

THIAGO VINÍCIUS TOLEDO

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO(V) PELO COMPÓSITO
MAGNÉTICO HIDROALCITA-FERRO E SEU EMPREGO NA REMOÇÃO
DESTE ELEMENTO DE ÁGUAS DA REGIÃO DO QUADRILÁTERO
FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

T649a
2010

Toledo, Thiago Vinícius, 1983-

Adsorção e dessorção de arsênio(V) pelo composto magnético hidrotalcita-ferro e seu emprego na remoção deste elemento de águas da Região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais / Thiago Vinícius Toledo. – Viçosa, MG, 2010. xvi, 86f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 76-85.

1. Hidrotalcita. 2. Arsênio – Absorção e adsorção. 3. Água - Purificação - Remoção de arsênio. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

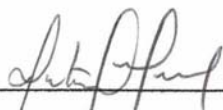
CDD 22.ed. 543

THIAGO VINÍCIUS TOLEDO

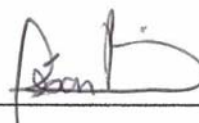
**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO(V) PELO COMPÓSITO
MAGNÉTICO HIDROCALCITA-FERRO E SEU EMPREGO NA REMOÇÃO
DESTE ELEMENTO DE ÁGUAS DA REGIÃO DO QUADRILÁTERO
FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

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

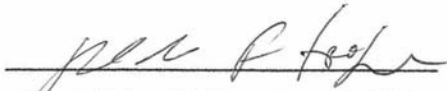
APROVADA: 12 de fevereiro de 2010.



Prof. Antônio Augusto Neves
(Co-orientador)



Prof. César Reis
(Co-orientador)



Prof. Reinaldo Francisco Teófilo



Prof.ª Gilmore Antônia da Silva



Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

Dedico esta conquista à memória de alguém muito especial, que sempre será para mim um exemplo de vida e dignidade e que mesmo não estando aqui, me observa e me protege - o meu vovô Joaquim Enedino Toledo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o guia da minha vida;

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, por toda a infra - estrutura concedida;

Ao CNPq e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro;

Ao professor, orientador e amigo Carlos Roberto Bellato, por seus ensinamentos, que tanto contribuem para o meu crescimento pessoal e profissional;

Aos professores Antônio Augusto Neves e César Reis, por aceitarem o convite para serem meus co-orientadores;

Aos professores Reinaldo Francisco Teófilo e Gilmare Antônia da Silva, por aceitarem o convite para participarem da banca examinadora desta dissertação;

A todos os meus amigos e colegas de laboratório, em especial ao Rafael Rosário, por ser meu “braço direito” durante a parte experimental desta dissertação;

Aos amigos da república: Paulo, Mário, Evan, Alisson, Phellipe, Bruno e Zé, pelo bom convívio e amizade;

Aos meus queridos pais, Fátima e Mauro, por dedicarem suas vidas ao objetivo maior de me ajudar a vencer nos estudos;

À minha vovó Maria, à minha irmã Renata e ao meu cunhado Mauro Florêncio, pela torcida;

À Tatianne, pelo amor, companheirismo e por compartilhar comigo grande parte dos meus sonhos;

Aos amigos Ricardo, Leandro, Alex e Zé, pelas boas conversas na sala do Absorção Atômica;

Enfim, a todos os meus amigos e familiares, por se alegrarem com esta minha conquista.

Muito Obrigado!

BIOGRAFIA

Thiago Vinícius Toledo, filho de Mauro Joaquim Toledo e Fátima do Carmo Pereira Toledo, nasceu em Guiricema, Minas Gerais, em 23 de novembro de 1983.

Em maio de 2002 ingressou no curso de graduação em Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se como Bacharel e Licenciado em agosto de 2007.

Foi tutor nível 1 pelo Programa de Apoio às Ciências Básicas da UFV, sob a orientação da professora Dr^a. Mayura Marques Magalhães Rubinger, atuando nas disciplinas de Tutoria em Química Analítica Aplicada e Tutoria em Química Geral.

Em março de 2008 ingressou no programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em 12 de fevereiro de 2010.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xv
1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura.....	4
2. 1. Arsênio: Ocorrência, toxicidade e determinação por EAA-GH.....	4
2. 2. Hidróxidos duplos lamelares: Estrutura, síntese e aplicação.....	8
3. AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HIDROTALCITA-FERRO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO(V).....	12
Resumo.....	12
Abstract.....	14
3. 1. Introdução.....	16
3. 2. Parte experimental.....	17
3. 2. 1. Síntese da hidrotalcita e do compósito hidrotalcita-ferro (HT-Fe).....	17
3. 2. 2. Caracterização dos materiais.....	18
3. 2. 3. Efeito da dosagem do adsorvente.....	19
3. 2. 4. Adsorção de As(V) pela HT- Fe em função do pH.....	19
3. 2. 5. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo compósito HT- Fe.....	20
3. 2. 6. Estudo das isotermas de adsorção.....	20
3. 2. 7. Efeito de outros íons.....	21
3. 2. 8. Dessorção.....	21
3.3. Resultados e Discussão.....	22
3. 3. 1. Análise do adsorvente.....	22
3. 3. 2. Efeito da dosagem do adsorvente.....	26
3. 3. 3. Efeito do pH.....	27
3. 3. 4. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo compósito HT- Fe.....	29
3. 3. 5. Cinética de adsorção.....	31
3. 3. 6. Isotermas de adsorção.....	34

3. 3. 7. Efeito de outros íons.....	36
3. 3. 8. Dessorção.....	37
3.4. Conclusões.....	38
4. AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HIDROTALCITA-FERRO CALCINADO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO(V).....	40
Resumo.....	40
Abstract.....	41
4. 1. Introdução.....	42
4. 2. Parte experimental.....	43
4. 2. 1. Síntese do compósito hidrotalcita-ferro calcinado.....	43
4. 2. 2. Síntese da hidrotalcita – Etapa I.....	43
4. 2. 3. Preparo do compósito magnético – Etapa II.....	44
4. 2. 4. Calcinação – Etapa III.....	44
4. 2. 5. Determinação do teor de magnésio, alumínio e ferro.....	44
4. 2. 6. Adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500 em função do pH.....	45
4. 2. 7. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500.....	45
4. 2. 8. Estudo das isothermas de adsorção.....	46
4. 2. 9. Efeito da competição de íons na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500.....	46
4. 2. 10. Experimentos de dessorção.....	46
4.3. Resultados e discussão.....	47
4. 3. 1. Determinação do teor de magnésio, alumínio e ferro.....	47
4. 3. 2. Adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500 em função do pH.....	48
4. 3. 3. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500.....	49
4. 3. 4. Cinética de adsorção.....	50
4. 3. 5. Estudo das isothermas de adsorção.....	54
4. 3. 6. Efeito da competição de íons na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500.....	57
4. 3. 7. Experimentos de dessorção.....	58
4. 4. Conclusões.....	61
5. ANÁLISE DE AMOSTRAS NATURAIS.....	62

5. 1. Caracterização físico-química das amostras de água.....	62
5. 1. 1. Determinação de oxigênio dissolvido.....	63
5. 1. 2. Determinação de cloreto.....	64
5. 1. 3. Determinação de nitrato.....	64
5. 1. 4. Determinação de fósforo.....	64
5. 2. Especificação de arsênio.....	65
5. 2. 1. As inorgânico total.....	66
5. 2. 2. As(III).....	66
5. 2. 3. As(V).....	66
5. 3. Aplicação do adsorvente HT-Fe e HT-Fe 500 na remoção de arsênio das amostras de águas naturais.....	66
5. 4. Resultados e discussão.....	67
5. 5. Conclusões.....	75
6. Referências Bibliográficas.....	76
Anexo 1.....	86

RESUMO

TOLEDO, Thiago Vinícius, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2010. **Adsorção e dessorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita-ferro e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Co-orientadores: Antônio Augusto Neves e César Reis.

No presente trabalho a hidrotalcita teve as suas propriedades de adsorção e troca aniônica combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético (HT-Fe). Este adsorvente teve o seu potencial de atuação avaliado na remoção de espécies de As(V) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram determinadas e as concentrações de arsênio, para todos os casos, foram obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando um gerador de hidretos (EAA-GH). Posteriormente, o compósito magnético HT-Fe foi submetido à calcinação com o objetivo de intensificar suas propriedades de adsorção e troca aniônica por meio do aumento da área superficial, da porosidade e também do “efeito memória”. Este adsorvente calcinado a 500 °C (HT-Fe 500) também teve o seu potencial de atuação avaliado na remoção de espécies de As(V) em águas. Tanto para o HT-Fe quanto para HT-Fe 500 o modelo cinético que melhor explica o processo de remoção do adsorvato, com $R^2 > 0,961$ para o HT-Fe e $R^2 > 0,981$ para o HT-Fe 500, foi o de pseudo segunda ordem, sugerindo que a quimissorção atua como etapa determinante no mecanismo de adsorção. A constante relacionada à velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem mostrou-se dependente da concentração inicial do adsorvato e de comportamento inversamente proporcional, atingindo, no caso do HT-Fe, valor de $0,441 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V) e $3,09 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ quando a concentração inicial de As(V) era de $160,0 \text{ mg L}^{-1}$; já para o HT-Fe 500 o valor obtido foi de $2,173 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V) e $0,0114 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para a concentração inicial de As(V) igual a $160,0 \text{ mg L}^{-1}$. No equilíbrio o modelo de isoterma que melhor explica o processo de adsorção, para ambos os adsorventes, é o proposto por Langmuir, indicando que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos idênticos, onde cada um retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não

depende da quantidade de material adsorvido e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada. Observou-se que a capacidade de adsorção máxima de As(V) estimada por este modelo para o HT-Fe 500 é $31,81 \text{ mg g}^{-1}$. Esta capacidade é 3,12 vezes superior à apresentada pelo HT-Fe ($10,19 \text{ mg g}^{-1}$) para o mesmo valor de pH (7,0) e com uma dosagem em solução 2,5 vezes maior que a utilizada para o HT-Fe 500. Em valores de pH iguais a 4,0 e 9,0, o HT-Fe apresentou ainda capacidades máximas de adsorção iguais a 24,09 e $10,19 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. O adsorvente HT-Fe é facilmente recuperado por dessorção, sendo o melhor resultado obtido quando utilizado como dessorvente uma solução de NaOH 20% m/v, que dessorveu 81,7% da massa do adsorvato impregnada em 100,0 mg do composto HT-Fe. Para o dessorvente NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) não houve nenhuma alteração da estrutura original do adsorvente e obteve-se 53,8% de dessorção da massa do adsorvato impregnada em 100,0 mg do mesmo. Para o HT-Fe 500 os melhores resultados obtidos na dessorção também foram para a solução de NaOH 20% (m/v) e para as soluções resultantes da combinação entre NaOH e NaCl, onde se constatou novamente que a massa dessorvida aumenta significativamente do primeiro para o segundo ciclo de dessorção. O potencial de atuação de ambos adsorventes, calcinado e não calcinado, também foi testado diante de amostras de águas naturais contaminadas por arsênio coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG. Os resultados das análises em água mostraram concentrações de As total variando entre 2,82 e $195,9 \mu\text{g L}^{-1}$, evidenciando que em algumas amostras as quantidades estão muito superiores ao limite máximo recomendado pelos órgãos brasileiros de monitoramento de águas destinadas ao consumo humano, que é de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Com isso, os níveis de remoção de As atingiram 92,75% com o composto HT-Fe e 95,33 % com o HT-Fe 500 para a amostra real mais concentrada.

