gao, S., & Shang, J. K. (2011). Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 131-138.
- Tang, W., Li, Q., Li, C., Gao, S., & Shang, J. K. (2011). Ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles grown in confinement of in situ self-formed "cage" and their superior adsorption performance on arsenic (III). *Journal of Nanoparticle Research*, 13(6), 2641-2651.
- Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H., & Neto, J. D. O. M. (2011). Adsorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro. *Quim. Nova*, 34(4), 561-567.
- Toledo, T. V., Bellato, C. R., Pessoa, K. D., & Fontes, M. P. F. (2013). Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova*, 36(3), S1.
- Türk, T., Alp, I., & Deveci, H. (2009). Adsorption of As (V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite (FeHT). *Journal of hazardous materials*, 171(1), 665-670.

Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today*, 41(1), 53-71.

Wang S, Mulligan C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci Total Environ* 366(2-3),701-721.

WHO, 1999. Toxic effects of arsenic in humans. In: [www.who. int/peh-super/Oth. lec/Arsenic/series4/002. Htm](http://www.who.int/peh-super/Oth. lec/Arsenic/series4/002. Htm)

Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2005). Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6804-6815.

Zheng, J., Hintelmann, H., Dimock, B., & Dzurko, M. S. (2003). Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(1), 14-24.

Zheng, K., Gerson, A. R., Addai-Mensah, J., & Smart, R. S. C. (1997). The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallisation and solubility in sodium aluminate solutions. *Journal of crystal growth*, 171(1), 197-208.

CAPÍTULO 3

ADSORÇÃO DE ARSÊNIO (V) A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS, UTILIZANDO MATRIZES MINERAIS SINTÉTICAS, ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA MISTURAS

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é conhecido pela sua toxicidade às plantas, animais e seres humanos (MONDAL et al., 2006). Um longo tempo de exposição à água contaminada pelo elemento pode provocar câncer de pele, pulmão, bexiga e rins, bem como alterações de pigmentação, espessamento da pele (hiperqueratose), distúrbios neurológicos, fraqueza muscular, perda de apetite e náuseas (MANDAL & SUZUKI, 2002). A ocorrência de arsênio em águas naturais contaminadas é relatada em vários países do mundo como nos EUA, China, Chile, Bangladesh, México, Argentina, Polônia, Canadá, Hungria, Nova Zelândia, Japão, Vietnã e Índia (MAZUMDER et al., 2000; SMITH et al., 2000; USEPA, 2000).

A orientação da Organização Mundial de Saúde (OMS) para a concentração máxima de arsênio permitida na água potável é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2006). No Brasil, este valor foi adotado pelo Ministério do Meio Ambiente, para água superficial propícia ao tratamento para consumo humano (CONAMA, 2005). No entanto, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos já havia reduzido a concentração máxima de arsênio permitida na água potável, de 50 para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em 2001 (USEPA, 2001).

O arsênio (V), que forma o ânion arsenato, é a principal espécie de arsênio presente em águas superficiais ricas em oxigênio e o arsênio (III), que forma o ânion arsenito, geralmente predomina em águas subterrâneas (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). O arsênio (III) inorgânico existe predominantemente como H_3AsO_3^0 ($\text{pK}_{\text{a}1} = 9,2$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 12,1$, e $\text{pK}_{\text{a}3} = 12,7$) e o

arsênio (V) inorgânico como H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,2$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 6,9$, e $\text{pK}_{\text{a}3} = 11,5$), em ambientes aquáticos naturais (SADIQ et al., 1983).

Significativa quantidade de pesquisas acerca do elemento arsênio têm sido realizada nas últimas décadas, motivada pela necessidade de reduzir a concentração de elemento na água e pela necessidade do desenvolvimento de técnicas de baixo custo que possam ser amplamente aplicadas para a remoção de arsênio de água contaminada (GILES et al., 2011). Adsorventes naturais ou sintéticos, como os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e hidróxidos duplo lamelares (HDL) aparecem na literatura como materiais promissores quanto a remoção de arsênio de soluções aquosas, tanto por coprecipitação e simultânea adsorção, quanto por contato direto com as soluções de arsênio. Entretanto, não são encontrados na literatura trabalhos de remoção de arsênio utilizando misturas de adsorventes minerais.

Em pesquisas laboratoriais e em trabalhos de desenvolvimento industrial, planejamentos experimentais de misturas estão sendo aplicados a fim de se determinar uma composição ótima do material de interesse e desenvolver novos produtos. Nestes experimentos, dois ou mais componentes são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são registradas. As respostas dependem somente das proporções dos componentes presentes na mistura e não da sua quantidade absoluta (SCHEFFÉ, 1963; CORNELL, 1982; CORNELL, 1990).

Em experimentos com misturas (SCHEFFÉ, 1963), os componentes representam proporções que devem somar a unidade e, portanto, não são independentes. Em função disso, o espaço experimental é reduzido para dimensões iguais a $q - 1$, em que q é igual ao número de componentes. Essa representação é denominada "simplex".

Para misturas de três componentes ($q=3$), as diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo (Figura 1). Os pontos referentes aos fatores x_1 , x_2 e x_3 , estão localizados sobre os vértices do triângulo, e representam os componentes puros. Os pontos sobre as linhas, representam as misturas binárias (1/2, 1/2) relativas aos componentes pertencentes ao respectivo lado do triângulo.

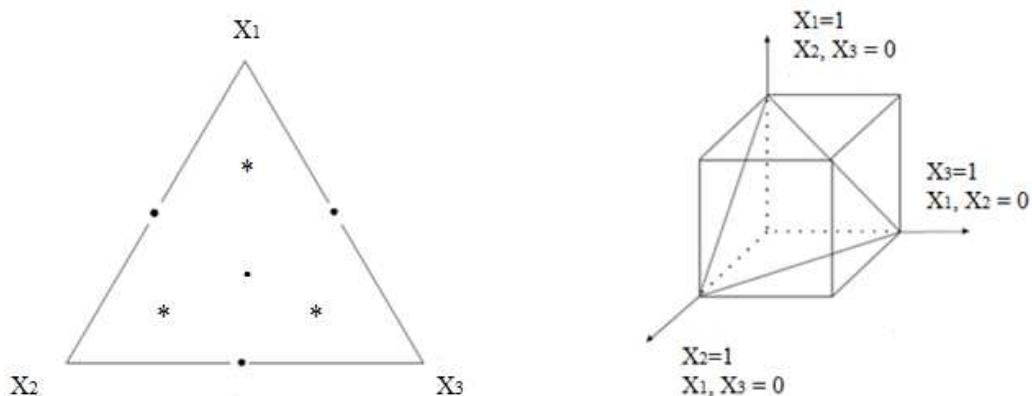


Fig. 1. Planejamento de misturas em rede simplex-centroide, para três variáveis (Scheffé, 1963).

O ponto central representa a mistura ternária de igual proporção entre os componentes. Misturas ternárias adicionais dos componentes x_1 , x_2 , x_3 , chamados de pontos de verificação, estão contidos no interior do triângulo e podem ser introduzidas para permitir o cálculo da falta de ajuste dos modelos. Modelos matemáticos devem ser ajustados aos dados obtidos do planejamento experimental, para o cálculo das equações de regressão (SCHEFFÉ, 1963).

Diante disto, o presente estudo objetiva avaliar a eficiência dos adsorventes minerais, utilizados de forma individual e em misturas, em removerem arsênio (V) de soluções aquosas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A síntese das matrizes minerais e os ensaios de adsorção foram realizados em temperatura ambiente, utilizando reagentes de qualidade analítica. As soluções foram preparadas utilizando-se água de elevada pureza, obtida através de sistema de purificação de água Milli-Q. As vidrarias e recipientes utilizados neste estudo foram isentos de contaminantes através da utilização de uma solução de limpeza composta por 10% HNO_3 1 mol L^{-1} , por pelo menos 24 h. Após este tempo, os materiais foram lavados três vezes com água destilada.

2.1 *Síntese das matrizes minerais*

As matrizes minerais: hidróxido dealumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas, foram escolhidas com base nos resultados de CMAA obtidos no Capítulo 2.

Hidróxido de alumínio [Al(OH₃)] mal cristalizado foi sintetizado seguindo-se as recomendações contidas no documento de patente FONTES & DIAS (2016 b). Hidrotalcita foi sintetizada conforme método descrito em REICHLE (1986) e a calcinação da hidrotalcita seguiu metodologia descrita em TOLEDO, et al. (2011). Ferridrita 2-linhas foi sintetizada conforme metodologia proposta por SCHWERTMANN & CORNELL (2008). Os processos de síntese estão detalhados no Capítulo 2.

2.2 *Caracterização das matrizes minerais*

O padrão de difração de raios-X dos materiais preparados foi obtido em um difratômetro de raios-X modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e radiação CoK α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$). O PCZ foi estimado segundo equação: $2 \text{ pH}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}_{\text{KCl}}$ (KENG & UEHARA, 1974). A medição do pH foi realizada potenciométricamente, por meio de eletrodo de vidro combinado, calibrado com soluções tampão em pH 7,01 e 4,00 à temperatura ambiente, imerso em suspensão matriz mineral: líquido, na razão 1:2,5 (EMBRAPA, 1979). A superfície específica foi medida utilizando-se adsorção de N₂ e isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), através do equipamento BET Nova 220A (Quantachrome).

2.3 *Planejamento experimental para misturas*

As proporções entre os componentes das misturas obedecem ao planejamento experimental tipo simplex-centroide (CORNELL, 1981), e estão esquematizadas na Figura 2. O espaço experimental consiste de diferentes pontos distribuídos sobre um triângulo equilátero, representando as proporções dos adsorventes sintetizados. As matrizes minerais sintéticas: hidróxido de alumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas entram como componentes puros, referentes aos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente, e estão situadas sobre os vértices do triângulo.

Misturas binárias, compreendem os ensaios 4 (1/2 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de hidrotalcita calcinada), 5 (1/2 hidrotalcita calcinada e 1/2 de ferridrita 2-linhas) e 6 (1/2 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de ferridrita 2-linhas) e estão situados sobre os lados do triângulo.

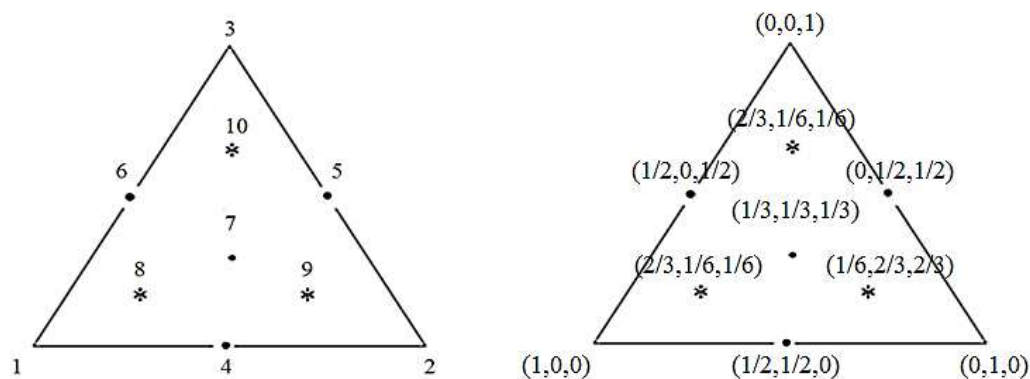


Fig. 2. Delineamento e planejamento experimental tipo simplex-centroide.

A mistura ternária referente ao ensaio 7, localizada no centro do triângulo, corresponde a 1/3 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/3 de hidrotalcita e 1/3 de ferridrita 2-linhas. Os ensaios 8 (2/3 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/6 de hidrotalcita calcinada e 1/6 de ferridrita 2-linhas), 9 (1/6 de hidróxido de alumínio mal cristalizado, 2/3 de hidrotalcita calcinada e 1/6 de ferridrita 2-linhas) e 10 (1/6 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/6 de hidrotalcita calcinada e 2/3 de ferridrita 2-linhas) são misturas ternárias, localizadas no interior do triângulo, que fornecem as variáveis respostas utilizadas para testar o ajuste dos modelos matemáticos.

2.4 Experimento de adsorção de arsênio (V)

Para a realização dos experimentos de adsorção, análises de especiação iônica foram realizadas, utilizando-se o software Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2011), a fim de se avaliar a possibilidade de precipitação de arsênio (V) com os íons Fe^{3+} , Al^{3+} e/ou Mg^{2+} oriundos da estrutura dos adsorventes. Para tal, foi realizado um ensaio de adsorção preliminar, com todos os materiais adsorventes, na dose de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), no qual os íons Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+} foram quantificados na solução de equilíbrio, por espectrometria de absorção atômica, em um equipamento de absorção atômica Varian SpectraAA 220A. Até a concentração de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), a

ferridrita 2-linhas não apresentou precipitação de minerais $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na concentração mencionada, também não houve precipitação de $\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na hidrotalcita calcinada e no hidróxido de alumínio mal cristalizado. Não foram encontrados íons Mg^{2+} na solução de equilíbrio de hidrotalcita calcinada. Desta forma, a dose máxima de arsênio (V) utilizada no experimento de adsorção foi fixada em $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V).

Os 10 ensaios de adsorção, referentes ao planejamento experimental, foram conduzidos em triplicata, em tubos de polipropileno, com capacidade para 50 mL. Foram preparadas 11 soluções aquosas, dissolvendo-se $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, em água Milli-Q, nas concentrações 0,00; 11,25; 30,00; 82,50; 116,25; 150,00; 195,00; 232,50; 292,50; 330,00 e $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V). Como sal de fundo, foi utilizado NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O pH das soluções foi ajustado em $6,8 (\pm 0,2)$, utilizando HNO_3 ou NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma massa constante de 0,5 g do sólido adsorvente foi colocada em contato com 40 ml das soluções de arsênio (V), durante 40 h, dividida em 16 h de repouso e 24 h de agitação (45 rpm). Após a agitação, os sobrenadantes foram centrifugados e filtrados através de filtro de papel de $0,45 \mu\text{m}$ de tamanho de poros.

A concentração do arsênio (V) no sobrenadante foi determinada por espectrometria de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um equipamento Perkin Elmer Optima 8300DV, com limite de detecção de $60 \mu\text{g L}^{-1}$, para arsênio.

2.5 *Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes*

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a massa da substância adsorvida (adsorvato) pelo sólido (adsorvente) e a concentração da substância na concentração de equilíbrio, mostrando as interações de ânions com a superfície dos colóides minerais (FONTES, 2012). A isoterma de Langmuir foi utilizada no presente estudo e parte do pressuposto que em altas concentrações do adsorvato, a quantidade adsorvida se torna constante, ou seja, a superfície do adsorvente torna-se saturada e alcança um máximo de adsorção do elemento estudado (TAN, 1992).

A modelagem da adsorção de arsênio (V) foi realizada através da seguinte equação: $x/m = abC/(1 + aC)$, em que “x/m” é a quantidade do elemento adsorvido, em mg g^{-1} ; “b” é a capacidade máxima de adsorção do elemento, pelo mineral, dada em mg g^{-1} ; “C” é a concentração do elemento na solução final ou de equilíbrio (sobrenadante), dada em mg L^{-1} ; e “a” é uma constante relacionada com a energia de ligação do elemento à matriz mineral, dada em mg L^{-1} . Para ajustes dos dados ao modelo de Langmuir foi utilizado o programa Estatística 12.0 (STATSOFT, 2001), gerando uma isoterma para cada ensaio realizado. O mesmo programa foi utilizado para geração dos modelos matemáticos, projeções das superfícies de resposta do diagrama ternário e demais análises estatísticas dos dados obtidos nos ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das matrizes minerais

Matrizes minerais individuais (Ensaio 1 a 3). Amostras das matrizes minerais: hidróxido de alumínio mal cristalizado (Ensaio 1), hidrotalcita calcinada (Ensaio 2) e ferridrita 2-linhas (Ensaio 3) foram caracterizadas através de DRX (Figura 3), superfície específica e PCZ. A DRX confirma que os minerais sintetizados apresentaram padrão cristalográfico coerente aos encontrados na literatura, como descrito no Capítulo 2.

A análise de superfície específica determinou valores de 231,8; 113,7 e 306,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente para hidróxido de alumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas. As matrizes apresentaram, respectivamente, valores de 9,00; 11,01 e 7,16, para PCZ.

Misturas binárias (Ensaio 4 a 6). Hidróxido de alumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas foram combinados dois a dois, a fim de se obter as misturas correspondentes aos ensaios 4 (1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de hidrotalcita calcinada), 5 (1/2 hidrotalcita calcinada e 1/2 ferridrita 2-linhas) e 6 (1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 ferridrita 2-linhas). A DRX das misturas binárias é apresentada na Figura 3. O ensaio 4 apresentou superfície específica e PCZ, respectivamente, nos valores de 108,1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 10,22. O ensaio 5 apresentou 142,3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de

superfície específica e PCZ no valor de 10,25. A superfície específica apresentada pelo ensaio 6 foi de 243,6 m² g⁻¹ e PCZ apresentou valor 7,27.

Observa-se que todas as misturas binárias tiveram os valores de superfície específica inferiores aos apresentados pelas respectivas médias das matrizes minerais individuais, evidenciando que quaisquer misturas binárias entre as matrizes minerais possuiu efeito antagônico, no tocante à superfície específica, sugerindo que possa estar ocorrendo interações entre os componentes das misturas.

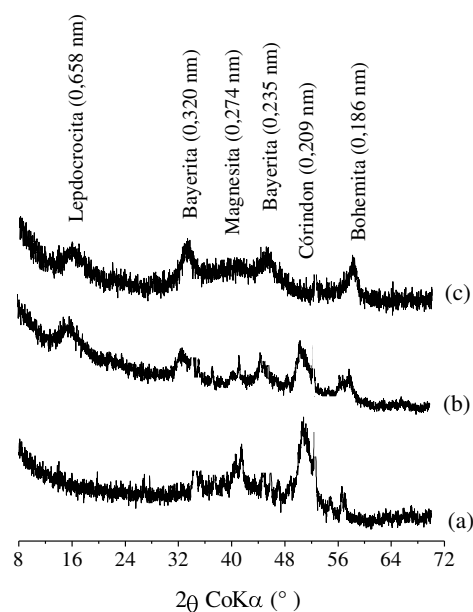


Fig. 3. DRX das misturas binárias: (a) 1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de hidrotalcita calcinada; (b) 1/2 hidrotalcita calcinada e 1/2 ferridrita 2-linhas; (c) 1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 ferridrita 2-linhas.