ABSTRACT

TOLEDO, Thiago Vinícius, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2010. **Adsorption and desorption of arsenic(V) by the magnetic hydrotalcite-iron composite and its employment in the removal of this element from water in the Iron Quadrangle region, Minas Gerais.** Advisor: Carlos Roberto Bellato. Co-advisors: Antônio Augusto Neves and César Reis.

In the present study, adsorption and ion exchange properties of hydrotalcite were combined with the magnetic properties of iron oxide to produce a magnetic adsorbent (HT-Fe). Its adsorbent potential was evaluated for removal of As(V) species from aquatic solutions. Optimal adsorption conditions were determined and the arsenic concentrations, in all cases, were obtained by hydride generation - atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Later, the HT-Fe magnetic compound was submitted to calcinations with the objective of intensifying its adsorption and anionic exchange properties by mean of increasing the surface areas, porosity and also the “memory effect”. This calcined adsorbent at 500 °C (HT-Fe 500) also had its potential evaluated for removal of As(V) species from water. For both the HT-Fe and HT-Fe 500, the kinetic model which best explained the adsorption removal process, with $R^2 > 0.961$ for HT-Fe and $R^2 > 0.981$ for HT-Fe 500, was of pseudo second order suggesting that chemisorption is the determining stage in the adsorption mechanism. The constant related to adsorption velocity of pseudo second order showed to be dependent on the initial concentration of the adsorbate and of proportionally inverse behavior, reaching, in the case of HT-Fe, a value of $0.441 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for 1.0 mg L^{-1} of As(V) and $3.09 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ when the initial concentration of As(V) was 160.0 mg L^{-1} ; however for HT-Fe 500 the obtained value was $2.173 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for 1.0 mg L^{-1} of As(V) and $0.0114 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for an initial As(V) concentration equal to 160.0 mg L^{-1} . At equilibrium the isotherm model that best explained the adsorption process, for both adsorbents, was that proposed by Langmuir, indicating the adsorbent possessed a defined number of identified active sites where each retains only one adsorbate molecule; also, the adsorption energy is not dependent on the quantity of material adsorbed and the adsorbed species do not react with the medium or among themselves, being that adsorption is restricted to a monolayer. It was observed that the

maximum As(V) adsorption capacity estimated in this model for HT-Fe 500 is 31.81 mg g^{-1} . This capacity is 3.12 times greater than that presented by HT-Fe (10.19 mg g^{-1}) for the same pH (7.0) and with a solution 2.5 times more concentrated than that used for HT-Fe 500. At pH values of 4.0 and 9.0, the HT-Fe presented maximal adsorption capacities of 24.09 and 10.19 mg g^{-1} , respectively. The HT-Fe adsorbent is easily recovered by desorption where the best result was obtained when using a desorbing solution containing NaOH 20% w/v, which desorbed 81.7% of the adsorbate mass impregnated in 100.0 mg of the HT-Fe composite. Yet for the NaOH 3% (w/v) + NaCl 5% (w/v) there was no alteration in the original structure of adsorbent and 53.8% of the adsorbate mass impregnated in 100.0 mg of the same composite was desorbed. For the HT-Fe 500 the best obtained desorption results were also for the NaOH 20% (w/v) and for the solutions resulting from NaOH and NaCl combination, where it was again found that the desorbed mass increased significantly from the first to second desorption cycle. The actuation potential of both adsorbents, calcined and non-calcined, was also tested using natural water samples contaminated with arsenic collected in the Iron Quadrangle region, MG. Results of the analyses in water showed total As concentrations varying between 2.82 and 195.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, demonstrating that in some samples this quantity is greater than the maximum limited recommended by Brazilian administration for monitoring of water destined for human consumption, which is 10.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. The As removal rate was 92.75% with the HT-Fe composite and 95.33% with HT-Fe 500 for the concentration real sample.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição de (a) arsenito e (b) arsenato em função do pH.....	6
Figura 2. Representação esquemática da estrutura dos HDLs.....	9
Figura 3. Esquema representando a propriedade do efeito de memória.....	11
Figura 4. Difratoformas de Raios-X: (a) hidrotalcita (HT), (b) óxido de Ferro e (c) compósito hidrotalcita-ferro (HT-Fe).....	22
Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura: (a) hidrotalcita-ferro (escala = 10 μm) e (b) hidrotalcita (escala = 10 μm).....	24
Figura 6. Espectros obtidos na região do infravermelho para (a) hidrotalcita e (b) para o compósito magnético HT-Fe.....	25
Figura 7. Remoção percentual e remoção de As(V) por unidade de massa do adsorvente HT-Fe. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L^{-1} ; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C e pH = 7,0.....	27
Figura 8. Adsorção de As(V) no compósito hidrotalcita-ferro (HT-Fe) em função da variação do pH. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L^{-1} ; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C e concentração do adsorvente 5,0 g L^{-1}	28
Figura 9. Efeito do tempo de contato e da concentração na adsorção de As(V) pela HT-Fe. Condições experimentais: tempo =12 h; temperatura = 25 °C e concentração do adsorvente 5 g L^{-1}	30
Figura 10. Adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500 em função da variação de pH. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L^{-1} ; tempo de contato 24 h; temperatura 25 °C e concentração do adsorvente 2 g L^{-1}	49

Figura 11. Efeito do tempo e da concentração inicial na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) (a) 1,0; (b) 10,0; (c) 75,0; e (d) 160 mg L⁻¹; tempo = 12 h; temperatura = 25 °C; pH = 7,0 e concentração do adsorvente 2 g L⁻¹ 50

Figura 12. Dessorção de arsênio(V) do compósito magnético calcinado HT-Fe 500. Condições experimentais: tempo = 12 h; e temperatura = 25 °C..... 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares e intensidade relativa para o difratograma da hidrotalcita obtido na figura 1.....	23
Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a adsorção de As (V) em HT-Fe obtidos através da linearização dos modelos propostos.....	33
Tabela 3. Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para o compósito HT-Fe e para a hidrotalcita (HT).....	35
Tabela 4. Efeito da adição equimolar de alguns ânions na remoção de As(V) pela HT-Fe em diferentes valores de pH.....	36
Tabela 5. Composição das soluções de dessorção e razões para a dessorção de As(V) do adsorvente HT-Fe.....	37
Tabela 6. Teor metálico nos adsorventes não calcinados e calcinados.....	47
Tabela 7. Equações lineares para os três modelos cinéticos testados na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500.....	51
Tabela 8. Parâmetros cinéticos obtidos em pH 7,0 para a adsorção das espécies de As(V) no compósito magnético hidrotalcita-ferro calcinado HT-Fe 500.....	52
Tabela 9. Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para o compósito hidrotalcita-ferro calcinado (HT-Fe 500) e para a hidrotalcita calcinada (HT 500).....	56
Tabela 10. Efeito da adição de alguns ânions na remoção de As(V) pelo compósito HT-Fe, 500 em valor de pH = 7,0.....	58

Tabela 11. Composição das soluções para promoção da dessorção de As(V) do HT-Fe 500.....	59
Tabela 12. Programação do forno de microondas industrial (MILESTONE, 2002).....	63
Tabela 13- Preparo dos padrões utilizados para construção da curva analítica para determinação de fósforo.....	65
Tabela 14 - Características físicas e químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto - MG.....	68
Tabela 15 - Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.....	70
Tabela 16. Análises dos ânions cloreto, nitrato e fosfato nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.....	72
Tabela 17. Concentrações de As(III) e As (V) em amostras de água coletadas na cidade de Ouro Preto e no Ribeirão do Carmo.....	73
Tabela 18. Remoção de As das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente HT-Fe (5 g L ⁻¹).....	74
Tabela 19. Remoção de As das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente HT-Fe 500 (2 g L ⁻¹).....	74

1. Introdução

As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (AGUIAR-PALERMO *et al.*, 2002). Estes metais quando lançados sem tratamento prévio são altamente móveis no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar (BAILEY *et al.*, 1999; KUMAR *et al.*, 2006). A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza carcinogênica e tóxica [JOHNSON *et al.*, 2002; GUPTA *et al.*, 2004).

O arsênio apresenta grande toxicidade, constituindo também um grande problema ambiental para o nosso planeta. Este elemento é encontrado naturalmente em alguns minerais presentes em rochas, sendo freqüentemente associado a depósitos de ouro. Pela atividade de mineração do ouro, o minério contendo arsênio é trazido à superfície e por isso a lixiviação de minas abandonadas de ouro, de décadas e séculos atrás, pode ser ainda uma fonte significativa de poluição por este elemento em sistemas aquáticos e conseqüentemente para todo o meio ambiente (BAIRD, 2002). As fontes de arsênio para o ambiente podem também ser devido ao uso continuado de seus compostos como pesticidas, da sua emissão durante a mineração e fundição de chumbo, cobre, níquel, da produção de ferro e aço e da combustão de carvão, do qual é um contaminante (BORBA, 2002).

As tecnologias tradicionais para o tratamento de água (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) em geral não são totalmente eficientes na remoção de traços de metais solúveis em águas. A precipitação de metais pesados na forma de colóides ou de gel amorfo e sua ocorrência na forma de ânions, bem como a presença de substâncias complexantes em solução, dificultam o processo de precipitação. Assim, a adsorção torna-se um importante processo de separação, muito usado na Química para a remoção de espécies metálicas de água (CHAVES *et al.*, 2009). O processo de adsorção em fase sólida é uma alternativa para a remoção de compostos de arsênio. Diversos materiais baseados na presença de ferro têm sido empregados como adsorventes devido principalmente à necessidade de pouco pré-tratamento químico da solução e por apresentarem vantagens,

principalmente devido à formação do complexo Fe:As muito estável (BRADRUZZAMAN *et al.*, 2004; LAKSHMIPATHIRAJ *et al.*, 2006 citados por FAGUNDES *et al.*, 2008).

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares com elevada capacidade de troca aniônica, sendo muito utilizadas como adsorventes de contaminantes.