Misturas ternárias (Ensaio 7 a 10). Os ensaios 7 (1/3 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/3 hidrotalcita calcinada e 1/3 ferridrita 2-linhas), 8 (2/3 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/6 hidrotalcita calcinada e 1/6 ferridrita 2-linhas), 9 (1/6 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 2/3 hidrotalcita calcinada e 1/6 ferridrita 2-linhas) e 10 (1/6 hidróxido de alumínio, 1/6 hidrotalcita calcinada e 2/3 ferridrita 2-linhas) correspondem as matrizes minerais sintetizadas, em diferentes combinações três a três (Figura 4). O ensaio 7 apresentou superfície específica de 144,6 m² g⁻¹ e PCZ igual a 9,98.

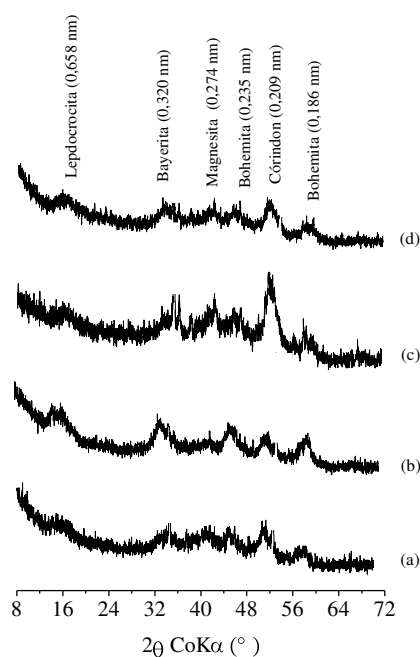


Fig. 4. DRX das misturas ternárias: (a) 1/3 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/3 hidrotalcita calcinada e 1/3 ferridrita 2-linhas; (b) 2/3 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/6 hidrotalcita calcinada e 1/6 ferridrita; (c) 1/6 hidróxido de alumínio, 2/3 hidrotalcita calcinada e 1/6 ferridrita; (d) 1/6 hidróxido de alumínio, 1/6 hidrotalcita calcinada e 2/3 ferridrita.

O ensaio 8 apresentou valor de superfície específica e PCZ $111,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $10,49$, respectivamente. A superfície específica de $165,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e PCZ no valor de $9,84$ foram apresentados pelo ensaio 9. Os valores de $170,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para superfície específica e $9,26$ para PCZ foram encontrados no ensaio 10. Semelhantemente ao ocorrido nas composições binárias, as misturas ternárias apresentaram valores de superfície específica inferiores àqueles apresentados ao se considerar as médias proporcionais de cada matriz individual, exceto o ensaio 9, que apresentou valor de superfície específica equivalente ao valor apresentado pelas médias de 1/6 de hidróxido de alumínio mal cristalizado, 2/3 de hidrotalcita calcinada e 1/6 de ferridrita 2-linhas.

3.2 Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes

As respostas expressas em capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) (CMAA) dos 10 ensaios encontram-se na Tabela 1. Os coeficientes de regressão (R^2) para os diferentes minerais foram maiores do que $0,96$, indicando que as isotermas de Langmuir descrevem com sucesso o processo de adsorção do arsênio (V) à superfície das composições minerais estudadas (Figura 5).

Tabela 1

Parâmetros relacionados à isoterma de Langmuir para adsorção de arsênio (V), utilizando matrizes minerais sintéticas.

Ensaio	b (mg g ⁻¹)	a (mg L ⁻¹)	Equação de Langmuir	R ²	I _{inicial} ^{*1}	I _{final} ^{*2}
1	12,59	24,98	$y = ((24,98) * (12,56) * x) / (1 + ((24,98) * x))$	0,99	0,01	0,01
2	24,62	16,05	$y = ((16,05) * (24,62) * x) / (1 + ((16,05) * x))$	0,96	0,01	0,01
3	13,15	67,04	$y = ((67,04) * (13,15) * x) / (1 + ((67,04) * x))$	0,99	0,01	0,01
4	17,23	47,65	$y = ((47,65) * (17,23) * x) / (1 + ((47,65) * x))$	0,99	0,01	0,01
5	16,23	103,72	$y = ((103,72) * (16,23) * x) / (1 + ((103,72) * x))$	0,99	0,01	0,01
6	14,40	50,37	$y = ((50,37) * (14,40) * x) / (1 + ((50,37) * x))$	0,99	0,01	0,01
7	16,28	23,34	$y = ((14,40) * (16,28) * x) / (1 + ((14,40) * x))$	0,97	0,01	0,01
8	11,62	24,53	$y = ((24,53) * (11,62) * x) / (1 + ((24,53) * x))$	0,97	0,01	0,01
9	17,75	11,05	$y = ((11,05) * (17,75) * x) / (1 + ((11,05) * x))$	0,98	0,01	0,01
10	11,79	73,44	$y = ((73,44) * (11,79) * x) / (1 + ((73,44) * x))$	0,98	0,01	0,01

*¹ I_{inicial}: Força iônica (I), estimada em mol L⁻¹, pelo programa Minteq, em momento anterior ao contato da solução com a matriz adsorvente; *² I_{final}: Força iônica (I), estimada em mol L⁻¹, pelo programa Minteq, na concentração de equilíbrio, após o contato da solução com a matriz adsorvente, na maior concentração de arsênio (V) testada.

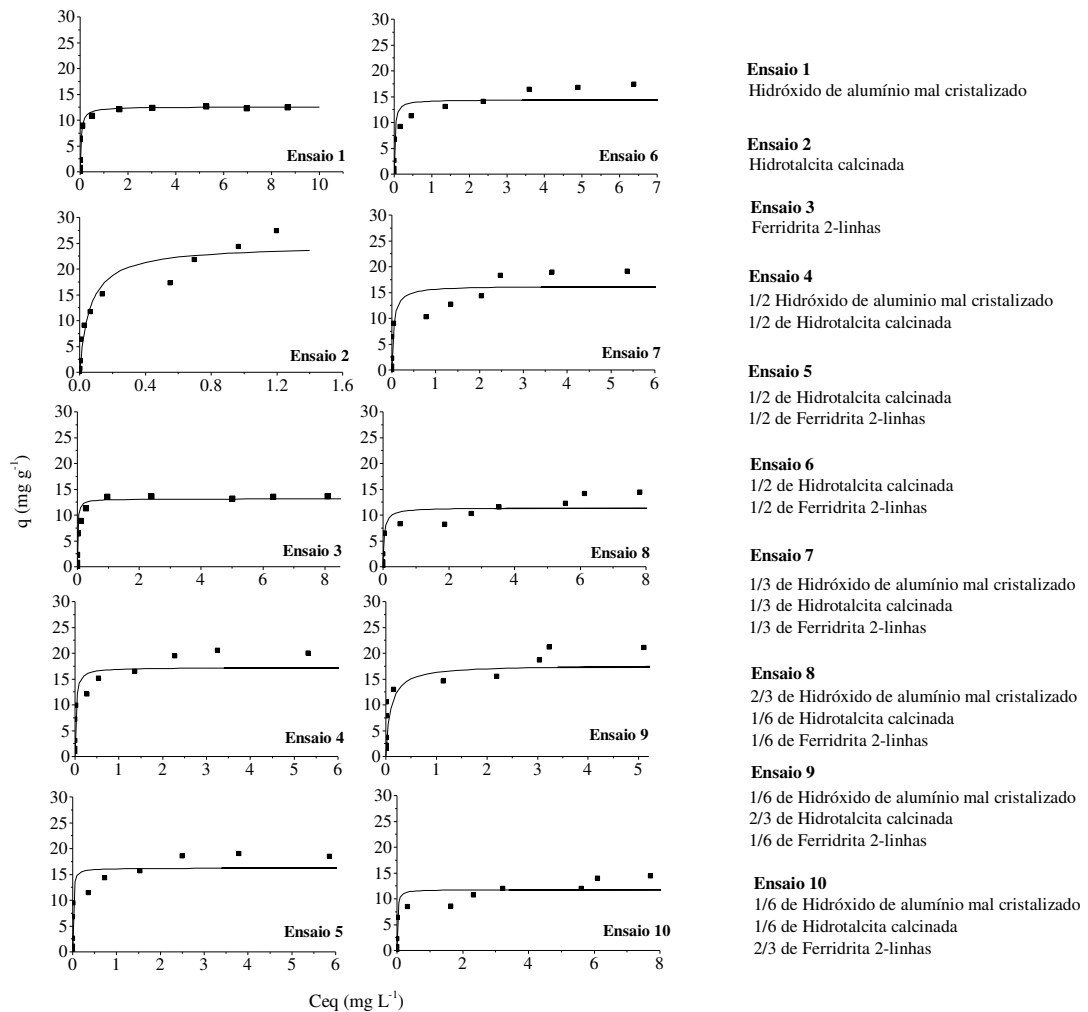


Fig.5. Adsorção de arsênio (V) referente ao planejamento de misturas ternárias. As figuras geométricas representam os valores obtidos experimentalmente e as linhas sólidas se referem ao ajuste dos dados à isoterma de Langmuir.

Não foi verificada precipitação dos íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} , oriundos da estrutura dos minerais estudados, com os íons arsenato, até a concentração de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2).

Tabela 2.

Dados referentes à especiação conduzida no programa Visual MINTEQ, para concentração de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), utilizada no experimento de CMAA, após 40 horas de contato da solução com a matriz mineral.

Ensaio	pH	Al^{3+} Fe^{3+} Mg^{2+}			Componente	%	Espécie
		(mg L^{-1})					
1	6,58	1,63	0,00	-	AsO_4^{3-}	34,32	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	65,68	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	18,89	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$
2	9,71	16,79	0,00	-	Al^{3+}	53,70	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					AsO_4^{3-}	1,25	AsO_4^{3-}
					AsO_4^{3-}	98,61	HAsO_4^{2-}
3	6,63	0,00	2,08	-	Al^{3+}	99,96	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					AsO_4^{3-}	36,93	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	63,07	H_2AsO_4^-
4	8,11	8,06	0,00	-	Fe^{3+}	99,60	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					AsO_4^{3-}	94,67	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	5,30	H_2AsO_4^-
5	7,89	11,88	0,79	-	Al^{3+}	98,56	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					AsO_4^{3-}	91,52	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	8,47	H_2AsO_4^-
6	6,60	0,80	0,99	-	Al^{3+}	97,61	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					Fe^{3+}	90,34	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					Fe^{3+}	6,11	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
7	7,61	6,00	0,79	-	AsO_4^{3-}	35,11	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	64,89	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	17,75	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$
8	7,37	5,99	0,36	-	Al^{3+}	55,32	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					Fe^{3+}	96,60	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					AsO_4^{3-}	84,90	HAsO_4^{2-}
9	8,01	10,99	0,88	-	AsO_4^{3-}	15,09	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	95,40	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					Fe^{3+}	96,20	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
10	7,31	5,79	0,76	-	AsO_4^{3-}	76,67	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	23,33	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	91,96	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					Fe^{3+}	98,20	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					AsO_4^{3-}	84,79	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	15,21	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	95,38	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					Fe^{3+}	96,20	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$
					AsO_4^{3-}	74,07	HAsO_4^{2-}
					AsO_4^{3-}	25,93	H_2AsO_4^-
					Al^{3+}	90,74	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
					Fe^{3+}	98,49	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$

A CMAA variou entre $24,62$ e $11,62 \text{ mg g}^{-1}$ e decresceu na seguinte ordem: ensaio 2 (hidrotalcita calcinada) > ensaio 9 (1/6 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 2/3 hidrotalcita calcinada e 1/6 ferridrita 2-linhas) > ensaio 4 (1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 hidrotalcita calcinada) > ensaio 7 (1/3 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/3 hidrotalcita calcinada, 1/3 ferridrita 2-linhas) > ensaio 5 (1/3 hidrotalcita calcinada e 1/3 ferridrita 2-linhas) > ensaio 6 (1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 ferridrita 2-

linhas) > ensaio 3 (ferridrita 2-linhas) > ensaio 1 (hidróxido de alumínio mal cristalizado > ensaio 8 (2/3 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/6 hidrotalcita calcinada, 1/6 ferridrita 2-linhas) > ensaio 10 (1/6 hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/6 hidrotalcita calcinada, 2/3 ferridrita 2-linhas).

Os modelos polinomiais: linear, quadrático, cúbico especial e cúbico (SCHEFFÉ, 1958) foram ajustados aos dados de CMAA (Tabela 3), utilizando-se o programa computacional Statistica 12.0 (STATSOFT, 2001).

Tabela 3.

Dados referentes ao planejamento experimental simplex-centroide.

Ensaio	Variáveis	x_1	x_2	x_3	CMAA (mg g ⁻¹)
1	Hidróxido de alumínio (x_1)	1	0	0	12,41
	Hidróxido de alumínio (x_1)	1	0	0	12,63
	Hidróxido de alumínio (x_1)	1	0	0	12,71
2	Hidrotalcita calcinada (x_2)	0	1	0	24,67
	Hidrotalcita calcinada (x_2)	0	1	0	24,64
	Hidrotalcita calcinada (x_2)	0	1	0	24,51
3	Ferridrita 2-linhas(x_3)	0	0	1	13,41
	Ferridrita 2-linhas(x_3)	0	0	1	12,97
	Ferridrita 2-linhas(x_3)	0	0	1	13,05
4	1/2 x_1 e 1/2 x_2	0,5	0,5	0	16,96
	1/2 x_1 e 1/2 x_2	0,5	0,5	0	17,21
	1/2 x_1 e 1/2 x_2	0,5	0,5	0	17,54
5	1/2 x_2 e 1/2 x_3	0	0,5	0,5	16,30
	1/2 x_2 e 1/2 x_3	0	0,5	0,5	16,24
	1/2 x_2 e 1/2 x_3	0	0,5	0,5	16,14
6	1/2 x_1 e 1/2 x_3	0,5	0	0,5	14,79
	1/2 x_1 e 1/2 x_3	0,5	0	0,5	16,58
	1/2 x_1 e 1/2 x_3	0,5	0	0,5	14,07
7	1/3 x_1 1/3 x_2 e 1/3 x_3	0,3333333333	0,3333333333	0,3333333333	16,35
	1/3 x_1 1/3 x_2 e 1/3 x_3	0,3333333333	0,3333333333	0,3333333333	16,17
	1/3 x_1 1/3 x_2 e 1/3 x_3	0,3333333333	0,3333333333	0,3333333333	16,35
8	2/3 x_1 1/6 x_2 e 1/6 x_3	0,6666666667	0,1666666667	0,1666666667	11,55
	2/3 x_1 1/6 x_2 e 1/6 x_3	0,6666666667	0,1666666667	0,1666666667	11,63
	2/3 x_1 1/6 x_2 e 1/6 x_3	0,6666666667	0,1666666667	0,1666666667	11,68
9	1/6 x_1 2/3 x_2 e 1/6 x_3	0,1666666667	0,6666666667	0,1666666667	17,56
	1/6 x_1 2/3 x_2 e 1/6 x_3	0,1666666667	0,6666666667	0,1666666667	17,79
	1/6 x_1 2/3 x_2 e 1/6 x_3	0,1666666667	0,6666666667	0,1666666667	17,90
10	1/6 x_1 1/6 x_2 e 2/3 x_3	0,1666666667	0,1666666667	0,6666666667	11,76
	1/6 x_1 1/6 x_2 e 2/3 x_3	0,1666666667	0,1666666667	0,6666666667	11,80
	1/6 x_1 1/6 x_2 e 2/3 x_3	0,1666666667	0,1666666667	0,6666666667	11,80

Para escolha do modelo que melhor explica a resposta em CMAA dos ensaios, aplicou-se o teste F para cada modelo gerado, utilizando-se a somas dos quadrados dos resíduos do modelo, para a regressão (F_{REG}) e falta de ajustamento (F_{FAJ}). Aplicou-se também o mesmo teste entre os modelos linear e quadrático, quadrático e cúbico especial, cúbico especial e cúbico. Foram levados em consideração os respectivos coeficientes de correlação (Tabela 4).

Tabela 4.

Teste F para escolha do modelo da matriz de adsorção de arsênio (V).

Ensaio	Modelo	SQ _{ERRO}	GL	QM _{ERRO}	⁽¹⁾ F _{REG}	⁽²⁾ F _{FAJ}	p	R ²
CMAA	Linear	87,52	2	3,24	49,85 **	63,26	0,000 **	0,77
	Quadrático	44,97	3	1,88	7,57 **	54,45	0,001 **	0,87
	Cúbico especial	41,46	1	1,80	1,94 ^{ns}	66,42	0,177 ^{ns}	0,87
	Cúbico	37,51	2	1,77	1,11 ^{ns}	178,33	0,358 ^{ns}	0,87

⁽¹⁾ teste F para a regressão ($F_{REG} = [(SQR, \text{linear} - SQR, \text{quadrático})/d]/QMR \text{ quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; e $F_{REG} = [(SQR, \text{quadrático} - SQR, \text{cúbico})/d]/QMR \text{ cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico; d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos; ⁽²⁾F_{FAJ} = teste F da falta de ajustamento do modelo; ** significativo ao nível α de 0,05 pelo teste F; ^{ns} não significativo ao nível α de 0,05, pelo teste F.

O teste F para a regressão (F_{REG}) não foi significativo ao nível α de 0,05 para os modelos cúbico especial e cúbico. Para os modelos linear e quadrático ajustados, o teste F_{REG} foi significativo ao nível α de 0,05, ou seja, pelo menos uma das variáveis ou das relações não lineares entre elas, esta influenciando significativamente na CMAA, naquele nível de confiança (REIS & ANDRADE, 1996). Observa-se também entre o modelo linear e quadrático, o modelo quadrático possui menor quadrado médio do erro (QM_{ERRO}), maior coeficiente de correlação múltipla (R²) e menor F calculado da falta de ajuste (F_{FAJ}). Este resultado sugere que o modelo quadrático é o mais apropriado, demonstrando a coerência do teste estatístico.

O teste F para a regressão indica que existe pelo menos um coeficiente significativo, mas não mostra explicitamente qual ou quais destes coeficientes são significativos. Para tal, é necessária a realização do teste t STUDENT, para cada coeficiente, a um nível α de 0,05 (Tabela 5).

Tabela 5.

Teste t para avaliação dos coeficientes do modelo quadrático, da matriz de adsorção de arsênio (V).