A aplicação de compósitos magnéticos para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Compósitos magnéticos podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção podem ser separados por um simples processo magnético (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

No Brasil, existem diversos casos de contaminação de águas, solos e sedimentos por arsênio provocados por atividades de mineração. No estado do Amapá, em Vila de Santana, a 30 Km da capital Macapá, e áreas ao norte do Estado, no município de Serra do Navio, lençóis freáticos apresentam-se contaminados por arsênio devido ao lançamento de rejeitos produzidos durante o processamento do manganês (SANTOS *et al.*, 2003). Em Minas Gerais, a região conhecida como Quadrilátero Ferrífero apresenta diversas mineralizações auríferas sulfetadas, com as quais a distribuição de arsênio guarda importante associação. Esta região é considerada uma das mais mineralizadas do globo e seus depósitos minerais estão entre os mais bem conhecidos. A região vem sendo explorada desde meados do século XVII e os metais associados aos minérios vêm sendo historicamente liberados para os cursos d'água que drenam a região (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; DESCHAMPS *et al.*, 2002; BORBA *et al.*, 2003; MELLO *et al.*, 2006; GONÇALVES *et al.*, 2007)

Na Bacia do Rio das Velhas, em parte situada no Quadrilátero Ferrífero, o arsênio é encontrado em águas superficiais em concentrações acima dos limites preconizados para o consumo humano (IGAM, 2003). Segundo BORBA *et al.* (2004), níveis elevados de arsênio estão presentes em águas subterrâneas captadas e utilizadas para o abastecimento das cidades de Ouro Preto e Mariana. A contaminação humana na região foi pesquisada por MATSCHULLAT *et al.* (2000) por meio da avaliação dos teores de arsênio em urina de crianças de 7 a 12 anos, tendo sido encontrados valores entre 2 e 106

$\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que 22% das crianças apresentaram concentrações acima de $40 \mu\text{g L}^{-1}$, para as quais os efeitos tóxicos não podem ser excluídos. Segundo o autor, as principais vias de contaminação seriam pelo consumo de peixes e água dos rios.

A ingestão de água, especialmente subterrânea, constitui a principal fonte de arsênio para maioria das pessoas. Em muitos alimentos existem pequenos níveis de arsênio e, efetivamente, uma quantidade traço desse elemento é essencial para a boa saúde das pessoas (BAIRD, 2002).

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho consistiu em produzir um adsorvente que combinasse as propriedades de adsorção e troca aniônica da hidrotalcita com as propriedades magnéticas do óxido de ferro e aplicá-lo na adsorção e dessorção de As(V), visando a remoção deste elemento de amostras de águas superficiais e subterrâneas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais. Estas águas normalmente apresentam elevada concentração de arsênio e são utilizadas para o consumo humano. A determinação das concentrações das espécies de As e do teor total deste elemento nas referidas amostras de água foi feita pelo método de espectrometria de absorção atômica utilizando a técnica de geração de vapor a quente.

Este trabalho apresentou ainda os seguintes objetivos específicos: a síntese da hidrotalcita, que será combinada com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro, produzindo o adsorvente magnético hidrotalcita-Ferro (HT-Fe); a caracterização do compósito hidrotalcita-Ferro e também da hidrotalcita através da análise de espectrometria no infravermelho (IV), difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura; estudos de pH ótimo, cinética, isoterma de adsorção; avaliação da adsorção competitiva de íons na capacidade de adsorção e dessorção de espécies de As(V) pelo compósito hidrotalcita-Ferro; caracterização física e química das amostras de águas superficiais e subterrâneas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, MG, além da aplicação do adsorvente preparado no processo de remoção de arsênio destas amostras.

Os resultados obtidos apontaram as condições ideais, tais como tempo de retenção, competitividade em presença de outros íons, pH e concentração até os limites estabelecidos pela Legislação Brasileira; tais resultados servirão

ainda de base para estudos posteriores no que se refere a processos de descontaminação ambiental das águas da região estudada utilizando um adsorvente cuja principal vantagem seria a sua eficiente remoção e recuperação por imantação.

2. Revisão de Literatura

2.1. Arsênio: Ocorrência, toxicidade e determinação por EAA-GH

O arsênio (As) pertence à família 15 (ou grupo V) da tabela periódica e, em seus compostos, pode apresentar-se no estado de oxidação 3^+ , 5^+ e 3^- . É um metal cinza prateado com a superfície brilhante, a qual torna-se opaca na presença da umidade do ar. Enquanto “Arsenikon”, nome originário do grego que significa “valente, temível, desafiador”, foi atribuído aos sulfetos naturais contendo o elemento, a palavra arsênio ficou conhecida através dos tempos pelo poder de suas propriedades letais e, hoje em dia, é sinônimo de toxidez. Sua abundância na crosta terrestre é de aproximadamente 0,0006%, distribuídos como traços em minerais, o que implica em pouca importância econômica, sendo a arsenopirita (FeAsS) o mineral que mais contribui para a sua obtenção (46% em peso). O As encontra-se também como contaminante nos minérios de ouro, cobalto, níquel, antimônio e manganês (MORETTO, 2001).

A introdução do arsênio no meio ambiente, especialmente em sistemas aquáticos, tem várias fontes, as quais podem ser de origem natural e antropogênica. As fontes naturais de contaminação por arsênio abrangem minerais e rochas que contêm As e os solos e sedimentos formados a partir dessas rochas, assim como os fenômenos geotermiais e vulcânicos. As fontes antropogênicas incluem atividades relacionadas à preservação de madeira, à utilização do elemento na agricultura (geralmente em pesticidas), aos rejeitos provenientes da mineração, das atividades de refino dos metais não ferrosos e da queima de carvão, rico em As (BORBA, 2002 citado por PATACA *et al.*, 2005).

No Brasil, as fontes naturais de contaminação por As, identificadas até o momento, estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos

sulfetados, como as da região do Quadrilátero Ferrífero, em MG, as da Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), as da Mina III (Crixás, GO) e as do Vale do Ribeira (SP). As fontes antropogênicas já identificadas no Brasil são pontuais e estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos acima mencionados. Só o Quadrilátero Ferrífero respondeu pela produção de 1.300 t de Au nos últimos três séculos e, considerando a razão As/Au nos minérios, estima-se que pelo menos 390.000 t de As devem ter sido liberadas para o ambiente (BORBA *et al.*, 2000 citado por PATACA *et al.*, 2005). Em Bangladesh, por exemplo, a contaminação de água por arsênio tem ameaçado a saúde pública de milhões de pessoas. Inúmeros casos de lesões na pele já foram diagnosticados, enquanto casos de câncer de pele e alguns outros tipos de câncer ainda estão sendo investigados e correlacionados com o alto teor de arsênio nas águas da região (SMITH *et al.*, 2000 citado por PATACA *et al.*, 2005).

O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. Arsênio em águas naturais pode ocorrer como As(III) (arsenito), As(V) (arseniato), íon monometilarsênico (MMA) e íon dimetilarsínico (DMA). Águas subterrâneas contêm arsênio como arsenito e arseniato. Em águas de mar, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito e arseniato ocorrem junto com MMA e DMA (ANDERSON *et al.*, 1986 citado por BARRA *et al.*, 2000).

A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio, segundo ANDERSON *et al.*, 1986 e BURGUERA *et al.*, 1991 citados por BARRA *et al.*, 2000, é a seguinte: arsina > arsenito > arseniato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsênio > arsênio elementar. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) (CHATTERJEE *et al.*, 1995 citado por BARRA *et al.*, 2000).

Em águas, a espécie dominante para o arsenito é a espécie neutra H_3AsO_3 ($\text{pK}_1 = 9,22$), enquanto que para o arsenato as espécies que predominam em uma faixa de pH que varia entre 3 e 9 são as carregadas negativamente, HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_1 = 2,20$) e H_2AsO_4^- ($\text{pK}_2 = 6,97$) (KO *et al.*, 2004).

A figura 1 representa a distribuição das espécies de arsenito e arsenato em função de valor de pH.

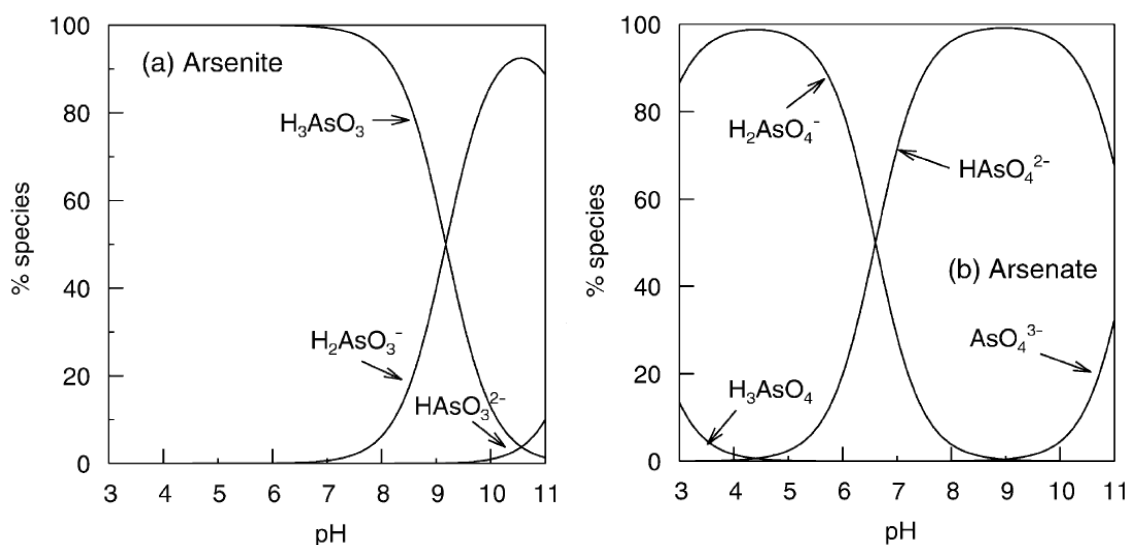


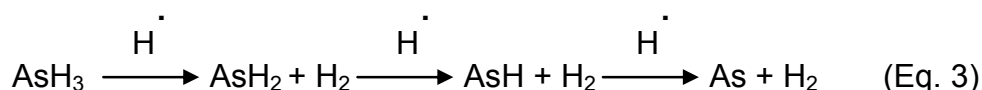
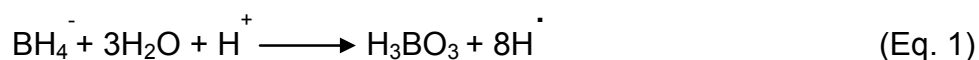
Figura 1. Distribuição de (a) arsenito e (b) arsenato em função do pH (GHIMIRE *et al.*, 2003).

A determinação seletiva de arsênio tem despertado grande interesse em muitos laboratórios analíticos, e uma variedade de procedimentos têm sido publicada para a determinação de arsênio inorgânico, orgânico e total em águas, sedimentos e materiais biológicos (VAN LOON *et al.*, 1992 citado por BARRA *et al.*, 2000).

A espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos (EAA-GH) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas na determinação da especiação química do As, por ser sensível à determinação do elemento e ser uma técnica relativamente simples, rápida e de baixo custo. A utilização da geração de hidretos com detecção por AAS para determinação de As foi relatada pela primeira vez na literatura por HOLAK, em 1969, e desde então, esta técnica vem sendo aprimorada (ROSSIN, 2005).