Modelo	Variáveis	Coeficientes	Erro _{inicial}	⁽¹⁾ t	p
Quadrático	b ₁ (Hidróxido alumínio)	12,24	0,76	16,05	0,000
	b ₂ (Hidrotalcita calcinada)	24,76	0,76	32,49	0,000
	b ₃ (Ferridrita 2-linhas)	12,88	0,76	16,90	0,000
	b ₁₂ (1/2x ₁ 1/2x ₂)	-8,42	3,51	-2,37	0,025
	b ₁₃ (1/2x ₁ 1/2x ₃)	5,51	3,51	1,58	0,131
	b ₂₃ (1/2x ₂ 1/2x ₃)	-13,38	3,51	-3,81	0,001

⁽¹⁾ t = contribuição da variável no modelo estatístico; ** significativo ao nível α de 0,05, pelo teste t STUDENT; ^{ns} não significativo pelo teste t STUDENT.

O coeficiente b₁ se refere ao hidróxido de alumínio mal cristalizado (Ensaio 1), b₂ à hidrotalcita calcinada (Ensaio 2), b₃ à ferridrita 2-linhas (Ensaio 3), b₁₂ à mistura binária de hidróxido de alumínio mal cristalizado e hidrotalcita

calcinada (Ensaio 4) e b_{23} à mistura binária de hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas (Ensaio 5). Os coeficientes b_{12} e b_{23} , que representam as interações entre as matrizes minerais já citadas, são negativos, evidenciando efeito antagônico. Embora a analogia com experimentos fatoriais não possa ser feita com misturas ternárias, devido à condição de dependência dos componentes da mistura, o efeito antagônico seria correspondente a uma interação negativa, o efeito sinérgico seria correspondente a uma interação positiva entre os componentes e o aditivo seria correspondente a uma interação não significativa entre os componentes (SHEFFÉ, 1965).

O coeficiente b_{13} demonstra uma interação não significativa, pois a mistura binária (b_1+b_3) apresenta resposta média de 12,56, valor este considerado estatisticamente igual, pelo modelo matemático, ao valor de CMAA apresentado pela composição b_1b_3 (14,40) (Tabela 5). O coeficiente não significativo pode ser retirado do modelo matemático (Tabela 6).

Tabela 6.

Parâmetros estatísticos do modelo quadrático, com e sem a exclusão do coeficiente b_{13} não significativo do modelo.

Ensaio	Modelo quadrático	SQ _{ERRO}	QM _{ERRO}	F _{REG}	F _{FAJ}	p	R ²
CMAA	b_{13} removido	86,95	1,96	9,65 **	47,90	0,001 **	0,86
	completo	49,07	1,85	7,52 **	53,66	0,001 **	0,87

** significativo ao nível α de 0,05, pelo teste F.

Observa-se que o teste F para a regressão, foi significativo ao nível α de 0,05, em ambas os modelos gerados e o valor obtido no teste F para a falta de ajustamento do modelo (F_{FAJ}), ao se remover o coeficiente b_{13} , foi menor. Isto evidencia que o melhor ajuste matemático, para o modelo quadrático, se dá através da remoção do eixo não significativo. A Tabela 7 apresenta a contribuição das diferentes variáveis envolvidas no modelo quadrático, quando se efetuou a remoção do coeficiente não significativo do modelo quadrático.

Tabela 7.

Coefficientes da equação de regressão e CMAA, referentes aos parâmetros do modelo quadrático.

Modelo	Variáveis	Coef.	Erro _{inicial}	(¹)t	p
Quadrático	b_1 (Hidróxido alumínio)	12,79	0,69	18,41	0,000 **
	b_2 (Hidrotalcita calcinada)	24,69	0,78	31,70	0,000 **
	b_3 (Ferridrita)	13,43	0,69	19,32	0,000 **
	b_{12} ($1/2x_1, 1/2x_2$)	-8,42	3,59	-2,34	0,027 **
	b_{13} ($1/2x_1, 1/2x_3$)	-13,41	3,59	-3,73	0,000 **

(¹) t= contribuição da variável no modelo estatístico; ** significativo ao nível α de 0,05, pelo teste t STUDENT; n.s. não significativo pelo teste t STUDENT.

A equação 1, gerada pelo modelo quadrático, ao se efetuar a remoção do eixo não significativo, pode ser utilizada para fins preditivos. A variável “y” representa a CMAA estimada pelo modelo e os coeficientes x_1 , x_2 , x_3 e suas combinações, representam a contribuição das diferentes variáveis envolvidas no modelo.

$$y = 12,79b_1^* + 24,69b_2^* + 13,43b_3^* - 8,42b_{12}^* - 13,41b_{23}^* \quad (1)$$

A projeção da superfície de resposta sobre o espaço experimental triangular, prevista pelo modelo estimado, é apresentada na Figura 6.

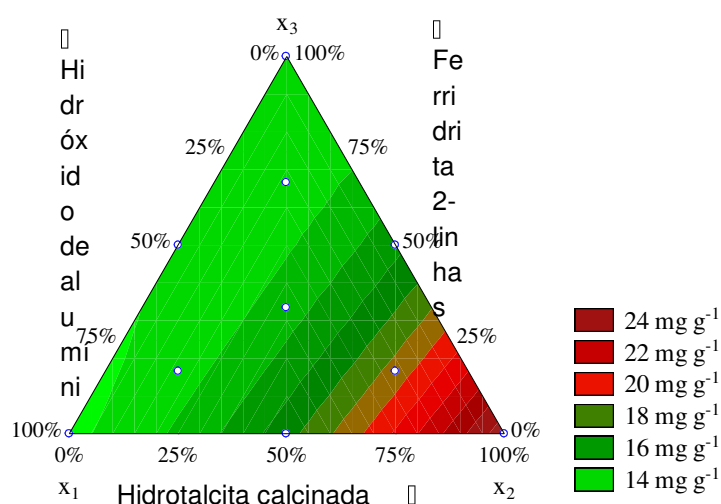


Fig. 6. Projeções das superfícies de resposta, quanto a CMAA das matrizes minerais, sobre a região de experimentação do modelo quadrático, ajustado segundo equação 1.

O hidróxido de alumínio mal cristalizado (x_1), utilizado individualmente (Ensaio 1), apresentou CMAA no valor de $12,23 \text{ mg g}^{-1}$ e a região referente a 100% de hidróxido de alumínio mal cristalizado (região verde clara) se encontra com valores de CMAA próximos a $14,00 \text{ mg g}^{-1}$ (Figura 6), evidenciando a eficiência de predição de resposta de CMAA do modelo matemático ajustado. A elevada superfície específica apresentada ($231,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) implica em numerosos sítios reativos, ou seja, mais locais de adsorção do elemento à superfície adsorvente. O arsênio (V) é conhecido por ser adsorvido pelos hidróxidos de alumínio, segundo estudos conduzidos por ANDERSON et al (1976); PIERCE & MOORE (1982); HSIA et al. (1994); HERING et al (1997); GOLDBERG & JOHNSTON (2001); GREGOR (2001) e HERING & DIXIT (2005).

A interação do arsênio (V) aos óxidos e hidróxidos de alumínio, mesmo aqueles com cristalinidade reduzida, ocorre através de mecanismo de complexação de esfera interna (GOLDBERG & JOHNSTON, 2001). Na formação de complexação de esfera interna, moléculas de água não estão presentes entre o ânion e o grupo funcional da superfície adsorvente, ao contrário do que é verificado na formação de complexação de superfície de esfera externa, quando uma ou mais moléculas de água estão presentes entre o ânion e o grupo funcional de superfície (GOLDBERG & JOHNSTON, 2001; KATSOYIANNIS & ZOUBOULIS, 2002).

De acordo com a especiação iônica (Tabela 2) em pH 6,58 o arsênio (V) esta presente nas espécies HAsO_4^{2-} (34,32%) e H_2AsO_4^- (65,68%). O hidróxido de alumínio mal cristalizado apresenta PCZ de 9,00. Sendo $\text{pH} < \text{PCZ}$, a superfície do adsorvente é positivamente carregada, favorecendo a adsorção das espécies aniônicas (YANG et al., 2005; FONTES et al., 2001), como o HAsO_4^{2-} e H_2AsO_4^- .

Concentração de 100% de hidrotalcita calcinada (x_2) possui maior CMAA, (região vermelha escura da Figura 6) evidenciando que a máxima adsorção de arsênio (V) a partir de soluções aquosas, pode ser alcançada quando se utiliza a hidrotalcita calcinada individualmente.

A hidrotalcita calcinada (Ensaio 2) apresentou valor de $24,62 \text{ mg g}^{-1}$, sendo coerente com os resultados previstos pelo modelo matemático ajustado, visto que a região referente à 100% de hidrotalcita calcinada se encontra com valores de CMAA próximos a $24,00 \text{ mg g}^{-1}$ (Figura 6).

A hidrotalcita é um material composto por camadas de cátions metálicos, di e trivalentes, de raios iônicos semelhantes, distribuídos aleatoriamente nas posições octaédricas, formando uma estrutura do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). A substituição de cátions divalentes (Mg^{2+}) por cátions trivalentes (Al^{3+}) dá origem a uma camada carregada positivamente. A fim de manter a eletroneutralidade, certo número de espécies aniônicas são necessárias para neutralizar a carga da lamela. Isto pode ser obtido por intercalação de espécies aniônica, preferencialmente com razão entre os cátions di e trivalentes entre 0,17 e 0,33, para o domínio interlamelar, ou por meio de adsorção das espécies aniônicas sobre a superfície externa da superfície da hidrotalcita (HANSEN & KOCH, 1995).

As hidrotalcitas podem capturar ânions a partir de uma solução por três mecanismos diferentes: (1) adsorção, (2) por intercalação de troca aniônica, e (3) intercalação por reconstrução da estrutura da hidrotalcita calcinada. O último fenômeno é conhecido como "efeito de memória" (Figura 7), que ocorre quando uma hidrotalcita, geralmente contendo carbonatos na sua camada interlamelar, é calcinada a temperaturas suficientemente elevadas para eliminar a maior parte dos ânions interlamelares, sendo colocada após a calcinação, em contato com uma solução constituída dos mesmos ou diferentes ânions (YANG, et al., 2005). Os autores afirmam que quando em contato com tal solução, a reidratação e reconstrução das camadas estruturais ocorre com a incorporação dos ânions provenientes desta solução.

Espécies aniônicas intercaladas na região interlamelar são mantidas pelas forças de Coulomb entre as camadas carregadas positivamente e os ânions com carga negativa, e pela ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxil das camadas aniônicas e as moléculas de água intercaladas (MARCELIN et al., 1989; TAYLOR, 1973).

A calcinação da hidrotalcita, em temperaturas entre 350 e 800 °C remove a água, as hidroxilas e os ânions carbonato da região interlamelar. O resultado é a formação de óxidos mistos de magnésio e alumínio. Estudos de DRX têm mostrado o colapso da hidrotalcita cristalina para um óxido de magnésio de cristalinidade reduzida, com íons de alumínio dispersos na solução. Os ânions carbonato na estrutura da hidrotalcita decompõem-se e ficam retidos entre as camadas (ZHENG et al., 1997).

Devido à presença de grandes espaços interlamelares e significativo número de ânions de troca, as hidrotalcitas têm potencial para serem bons trocadores de íons e bons adsorventes (YANG, et al., 2005), possuindo uma alta capacidade de remoção de arsênio (V) de águas contaminadas (SEIDA et al., 2001; YANG et al., 2005).

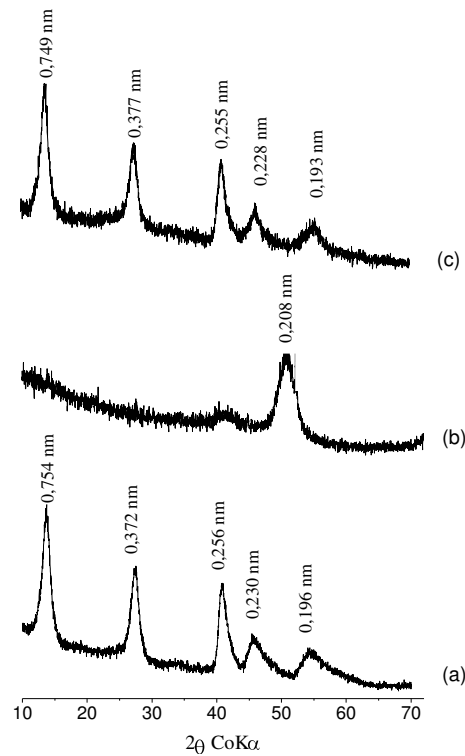


Fig. 7. (a) hidrotalcita, (b) hidrotalcita calcinada e (c) hidrotalcita calcinada após 40 h de contato com soluções de arsênio (V).

Experimentos de adsorção de arsênio (V) realizados por GILLMAN (2006), TÜRK et al. (2009), TOLEDO et al. (2011), TOLEDO et al. (2013) mostram resultados satisfatórios ao se utilizar hidrotalcitas em estudos de remoção de ânions de soluções aquosas, tais como o arsênio.

O pH da solução de equilíbrio da hidrotalcita calcinada apresentou o valor de 9,71 (Tabela 2). O processo envolvido na adsorção dos ânions pela hidrotalcita calcinada ocorre através da reidratação do adsorvente, capaz de intercalar espécies do oxiânion contaminante na região interlamelar e tornar as soluções alcalinas, pois parte das hidroxilas da hidrotalcita original são substituídas pelo oxiânion na reconstrução do HDL e são liberadas para a solução (GOSWAMEE et al., 1998 e GOH et al., 2008). Aliado a tal fato, no processo de calcinação da hidrotalcita, além da dissolução do mineral, liberando CO_3^{2-} e OH^- para o meio, pode estar ocorrendo a hidratação dos óxidos mistos de magnésio, formados no processo, aumentando o pH das soluções de equilíbrio.

A espécie predominante do arsênio (V) na solução de equilíbrio da hidrotalcita calcinada, é o ânion bivalente HAsO_4^{2-} (Tabela 2). A espécie apresenta maior interação eletrostática pela lamela do adsorvente, que possui predomínio de carga elétrica positiva, favorecendo a remoção do ânion

(CREPALDI & VALIM, 1998). O valor de PCZ apresentado pela hidrotalcita calcinada (11,01) condiz com o predomínio de cargas positivas apresentada pela superfície do mineral, pois para $\text{pH} < \text{PCZ}$ a superfície do adsorvente se torna positivamente carregada, favorecendo a adsorção das espécies aniônicas.

Os teores de alumínio na solução de equilíbrio da hidrotalcita calcinada são elevados e estão predominantemente na espécie aniônica $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, compondo mais de 99,96 % do total de Al^{3+} (Tabela 2). Segundo LINDSAY (1979), o Al^{3+} predominante em soluções com valores de pH acima de 8,50 é a espécie aniônica $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

A ferridrita é um dos adsorventes mais estudados para o arsênio, consistindo de cristais de tamanho reduzido (JAMBOR & DUTRIZAC, 1998). A CMAA obtida no planejamento experimental, para ferridrita 2-linhas (Ensaio 3), apresentou o valor de $13,15 \text{ mg g}^{-1}$ e na superfície de resposta do diagrama ternário (Figura 6), concentrações de 100% de ferridrita 2-linhas (x_3) apresentam CMAA próximas à $14,00 \text{ mg g}^{-1}$. A ferridrita trata-se de um mineral reativo, com cristalinidade reduzida e elevada superfície específica, podendo interagir com certo número de espécies químicas ambientalmente importantes, por adsorção de superfície ou por coprecipitação, incluindo o arsênio, fosfato, metais pesados como chumbo ou mercúrio, bem como muitas moléculas orgânicas (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

A adsorção do arsênio (V) à superfície da ferridrita ocorre por meio de mecanismo de complexação de esfera interna, preferencialmente via ligações bidentadas e algumas poucas ligações monodentadas (HARRISON & BERKHEISER, 1982).

Em comparação com as matrizes sintéticas, utilizadas de forma individual, o parâmetro “a” da equação de Langmuir (energia de ligação do elemento à superfície adsorvente), é mais elevado na ferridrita 2-linhas, seguido do hidróxido de alumínio mal cristalizado (Tabela 1). A hidrotalcita calcinada apresenta valor reduzido de energia de ligação. Quanto maior o valor do parâmetro “a”, maior a especificidade entre o ânion e a superfície do adsorvente, ou seja, menor reversibilidade da reação de adsorção.

A eficiência na remoção de arsênio pela ferridrita foi avaliada por JIA et al. (2006) ao obterem baixas concentrações do elemento na solução de equilíbrio, indicando uma elevada capacidade de sorção de arsênio. Os autores

mencionam que este resultado é incomum para adsorção específica e atribuíram o fato a um processo de dissolução da ferridrita e precipitação dos íons ferro, como arsenato de ferro ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a exemplo do proposto por STANFORTH (1999), ao invés de adsorção de superfície. No presente estudo, até a concentração de $375,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), não houve precipitação de $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na superfície da ferridrita 2-linhas.

O ponto de carga zero (PCZ) da ferridrita 2-linhas foi de 7,16 e o pH da solução de equilíbrio (6,63) se encontra abaixo do seu PCZ. Em $\text{pH} < \text{PCZ}$, os minerais apresentam predomínio de cargas positivas, repelindo cátions e atraindo ânions (ABDUS-SALAM & ADEKOLA, 2005). De acordo com a especiação iônica (Tabela 2), a espécie de arsênio (V) predominante na solução de equilíbrio da ferridrita 2-linhas, e em equilíbrio com a superfície do mineral, é o ânion monovalente H_2AsO_4^- , seguida da espécie bivalente $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$. O íon Fe^{+3} , está presente na solução de equilíbrio do mineral como cátion monovalente $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, representando 99,60 % do total do Fe^{+3} do sistema.

As misturas binárias correspondentes aos ensaios 4 (1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 hidrotalcita calcinada), 5 (1/2 hidrotalcita calcinada e 50% ferridrita 2-linhas) e 6 (1/2 hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 ferridrita 2-linhas) apresentaram CMAA nos valores de 17,23; 16,23 e $14,40 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, sendo estes valores coerentes aos previstos pelo modelo matemático, para as referidas regiões (Figura 7). As misturas correspondentes a 1/2 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de hidrotalcita calcinada (Ensaio 4) e 1/2 de hidrotalcita calcinada e 1/2 de ferridrita 2-linhas (Ensaio 5), apresentam efeito antagônico, pois as médias de CMAA de suas respectivas matrizes individuais, apresentam valores estatisticamente superiores aos observados nos ensaios 4 e 5. A mistura compreendendo 1/2 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de ferridrita 2-linhas (Ensaio 6), não apresentou resposta quanto à CMAA estatisticamente significativa, devido ao fato de a média apresentada pela soma da CMAA do hidróxido de alumínio e ferridrita 2-linhas individuais, ser estatisticamente igual ao valor apresentado pela mistura binária entre os dois adsorventes.