A técnica de EAA é baseada no fato de que átomos de um elemento podem absorver radiação eletromagnética e o comprimento de onda da luz absorvida é específico para cada elemento. O espectrômetro de absorção atômica compreende um dispositivo de atomização, uma fonte de luz e um detector. Esta técnica pode ser acoplada com gerador de hidretos (GH) ou com

forno de grafite para determinação de elementos específicos, obtendo-se assim, menores limites de detecção. A introdução da amostra por GH apresenta a vantagem de diminuir a ação de interferentes, pois promove a separação da espécie de interesse da matriz (YAN & NI 1994), permitindo a obtenção de limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ na determinação de arsênio. Este processo envolve as seguintes etapas: 1) Geração do hidreto (Eq. 1 e 2) utilizando, geralmente, como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH_4) em meio ácido, que promove a formação de AsH_3 (arsina) a partir do arsenito e do arsenato, de CH_3AsH_2 a partir do MMA e de $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ a partir do DMA, sendo a geração destes hidretos dependente do pH (LE *et al.* 1994); 2) Separação (através de um separador gás-líquido) e transporte do hidreto volátil até o sistema de atomização via gás de arraste, como nitrogênio ou argônio, que são relativamente puros e inertes; 3) Atomização (Equação 3) que pode ser feita em um tubo de quartzo aquecido externamente por uma chama ar-acetileno, a temperaturas em torno de 800-1000 °C, ou eletricamente. Após o aquecimento, ocorre a decomposição da arsina pela ação da temperatura e pelas colisões com radicais hidrogênio, gerando átomos livres em fase gasosa. Estes átomos no estado elementar vão absorver a radiação eletromagnética emitida por uma fonte, no comprimento de onda da luz específica do elemento, proporcionalmente à concentração de átomos de As presentes. Esta absorção é detectada por um fotomultiplicador, gerando conseqüentemente o sinal analítico (ROSSIN, 2005).



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

Para isto, é usado o iodeto de potássio como agente redutor em meio ácido (OLIVEIRA, 2008).

2. 2. Hidróxidos duplos lamelares: Estrutura, síntese e aplicação

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas, apresentam estruturas bidimensionalmente organizadas e poros flexíveis como os argilominerais. Esses materiais são capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas (DE ROY *et al.*, 1991; PINNAVAIA, 1995 citados por CUNHA *et al.*, 2010).

Deste modo, espécies inseridas nos espaços interlamelares podem adquirir estabilidade extra através de interações eletrostáticas. Os HDLs possuem ocorrência natural e também podem ser sintetizados em laboratório por rotas simples e de baixo custo, que permitem o isolamento de sólidos de alta pureza (CUNHA *et al.*, 2010).

Os HDLs apresentam fórmula geral $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ (M = íon metálico e A^{n-} = ânion interlamelar) e uma estrutura derivada da brucita, um mineral de fórmula mínima $Mg(OH)_2$, no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem ânions hidroxila em seus vértices. Esses octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio. Quando, na estrutura do tipo da brucita cátions bivalentes são isomorficamente substituídos por cátions trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. Para que o sistema adquira a eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar pouco ordenado (GOH *et al.*, 2008). A figura 2 representa esquematicamente a estrutura dos hidróxidos duplos lamelares.

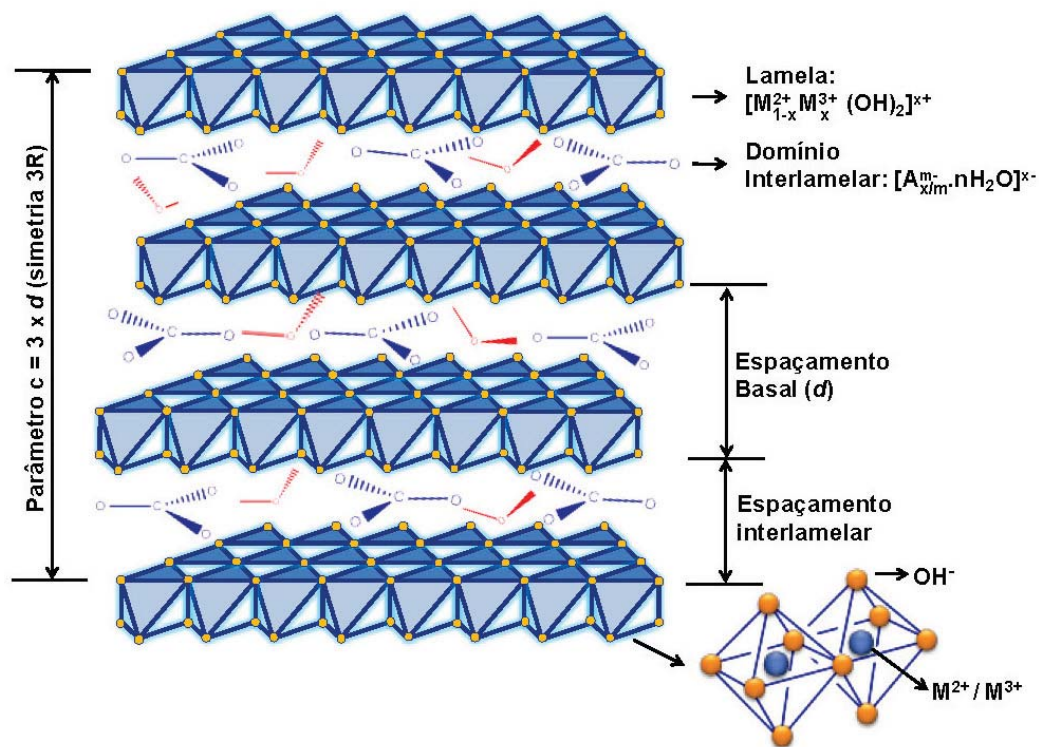


Figura 2. Representação esquemática da estrutura dos HDLs (se A^{m-} é o íon carbonato e M^{2+}/ M^{3+} é Mg e Al (3:1), o HDL é a hidrotalcita) (CUNHA *et al.*, 2010).

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido estudados e sintetizados. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Conforme a combinação desses cátions di e trivalentes na síntese de HDLs obtém-se diferentes resultados, dependentes da composição e do método de síntese utilizados. Para formar o HDL, os cátions metálicos que fazem parte da composição desta estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 Å, ou seja, valores próximos ao do cátion Mg^{2+} (0,65 Å), para serem acomodados nas camadas do tipo brucita (RODRIGUES, 2007).

Segundo CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991, citado por ANDRADE, 1997, os métodos normalmente utilizados na síntese de hidrotalcitas são:

1. Precipitação;
2. Síntese e tratamento hidrotérmico, envelhecimento; e
3. Método de troca.

O método mais comumente usado é a precipitação, na qual dois ou mais cátions se precipitam juntos em condições de supersaturação, ou método da coprecipitação. Usualmente, a supersaturação é alcançada por métodos físicos (evaporação) ou químicos (variação de pH). Na preparação de compostos tipo hidrotalcita, a variação de pH é mais freqüentemente utilizada. Em particular, é necessário precipitar a um valor de pH maior ou igual ao que se solubilizam os hidróxidos. Neste método a elevação de pH ocorre pela adição de NaOH e/ou NaHCO₃ e ocorre uma precipitação seqüencial dos cátions.

Os HDLs são amplamente estudados devido ao seu potencial de aplicação em uma vasta gama de áreas importantes como catálise, fotoquímica, eletroquímica, polimerização, magnetização, ciências biomédicas e aplicação ambiental. As propriedades mais interessantes dos HDLs incluem uma grande área superficial, uma alta capacidade de troca aniônica (2 a 3 meq/g) quando comparadas a resinas de troca aniônica e também uma elevada estabilidade térmica. Recentemente tem-se investigado a atuação dos HDLs no processo de remoção de contaminantes de soluções aquosas, tais como oxiânions (arsenito, arsenato, cromato, fosfato, selenito, selenato, borato, nitrato, etc.) e também ânions monoatômicos, tais como fluoreto, brometo, cloreto e iodeto por adsorção e troca aniônica (GOH *et al.*, 2008).

Outros fatores que afetam a capacidade de adsorção de oxiânions por hidróxidos duplos lamelares é a calcinação e efeito memória durante o processo de sua síntese. Quando o HDL é decomposto termicamente até 200 °C, moléculas de água são perdidas, entre 250 e 450 °C ocorre desidroxilação e perda de gás carbônico. De 450 a 500 °C o HDL perde a estrutura lamelar, formando óxidos metálicos mistos de alta estabilidade térmica, com grande área superficial, propriedades básicas e com partículas cristalinas de pequeno tamanho (LI *et al.*, 2005).

O efeito de memória, representado esquematicamente pela figura 3, acontece quando um Mg-Al-HDL, usualmente contendo carbonato interlamelar, calcinado a uma temperatura suficiente para eliminar a maior parte do ânion interlamelar, é posto em água (ou solução de um dado ânion). O óxido misto obtido por calcinação é reidratado, recuperando a estrutura original, e uma quantidade de ânions deve ser intercalada para manter a eletroneutralidade (RODRIGUES, 2007).

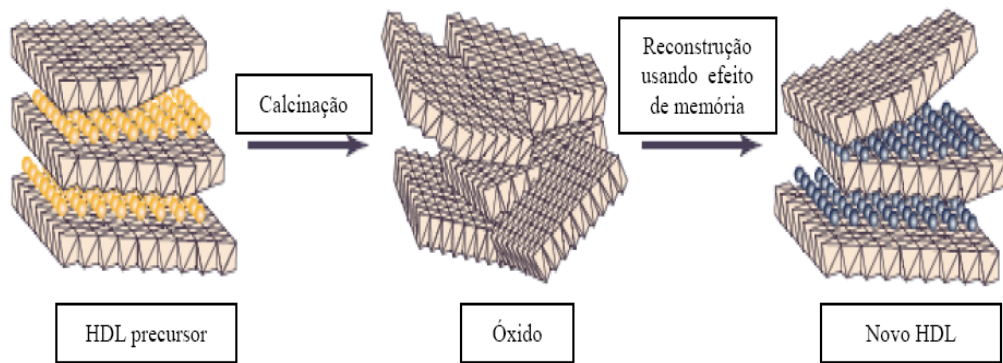


Figura 3. Esquema representando a propriedade do efeito de memória (RODRIGUES, 2007).

3. AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HIDROTALCITA-FERRO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO(V).

Resumo

Neste trabalho a hidrotalcita, um hidróxido duplo lamelar, teve suas propriedades de adsorção e troca iônica combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético, HT-Fe. Este adsorvente teve o seu potencial de atuação avaliado na remoção de espécies de As(V) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram determinadas e as concentrações do adsorvato, para todos os casos, foram obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando um gerador de hidretos (EAA-GH). A dosagem do adsorvente utilizada em solução foi de 5 g L^{-1} e o valor de pH no qual a remoção do adsorvato foi máxima (pH ótimo) foi 4,0. O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou, com $R^2 > 0,961$ em todas as situações, indicando a quimissorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção. A velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem mostrou-se dependente da concentração inicial do adsorvato e de comportamento inversamente proporcional, atingindo valor de $0,441 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V) e $3,09 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ quando a concentração inicial de As(V) era de $160,0 \text{ mg L}^{-1}$. No equilíbrio, a curva isotérmica que melhor se ajustou foi a de Langmuir, sugerindo a formação de monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes na adsorção. A capacidade máxima de adsorção estimada por este modelo mostrou-se dependente do valor de pH, atingindo valores de 24,09; 10,19 e 7,44 mg g^{-1} , respectivamente, para valores de pH iguais a 4,0; 7,0 e 9,0. O ânion PO_4^{3-} , dentre os estudados, é o que apresentou maior interferência na adsorção de arsênio pelo HT-Fe. O adsorvente em questão é facilmente recuperado por dessorção, sendo o melhor resultado obtido quando utilizado como dessorvente uma solução de NaOH 20% m/v, que dessorveu 81,7% da massa do adsorvato impregnada em 100,0 mg do compósito HT-Fe. No entanto, estudos de difração de Raios-X mostraram que a estrutura do HT-Fe foi danificada por este eluente. Já para o dessorvente NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) não houve nenhuma alteração

da estrutura original do adsorvente e obteve-se 53,8% de dessorção da massa do adsorvato impregnada em 100,0 mg do mesmo. O procedimento de eluição foi repetido para ambos dessorventes por mais quatro vezes, totalizando cinco ciclos de dessorção. Para a solução de NaOH 20% (m/v) observou-se um aumento de aproximadamente 10% da massa de adsorvato dessorvida e para NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) um aumento de aproximadamente 5 %. Tais aumentos foram significativos somente até o segundo ciclo de dessorção. A capacidade de adsorção do compósito HT-Fe após dois ciclos de dessorção do As(V) pelo eluente NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) apresentou cerca de 70 % de eficiência, quando comparado ao adsorvente original. De forma geral, o compósito obtido, HT-Fe, apresentou bons resultados para a remoção de espécies de As(V) de soluções aquosas, atingindo níveis acima de 88 % para uma concentração inicial de 75 mg L⁻¹ de As(V) o que viabiliza, juntamente com a sua possibilidade de recuperação por dessorção, o seu emprego para a remoção de espécies de arsênio(V) em sistemas de tratamento de águas.