A mistura formada, em partes iguais, pelos adsorventes hidróxido de alumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas (Ensaio 7) apresentou CMAA no valor de $16,28 \text{ mg g}^{-1}$. Os ensaios 8 (2/3 hidróxido de alumínio, 1/6 de hidrotalcita calcinada e 1/6 de ferridrita), 9 (1/6 hidróxido de

alumínio, 2/3 de hidrotalcita calcinada e 1/6 de ferridrita) e 10 (1/6 hidróxido de alumínio, 1/6 de hidrotalcita calcinada e 2/3 de ferridrita), apresentam CMAA nos valores de 17,75; 11,62 e 11,79 mg g⁻¹, respectivamente. Os coeficientes ternários, referentes aos ensaios 7 a 10, não fazem parte do modelo quadrático. Mas vale ressaltar, que os pontos pertencentes aos ensaios ternários não são retirados do diagrama gerado pelo modelo, somente seus coeficientes passam a não ser estimados pela equação gerada.

Como a ferridrita 2-linhas possui alta energia de adsorção (Tabela 1), as misturas que contém 1/2 ou 2/3 do adsorvente, apresentaram os valores do parâmetro “a” mais elevados, em comparação com os ensaios no qual a ferridrita 2-linhas não é um componente, ou nos ensaios no qual a matriz esteja presente em quantidades correspondentes à 1/6 da composição. Atenção especial deve ser dada ao ensaio 5, visto que a soma dos valores do parâmetro “a” apresentado pela hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas, utilizadas de forma individual é inferior ao valor observado pela mistura binária, evidenciando que a utilização de composições de iguais proporções entre ferridrita 2-linhas e hidrotalcita calcinada pode incrementar a especificidade da ligação do arsênio (V) à superfície adsorvente.

Quantidades entre 1/6 e 1/2 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e/ou ferridrita 2-linhas quando em contato com a hidrotalcita calcinada, diminuiu a CMAA das composições binárias ou ternárias, ao se comparar com o valor observado no ensaio referente à hidrotalcita calcinada, avaliada de forma individual (Ensaio 2). Este fato pode ser observado ao se analisar as projeções das superfícies de respostas do diagrama ternário (Figura 6). Já a presença de 1/3 a 2/3 de hidrotalcita calcinada em mistura com hidróxido de alumínio mal cristalizado e/ou ferridrita 2-linhas elevou a CMAA da mistura binária e misturas ternárias, quando em comparação com os resultados obtidos individualmente nos ensaios 1 e 3. Porém, nenhum ensaio binário ou ternário avaliado foi capaz de superar a resposta obtida, quanto à CMAA, alcançada pela hidrotalcita calcinada, utilizada de forma individual.

Há elevação dos valores iniciais de pH (6,8 (± 0,2)) e dos níveis de Al³⁺ na solução de equilíbrio de todas as misturas que contém o adsorvente hidrotalcita calcinada (Tabela 2). O íon Al³⁺ predominante na solução de equilíbrio das misturas binárias é a espécie aniônica Al(OH)₄⁻, compondo mais de 55% do total. Fato semelhante foi verificado nas misturas ternárias, porém o

ânion Al(OH)_4^- compõe mais de 90% do total de Al^{3+} . Já o arsênio (V) se encontra presente predominantemente na sua forma aniônica bivalente (HAsO_4^{2-}), totalizando mais de 64% da espécie nas misturas binárias e ternárias. A concentração de Fe^{3+} medida na solução de equilíbrio dos ensaios de 4 a 10 encontra-se principalmente na forma catiônica Fe(OH)_2^+ .

3.3 *Arsênio (V) remanescente nas soluções aquosas*

A fim de se avaliar as matrizes minerais, tanto de forma individual, quanto em misturas, no tocante às concentrações de arsênio (V) determinadas nas soluções de equilíbrio, foi realizada uma avaliação referente os níveis de arsênio (V) remanescente nas soluções aquosas ($\text{As(V)}_{\text{final}}$), em função da dose de arsênio (V) inicial ($\text{As(V)}_{\text{inicial}}$), utilizando-se os adsorventes sintetizados (Tabela 8).

A ferridrita 2-linhas (Ensaio 3), a composição formada por 1/2 de hidrotalcita calcinada e 1/2 de ferridrita 2-linhas (Ensaio 5), a mistura composta por 1/2 de hidrotalcita calcinada e 1/2 de ferridrita 2-linhas (Ensaio 6) e a mistura ternária compreendendo 2/3 de hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/6 de hidrotalcita calcinada e 1/6 de ferridrita 2-linhas, não apresentaram níveis de arsênio (V) remanescente nas soluções de equilíbrio até $30,00 \text{ mg L}^{-1}$ do elemento, ou seja, os níveis de arsênio estavam abaixo do limite de detecção do aparelho ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$).

O hidróxido de alumínio mal cristalizado (Ensaio 1), utilizado de forma individual, a mistura correspondente a 1/2 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/2 de hidrotalcita calcinada (Ensaio 4) e a mistura ternária referente à 1/3 de hidróxido de alumínio mal cristalizado, 1/3 de hidrotalcita calcinada e 1/3 de ferridrita 2-linhas (Ensaio 7), nas concentrações de até $82,50 \text{ mg L}^{-1}$ não apresentaram arsênio (V) nas soluções de equilíbrio. Porém, nos ensaios contendo hidrotalcita calcinada, a solução de equilíbrio dos adsorventes apresentou teores de Al^{3+} elevados (Tabela 2), devido ao processo envolvido na remoção de arsênio (V), através da reidratação da matriz mineral, como descrito por GOSWAMEE et al. (1998) e GOH et al. (2008).

Tabela 8.
Arsênio (V) remanescente nas soluções aquosas, ao se utilizaras matrizes minerais sintéticas individuais e em misturas.

Ensaio	As(V) _{inicial} ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	As(V) _{final} ⁽²⁾ (mg L ⁻¹)	Ensaio	As(V) _{inicial} ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	As(V) _{final} ⁽²⁾ (mg L ⁻¹)
1	11,25	não detectado	6	11,25	não detectado
	30,00	não detectado		30,00	não detectado
	82,50	não detectado		82,50	0,21
	116,25	1,48		116,25	11,40
	150,00	12,69		150,00	26,75
	195,00	41,41		195,00	34,16
	232,50	75,73		232,50	59,36
	292,50	132,06		292,50	90,02
	330,00	174,35		330,00	122,34
375,00	217,24	375,00	159,60		
2	11,25	0,07	7	11,25	não detectado
	30,00	0,16		30,00	não detectado
	82,50	0,20		82,50	não detectado
	116,25	0,72		116,25	1,08
	150,00	1,61		150,00	19,50
	195,00	3,47		195,00	33,70
	232,50	13,76		232,50	51,24
	292,50	17,44		292,50	61,90
	330,00	24,19		330,00	91,53
375,00	29,95	375,00	134,38		
3	11,25	não detectado	8	11,25	não detectado
	30,00	não detectado		30,00	não detectado
	82,50	0,26		82,50	0,97
	116,25	3,18		116,25	12,97
	150,00	7,21		150,00	47,11
	195,00	24,23		195,00	67,17
	232,50	60,10		232,50	88,46
	292,50	125,45		292,50	138,92
	330,00	158,47		330,00	153,32
375,00	202,44	375,00	195,24		
4	11,25	não detectado	9	11,25	não detectado
	30,00	não detectado		30,00	não detectado
	82,50	não detectado		82,50	não detectado
	116,25	0,44		116,25	não detectado
	150,00	6,94		150,00	3,56
	195,00	13,58		195,00	28,21
	232,50	34,06		232,50	54,70
	292,50	57,03		292,50	75,69
	330,00	81,48		330,00	80,71
375,00	133,15	375,00	127,59		
5	11,25	não detectado	10	11,25	não detectado
	30,00	não detectado		30,00	não detectado
	82,50	0,11		82,50	0,36
	116,25	0,39		116,25	8,22
	150,00	9,05		150,00	40,93
	195,00	18,17		195,00	58,47
	232,50	38,44		232,50	80,58
	292,50	62,67		292,50	140,13
	330,00	94,94		330,00	152,77
375,00	146,61	375,00	192,86		

⁽¹⁾ Concentração inicial de arsênio (V), em mg L⁻¹, em ocasião anterior ao contato do adsorvente com a solução; ⁽²⁾ Concentração final de arsênio (V), em mg L⁻¹, após 40 h de contato do adsorvente com a solução.

A hidrotalcita calcinada (Ensaio 2), utilizada individualmente, apresentou CMAA elevada ($24,62 \text{ mg g}^{-1}$). Contudo, mesmo nas menores concentrações testadas do elemento, os níveis de arsênio (V) determinados na solução de equilíbrio foram elevados (Tabela 8).

Os valores observados de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio, ao se utilizar a hidrotalcita, de forma individual, em qualquer concentração do elemento testada, estão em níveis bem acima do máximo estabelecido pela OMS. Diante disto, deve-se ter cautela ao se utilizar tal matriz mineral visando à purificação de sistemas aquosos, contaminados com arsênio (V), que se destinem a tornar a água potável, pois a CMAA da composição não deve ser a única variável a ser analisada, visto que mesmo com elevada capacidade máxima de adsorção e elevada porcentagem de remoção do contaminante, o teor do elemento resultante na solução de equilíbrio dos adsorventes pode estar em níveis considerados tóxicos pelas agências de proteção ambiental e de saúde.

Ao se utilizar a hidrotalcita, de forma individual, as soluções de equilíbrio, em todas as doses de arsênio (V) testadas, se encontraram elevadas. Porém, pode-se observar na Tabela 8, que a mistura de 1/6 de hidróxido de alumínio mal cristalizado e 1/6 de ferridrita 2-linhas, a 2/3 de hidrotalcita calcinada (Ensaio 9), fez com que a solução de equilíbrio fosse mantida com níveis não detectados do contaminante, até a dose de $116,25 \text{ mg L}^{-1}$, mesmo a mistura apresentando CMAA inferior àquela encontrada ao se utilizar hidrotalcita de forma individual (Ensaio 2).

Nas doses de arsênio (V) acima de $116,25 \text{ mg L}^{-1}$, todas as matrizes, utilizadas de forma individual ou em misturas, apresentaram níveis elevados de arsênio (V) nas soluções de equilíbrio.

Diante deste fato, a dose de $116,25 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V) foi escolhida para avaliar os níveis de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio dos adsorventes, nos 10 ensaios, em suas três repetições. As doses imediatamente abaixo e acima de $116,25 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, $82,50$ e $150,00 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V), respectivamente, também foram avaliadas para fim de comparação dos modelos gerados.

Os modelos: linear, quadrático, cúbico especial e cúbico, foram ajustados aos dados experimentais. Para os dados referentes à concentração de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio (Tabela 9), o teste

F_{REG} foi significativo ao nível α de 0,05 para o modelo cúbico, nas doses de 82,50 e 116,25 e para os modelos: cúbico especial e cúbico, na dose de 150,00 mg L⁻¹. Para os demais modelos ajustados, o teste F_{REG} não apresentou significância estatística ao nível α de 0,05. Na concentração de 150,00 mg L⁻¹, foi realizado teste de significância " $F_{REG} = [(SQ_{ERRO} \text{ cúbico especial} - SQ_{ERRO} \text{ cúbico})/d]/QM_{ERRO} \text{ cúbico}$ ", para escolha entre o modelo cúbico especial e cúbico, para determinar quais dos modelos se ajusta melhor às respostas experimentais obtidas. O resultado indica o modelo cúbico, como sendo o mais apropriado ao ajustamento dos dados.

Para a avaliação de quais coeficientes do modelo cúbico influenciam na resposta quanto aos níveis de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio, nas três doses avaliadas, foi realizado o teste t STUDENT (Tabela 10), a um nível α de 0,05.

Tabela 9.

Teste F para a escolha do modelo tendo como resposta a solução de equilíbrio dos adsorventes, nas doses de 82,50; 116,25 e 150,00 mg L⁻¹ de arsênio (V).

Dose (mg L ⁻¹)	Modelo	SQ _{ERRO}	GL	QM _{ERRO}	⁽¹⁾ F _{REG}	⁽²⁾ F _{FAJ}	p	R ²
82,50	Linear	2,27	2	0,08	1,00 ^{ns}	92,82	0,382	0,00
	Quadrático	2,08	3	0,09	0,72 ^{ns}	148,60	0,549	0,00
	Cúbico	2,05	1	0,09	0,32 ^{ns}	195,32	0,577	0,00
	Cúbico	0,75	2	0,04	18,09 ^{**}	202,54	0,000 ^{**}	0,57
116,25	Linear	350,70	2	12,99	5,55 ^{ns}	86,41	0,009	0,24
	Quadrático	312,47	3	13,02	0,98 ^{ns}	134,20	0,419	0,24
	Cúbico	298,04	1	12,96	1,11 ^{ns}	170,36	0,302	0,24
	Cúbico	152,71	2	7,27	9,99 ^{**}	252,11	0,001 ^{**}	0,57
150,00	Linear	5366,26	2	198,75	3,22	1775,00	0,056	0,13
	Quadrático	4354,37	3	181,43	1,86	2519,56	0,163	0,20
	Cúbico	3560,37	1	154,80	5,13 ^{**}	2745,64	0,033 ^{**}	0,32
	Cúbico	1314,87	2	62,61	17,93 ^{**}	3029,34	0,000 ^{**}	0,73

⁽¹⁾ teste F para a regressão ($F_{REG} = [(SQR, \text{ linear} - SQR, \text{ quadrático})/d]/QMR \text{ quadrático}$, usado na escolha entre o modelo linear e quadrático; $F_{REG} = [(SQR, \text{ quadrático} - SQR, \text{ cúbico})/d]/QMR \text{ cúbico}$, usado na escolha entre o modelo quadrático e cúbico; $F_{REG} = [(SQR, \text{ cúbico especial} - SQR, \text{ cúbico})/d]/QMR \text{ cúbico}$, usado na escolha entre o modelo cúbico especial e cúbico d é a diferença no número de parâmetros dos dois modelos; ⁽²⁾F_{FAJ} = teste F da falta de ajustamento do modelo; ** significativo ao nível α de 0,05 pelo teste F; ^{ns}. não significativo ao nível α de 0,05 pelo teste F.

Tabela 10.

Coeficientes da equação de regressão, referentes aos parâmetros dos modelos cúbicos, para ajuste dos dados de níveis de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio.

Dose (mg L ⁻¹)	(¹) Coeficientes	Valor	Erro _{inicial}	(²) t	p
82,50	b ₁ (Hidróxido alumínio)	0,03	0,11	0,31	0,762 ^{ns}
	b ₂ (Hidrotalcita calcinada)	0,23	0,11	2,16	0,043 ^{**}
	b ₃ (Ferridrita 2-linhas)	0,29	0,11	2,68	0,014 ^{**}
	b ₁₂ (1/2x ₁ 1/2x ₂)	-0,27	0,53	-0,50	0,619 ^{ns}
	b ₁₃ (1/2x ₁ 1/2x ₃)	0,59	0,53	1,10	0,283 ^{ns}
	b ₂₃ (1/2x ₂ 1/2x ₃)	-0,33	0,53	-0,63	0,538 ^{ns}
	b ₁₂₃ (1/3x ₁ 1/3x ₂ 1/3 x ₃)	3,13	3,51	0,89	0,382 ^{ns}
	b ₁₂ (x ₁ -x ₂) (2/3x ₁ 1/6x ₂ 1/6x ₃)	7,55	1,78	4,25	0,000 ^{**}
116,25	b ₁₃ (x ₁ -x ₃) (1/6x ₁ 1/6x ₂ 2/3x ₃)	2,78	1,78	1,57	0,132 ^{ns}
	b ₁ (Hidróxido alumínio)	2,94	1,55	1,89	0,072 ^{ns}
	b ₂ (Hidrotalcita calcinada)	1,20	1,55	0,78	0,447 ^{ns}
	b ₃ (Ferridrita 2-linhas)	5,18	1,55	3,33	0,003 ^{**}
	b ₁₂ (1/2x ₁ 1/2x ₂)	-2,68	7,61	-0,35	0,729 ^{ns}
	b ₁₃ (1/2x ₁ 1/2x ₃)	7,26	7,61	0,95	0,351 ^{ns}
	b ₂₃ (1/2x ₂ 1/2x ₃)	-7,36	7,61	-0,97	0,344 ^{ns}
	b ₁₂₃ (1/3x ₁ 1/3x ₂ 1/3 x ₃)	70,37	49,95	1,41	0,173 ^{ns}
150,00	b ₁₂ (x ₁ -x ₂) (2/3x ₁ 1/6x ₂ 1/6x ₃)	97,74	25,30	3,86	0,001 ^{**}
	b ₁₃ (x ₁ -x ₃) (1/6x ₁ 1/6 x ₂ 2/3x ₃)	0,39	25,30	0,01	0,988 ^{ns}
	b ₁ (Hidróxido alumínio)	14,14	4,56	3,10	0,005 ^{**}
	b ₂ (Hidrotalcita calcinada)	3,07	4,56	0,67	0,508 ^{ns}
	b ₃ (Ferridrita 2-linhas)	8,67	4,56	1,90	0,071 ^{ns}
	b ₁₂ (1/2x ₁ 1/2x ₂)	5,84	22,34	0,26	0,799 ^{ns}
	b ₁₃ (1/2x ₁ 1/2x ₃)	11,65	22,34	0,52	0,607 ^{ns}
	b ₂₃ (1/2x ₂ 1/2x ₃)	24,70	22,34	1,10	0,281 ^{ns}
b ₁₂₃ (1/3x ₁ 1/3x ₂ 1/3 x ₃)	521,92	146,56	3,56	0,002 ^{**}	
b ₁₂ (x ₁ -x ₂) (2/3x ₁ 1/6x ₂ 1/6x ₃)	441,74	74,23	5,95	0,000 ^{**}	
b ₁₃ (x ₁ -x ₃) (1/6x ₁ 1/6 x ₂ 2/3x ₃)	-177,87	74,23	-2,40	0,023 ^{**}	

(¹) coeficiente b₂₃(x₂-x₃) (1/6x₁2/3x₂1/6x₃) removido do modelo; (²) t= contribuição da variável no modelo estatístico; ** significativo ao nível α de 0,05, pelo teste t STUDENT; ^{ns}. não significativo ao nível α de 0,05, pelo teste t STUDENT.