Abstract

In this study hydrotalcite, a Layered Double Hydroxide, had its adsorption and ion exchange properties combined with the magnetic properties of iron oxide to produce a magnetic adsorbent, HT-Fe. Actuation potential of this adsorbent was evaluated for removal of As(V) species from aqueous solutions. Optimal adsorption conditions were determined and the adsorbate concentrations, for all cases, were obtained by hydride generation - atomic absorption spectrometry (HG-AAS). The adsorbate dosage utilized in solution was 5 g L^{-1} and the pH value at which adsorbate removal was maximum (optimal pH) was 4.0. The pseudo second order kinetic model was that which best adjusted to the experimental results, with $R^2 > 0.961$ in all situations, indicating chemisorption as the determining step in the adsorption mechanism. The pseudo second order adsorption velocity showed to be dependent on the initial concentration of the adsorbate and of proportionally inverse behavior, reaching, in the case of HT-Fe, $0.441 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ for 1.0 mg L^{-1} of As(V) and $3.09 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ when the initial As(V) concentration was 160.0 mg L^{-1} . At equilibrium the isothermal curve that best adjusted was that of Langmuir, suggesting the formation of a monolayer of the adsorbate on the adsorbent surface involving uniform adsorption energies. Maximum adsorption capacity estimated by this model showed to be dependent on pH, reaching values of 24.09, 10.19 and 7.44 mg g^{-1} , respectively, for pH values of 4.0, 7.0 and 9.0. The PO_4^{3-} anion, among those studied, is that which presented greatest interference on adsorption of arsenic by the HT-Fe. The adsorbent in question is easily recovered by desorption, where the best result was obtained using a NaOH 20% (w/v) solution which desorbed 81.7% of the adsorbate mass impregnated in 100.0 mg of the HT-Fe composite. However, X-ray diffraction studies showed that the structure of the HT-Fe was damaged by this eluent. For the NaOH 3% (w/v) + NaCl 5% (w/v) desorbent there was no alteration in the original structure of the adsorbent and 53.8% desorption was obtained for the adsorbent mass impregnated in 100.0 mg of the same. The elution procedure was repeated for both desorbents four more times, totaling five desorption cycles. For the NaOH 20% (w/v) solution an increase of approximately 10% desorption was observed for the adsorbent mass and for NaOH 3% (w/v) +

NaCl 5% (w/v) in increase of roughly 5%. These increases were significant only up to the second desorption cycle. Adsorption capacity of the HT-Fe composite after two As(V) desorption cycles by the NaOH 3% (w/v) + NaCl 5% (w/v) eluent presented roughly 70% efficiency when compared to the original adsorbent. In general, the obtained HT-Fe composite presented good results for removal of As(V) species from aqueous solutions, reaching values greater than 88% for an initial As(V) concentration of 75 mg L^{-1} which, together with the possibility of recovery by desorption, makes its employment possible for removal of arsenic(V) species in water treatment systems.

3. 1. Introdução

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são hidróxidos metálicos mistos que tem fórmula geral expressa por: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são, respectivamente, os cátions metálicos di e trivalentes, A^{n-} é o ânion de valência n e x é um valor entre 0,2 e 0,33. A estrutura cristalina destes compostos consiste em camadas carregadas positivamente $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+}$, semelhantes à estrutura lamelar da brucita, e uma região interlamelar negativa composta de ânions e moléculas de água, $[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ (LAZARIDIS *et al.*, 2003). A classe mais famosa destes compostos são as hidrotalcitas, que apresentam a seguinte fórmula geral: $[Mg^{2+}_{1-x} Al^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$, onde os ânions (A^{n-}) e as moléculas de água interlamelares podem ser trocados por outros ânions, o que, em teoria, faz das hidrotalcitas bons trocadores aniônicos (LAZARIDIS *et al.*, 2003).

Nos últimos anos muitos estudos têm sido dedicados à investigação da habilidade dos hidróxidos duplos lamelares em remover oxianions nocivos, tais como arsenato, cromato, etc., de águas contaminadas, por meio da adsorção de superfície e da troca aniônica dos oxianions pelos ânions interlamelares da estrutura do HDL (GOH *et al.*, 2008).

A aplicação de compósitos magnéticos para resolver problemas ambientais também tem recebido considerável atenção na atualidade, uma vez que podem ser usados para adsorver contaminantes de efluentes industriais e, após a adsorção, serem separados por um simples processo magnético (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Diversos materiais baseados na presença de ferro têm sido empregados como adsorventes, devido principalmente à necessidade de pouco pré-tratamento químico da solução e por apresentarem vantagens, principalmente devidas à formação do complexo Fe:As muito estável, para os contaminantes deste metal (BRADRUZZAMAN *et al.*, 2004; LAKSHMIPATHIRAJ *et al.*, 2006 citado por FAGUNDES *et al.*, 2008).

O arsênio é um elemento altamente tóxico, presente principalmente em águas de abastecimento e alimentos marinhos, e sua contaminação pode causar dermatites, câncer de pele, efeitos neurológicos, doenças do coração e cânceres internos. Diversas técnicas estão sendo desenvolvidas para remover o arsênio da água e, neste contexto, o processo de adsorção aparece como um

método promissor (SHEVADE *et al.*, 2004; ELIZALDE-GONZÁLEZ *et al.*, 2001 citado por MACHADO *et al.*, 2007).

O arsênio ocorre em águas sob várias formas diferentes dependendo do pH e do potencial redox (Eh) do meio, sendo as espécies inorgânicas, arsenito e arsenato, mais tóxicas que as orgânicas. Arsenato (As(V)) e arsenito (As(III)) são formas primárias de arsênio encontradas em águas naturais, sendo o As (V) mais estável termodinamicamente em águas de superfícies oxigenadas e o As(III) em águas subterrâneas (KO *et al.*, 2004; LYTLE *et al.*, 2005). Tais espécies existem como oxianions, sendo que a espécie dominante do arsenito é a espécie neutra H_3AsO_3 ($pK_1 = 9,22$) e para o arsenato são as espécies negativas $HAsO_4^{2-}$ ($pK_1 = 2,20$) e $H_2AsO_4^-$ ($pK_2 = 6,97$), quando o pH está em uma faixa intermediária entre 3 e 9. Ainda para o As(V), destaca-se como espécies predominantes em condições extremas de acidez e alcalinidade, H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} , respectivamente (GHIMIRE *et al.*, 2003; KO *et al.*, 2004; DOUŠOVÁ *et al.*, 2003).

No presente trabalho, as propriedades de troca aniônica e adsorção da hidrotalcita foram combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir um adsorvente magnético hidrotalcita-ferro (HT-Fe). Este adsorvente apresenta como principal vantagem o fato de ser facilmente removido do meio, após a adsorção dos contaminantes, por um simples processo de separação magnética. O adsorvente preparado teve o seu potencial de atuação avaliado na remoção de As(V) de soluções aquosas.

3. 2. Parte experimental

3. 2. 1. Síntese da hidrotalcita e do composto hidrotalcita-ferro (HT-Fe)

A síntese da hidrotalcita foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável conforme descrito na literatura (REICHLE, 1986), na razão molar Al:(Al + Mg) igual a 0,33, em presença de NaOH e Na_2CO_3 . Para isto, uma solução contendo 0,101 mols de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 0,0510 mols de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, diluídos em 100 mL de água deionizada, foi adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica (GILSON[®], modelo MINIPULS

3) a uma velocidade de 60 mL h⁻¹ a 100 mL de uma solução básica contendo 0,361 mols de NaOH e 0,168 mols de Na₂CO₃, mantida sob vigorosa agitação. A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente e sob agitação vigorosa por mais 140 minutos após a adição ser completada. Após este período, o gel formado permaneceu em repouso em estufa por 18 horas a 60 °C. Posteriormente, fez-se a suspensão do material obtido em água deionizada e vários ciclos de filtração e lavagem foram realizados até que o pH da suspensão alcançasse a neutralidade. Em seguida, o material sólido obtido – hidrotalcita (HT) - foi mantido em estufa a 80 °C por 12 horas, macerado e acondicionado em dessecador.

Os compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas foram preparados a partir do material obtido na descrição acima, segundo procedimento adotado por CONCEIÇÃO *et al.*, ajustando-se uma quantidade de hidrotalcita de forma a obter uma razão em massa de HDL: óxido de ferro de 1:1. Para isto, realizou-se uma suspensão de hidrotalcita de 2,0 g em 1,6 L de uma solução de FeCl₃.6H₂O (2,0 g) e FeSO₄.7H₂O (4,8 g) a 70 °C. Em seguida, adicionou-se 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para que ocorresse a precipitação do óxido de ferro. Realizaram-se ainda vários ciclos de filtração e lavagem do sólido em suspensão de água deionizada até que o pH da mesma atingisse a neutralidade. O material obtido foi seco em estufa a 70 °C por 18 h.

A água utilizada nas sínteses dos adsorventes e nas demais etapas do experimento foi deionizada por um sistema Millipore (Milli-Q).

3. 2. 2. Caracterização dos materiais

Os materiais preparados foram caracterizados por técnicas complementares: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

As análises de difração de raios-X foram realizadas num X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical) utilizando filtro de Ni e radiação Co - α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$) e variação angular de 10-80° (2θ).

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro em metalizador ("Sputter

coating attachment”), modelo SCA 010 e analisadas, em seguida, em um microscópio marca LEO, modelo 1430 VP.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer – FT – IR 1000 na região de 400 a 4000 cm^{-1} . Para a obtenção de pastilhas das amostras, cerca de 1,5 mg das mesmas foram misturadas a 100 mg de KBr previamente seco em estufa. Após homogeneização, a mistura foi prensada em prensa hidráulica para se obter pastilhas de 0,200 mm de espessura.