Os coeficientes do modelo cúbico que apresentaram interação não significativa, para níveis de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio foram analisados para se determinar se deveriam ser retirados do modelo gerado para cada dose avaliada (Tabela 11).

Tabela 11.

Coeficientes da equação de regressão, referentes aos parâmetros dos modelos cúbicos, com e sem a exclusão dos coeficientes não significativos do modelo matemático, para doses de arsênio (V) remanescentes na solução de equilíbrio.

Dose (mg L ⁻¹)	Modelo cúbico	SQ _{ERRO}	QM _{ERRO}	F _{REG}	F _{FAJ}	p	R ²
82,50	coeficientes removidos ⁽¹⁾	0,96	0,04	35,58 ^{**}	43,80	0,000 ^{**}	0,56
	completo	0,75	0,04	18,09 ^{**}	202,54	0,000 ^{**}	0,57
116,25	coeficientes removidos	311,08	11,96	3,31 ^{**}	89,05	0,080 ^{ns}	0,30
	completo	152,71	7,27	9,99 ^{**}	252,11	0,001 ^{**}	0,57
150,00	coeficientes removidos	1398,86	58,29	19,43 ^{**}	3030,55	0,000 ^{**}	0,75
	completo	1314,87	62,61	17,93 ^{**}	3029,34	0,000 ^{**}	0,73

⁽¹⁾coeficientes removidos: binários e ternários, que não foram significativos estatisticamente; ** significativo ao nível α de 0,05, pelo teste F; ^{ns}não significativo ao nível α de 0,05, pelo teste F.

Observa-se que o teste F para a regressão (F_{REG}), foi significativo ao nível α de 0,05, nos modelos cúbicos gerados, para as três doses avaliadas, ao se remover ou não os coeficientes não significativos (Tabela 11). O valor obtido no teste F para a falta de ajustamento do modelo (F_{FAJ}) foi menor na dose de 116,25, ao se remover os coeficientes não significativos, porém, o modelo não apresentou significância estatística. Na dose de 82,50, o modelo apresentou menor F_{FAJ}, quando houve a remoção de tais coeficientes, se ajustando mais adequadamente ao modelo cúbico, com a exclusão dos eixos removidos. O modelo cúbico, sem a remoção dos coeficientes não significativos, apresentou melhor ajuste matemático para as doses de 116,25 e 150,00 mg L⁻¹. O coeficiente gerado ao se excluir áqueles não significativos, quanto a concentração de arsênio (V) na dose de 82,50 mg L⁻¹ é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12.

Coeficientes da equação de regressão, referentes aos parâmetros do modelo cúbico, quanto a concentração de arsênio (V) na dose de 82,50 mg L⁻¹, remanescente nas soluções aquosas, com a exclusão dos eixos não significativos do modelo matemático.

Coeficientes	Valor	Erro _{inicial}	⁽¹⁾ t	p
b ₁ (Hidróxido alumínio)	0,12	0,09	1,37	0,182 ^{ns}
b ₂ (Hidrotalcita calcinada)	0,23	0,09	2,63	0,014 ^{**}
b ₃ (Ferridrita 2-linhas)	0,30	0,08	3,65	0,001 ^{**}
b ₁₂ (X ₁ -X ₂) (2/3X ₁ 1/6X ₂ 1/6X ₃)	9,22	1,55	5,96	0,0003 ^{**}

⁽¹⁾ t= contribuição da variável no modelo estatístico; ** significativo ao nível α de 0,05, pelo teste t STUDENT; ^{ns}. não significativo pelo teste t STUDENT.

Definidos os melhores ajustes matemáticos dos modelos cúbicos, foram geradas as equações de regressão para os níveis de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio, podendo estas serem utilizadas para fins preditivos. As equações 2, 3 e 4 tem como variável resposta a concentração de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio dos adsorventes, respectivamente para as doses de 82,50; 116,25 e 150,00 mg L⁻¹ de arsênio (V), sendo a dose de 82,50 mg L⁻¹ de arsênio (V) ajustados segundo modelo cúbico, com remoção dos coeficientes não significativos e as doses 116,25 e 150,00 mg L⁻¹ de arsênio (V), ajustados segundo coeficientes do modelo cúbico, sem a remoção dos coeficientes não significativos.

$$y = 0,12x_1 + 0,23^*x_2 + 0,30^*x_3 + 9,22^*x_1x_2(x_1 - x_2) \quad (2)$$

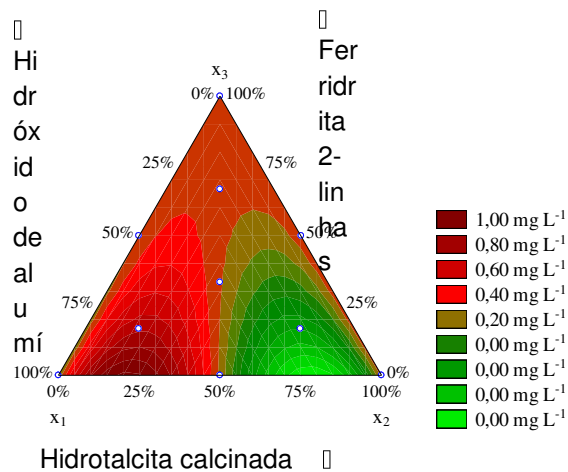
$$y = 2,94x_1 + 1,20x_2 + 5,18^*x_3 - 2,68x_1x_2 + 7,26x_1x_3 -$$

$$7,36x_2x_3 + 97,74^*x_1x_2(x_1 - x_2) + 0,39x_1x_3(x_1 - x_3) + 70,37x_1x_2x_3$$

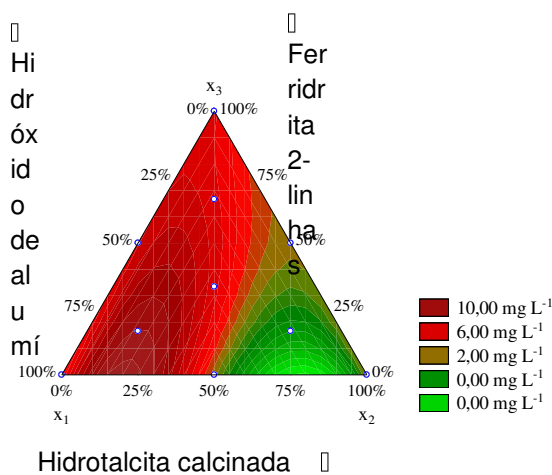
$$y = 14,40^*x_1 + 3,07x_2 + 8,67x_3 + 5,84x_1x_2 + 11,65x_1x_3 + 5,84x_1x_2 + 441,$$

$$74^*x_1x_2(x_1 - x_2) - 177,87^*x_1x_3(x_1 - x_3) + 521,92^*x_1x_2x_3 \quad (4)$$

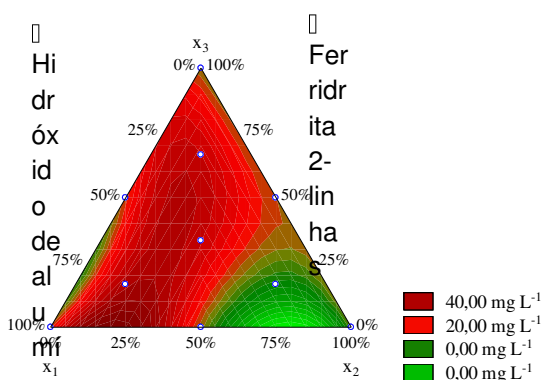
De posse das equações 2, 3 e 4, foram gerados diagramas ternários, mostrando as superfícies de respostas obtidas pelas composições minerais, nos 10 ensaios, para as concentrações de arsênio (V) remanescente nas soluções de equilíbrio (Figura 8).



(a) concentração de 82,50 mg L⁻¹ de arsênio (V)



(b) concentração de 116,25 mg L⁻¹ de arsênio (V)



(c) concentração de 150,00 mg L⁻¹ de arsênio (V)

Fig. 8. Projeções das superfícies de resposta, sobre o espaço experimental, tendo como resposta a concentração de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio: (a) modelo ajustado segundo a equação 2; (b) modelo ajustado segundo a equação 3; (c) modelo ajustado segundo a equação 4.

Os resultados mostraram que as doses avaliadas apresentaram respostas experimentais seguindo um mesmo comportamento, ou seja, nas três doses avaliadas, para que as soluções aquosas se mantenham com níveis do contaminante abaixo do limite de detecção do aparelho ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$), a hidrotalcita calcinada deve estar presente em quantidades próximas a 75% (regiões verdes da Figura 8) e o hidróxido de alumínio e a ferridrita 2-linhas devem ser misturadas à composição, em quantidades próximas à 16-17%.

A região correspondente a 100% de hidrotalcita calcinada, mesmo apresentando a maior CMAA (Figura 6) não é capaz de manter as soluções de equilíbrio com níveis de arsênio (V), abaixo de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$.

Observa-se ainda que há uma interação entre os adsorventes hidrotalcita calcinada, hidróxido de alumínio e/ou ferridrita 2-linhas, que pode beneficiar ou prejudicar a eficiência na remoção de arsênio (V), das soluções aquosas, visto que em um mesmo eixo do diagrama ternário, as variáveis podem apresentar efeito sinérgico, aditivo ou antagônico, dependendo das quantidades utilizadas dos componentes.

4. CONCLUSÕES

O modelo quadrático para misturas se ajustou melhor aos dados de CMAA.

Nenhuma mistura binária ou ternária entre as matrizes sintéticas foi capaz de superar a capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) observada na hidrotalcita calcinada, utilizada individualmente. Porém, a utilização deste adsorvente, faz com que a solução de equilíbrio se tornasse alcalina e com níveis de alumínio elevados. Dessa forma, a utilização individual da hidrotalcita calcinada deve ser preferível para remediação de efluentes ácidos, que necessitem ser neutralizados após o processo de adsorção.

Aos dados de concentração de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio, utilizando as composições minerais, o modelo cúbico foi aquele que se ajustou melhor.

Em nenhuma concentração de arsênio (V) testada, a hidrotalcita calcinada, utilizada individualmente, foi capaz de manter as soluções com teores de arsênio (V) abaixo do limite de detecção ($0,06 \text{ mg L}^{-1}$). Para que os limites de arsênio (V), na solução de equilíbrio da hidrotalcita calcinada, se

mantenham abaixo de $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ é necessária a mistura de hidróxido de alumínio mal cristalizado e/ou ferridrita 2-linhas, com a hidrotalcita calcinada.

As misturas minerais, binárias ou ternárias, que apresentam hidrotalcita calcinada na sua composição, possuem CMAA menores do que aquelas observadas na matriz mineral utilizada de forma individual. Porém em concentrações que variam de $30,00$ a $116,25 \text{ mg L}^{-1}$, dependendo da quantidade de hidrotalcita calcinada utilizada nas misturas, não se detecta arsênio (V) nas soluções aquosas. Ao se utilizar pelo menos 75% de hidrotalcita calcinada, não se observa o contaminante nas soluções de arsênio (V) de até $116,25 \text{ mg L}^{-1}$.

Ao se utilizar hidróxido de alumínio mal cristalizado, de forma individual, até a concentração de $82,50 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio (V) não se detectou o elemento na solução aquosa. Não há aumento de pH da solução, fazendo com que este adsorvente seja um bom candidato à tecnologias de remoção de arsênio (V) de soluções aquosas, que se destinem a tornar a água potável. Fato semelhante é observado para a ferridrita 2-linhas; porém o adsorvente apresenta arsênio (V) abaixo do limite de detecção até a dose de $30,00 \text{ mg L}^{-1}$.

A elevada CMAA conferida por um adsorvente, não implica necessariamente em soluções aquosas isentas do contaminante arsênio (V). Para a remediação de contaminantes de soluções aquosas, que tenha como finalidade tornar a água potável, é importante que a concentração do elemento remanescente na solução de equilíbrio seja inferior ao limite considerado tóxico pelas agências de proteção ambiental e de saúde ($0,01 \text{ mg L}^{-1}$). Ao se considerar somente a CMAA de um adsorvente, os teores de arsênio (V) mensurados na solução de equilíbrio podem contribuir diretamente para o incremento de arsênio total, para níveis acima do estabelecido pela OMS, para água potável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdus-Salam, N., & Adekola, F. A. (2005). The influence of pH and adsorbent concentration on adsorption of lead and zinc on a natural goethite. *African Journal of Science and Technology*, 6(2).
- Abdus-Salam, N., & M'civer, F. A. (2013). Synthesis, Characterization and Application of 2-Line and 6-Line Ferrihydrite to Pb (II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 16(4).
- Alleoni, L. R. F., MELLO, J. D., & ROCHA, W. D. (2009). Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. *ALLEONI, LRF; MELLO, VF Química e mineralogia do solo. Parte II-Aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 69-130.
- Anderson, M. A., Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1976). Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(3), 391-399.
- Arienzo, M., Adamo, P., Chiarenzelli, J., Bianco, M. R., & De Martino, A. (2002). Retention of arsenic on hydrous ferric oxides generated by electrochemical peroxidation. *Chemosphere*, 48(10), 1009-1018.
- Arteaga, G. E., Li-Chan, E., Vazquez-Arteaga, M. C., & Nakai, S. (1994). Systematic experimental designs for product formula optimization. *Trends in Food Science & Technology*, 5(8), 243-254.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Burns, R.E (1995). *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: UNICAMP. 229p.
- Borsato, D., Dall'Antonia, L. H., Guedes, C. L. B., Maia, E. C. R., Freitas, H. R., Moreira, I., & Spacino, K. R. (2010). Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de Biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. *Quim. Nova*, 33(8), 1726-1731.
- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279-286.
- Brinza, L., Benning, L. G., & Statham, P. J. (2008). Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite. *Mineralogical Magazine*, 72(1), 385-388.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Chen, J. S., Lee, C. M., & Crapo, C. (1993). Linear programming and response surface methodology to optimize surimi gel texture. *Journal of food science*, 58(3), 535-536.
- Childs, C. W., Downes, C. J., & Wells, N. (1982). Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring/stream system, Tongariro National Park, New Zealand. *Soil Research*, 20(2), 119-129.

- Cini, J. R. D. M., Borsato, D., Guedes, C. L. B., Silva, H. C. D., & Coppo, R. L. (2013). Comparison of methods for determination of oxidative stability of B100 biodiesel mixed with synthetic antioxidants: application of simplex-centroid design with process variable. *Química Nova*, 36(1), 79-84.
- CONAMA (2005) - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.
- Conceição, L., Pergher, S. B., Moro, C. C., & Oliveira, L. C. (2007). Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, 30(5), 1077.
- Cornell, J. A. (1973). Experiments with mixtures: a review. *Technometrics*, 15(3), 437-455.
- Cornell, J. A. (1981). *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. John Wiley & Sons.
- Cornell, J. A. (1990). *Experiments with Mixtures*, New York.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- Crepaldi, E. L., & Valim, J. B. (1998). Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21(3), 300.
- Derringer, G. (1980). Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of quality technology*, 12, 214-219.
- Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4182-4189.
- EMBRAPA (1979). Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro. 271p.
- Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water research*, 6(11), 1259-1274.
- Fontes, M. P. (2012). *Behavior of heavy metals in soils: Individual and multiple competitive adsorption*. H. M. Selim (Ed.). CRC Press: Boca Raton, FL.
- Fontes, M. P. F. & Dias, A. C. (2016 b). Processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita. Documento de patente BR 10 2016 001883 8. Disponível em: <http://revistas.inpi.gov.br/rpi/>.
- Fontes, M. P. F., & Weed, S. B. (1996). Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72(1), 37-51.

Fontes, M. P. F., CAMARGO, O. D., & Sposito, G. (2001). Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, 58(3), 627-646.

Gilbert, B., Ono, R. K., Ching, K. A., & Kim, C. S. (2009). The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *Journal of colloid and interface science*, 339(2), 285-295.

Giles, D. E., Mohapatra, M., Issa, T. B., Anand, S., & Singh, P. (2011). Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3011-3022.

Gillman, G. P. (2006). A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of the Total Environment*, 366(2), 926-931.

Glenister, D. J., & Thornber, M. R. (1985). Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes. *Chemica*, 85, 100-113.

Goh, K. H., Lim, T. T., & Dong, Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*, 42(6), 1343-1368.

Goldberg, S., & Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of colloid and Interface Science*, 234(1), 204-216.

Goldberg, S., Davis, J. A., & Hem, J. D. (1996). The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. *The environmental chemistry of aluminum*, 271-331.

Goswamee, R. L., Sengupta, P., Bhattacharyya, K. G., & Dutta, D. K. (1998). Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13(1), 21-34.

Gregor, J. (2001). Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*, 35(7), 1659-1664.

Gustafsson, J. P. (2011). Visual MINTEQ ver. 3.0. *KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2 ver, 4, 1991.*

Harrison, J. B., & Berkheiser, V. E. (1982). Anion interactions with freshly prepared hydrous iron oxides. *Clays Clay Miner*, 30(2), 97-102.

Hayes, K. F., Papelis, C., & Leckie, J. O. (1988). Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125(2), 717-726.

Hering, J. G., & Dixit, S. (2005). Contrasting sorption behavior of arsenic (III) and arsenic (V) in suspensions of iron and aluminum oxyhydroxides. In *ACS symposium series* (Vol. 915, pp. 8-24). Oxford University Press.

- Hering, J. G., Chen, P. Y., Wilkie, J. A., & Elimelech, M. (1997). Arsenic removal from drinking water during coagulation. *Journal of Environmental Engineering*, 123(8), 800-807.
- Hsia, T. H., Lo, S. L., Lin, C. F., & Lee, D. Y. (1994). Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 85(1), 1-7.
- Jambor, J. L., & Dutrizac, J. E. (1998). Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98(7), 2549-2586.
- Janney, D. E., Cowley, J. M., & Buseck, P. R. (2000). Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 48(1), 111-119.
- Jia, Y., Xu, L., Fang, Z., & Demopoulos, G. P. (2006). Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental science & technology*, 40(10), 3248-3253.
- Jiuhui, Q. U. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), 1-13.
- Katsoyiannis, I. A., & Zouboulis, A. I. (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water research*, 36(20), 5141-5155.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. John Wiley and Sons Ltd.
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- Marcelin, G., Stockhausen, N. J., Post, J. F. M., & Schutz, A. (1989). Dynamics and ordering of intercalated water in layered metal hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(11), 4646-4650.
- Mazumder, D. N. G., Haque, R., Ghosh, N., De Binay, K., Santra, A., Chakraborti, D., & Smith, A. H. (2000). Arsenic in drinking water and the prevalence of respiratory effects in West Bengal, India. *International Journal of Epidemiology*, 29(6), 1047-1052.
- McKenzie, R. M. (1983). The adsorption of molybdenum on oxide surfaces. *Soil Research*, 21(4), 505-513.
- Mondal, P., Majumder, C. B., & Mohanty, B. (2006). Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 464-479.
- Parfitt, R. L., & Russell, J. D. (1977). Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanisms of adsorption of various ions on goethite. *Journal of Soil Science*, 28(2), 297-305.

- Pierce, M. L., & Moore, C. B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247-1253.
- Pinney, N., Kubicki, J. D., Middlemiss, D. S., Grey, C. P., & Morgan, D. (2009). Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides. *Chemistry of Materials*, 21(24), 5727-5742.
- Pontius, K., Brown, G., & Chen, C. J. (1994). Health~ __. *Journal of the American Water Works Association*, 86(9), 52-63.
- Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- Reis, C., & Andrade, J. C. (1996). Planejamento experimental para misturas usando cromatografia em papel. *Química Nova*, 19(3), 313p.
- Rhoton, F. E., & Bigham, J. M. (2005). Phosphate adsorption by ferrihydrite-amended soils. *Journal of environmental quality*, 34(3), 890-896.
- Rossel, R. V., McGlynn, R. N., & McBratney, A. B. (2006). Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 137(1), 70-82.
- Sadiq, M., Zaidi, T. H., & Mian, A. A. (1983). Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical. *Water, Air, and Soil Pollution*, 20(4), 369-377.
- Scheffé, H. (1958). Experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 344-360.
- Scheffé, H. (1963). The simplex-centroid design for experiments with mixtures. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 235-263.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons.
- Seida, Y., Nakano, Y., & Nakamura, Y. (2001). Rapid removal of dilute lead from water by pyroaurite-like compound. *Water Research*, 35(10), 2341-2346.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smith, A. H., Lingas, E. O., & Rahman, M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, 78(9), 1093-1103.
- Sposito, G. (1981). The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 292-297.

Stanforth, R. (1999). Comment on "arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH-release stoichiometry". *Environmental science & technology*, 33(20), 3695-3695.

StatSoft, I. N. C. (2001). STATISTICA (data analysis software system), version 6. *Tulsa, USA*, 150.

Tamura, H., Tanaka, A., Mita, K. Y., & Furuichi, R. (1999). Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity. *Journal of colloid and interface science*, 209(1), 225-231.

Tan, K.H. (1992). *Principles of soil chemistry*. New York, Marcel Dekker. 362p.

Taylor, H. F. W. (1973). Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical Magazine*, 39(304), 377-389].

Tembe, S., Lockner, D. A., & Wong, T. F. (2010). Effect of clay content and mineralogy on frictional sliding behavior of simulated gouges: Binary and ternary mixtures of quartz, illite, and montmorillonite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B3).

Toledo, T. V., Bellato, C. R., do Rosário, R. H., & Neto, J. D. O. M. (2011). Adsorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita-óxido de ferro. *Quim. Nova*, 34(4), 561-567.

Toledo, T. V., Bellato, C. R., Pessoa, K. D., & Fontes, M. P. F. (2013). Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova*, 36(3), S1.

Türk, T., Alp, I., & Deveci, H. (2009). Adsorption of As (V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT). *Journal of hazardous materials*, 171(1), 665-670.

USEPA (2000). Arsenic occurrence in public drinking water supplies, Washington, DC.

USEPA (2001). Fact Sheet: Drinking Water Standard for Arsenic (2001). http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/regulations_factsheet.cfm

Vágvölgyi, V., Palmer, S. J., Kristóf, J., Frost, R. L., & Horváth, E. (2008). Mechanism for hydrotalcite decomposition: a controlled rate thermal analysis study. *Journal of colloid and interface science*, 318(2), 302-308.

WHO, 1993. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WHO, 1999. Toxic effects of arsenic in humans. In: [www.who. int/peh-super/Oth. lec/Arsenic/series4/002. Htm](http://www.who.int/peh-super/Oth. lec/Arsenic/series4/002. Htm)

WHO, 2006. World Health Organization (WHO), Guidelines for Drinking Water Quality, vol.1. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDW12rev1and2.pdf.

- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2005). Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6804-6815.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yean, S., Cong, L., Yu, W., Falkner, J., ... & Colvin, V. L. (2006). Particle size dependence of nano-magnetite in arsenic removal. In *Sohn International Symposium; Advanced Processing of Metals and Materials Volume 3: Thermo and Physicochemical Principles: -Special Materials- Aqueous and Electrochemical Processing* (Vol. 3, pp. 221-228).
- Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Liu, R., & Wu, R. (2007). Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal. *Water Research*, 41(9), 1921-1928.
- Zheng, J., Hintelmann, H., Dimock, B., & Dzurko, M. S. (2003). Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP–MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(1), 14-24.
- Zheng, K., Gerson, A. R., Addai-Mensah, J., & Smart, R. S. C. (1997). The influence of sodium carbonate on sodium aluminosilicate crystallisation and solubility in sodium aluminate solutions. *Journal of Crystal Growth*, 171(1), 197-208.

CAPÍTULO 4

(documentos de patente “*Fontes & Dias (2016 a,b)*”)

PROCESSOS DE SÍNTESE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO MAL CRISTALIZADO, BAYERITA E MISTURAS MINERAIS

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio estão sendo amplamente utilizados em modelos de complexação e estudos de sorção de elementos químicos, com base em características cristalográficas das partículas oxídicas. Os hidróxidos de alumínio, em especial àqueles com elevada pureza, são utilizados ainda na produção de antiácidos, pela indústria farmacêutica. A síntese de óxidos e hidróxidos de ferro tem sido bem documentada, ao contrário da síntese de hidróxidos de alumínio (LEFÈVRE & FÉDOROFF, 2002).

Três formas de hidróxido de alumínio são conhecidas: gibbsita (α -hidróxido de alumínio), bayerita (β - hidróxido de alumínio) e nordstrandita (γ -hidróxido de alumínio) (WEFERS & MISRA, 1987; KUMARA et al., 2010), sendo estas formas cristalinas (HSU, 1989). As formas “ α , β e γ ,” referem-se à disposição dos íons alumínio e oxigênio em relação uns aos outros, sendo esta a principal diferença entre estes minerais, levando a valores distintos de espaçamento basal (d) para as três formas: 0,485; 0,472 e 0,479 nm, respectivamente (WELLS, 2012). Oxi-hidróxidos de alumínio são representadas pela bohemita cristalina (γ -AlOOH) e pelo diásporo (β -AlOOH). O termo “hidróxido de alumínio” refere-se também, na literatura, às aluminas (Al_2O_3) hidratadas.

Gibbsita, bayerita e nordstrandita são formadas por uma unidade básica fundamental, segundo HSU (1989): dois planos de íons OH^- que fazem um “sanduíche” com Al^{3+} (Figura 1a). O Al^{3+} reside em 2/3 dos sítios octaédrais, ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica (Figura 1b). No interior dos

sítios, cada Al^{3+} compartilha seis íons OH^- com outros três Al^{3+} e cada OH^- é uma ponte entre dois Al^{3+} . Em outras palavras, os hidróxidos de alumínio são formados por unidades octaédricas de $\text{Al}(\text{OH})_6$ que compartilham arestas com outras unidades por meio de formação de ligações Al-OH-Al .

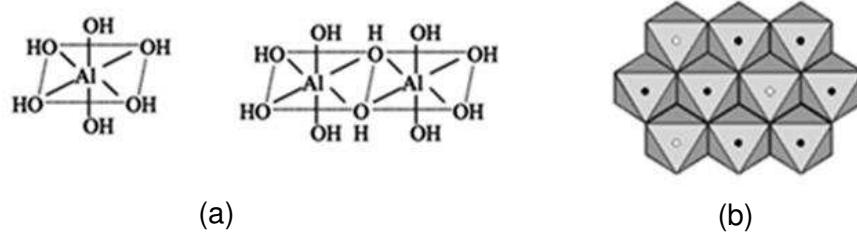


Fig 1. Unidades octaédricas $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, dos minerais gibbsita, bayerita e nordstrandita. Adaptado de *Constantino et al. (2002)*.

Nas arestas, entretanto, cada Al^{3+} , e cada OH^- , compartilham somente quatro íons OH^- e os outros dois sítios de coordenação são ocupados, um com um íon OH^- e o outro com uma molécula de H_2O , não sendo uma ponte entre Al^{3+} .

A diferença entre gibbsita, bayerita e nordstrandita está na maneira como as lamelas se empilham ou se sobrepõem (Figura 2), o que leva a valores distintos de espaçamento basal (d) para as três formas (HSU, 1989; WELLS, 2012).

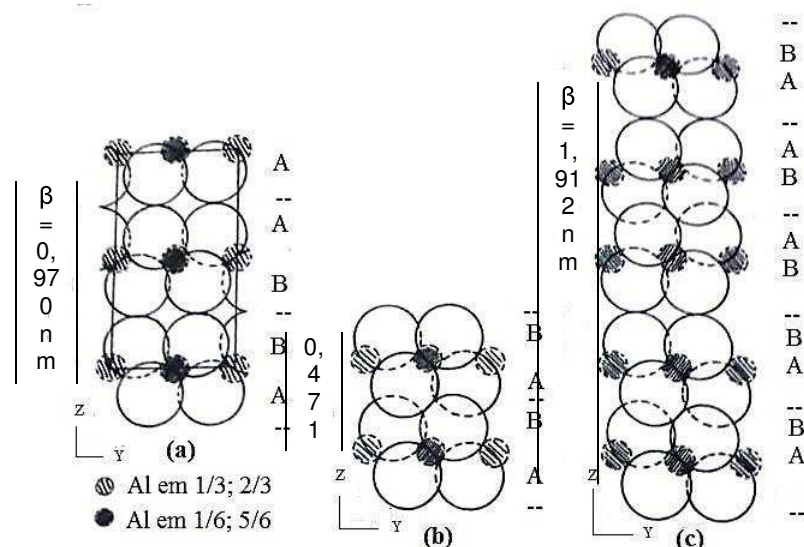


Figura 2. Representação mostrando a diferença de empilhamento dos três hidróxidos de alumínio polimorfos (retirado de HSU, 1989): (a) gibbsita; (b) bayerita e (c) nordstrandita.

Na gibbsita (MEGAW, 1934 *aput in* HSU, 1989), o OH⁻ de uma unidade reside diretamente no topo do OH⁻ da outra unidade (Figura 2a), por causa do OH⁻ da borda, ou aresta. Na bayerita (MONTORO, 1942 *aput in* HSU, 1989), o OH⁻ de uma unidade reside abaixo do OH⁻ da próxima unidade. A nordstrandita (van NORDSTRAND et al., 1956 *aput in* HSU, 1989) possui um arranjo alternativo entre gibbsita e bayerita.

Gibbsita é o hidróxido de alumínio mais importante do ponto de vista comercial, sendo comumente sintetizado por ataque básico de alumínio puro ou por diálise de Al(OH)₃ precipitado a diferentes temperaturas (PHAMBU et al., 2000). A gibbsita é também o mineral mais encontrado nos solos, especialmente os mais desenvolvidos (FONTES & WEED, 1991) e também aparece como componente principal das bauxitas (HSU, 1989), matéria prima para obtenção industrial de alumínio. É ainda o principal produto do processo Bayer e um grande número de estudos têm lidado com a sua precipitação a partir de soluções supersaturadas de aluminato de sódio (THOMPSON, 1995; ADDAI-MENSAH, 1997; ESPINOZA, et al., 2008).

O mineral bayerita é o polimorfo da gibbsita (ALWITT, 1976), sendo raramente encontrado na natureza, podendo ser sintetizado por diferentes vias (LEFÈVRE & FÈDOROFF, 2002), tais como: (i) a hidrólise e/ou hidratação de alumínio, nitrato de alumínio, e/ou alumina, ou (ii) neutralização, seja por ácidos inorgânicos, sais de alumínio com amônia ou solução de aluminato alcalino com CO₂ ou ácidos, podendo conduzir a uma mistura de formas (MISRA, 1986). No entanto, uma propriedade fundamental da bayerita é a sua transformação para a fase termodinamicamente mais estável, gibbsita, em condições prolongadas em meios fortemente alcalinos (WEFERS & MISRA, 1987).

A bayerita, obtida por envelhecimento de géis de alumina em água, necessita longo período de tempo para total cristalização do composto inicial (SOUZA-SANTOS et al., 1953; MUSIĆ et al., 1995 e MUSIĆ et al., 1999). O mineral é usado comercialmente para preparar suportes de catalisadores de óxido de alumínio devido à incorporação de menos sódio durante a sua precipitação do que a gibbsita (GALE et al., 2001). Além disso, a bayerita é normalmente usada como um adsorvente para os íons metálicos e ácidos fosfóricos e como um precursor na síntese de boehmita (γ -AlOOH) e alumina

de transição (η - ou θ - Al_2O_3) (MISRA, 1986), e na fabricação de antiácidos pela indústria farmacêutica.

Já o mineral nordstrandita raramente ocorre na natureza, mas pode ser obtido sinteticamente a partir de hidróxido de alumínio gelatinoso, pelo envelhecimento na presença de um agente quelante tal como etilenodiamina, etilenoglicol ou EDTA (BILANDZIC et al., 2001).

Os métodos desenvolvidos na presente invenção descrevem a produção de hidróxido de alumínio mal cristalizado, bayerita e de duas misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita, com diferentes graus de cristalinidade, através de soluções de aluminato de sódio, que quando em contato com soluções de hidróxido de sódio, formam uma espécie de gel, conhecido como gel de alumina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 *Síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita*

Para a síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} foi lentamente adicionada a uma solução de nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 1 mol L^{-1} , mantida em agitação constante e a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, na proporção 3:1, em volume. Esgotado o volume de NaOH 1 mol L^{-1} , o gel formado foi agitado por pelo menos 3 h. Após a agitação, o pH da suspensão foi medido e ajustado para valor entre 7,5 e 9,5, com solução 10% de HNO_3 1 mol L^{-1} , para facilitar a decantação do gel obtido. A suspensão foi deixada em repouso por um período entre 18 e 24 h. Decorrido o tempo de repouso, o gel formado foi centrifugado, por 10 min e lavado por pelo menos treze vezes, com água destilada. Após a lavagem, o excesso da fase líquida foi separado do gel, por centrifugação. O material obtido foi seco em estufa, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, triturado e acondicionado em dessecador. Para a síntese de bayerita, após o processo de lavagem, com água destilada, a solução formada foi armazenada em frascos hermeticamente fechados, mantida em repouso, em dessecador, por um período de 90 e 270 dias, e, após este tempo, o excesso da fase líquida foi separado do gel, por centrifugação e seco em

estufa, a 50 °C, por um período entre 12 e 24 horas. O sólido obtido, posteriormente à secagem, foi acondicionado em dessecador.

2.2 *Síntese de misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita*

A preparação da mistura mineral, compreendendo bayerita, nordstrandita e bohemita, foi realizada utilizando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹, lentamente adicionada a uma solução de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O] 1 mol L⁻¹, mantida em agitação à temperatura entre 60 e 70 °C, na proporção 3:1, em volume. Esgotado o volume de hidróxido de sódio, o gel formado foi acondicionado em frascos e mantido em agitação, por pelo menos 2 horas, à temperatura ambiente. Após a agitação, o gel formado foi lavado com água destilada. Após a agitação, o pH da suspensão foi medido e ajustado para valor entre 7,5 e 9,5, com solução 10% HNO₃ 1 mol L⁻¹, para facilitar a decantação do gel obtido. O gel formado foi lavado com água destilada por pelo menos 13 vezes. Após a última lavagem, foi acrescentado pelo menos 6 litros de água destilada para cada litro de gel formado na síntese, e esta solução foi mantida em repouso por um período entre 120 e 168 horas. Decorrido o tempo de repouso, o excesso da fase líquida foi separado da solução e o gel foi armazenado em frascos, mantidos em agitação, por um período entre 18 e 24 horas. Após este período, o excesso da fase líquida foi separado do gel, por centrifugação e o gel formado foi seco em estufa, a 50 °C. Posteriormente à secagem, o sólido obtido foi armazenado em dessecador.

Uma modificação do método é descrita a seguir e consiste na síntese da mistura mineral composta por bayerita e bohemita, com um caráter menos cristalino, embora a nordstrandita esteja presente em pequena quantidade, na forma cristalina. Para tal, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹, foi lentamente adicionada a uma solução de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O] 1 mol L⁻¹, mantida em agitação constante, à temperatura entre 60 e 70 °C, na proporção 3:1, em volume. Esgotado o volume de hidróxido de sódio, o gel formado foi agitado, por pelo menos 3 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, o pH da suspensão foi medido e ajustado, para valor entre 7,5 e 9,5, para facilitar a decantação do gel obtido, utilizando-se solução 10% HNO₃ 1 mol L⁻¹. A suspensão foi deixada em repouso por um período entre 15 e 24

horas. Decorrido o tempo de repouso, o gel formado foi lavado com água destilada. O procedimento de lavagem foi repetido por pelo menos 13 vezes. Após o processo de lavagem, o excesso da fase líquida foi separado do gel, por centrifugação, e o material obtido foi seco em estufa, em temperatura entre 70 e 110 °C. Após a secagem, o sólido obtido foi armazenado em dessecador.

2.3 *Caracterização dos minerais*

O padrão de difração de raios-X (DRX) dos materiais sintetizados foram obtidos através de um difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Fe e radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$). Hidróxido de alumínio mal cristalizado e da bayerita tiveram a superfície específica medida utilizando-se adsorção de N_2 e isothermas Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938), através do equipamento BET Nova 220A (Quantacrhome).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 *Hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita*

Através do resultado obtido pela análise por DRX nas amostras sintetizadas em 2.1, observa-se que, após o processo de síntese, em fase anterior ao envelhecimento do gel de alumina, há a formação de hidróxido de alumínio mal cristalizado (Figura 3). A presença do pico ou reflexão menos estreita ($d = 0,470 \text{ nm}$), na região de $21,3^\circ$, indica a baixa cristalinidade do mineral formado. A ausência de reflexões bem definidas, em todo espectro, demonstram a não existência de fases cristalinas. O hidróxido de alumínio sintetizado apresentou superfície específica no valor de $231,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, confirmando seu caráter pobremente cristalizado.