3. 2. 3. Efeito da dosagem do adsorvente

Diferentes massas de HT-Fe (10; 25; 50; 75; 100; 125; e 150 mg) foram adicionadas em tubos de centrífuga de 50 mL e a estes adicionados 20 mL de solução de As (V) 75 mg L^{-1} . O valor de pH foi ajustado para 7,0 com soluções diluídas de H_2SO_4 e NaOH e o sistema mantido sob agitação controlada em banho termostatizado a 25 °C por 24 horas. Posteriormente, o sistema foi centrifugado a 3000 rpm durante 10 minutos; alíquotas foram retiradas do sobrenadante, diluídas, e a concentração de As(V) determinada por Espectrometria de Absorção Atômica (VARIAN, modelo SpectrAA-200) utilizando um gerador de hidreto VGA 77 (EAA-GH).

Para a determinação de arsênio por EAA-GH, em todas as situações neste experimento, o preparo das amostras envolveu a adição de soluções de HCl e KI aos balões de leitura de forma que as soluções finais contivessem, respectivamente, 1,00 mol L^{-1} e 1% (m/v) destas substâncias. Tal procedimento foi adotado com a finalidade de favorecer a completa pré-redução do As(V) a As(III).

3. 2. 4. Adsorção de As(V) pela HT- Fe em função do pH

Amostras de 100 mg do adsorvente HT-Fe foram pesadas em uma série de tubos de centrífuga de 50 mL e a estas adicionados 20 mL de solução de As(V) 75 mg L^{-1} . Os valores de pH (2; 4; 6; 7; 8; 9; e 10) foram ajustados através da adição de soluções diluídas de H_2SO_4 e NaOH e o sistema mantido em banho termostatizado a 25 °C sob agitação constante e controlada por 24

horas. Centrifugou-se a seguir a 3000 rpm, durante 10 minutos, e retiraram-se alíquotas para a determinação da concentração de As(V) por EAA-GH. A quantidade de arsênio adsorvida no adsorvente foi determinada pela diferença entre a quantidade inicial do adsorvato e a quantidade remanescente na solução submetida ao contato com o adsorvente.

3. 2. 5. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo compósito HT- Fe

O estudo foi realizado por meio do método de banho em sistema termostatizado a 25 °C, com agitação constante e controlada, com o objetivo de determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção. Neste experimento, 200 mg de HT-Fe foram mantidos em contato por 12 horas, em diferentes tubos de centrífuga de 50 mL, com 40 mL de soluções de As(V) com as concentrações de 1, 10, 75 e 160 mg L⁻¹, que tiveram seus valores de pH ajustados em 4, 7 e 9, por meio da adição de soluções diluídas de H₂SO₄ e/ou NaOH.

No intervalo de tempo especificado a cima, alíquotas de 0,5 mL de As(V) foram retiradas de cada tubo (específico para cada tempo) em intervalos de 15 minutos durante a primeira hora, de 30 minutos entre a primeira e a sexta hora e a cada 60 minutos no tempo restante. A concentração de As(V) remanescente em cada tubo após a adsorção foi determinada por EAA-GH.

3. 2. 6. Estudo das isotermas de adsorção

A adsorção do As(V) foi avaliada por meio do método de banho em um sistema termostatizado com temperatura controlada (25 °C) mantido sob agitação constante. Para isto, amostras de 100 mg do adsorvente HT-Fe foram mantidas em contato com 20 mL de soluções de As(V) em diferentes concentrações (1; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 50; 75; 100; 125; e 150 mg L⁻¹), sendo o pH de cada uma das referidas soluções ajustado previamente em três valores distintos (4; 7; e 9) por meio da adição de soluções de NaOH e/ou H₂SO₄ diluídas e o sistema mantido em contato e em agitação controlada por

12 horas. A partir daí, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, diluídas, e suas concentrações de arsênio determinadas por EAA-GH.

3. 2. 7. Efeito de outros íons

A avaliação da competição e conseqüente interferência de ânions no processo de adsorção das espécies de arsênio(V) pelo compósito HT-Fe foi realizada para os ânions Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} e PO_4^{3-} . Para isto, soluções de cada um destes ânions (1 mmol L^{-1}) foram separadamente adicionadas a 20 mL de soluções de As(V) 75 mg L^{-1} e o sistema mantido em contato com 100,0 mg do compósito HT-Fe por 12 horas em banho termostatizado sob agitação constante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. 2. 8. Dessorção

Baseado no princípio de que o arsenato é quimicamente semelhante ao fosfato (SANTOS, 2006) e de que soluções alcalinas e soluções salinas ou ainda a mistura de ambas são freqüentemente utilizadas com sucesso na desorção de oxiânions de HDLs (GOH *et al.*, 2008), aplicou-se o procedimento adotado por KUZAWA *et al.*, 2006 na avaliação da desorção do íon fosfato para promover a desorção das espécies de As(V) do adsorvente HT-Fe. Para isto, promoveu-se a saturação de amostras de 100,0 mg do adsorvente utilizando-se soluções de As(V) $75,0 \text{ mg L}^{-1}$, que tiveram os valores de pH ajustados para 4,0 (pH ótimo). Após 12 horas de contato, realizaram-se ciclos de lavagem para remover o excesso não adsorvido e em seguida adicionaram-se 5,0 mL das soluções desorvedoras. O sistema permaneceu em contato em banho termostatizado ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) por 12 horas e após centrifugação das amostras (3000 rpm, por 5 minutos) retiraram-se alíquotas do sobrenadante e determinou-se a quantidade do adsorvato desorvida por EAA-GH.

3. 3. Resultados e discussão

3. 3. 1. Análise do adsorvente

O resultado da análise por difratometria de raios-X confirmou que o espectro de difração da hidrotalcita sintetizada se ajusta ao padrão cristalográfico da hidrotalcita apresentado na literatura (anexo 1). A boa definição dos picos encontrados (figura 4) é um indicativo de boa cristalinidade para a hidrotalcita sintetizada, o que se deve à proximidade dos raios iônicos de Mg/Al (0,66/0,51Å) (RODRIGUES, 2007). Os difratogramas do óxido de ferro, sintetizado individualmente, e da HT-Fe, também dispostos na figura 4, evidenciam que não houve alteração estrutural significativa da hidrotalcita devido à complexação, uma vez que grande parte dos picos estão sobrepostos; houve apenas a deposição do óxido de ferro na superfície da mesma.

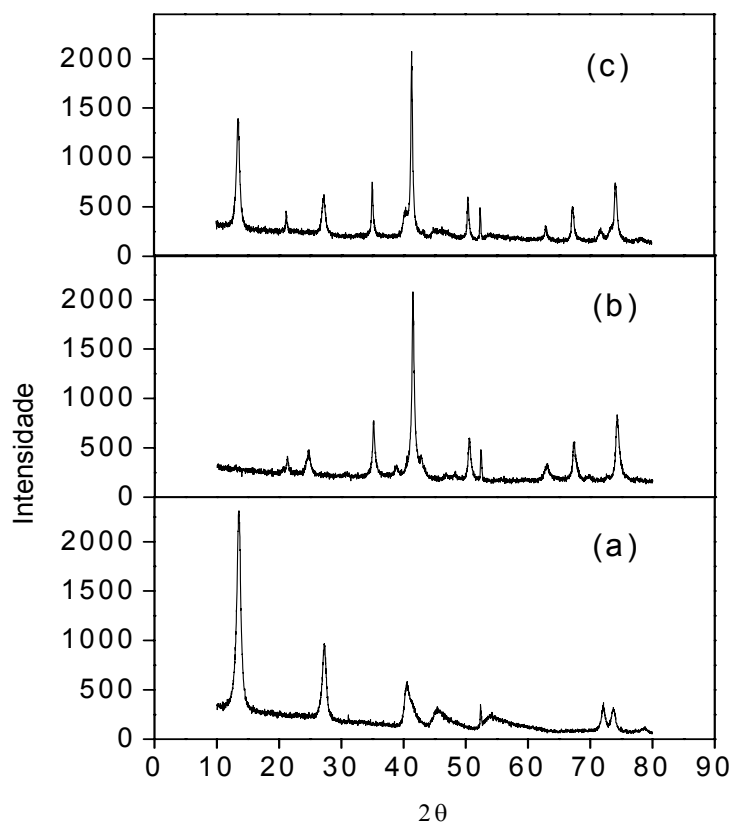


Figura 4. Difratogramas de raios-X: (a) hidrotalcita (HT), (b) óxido de Ferro e (c) compósito hidrotalcita-ferro (HT-Fe).

A Tabela 1 indica os valores dos ângulo 2θ e das distâncias interplanares d para o difratograma (a) da figura 4, juntamente com os valores de intensidade para cada pico.

Tabela 1. Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares e intensidade relativa para o difratograma da hidrotalcita obtido na figura 1.

2θ	Distâncias interplanares (Å)	Intensidade relativa (%)
13,69	7,51	100,00
27,29	3,79	43,49
31,14	3,34	3,09
40,51	2,59	21,69
45,09	2,33	5,08
52,38	2,03	12,75
54,00	1,97	4,43
72,05	1,52	14,17
73,66	1,49	12,15
78,76	1,41	2,63

O pico de maior intensidade representa o valor d referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, que pode chegar até 7,8 Å (RODRIGUES, 2007), dependendo do grau de hidratação. Com isso, estima-se que a hidrotalcita em questão não se apresenta no grau máximo de hidratação.

Os picos obtidos para os valores de 2θ iguais a 13,69; 27,29 e 31,14 correspondem, respectivamente, aos planos de difração em (0 0 3), (0 0 6) e (0 1 2) e indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica (RODRIGUES, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia e a topografia do referido adsorvente (HT-Fe) de forma a obter informações tais como, a forma, presença de materiais amorfos, tamanho dos cristais, entre outros. As micrografias da hidrotalcita e do composto HT-Fe são mostradas na figura 5. Pela avaliação dos materiais ficou evidenciada, no adsorvente magnético, a tendência de associação dos cristais, formando aglomerados na forma esponjosa, o que se deve à presença do óxido de ferro. Segundo Conceição *et al.*, isto já é um indicativo da presença deste metal na superfície do material adsorvente original, ou seja, na hidrotalcita. Além da morfologia esponjosa, a micrografia pode sugerir, no caso do óxido de ferro,

que o material é formado por cristais de pequeno tamanho (GONÇALVES *et al.*, 2008).

O óxido de ferro da superfície pode apresentar uma grande diversidade quanto à estrutura com possibilidade de ser, na realidade, uma mistura de óxidos. Os óxidos de ferro normalmente produzidos em condições reacionais semelhantes às adotadas neste experimento e utilizando os mesmos reagentes são: Fe_3O_4 (magnetita), gama- Fe_2O_3 (maghemita), alfa- Fe_2O_3 (hematita) e alfa- $\text{FeO}(\text{OH})$ (goethita) (PERGHER *et al.*, 2005). No entanto, como o adsorvente tem propriedades magnéticas conclui-se que há, no mínimo, a magnetita ou a maghemita ou ainda uma mistura de ambos em sua constituição, visto que somente estes dois têm características magnéticas.