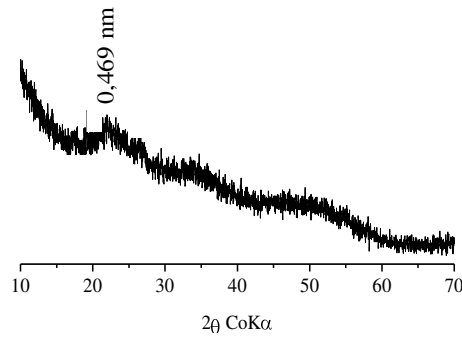


Fig. 3. DRX hidróxido de alumínio mal cristalizado, após o processo de síntese, em etapa anterior ao envelhecimento do gel formado.

Na cristalização de um mineral, quando os cristais são bem formados ou bem ordenados, diz-se que o mineral é bem cristalizado e quando os cristais são mal formados, o mineral possui baixa cristalinidade. Minerais pobremente ordenados, ou seja, os que apresentam baixa cristalinidade, são difíceis de caracterizar através de análises por DRX, e são comumente chamados de “amorfos” (JIA et al., 2006). O rendimento apresentado na síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado foi de 64 g por litro de solução.

Após o período de 90 e 270 dias de envelhecimento do gel formado, amostras do material sintetizado em 2.1, foram submetidas à análise por DRX. Aos 90 dias de envelhecimento (Figura 4), o mineral formado possuiu o predomínio da fase bayerita, juntamente com o aparecimento de um único pico do mineral bohemita, em $d = 0,184$ nm. Aos 90 dias de envelhecimento do gel de alumina, o material formado apresentou superfície específica no valor de $184,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e rendimento de 26 g por litro de solução.

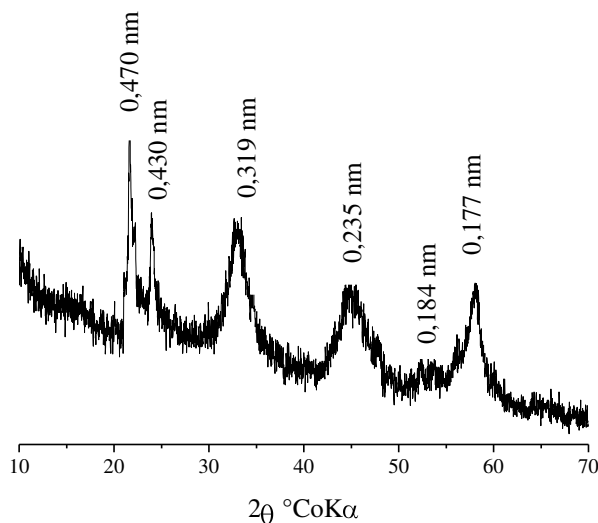


Fig. 4. DRX hidróxido de alumínio, aos 90 dias de envelhecimento do gel formado no processo de síntese.

Aos 270 dias de envelhecimento da solução (Figura 5) houve a formação de bayerita, de alta cristalinidade (Tabela 1), com área superficial de $37,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e rendimento de 16 g por litro de solução.

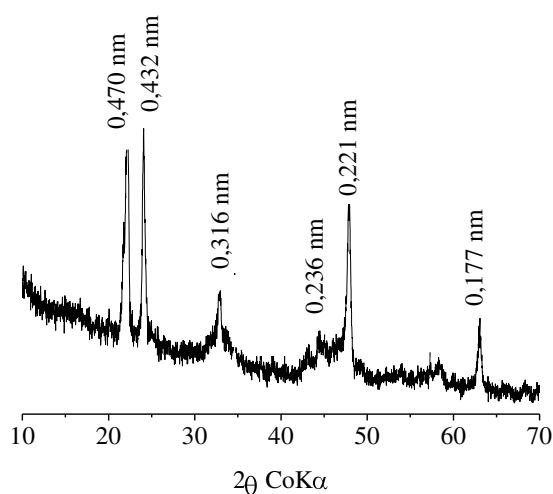


Fig. 5. DRX da bayerita, formada aos 270 dias de envelhecimento do gel no processo de síntese.

Tabela 1.

Espaçamentos basais (d), hkl, $2\theta \text{ CoK}\alpha$ e intensidade relativa ao pico mais forte do mineral bayerita (CHICHAGOV et al., 2000) e da bayerita sintetizada no presente experimento.

Bayerita (CHICHAGOV et al.,				Bayerita sintetizada			
$2\theta \text{ CoK}\alpha$ (°)	d (nm)	hkl	$I/I_{\text{máx}}$ (%)	$2\theta \text{ CoK}\alpha$ (°)	d	hkl	$I/I_{\text{máx}}$ (%)
21,9	0,471	0 0 1	100	21,9	0,470	0 0 1	66
23,7	0,433	0 0 2	24	23,9	0,432	0 0 2	58
33,3	0,319	1 1 1	13	32,9	0,316	1 1 1	44
44,6	0,236	0 0 2	5	44,5	0,236	0 0 2	29
47,5	0,221	1 3 -	70	47,9	0,221	1 3 -	69
62,5	0,171	1 3 2	8	63,1	0,171	1 3 2	35

A evolução da cristalização ao longo do tempo do hidróxido de alumínio mal cristalizado, até a formação da bayerita, é apresentada na Figura 6.

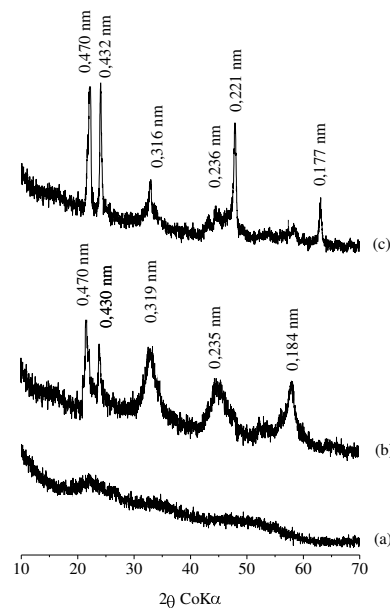


Fig. 6. DRX da evolução do hidróxido de alumínio ao longo de 270 dias de envelhecimento do gel de alumina, formado no processo de síntese.

O padrão de DRX apresentado pelo hidróxido de alumínio aos 270 dias (Tabela 1) é coerente ao observado para bayerita em CHICHAGOV et al., 2000. A síntese de bayerita a partir da precipitação de nitrato de alumínio, lentamente adicionado a uma solução mantida a pH constante, foi realizada por LEFÈVRE & FÉDOROFF (2002). Os autores relatam sobre as dificuldades de identificação e separação das fases gibbsita e bayerita durante a síntese, visto que a presença de gibbsita, como impureza usualmente ocorre devido ao fato da gibbsita ser mais termodinamicamente estável e salientam que este fato pode não ser facilmente visto devido a sobreposição de picos de difração em ambos os minerais. Os autores obtiveram valores entre 6,0 e 85,0 m² g⁻¹, para a superfície específica da bayerita sintetizada em seus trabalhos, evidenciando a elevada cristalinidade do mineral sintetizado.

Após a síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita foi verificado que a metodologia utilizada no experimento, tratava-se de um processo inédito. Para que tal afirmação fosse possível, foi necessário coletar e refinar, por meio de estratégias de buscas, no banco de patentes (INPI, DERWENT, WIPO, ESPACENET, EUA-USPTO, JPLATPAT, GOOGLE PATENTS) e nos artigos descritos na literatura, as metodologias de síntese mineral que se caracterizariam como concorrentes da mesma. As principais diferenças encontradas dizem respeito, principalmente, aos reagentes, às proporções molares, ao tempo de agitação da solução, as temperaturas utilizadas durante a síntese e secagem dos materiais obtidos, à faixa de pH de

estudo, à dispersão das soluções com nitrogênio, ao envelhecimento do gel obtido, à utilização de equipamentos laboratoriais não comuns à laboratórios de rotina, dentre outras.

Experimentos conduzidos por BILANDZIC et al. (2001) obtiveram bayerita através de tratamento de uma solução de aluminato de sódio com dióxido de carbono a cerca de 20 °C. KUMARA et al. (2010) produziram estruturas de hidróxido de alumínio mal cristalizado através de soluções supersaturadas de AlCl_3 e NaOH (1 mol L^{-1} de AlCl_3 com 6 mol L^{-1} de NaOH) em pH em torno de 4,6. Tal solução foi agitada por 6 horas. Outra porção da solução foi envelhecida por 365 dias e durante os 60 dias iniciais procedeu-se sucessivas diálises. Os autores mencionam ainda o fato de a diálise ser uma etapa crítica no processo de cristalização do mineral, favorecendo a pureza do mineral sintetizado ao final do processo.

Encontram-se na literatura processos de síntese do mineral bayerita, de alta pureza, com ausência de envelhecimento do gel obtido durante a síntese, como os descritos em YOU et al. (2013), JOHN & STANLEY (1961); GULF RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY (1964); NOTARI & TOLOMEI (1968); GEORGIEVNA et al. (1990)); SCHMIDT & HUSMANN (1991); RENAUDIN & FRANCOIS (1997) e LEFÈVRE & FÉDOROFF (2002).

Bayerita foi sintetizada por SCHMIDT & HUSMANN (1991) a partir de uma solução de aluminato de sódio a pH entre 8 e 11 e o condicionamento do gel em pelo menos, 24 a 74 horas, a temperatura entre 30 e 40 °C, até se obter uma suspensão na forma de bayerita, sendo as diferenças em relação ao método desenvolvido para a síntese de bayerita.

A invenção documentada em NOTARI & TOLOMEI (1968) descreve a produção de bayerita de alta pureza. Uma solução diluída de um cloridróxido de alumínio, mantida a uma temperatura de até 70 °C foi misturada com uma solução de nitrogênio diluído e agitada vigorosamente. O precipitado foi recolhido num filtro e disperso numa solução aquosa de nitrogênio, enquanto se agitava vigorosamente; e este passo foi repetido. O filtrado foi, em seguida, seco. O pH das soluções foi mantido, durante a operação, com o valor de 8 a 9.

Pesquisas desenvolvidas por GULF RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY (1964) obtiveram bayerita por adição a uma solução aquosa isenta de metais de um composto que produz íon hidróxido e um cátion volátil não-metálico de uma solução aquosa de cloreto de alumínio ou de nitrato, a uma

temperatura acima de zero, mas inferior a 49 °C, enquanto se mantinha a solução de mistura a um pH de pelo menos 9 ao longo da adição. O precipitado resultante foi lavado com água ou com uma solução de hidróxido de amônio aquoso e secos a uma temperatura não superior a 121 °C.

Invenções acerca de síntese dos minerais bayerita e bohemita, descritas por MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES Ltd. (1967 e 1969), mostram uma rota de síntese de bayerita diferente da mencionada na presente invenção, sendo que estes se utilizam da passagem de CO₂ em uma solução aquosa de aluminato de sódio para formar uma pasta fluida de alumínio hidratado. Lavou-se a pasta com água para eluir o sódio e, em seguida, separou-se o alumínio hidratado da lama. Através da variação da temperatura de aquecimento, diferentes formas de alumínio foram produzidas, por exemplo, bayerita sendo formada por aquecimento a temperaturas entre 100 e 170 °C, e bohemita por aquecimento a temperaturas entre 180 e 300 °C. Além do princípio do método ser diferente, as temperaturas utilizadas são demasiadamente altas e não houve envelhecimento do gel obtido.

Além das diferenças acima descritas, encontram-se na literatura, dados relativos à pureza do mineral bayerita sintetizado. Um exemplo é a invenção descrita por PETER SPENCE & SONS Ltd. (1969), no qual há precipitação de alumina, após envelhecimento da solução, de uma mistura cristalina de boehmita e bayerita. O aparecimento de outros minerais, junto com a bayerita é ainda descrito em CORNELLY & KEITH (1970). O método descreve a produção de alumínio tri-hidratado, feito sem a etapa envelhecimento do gel de alumina, e o produto sintetizado contém uma quantidade relativamente pequena de gibbsita, e predomina geralmente na fase bayerita, embora as três tri-hidratadas (gibbsita, bayerita e nordstrandita) estejam presentes. A formação de hidróxido de alumínio contendo formas tri-hidratadas pobremente cristalizadas ou mono-hidratadas, onde gibbsita ou bayerita podem ser formadas, como produto final, foi ainda descrita por SINCLAIR REFINING COMPANY (1959).

A bayerita pode ainda ser formada através da hidrólise de óxidos de alumínio a temperaturas variando entre 37 e 71 °C (SCAMEHORN & BENDIG, 1981). Os autores utilizaram altas velocidades de injeção (cerca de 30,48 m s⁻¹), extraídos sob vácuo ou abaixo de 80 °C para produzir alumina tri-hidratada, em grande proporção. Este método apresenta diferenças em relação a

presente invenção relacionadas à manutenção de uma velocidade de injeção e a extração da solução sob vácuo ou temperaturas abaixo de 80 °C.

A preparação de bayerita por JUN et al. (2013) compreende os seguintes passos: preparação de uma solução de solvente orgânico aquoso com sal inorgânico de alumínio, com a adição da solução do sal inorgânico de alumínio numa caldeira de reação. Introduziu-se dióxido de carbono para reagir com o sal de alumínio, obtendo-se uma pasta; ao se reduzir a pressão da caldeira de reação à pressão normal, e sequencialmente recolher, lavar, filtrar a lama, remover a água no produto de lavagem por meio de álcool e secar o material, há obtenção de bayerita. Este método, além de produzir o mineral bayerita, com elevada pureza, apresenta diferenças em relação ao presente método de síntese de bayerita, relacionadas principalmente a utilização de equipamentos laboratoriais que não são comuns em laboratórios de análise de rotina, bem como a introdução de dióxido de carbono no processo e uso de álcool na lavagem do gel formado na síntese.

Dessa forma, pode-se observar que os maiores problemas referentes aos processos descritos de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita, tratam-se da presença de impurezas, juntamente com o produto final e/ou o uso de equipamentos e/ou metodologias sofisticadas para se obter sucesso no processo de síntese. As impurezas podem desempenhar um papel importante na síntese de partículas minerais, bloqueando locais de crescimento, podendo até mesmo impedir o desenvolvimento do mineral. (SWEEGERS et al., 2010). Além do mais, modelos de complexação de superfície baseados em características cristalográficas de partículas oxídicas são validados em minerais que possuem elevado grau de pureza (LEFÈVRE & FÈDOROFF, 2002).

3.2 *Misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita*

Amostras sintetizadas no item 2.2. foram submetidas à análise por DRX, verificando-se a presença de uma mistura dos minerais bayerita, nordstrandita e bohemita (Figuras 7 e 8). A Figura 7 descreve a produção de bayerita e nordstrandita cristalinas, contendo o mineral bohemita, de menor cristalinidade. Quando se utiliza este mesmo método, com algumas modificações, tais como: (i) ausência do período de envelhecimento ou repouso, do gel de alumina, por

um período entre 120 e 168 horas; (ii) ausência de 18 a 24 horas de agitação e; (iii) substituição da temperatura de secagem do mineral em estufa: de 50 °C para temperatura entre 70 e 110 °C, há o favorecimento de fases minerais menos cristalinas (Figura 8).

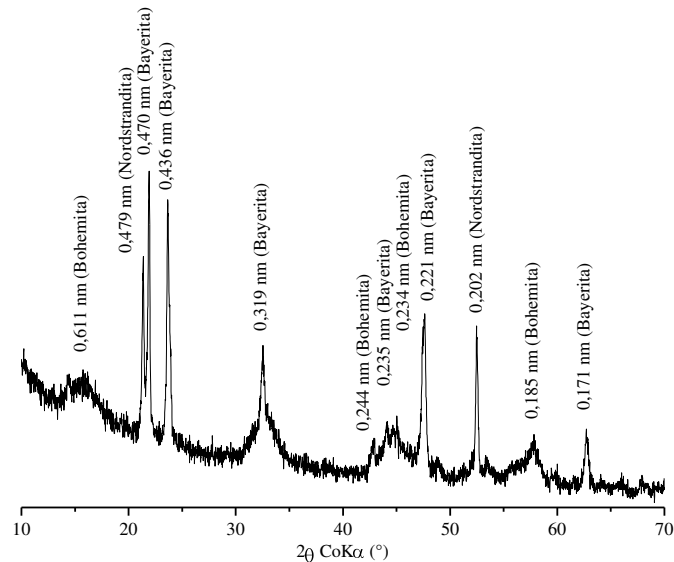


Fig. 7. DRX das misturas minerais, utilizando o método de síntese com modificações na sua condução.

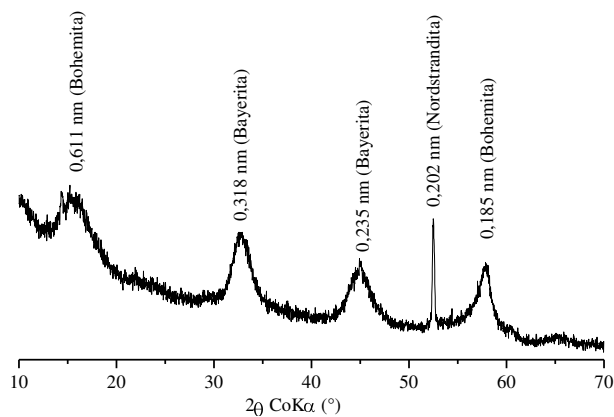


Fig. 8. DRX das misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita.

A Figura 9 compreende a diferença nos picos, ou reflexões, das misturas minerais, compreendendo a bayerita, a nordstrandita e a bohemita, quando se utiliza o presente método, sem e com modificações na sua condução (Figuras 7 e 8, respectivamente).

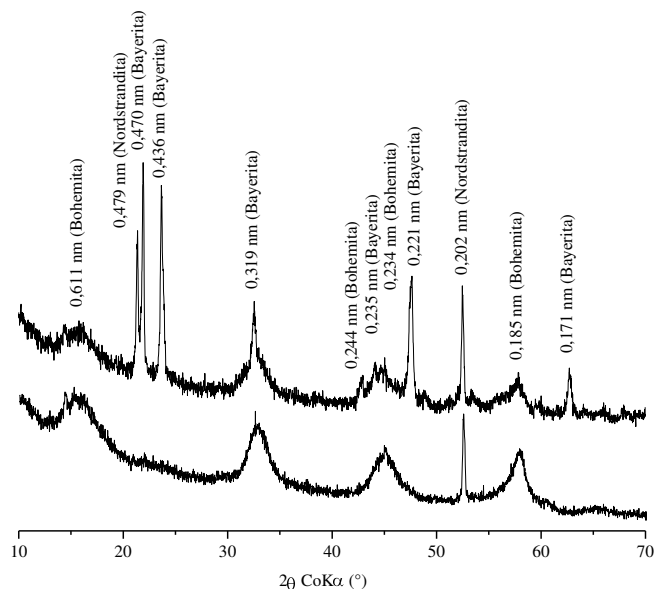


Fig. 9. DRX das misturas minerais, mostrando a diferença de padrão cristalográfico, ao se modificar etapas do método: (a) método sem modificações na sua condução; (b) método com etapas modificadas na condução.

Semelhantemente ao observado no processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita, verificou-se através de buscas na literatura especializada, que o processo utilizado na síntese de misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita possuía caráter inédito. Para corroborar tais afirmações, os documentos de patentes e/ou artigos com características semelhantes ao presente método de síntese mineral, foram analisados e as diferenças entre os métodos foram reportadas.

O mineral bohemita foi sintetizado por ESPINOZA et al. (2008). Primeiramente, gibbsita foi desidratada na presença de ar a temperatura de 180 °C. Numa segunda transformação, gama-alumina foi derivado de bohemita. A transformação de bohemita a gama-alumina pôde ser conseguida variando as condições de modo a influenciar o equilíbrio termodinâmico para favorecer a gama-alumina. Os inventores se basearam no processo Bayer, cuja transformação de gibbsita a bohemita pode ser conseguida variando as condições de modo a influenciar o equilíbrio termodinâmico para favorecer bohemita.

A síntese dos minerais bayerita, bohemita e alumina foi documentada por BERSH et al. (2004). Os inventores utilizaram uma suspensão em água a uma razão de $Al:H_2O = 1:(4-16)$. Ao se variar esta relação, obtiveram diferentes resultados, aliado a mudanças de temperatura e pressão no processo de síntese: uma mistura mineral composta por bayerita e bohemita, foi preparada

a uma temperatura entre 280 e 330 °C e uma pressão de 30-33 MPa e proporção Al:H₂O igual a 1:12. As diferenças em relação à invenção descrita no presente pedido de patente estão relacionadas principalmente a utilização de faixas de pressão e razões molares, temperaturas elevadas, ausência de repouso do gel por um período de 120 a 168 horas, e a ausência de agitação do gel formado, por período de tempo entre 18 e 24 horas.

A invenção realizada por BERSH et al. (2004) descreve ainda a formação de bohemita, quando o mineral foi preparado a uma temperatura entre 250 e 300 °C e uma pressão de 32-35 MPa, a uma proporção de Al:H₂O = 1:(8-12); a formação de bayerita ocorreu a uma temperatura entre 220 e 330 °C, a pressão de 30-33 MPa, a uma razão de Al:H₂O = 1:(12-14); para obtenção de alumina, foram utilizadas temperaturas que variaram de 450 a 900 °C, pressão de 30-35 Mpa e uma razão de Al: H₂O = 1:(5-8).

É conhecido um método para a produção de alumina hidratada, sob a forma de bohemita, que compreende a reação conduzida numa autoclave que foi carregada com água e alumínio (BLOCH, 1956). A mistura foi aquecida a uma temperatura entre 250 e 374 °C. Após o aquecimento, iniciou-se agitação à mesma temperatura, sob uma pressão suficiente para manter a água na fase líquida. O processo foi conduzido durante tempo suficiente para a interação de todo o alumínio, sendo este tempo cerca de 4 horas, formando-se o mineral bohemita.

A produção de oxi-hidróxido de alumínio ou pseudobohemita com estrutura de bayerita, foi realizada por АЛЕКСАНДРОВНА et al. (2010) através de decomposição térmica da gibbsita sob o efeito de forças centrífugas, com distribuição em camada fina de gibbsita numa superfície rotativa aquecida a temperaturas entre 330 e 600 °C e o tempo de contato de 0,1 a 2,0 segundos, para se obter um estrutura pseudoamorfa do produto de decomposição térmica. A gibbsita foi hidratada com soluções aquosas de ácidos ou álcalis em pH entre 5 e 11 e a proporção de líquido para sólido igual a (1-10):1, temperatura entre 10 e 80 °C, com agitação constante de 24 a 168 horas. No presente método descrito o tempo de agitação não ultrapassou 24 horas, sendo realizada após um período máximo de 168 horas de repouso do gel de alumina formado.

Um método de obtenção de oxi-hidróxido de alumínio bastante similar ao encontrado em АЛЕКСАНДРОВНА et al. (2010) é descrito em ISUPOVA et al.

(2004). A única diferença verificada entre os documentos refere-se ao tempo de agitação da solução, que é diminuído de 24 a 168 horas, para 6 horas, em ISUPOVA et al. (2004).

Alumínio tri-hidratado foi produzido através da reação de água na fase líquida e de alumínio, a uma temperatura entre 50 e 250 °C e a um meio básico, podendo o pH ser maior do que 9,6 (CORNELLY & KEITH, 1970). O produto formado apresentou uma quantidade relativamente pequena de gibbsita, predominando a fase bayerita, embora as três tri-hidratadas (gibbsita, bayerita e nordstrandita) estivessem presentes.

O método de síntese mineral descrito por SINCLAIR REFINING COMPANY (1959) compreende a produção de uma mistura de formas tri-hidratadas mal cristalizadas ou mono-hidratadas. Tal mistura foi preparada por tratamento de uma solução de aluminato de sódio com um ácido solúvel em água reduzindo o pH para valor não inferior a 10,5 precipitando assim 10 a 90% de alumina tri-hidratada. Posteriormente, o pH foi reduzido para valores abaixo de 10, precipitando desta forma alumina mono-hidratada ou alumina tri-hidratada mal cristalizada. A alumina tri-hidratada foi precipitada a um pH 11,5. Gibbsita ou bayerita podem ser formadas. O pH da precipitação da alumina mono-hidratada foi inferior a 7. A precipitação de alumina tri-hidratada e mono-hidratada foi efetuada a temperaturas entre 20 e 50 °C.

Pode-se verificar, ao se comparar este método com o método descrito na presente invenção, diferenças relacionadas aos valores de pH para precipitações, faixa de temperatura, ausência de repouso da solução por período entre 120 e 168 dias, bem como ausência de um máximo de 24 horas de agitação do gel formado no processo.

4. CONCLUSÕES

Hidróxido de alumínio, bayerita e misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita foram devidamente sintetizados utilizando-se metodologias inéditas. Destaca-se o fato de a bayerita sintetizada na presente invenção, onde se utiliza pelo menos 270 dias de envelhecimento do gel de alumina formado no processo, tratar-se de um mineral puro e cristalino.

As metodologias de síntese mineral apresentaram caráter inédito e inventivo, sendo depositadas junto ao Instituto Nacional de Pesquisa, pela

Universidade Federal de Viçosa - UFV. Foram gerados dois documentos de patentes: “Fontes, M. P. F & Dias, A. C. (2016 a). *Processos de síntese de misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita*. Documento de Patente BR 10 2016 001882 0” e “Fontes, M. P. F & Dias, A. C. (2016 b). *Processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita*. Documento de patente BR 10 2016 001883 8”.

Os métodos de síntese mineral desenvolvidos são de fácil condução, sendo passíveis de realização em laboratórios de química, mineralogia do solo, geoquímica, fármacos e afins, através do uso de equipamentos destinados a análise de rotina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Addai-Mensah, J. (1997). Surface and structural characteristics of gibbsite precepitated from pure, synthetic Bayer liquor. *Minerals engineering*, 10(1), 81-96.

Alwitt, R. S., Diggle, J. W., & Vijn, A. K. (1976). Oxides and oxide films. *Vol. 4Dekker, New York*, 169-254.

Александровна, И. Л.; Валерьевна, Х. И.; Николаевич, П. В.; Aleksandrovna, I. L. ; Valer'evna, K. I.; Nikolaevich, P.V.(2010). . Granular active aluminium oxide and preparation method thereof. Patent ru02390495. Disponível em:

<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=ru29549333&recNum=1&office=&queryString=FP%3A%2802390495%29&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=2>

Bersh, A.V., N.N. Zhukov, L. IvanovYu, V.K. Ikonnikov, A. MazalovYu, V.Y. Ryzhkinand O.A. Trubachev. (2004). Method for production of hydroxide or oxide of aluminum and hydrogen. PatentWO2004071950. Patent Russian Federation №. 2223221. Disponível em:

<https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=WO2004071950&redirectedId=true>

Bilandzic, G.; Brown, N.; Putz, N. (2001). Process for the production of aluminium hydroxide. Patent CA2377148. Disponível em:

<https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=CA93985196&redirectedId=true>

Bloch, H. S. (1956) Production of alumina. Patent US2758011. United States Patent № 315.412. Disponível em:

<https://www.google.com.br/patents/US2758011?dq=US2758011&hl=pt-BR&sa=X&ved=0CBsQ6AEwAGoVChMI6baZ0cWcyQIVBWImCh3vhQTV>

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

Chichagov, A. V., Varlamov, D. A., Dilanyan, R. A., Dokina, T. N., Drozhzhina, N. A., Samokhvalova, O. L., & Ushakovskaya, T. V. (2001). MINCRYST: a crystallographic database for minerals, local and network (WWW) versions. *CrystallographyReports*, 46(5), 876-879.

Constantino, V. R. L., Araki, K., de OSilva, D., & de Oliveira, W. (2002). Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, 25(3), 490-498.

Cornely, K. W. & Keith, C. D. (1970). Method for the production of alumina trihydrate dominant in bayerite. Patent US3494733. United States Patent № 416.902. Disponível em:

<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US36406404&redirectedID=true>.

DERWENT - Web of Science. Disponível em:

http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=1DNFnw68GICMFxjbdh9&preferencesSaved

Espacenet- European Patent Office.

http://lp.espacenet.com/advancedSearch?locale=pt_LP.

Espinoza, R.; Jothimurugesan, K.; Jin, Y.; Ortego, J.; Fjare, K.; Ortego, B. (2008). Stabilized boehmite-derived catalyst supports, catalysts, methods of making and using. Patent US20080039539. Disponível em:

<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US42528861&recNum=1&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=&tab=PCTDescription>.

EUA - USPTO. Disponível em: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-bool.html>

Fontes, M. P. F & Dias, A. C. (2016 a). Processos de síntese de misturas minerais compostas por bayerita, nordstrandita e bohemita. Documento de Patente BR 10 2016 001882 0. . Disponível em: <http://revistas.inpi.gov.br/rpi/>

Fontes, M. P. F & Dias, A. C. (2016 b). Processo de síntese de hidróxido de alumínio mal cristalizado e bayerita. Documento de patente BR 10 2016 001883 8. Disponível em: <http://revistas.inpi.gov.br/rpi/>

Fontes, M. P. F., & Weed, S. B. (1991). Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, 55(4), 1143-1149.

Gale, J. D., Rohl, A. L., Milman, V., & Warren, M. C. (2001). An ab initio study of the structure and properties of aluminum hydroxide: gibbsite and bayerite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(42), 10236-10242.

Georgievna, L. N.; Георгиевна, Л. Н.; Pavlovna, N. M.; Павловна, Н.; Konstantinovna, P. N.; Константиновна, П. Н.; Iosifovich, P. A.; Иосифович, П. А.; Nikolaevich, E. D.; Дмитрийниколаевич. Е.; Petrovna, L. L.; Петровна, Л. Л.; Nikolaevich. K. A. Николаевич, К. А. (1990). Method for production of bayerite. Patent su01761670. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=su28270111&redirectedID=true>.

Google patents. Disponível em:

http://www.google.com.br/advanced_patent_search.

Gulf Research Development Company (1964). Method for the preparation of certain forms of alumina and alumina hydrate. Patent GB963486. Disponível em:

<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB134875283&redirectedID=true>.

Hsu, P. H. (1989). Aluminumhydroxidesandoxyhydroxides. *Minerals in soil environments*, (mineralsinsoile), 331-378.

INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual. Disponível em:
<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/LoginController?action=login>.

Isupova L.A.; Исупова Л.А.; Kharina I.V.; Харина И.В., Marchuk A.A., Марчук А.А.; Krugljakov V.Ju.; Кругляков В.Ю.; Soboleva G.A.; Соболева Г.А.; Tanashev Ju.Ju.; Танашев Ю.Ю.; Moroz Eh.M.; Мороз Э.М.; Parmon V.N.; Пармон В.Н. (2004). Method of producing bayerite-structure aluminum hydroxide and aluminum eta-oxide based thereof. Patent ru02237018. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=ru29572880&redirectedID=true>.

Jia, Y., Xu, L., Fang, Z., & Demopoulos, G. P. (2006). Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite. *Environmental science & technology*, 40(10), 3248-3253.

John, C. & Stanley, B. (1961). The production of alumina. Patent GB867186. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB134763349&redirectedID=true>.

JPlatPat- Japan Platform for Patent Information. Disponível em:
<https://www19.jplatpat.inpit.go.jp/PA1/cgi-bin/PA1INIT?1445346084903>.

Jun, L; Raff, I. A.; Yanzhen, H.; Yuzhong, S.; Hongtao, W. (2013). Preparation method of gamma-aluminum oxide. Patent CN103387250. Disponível em:
<http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=CN&NR=103387250A&KC=A&FT=D>.

Kumara, C. K., Ng, W. J., Bandara, A., & Weerasooriya, R. (2010). Nanogibbsite: Synthesis and characterization. *Journal of colloid and interface science*, 352(2), 252-258.

Lefèvre, G., & Fédoroff, M. (2002). Synthesis of bayerite (β -Al (OH) ₃) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. *Materials Letters*, 56(6), 978-983.

Misra, C. (Ed.). (1986). *Industrial alumina chemicals*. American Chemical Society.

Mitsubishi Chemical Industries Ltd. (1967). Catalysts for ethylene polymerization. Patent GB1148832. № 798/67 Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB135317884&recNum=1&office=&queryString=GB1148832&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=2>.

Mitsubishi Chemical Industries Ltd. (1969). Process for preparing pure hydrated alumina. Patent GB1317527. № 33123/71 Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB135502081&recNum>

=1&office=&queryString=FP%3A%28GB1317527%29&prevFilter=&sortOption=Pub+Date+Desc&maxRec=2.

Musić, S., Dragčević, Đ., & Popović, S. (1995). Formation of boehmite via precipitation from aqueous solutions. *Materials Letters*, 24(1), 59-64.

Musić, S., Dragčević, Đ., Popović, S., & Vdović, N. (1999). Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl₃ solutions in alkaline medium. *Materials chemistry and physics*, 59(1), 12-19.

Notari, B. & Tolomei, M. (1968). Process for the preparation of bayerite alumina. Patent US3367741. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=US36310525&redirectedID=true>.

Peter Spence & Sons Ltd. (1969). Improvements in or relating to catalysts. Patent GB1138444. N° 4159/66. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB135308038&redirectedID=true>.

Phambu, N., Humbert, B., & Burneau, A. (2000). Relation between the infrared spectra and the lateral specific surface areas of gibbsite samples. *Langmuir*, 16(15), 6200-6207.

Renaudin, G., & François, M. (1997). Bayerite: Electrochemical Synthesis and Mechanism of Formation. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27(7), 947-966.

Santos, P. S., Vallejo-Freire, A., & Santos, H. S. (1953). Electron microscope studies on the aging of amorphous colloidal aluminium hydroxide. *Kolloid-Zeitschrift*, 133(2-3), 101-107.

Scamehorn, J. F. & Bendig, L. L. (1981). Method for producing bayerite. Patent CA1097889. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=CA93497704&recNum=4&office=&queryString=FP%3A%281097889%29&prevFilter=&sortOption=Data+pub+ordem+inversa&maxRec=8>.

Schmidt, H. D. & Husmann, A. (1991). Very finely divided hydrargillite prodn. with low alkali content - by hydrothermal crystallisation using small amt. of seed suspension prepd. from gel. Patent DE000004014490. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=DE102824346&redirectedID=true>.

Sinclair Refining Company (1959). Preparation of an alumina hydrate composition. Patent GB825414. Disponível em:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=GB134737953&redirectedID=true>.

Sweegers, C., De Coninck, H. C., Meekes, H., Van Enkevort, W. J. P., Hiralal, I. D. K., & Rijkeboer, A. (2001). Morphology, evolution and other characteristics

of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. *Journal of Crystal Growth*, 233(3), 567-582.

Thompson, R. (1995). *Industrial inorganic chemicals: production and uses*. Royal Society of Chemistry.

Wefers, K., & Misra, C. (1987). Alcoa Technical Paper No. 19. *Alcoa Laboratories, Pittsburgh, PA*.

Wells, A. F. (2012). *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press.

WIPO – World Intellectual Property Organization. Disponible em:
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/structuredSearch.jsf>.

You, S., Li, Y., Zhang, Y., Yang, C., & Zhang, Y. (2013). Synthesis of Uniformly Spherical Bayerite from a Sodium Aluminate Solution Reacted with Sodium Bicarbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(36), 12710-12716.

CONCLUSÕES GERAIS

O modelo de Langmuir descreveu de forma eficiente o processo de adsorção de arsênio (V) para as matrizes minerais: hematita, goethita, hidróxido de alumínio mal cristalizado, ferridrita 2-linhas, hidrotalcita, hidrotalcita calcinada e para as misturas binárias e ternárias entre os minerais: hidróxido de alumínio mal cristalizado, hidrotalcita calcinada e ferridrita 2-linhas.

A máxima capacidade de adsorção de arsênio (V) foi apresentada pela hidrotalcita calcinada, utilizada de forma individual, porém a utilização de 100% de tal adsorvente mantém as soluções aquosas com níveis elevados de arsênio (V) nas soluções, independente da dose inicial do contaminante.

Para que os limites de arsênio (V), na solução de equilíbrio do adsorvente hidrotalcita calcinada, se mantenham em níveis não detectáveis do elemento, é necessária a mistura de hidróxido de alumínio mal cristalizado e/ou ferridrita 2-linhas, com a hidrotalcita calcinada.

A opção pela utilização de uma matriz mineral depende não somente da capacidade máxima de adsorção de arsênio (V), mas também da concentração remanescente do contaminante nas soluções aquosas. Dependendo da finalidade de utilização do adsorvente (tratamento de resíduos ácidos ou tratamento de soluções aquosas a fim de tornar a água potável, por exemplo), e da concentração de arsênio (V) no meio, um adsorvente mesmo com elevada capacidade máxima de adsorção de arsênio (V), pode não ser capaz de manter a solução de equilíbrio, com níveis reduzidos do elemento.