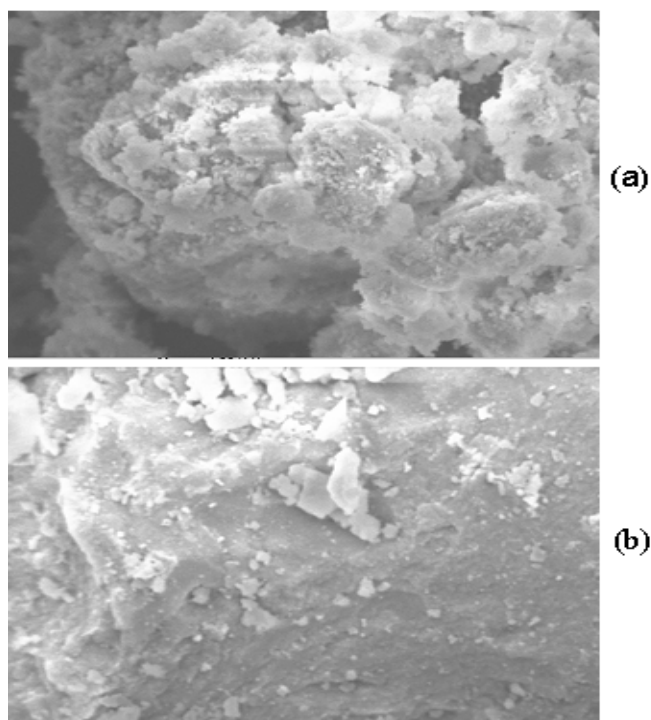


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura: (a) hidrotalcita-ferro (escala = 10 μm) e (b) hidrotalcita (escala = 10 μm).

Na figura 6 são mostrados os espectros obtidos na região do infravermelho para hidrotalcita e para o composto HT-Fe sintetizados. As bandas de absorção, presentes em ambos os espectros a $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação H-O dos grupos OH da camada de hidróxidos (ANDRADE, 1997); uma banda de vibração correspondente à água aparece em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ e sua intensidade é

dependente do tipo de ânion e da quantidade de água na região interlamelar (CONCEIÇÃO et al., 2007). Nos adsorventes em questão, sugere-se com isso e também confirmando a informação dada pela análise de difração de raios-X, que os materiais sintetizados não apresentam grau máximo de hidratação, o que é evidenciado pelas bandas de baixa intensidade ocorridas em 1628 e 1626 cm^{-1} , respectivamente para HT-Fe e HT nos espectros da figura 6.

O ânion carbonato em um ambiente simétrico é caracterizado por uma simetria planar D_{3h} , com três bandas de absorções ativas no IV, como no caso do ânion carbonato livre. Para a hidrotalcita em questão, estas bandas ocorreram em 450 a 780 cm^{-1} , onde também são evidenciadas as bandas correspondentes às vibrações das ligações Al – O e Mg – O. A presença de um ombro em torno de 1400 cm^{-1} ou de uma banda na região de 1360 cm^{-1} tem sido atribuída à redução da simetria do carbonato (sítio de simetria C_{2v}) e à desordem natural no espaço interlamelar (BASTIANI, 2001 citado por CONCEIÇÃO, 2007).

No compósito HT-Fe observa-se ainda um deslocamento das bandas, que pode ser atribuído a uma perturbação do ânion carbonato com o óxido de ferro, cuja ligação Fe – O manifesta-se na banda evidenciada em $\sim 602 \text{ cm}^{-1}$ (CONCEIÇÃO, 2007). No entanto, a semelhança observada para ambos os espectros de infravermelho mostra que a incorporação do óxido de ferro não alterou significativamente a estrutura da hidrotalcita de partida.

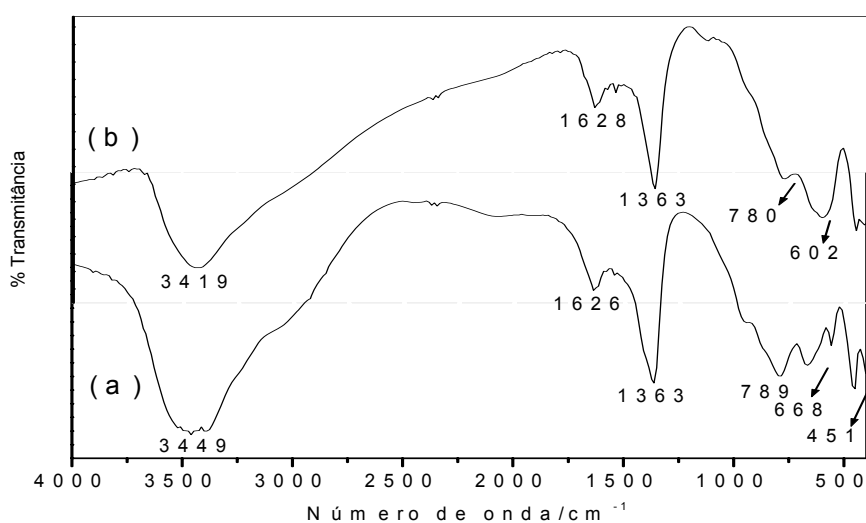


Figura 6. Espectros obtidos na região do infravermelho para (a) hidrotalcita e (b) para o compósito magnético HT-Fe.

3. 3. 2. Efeito da dosagem do adsorvente

A determinação da dosagem ótima do adsorvente em um sistema de adsorção é de fundamental importância na avaliação do custo financeiro deste processo, o que também é de suma importância para a definição da viabilidade econômica de aplicação de um determinado método (GOH *et al.*, 2008).

Os resultados obtidos para o efeito da dosagem do adsorvente HT-Fe na remoção de As(V) foram dispostos na figura 7 e mostram que a porcentagem de remoção comporta-se de uma maneira diretamente proporcional à dosagem do adsorvente em solução, ou seja, aumenta-se a quantidade do adsorvato removida à medida que se trabalha com uma maior massa do compósito HT-Fe em solução. No entanto, com o aumento da dosagem do adsorvente percebe-se que a remoção de As(V) por unidade de massa diminui. Segundo CATTIS e LANGMUIR, 1986, citado por DAS *et al.*, este fato pode estar relacionado com a natureza heterogênia dos sítios de adsorção de óxidos. Outra possível explicação para tal fato envolve uma sobreposição do material adsorvente e conseqüente bloqueio de grande número de sítios de adsorção, fazendo com que haja um aumento de sítios de adsorção insaturados à medida que se aumenta a massa do adsorvente em solução (OLIVEIRA, 2008).

Neste experimento, percebe-se ainda que a variação na remoção percentual de As(V) é mínima entre os valores 5 e 6 g L⁻¹, fator este considerado determinante na escolha do primeiro valor como a dosagem ótima para este adsorvente na remoção de As(V).

A capacidade de remoção de espécies de arsênio(V) em solução encontrada para a dosagem ótima, ou seja, 5 g de adsorvente por litro de solução, foi de 7,88 mg g⁻¹. Este valor é superior aos resultados encontrados para adsorventes como o hidróxido de ferro granulado (5,0 mg g⁻¹), citado por YOKOI *et al.*, 2004 ou ainda para a pasta de cimento Portland (3,98 mg g⁻¹) citada por KUNDU *et al.*, 2004 quando aplicados na remoção de As(V), o que consolida o compósito HT-Fe como adsorvente em potencial para este elemento.

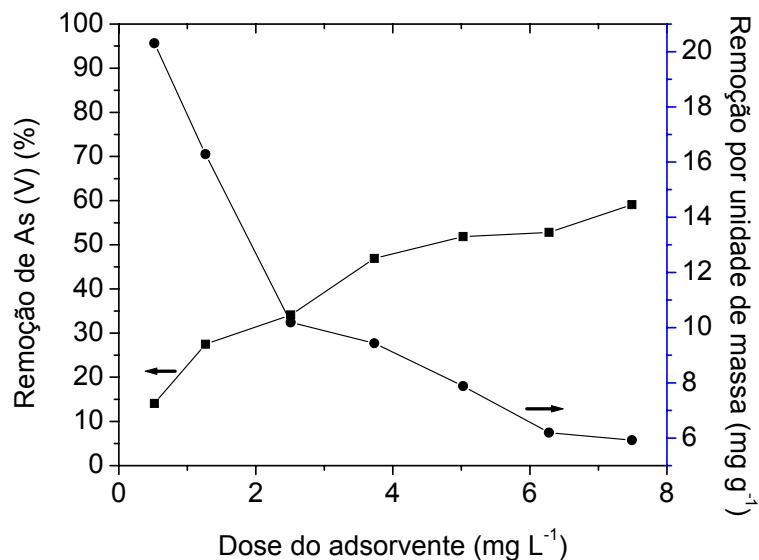


Figura 7. Remoção percentual e remoção de As(V) por unidade de massa do adsorvente HT-Fe. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C e pH = 7,0.

3. 3. 3. Efeito do pH

Geralmente o pH é considerado um importante parâmetro que atua no controle do fenômeno da adsorção nas interfaces água-adsorvente (DAS *et al.*, 2006). Devido a esta propriedade importante, verificou-se a influência deste parâmetro na remoção de As(V) pelo composto HT-Fe. Os resultados são mostrados na figura 8.

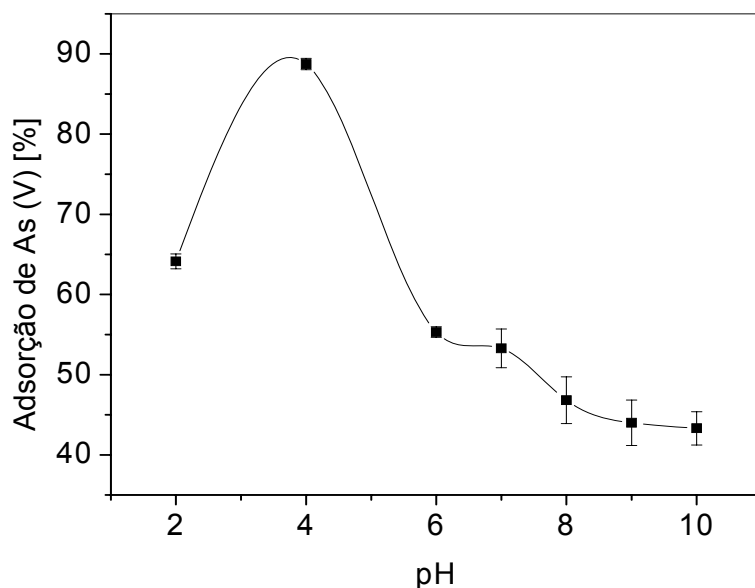


Figura 8. Adsorção de As(V) no compósito hidrotalcita-ferro (HT-Fe) em função da variação do pH. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C e concentração do adsorvente 5,0 g L⁻¹.

De acordo com a figura 8 observa-se que a porcentagem de adsorção do As(V) aumenta com a diminuição do valor de pH, alcançando um valor máximo de 88,7 % em pH igual a 4,0 e valor mínimo em pH igual a 10,0. A diminuição da adsorção como aumento do pH pode ser atribuída à competição crescente entre grupos hidroxilas (OH⁻) e as espécies de As(V) pelos sítios de adsorção, pois à medida que se aumenta o valor de pH, aumenta-se a concentração de hidroxilas (DAS *et al.*, 2006). Outra explicação é que o HDL em questão apresenta ponto de carga zero (pH_{pcz}) no intervalo de pH de 6,8-8,9 e com isso, para pH > pH_{pcz} a superfície do HDL apresenta-se carregada negativamente fazendo com que o HDL atue repelindo as espécies aniônicas de As(V). Porém, quando pH < pH_{pcz} a superfície do adsorvente torna-se positivamente carregada, favorecendo assim a adsorção das espécies de arsênio(V) (YANG *et al.*, 2005).

Por outro lado, pode-se notar que em valor de pH igual a 2,0, houve diminuição da porcentagem de As(V) removida. Isto pode ser justificado pela perda de estabilidade dos HDLs e conseqüente danificação de suas estruturas

em valores baixos de pH, o que diminui significativamente a adsorção de aniões (GOH *et al.*, 2008).

3. 3. 4. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo compósito HT- Fe

A figura 9 mostra que a capacidade de adsorção do As(V) pelo compósito magnético HT-Fe é dependente do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, do pH do meio e também da concentração do adsorvato. Para as concentrações mais baixas de As(V) (1,0 e 10,0 mg L⁻¹) verificou-se, de modo geral, que a partir de 3 horas de contato entre o adsorvente e o adsorvato não houve alteração significativa na quantidade de As(V) removida, ou seja, o sistema atingiu o equilíbrio; já para concentrações mais elevadas, 75 e 160 mg L⁻¹, o tempo mínimo para se alcançar o equilíbrio no processo de adsorção está entre 8 e 10 horas, que é considerado pequeno quando comparado ao encontrado por YANG *et al.*, 2005, na remoção de arsênio(V) por meio de um HDL não calcinado de soluções aquosas com concentração inicial do adsorvato igual a 20 ppb. LAZARIDIS *et al.*, 2002, também estudando a adsorção de espécies de arsênio(V) por um HDL não calcinado, verificou a necessidade de pelo menos 8 horas para que a quantidade removida, considerando uma solução de concentração inicial de As(V) igual a 20 mg L⁻¹, permanecesse constante.

Em geral, a maioria dos estudos que envolvem a avaliação do tempo na adsorção de aniões em HDLs mostra uma adsorção inicial rápida seguida de um processo mais lento até o equilíbrio (GOH *et al.*, 2008). Tal fato foi evidenciado neste experimento para todos os valores de concentração e pH avaliados, nos quais a maior variação na quantidade de As(V) removida foi obtida em período inferior a 1 hora de contato entre adsorvato e adsorvente, o que é evidenciado pelo grau de inclinação de retas formadas por pontos compreendidos neste intervalo de tempo, mostrados na figura 9.

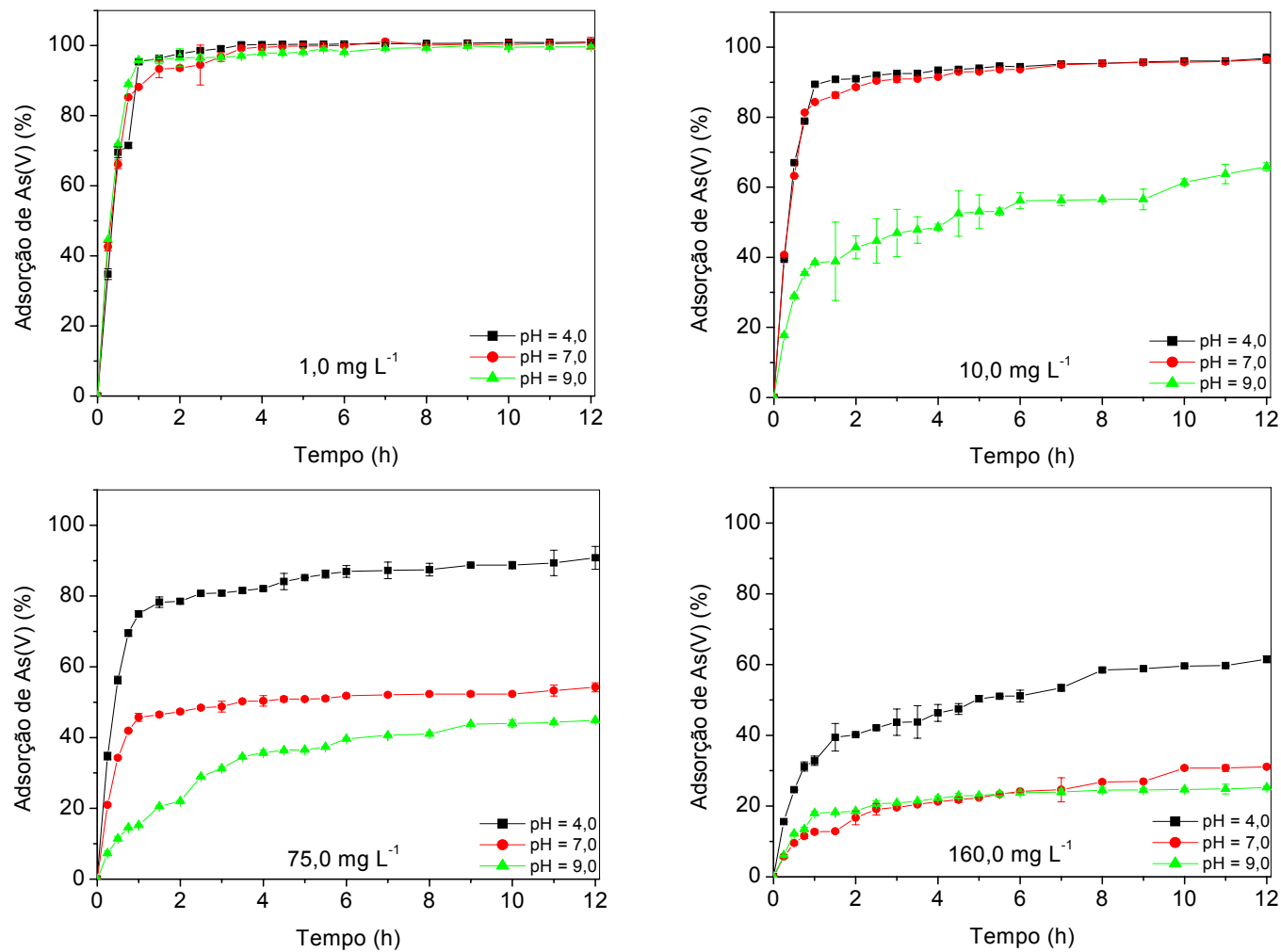


Figura 9. Efeito do tempo de contato e da concentração na adsorção de As(V) pela HT-Fe. Condições experimentais: Concentrações iniciais de As(V): 1,0; 10,0; 75,0 e 160 mg L⁻¹; tempo = 12 h; temperatura = 25 °C e concentração do adsorvente 5 g L⁻¹.

3. 3. 5. Cinética de adsorção

Para aplicações práticas de processos de adsorção de um sistema líquido-sólido, a cinética destes é no mínimo tão essencial quanto as suas características de equilíbrio (CAVALCANTI, 2007). Neste sentido, o comportamento transiente do processo de adsorção das espécies de arsênio(V) pelo compósito magnético HT-Fe foi analisado usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de LAGERGREN (ZHANG *et al.*, 2003), pseudo-segunda ordem de HO e MCKAY, 2000 e também o modelo da difusão intrapartícula. A validade destes modelos pode ser avaliada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log (q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudo-primeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula. Neste contexto, q_e representa a quantidade de arsênio removida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}); q_t representa a quantidade de arsênio removida no tempo t por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}) e t representa o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (h).

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção, então, sua equação é geralmente aplicada somente nos minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU & TEZER, 2000). A cinética de pseudo-segunda ordem presume adsorção química entre as valências livres do adsorvato e do adsorvente (HO *et al.*, 1999); já o modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada por três etapas: a primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa; a segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante; e a terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução (CHEN *et al.*, 2003).

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (tabela 2). De acordo com os altos valores de R^2 ($> 0,961$) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, mostrados nesta tabela, percebe-se excelente correlação e

consequentemente melhor ajuste deste, considerando todo o intervalo de tempo estudado.

Um bom ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem evidencia a quimissorção ou o mecanismo de adsorção ativado como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução (VITALI *et al.*, 2008; FUNGARO *et al.*, 2009). Observa-se ainda que os maiores valores para a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ocorrem para a menor concentração das espécies de arsênio(V) estudada ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e à medida que a concentração do adsorvato aumenta, os valores para a constante de velocidade para este modelo tendem a diminuir, o que confirma a relação inversa de dependência entre estas duas grandezas.

As quantidades de espécies de arsênio(V) adsorvidas no equilíbrio calculadas a partir da equação de pseudo-segunda ordem e os valores experimentais, também dispostos na tabela 2, apresentam resultados muito semelhantes, confirmando mais uma vez o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem para este experimento, indicando que realmente está ocorrendo quimissorção entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a adsorção de As (V) em HT-Fe obtidos através da linearização dos modelos propostos

Concentração (mg L ⁻¹)	pH	q exp	Pseudo - primeira ordem			Pseudo - segunda ordem			Difusão intrapartícula	
			K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K	R ²
1,0	4,0	0,241	8,084 x 10 ⁻³	0,022	0,889	0,515	0,248	0,999	0,00171	0,375
	7,0	0,234	5,688 x 10 ⁻³	0,0260	0,881	0,441	0,238	0,999	0,00149	0,751
	9,0	0,222	5,251 x 10 ⁻³	0,0170	0,949	1,17	0,222	0,999	7,71973 x 10 ⁻⁴	0,725
10,0	4,0	2,267	4,353 x 10 ⁻³	0,255	0,951	0,0716	2,313	0,999	0,01307	0,696
	7,0	2,235	4,284 x 10 ⁻³	0,339	0,982	0,0541	2,231	0,999	0,01522	0,909
	9,0	1,147	3,339 x 10 ⁻³	0,671	0,931	0,0216	1,117	0,989	0,02579	0,972
75,0	4,0	10,773	4,007 x 10 ⁻³	2,477	0,979	6,65 x 10 ⁻³	11,004	0,999	0,10751	0,934
	7,0	7,083	3,408 x 10 ⁻³	1,339	0,940	0,0119	7,165	0,999	0,06338	0,899
	9,0	4,329	6,149 x 10 ⁻³	4,319	0,967	1,53 x 10 ⁻³	5,185	0,961	0,14901	0,917
160,0	4,0	17,324	4,767 x 10 ⁻³	14,201	0,953	1,25 x 10 ⁻³	18,989	0,991	0,49766	0,982
	7,0	10,995	5,504 x 10 ⁻³	12,137	0,795	1,29 x 10 ⁻³	10,147	0,981	0,34255	0,979
	9,0	8,255	5,251 x 10 ⁻³	3,717	0,984	3,09 x 10 ⁻³	8,653	0,997	0,16461	0,844

q exp – Quantidade de arsênio, obtida experimentalmente, adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); K₁ – Constante da velocidade de pseudo primeira ordem (L h⁻¹); q_e – Quantidade de arsênio, estimada pelos modelos cinéticos, adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); R² – Coeficiente de correlação; K₂ – Constante da velocidade de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ h⁻¹); K – Constante da velocidade para difusão dentro da partícula (mg g⁻¹ h^{-0,5}).

3. 3. 6. Isotermas de adsorção

A curva isotérmica de adsorção é fundamental para investigar os sistemas de adsorção porque descreve como os adsorvatos interagem com os adsorventes; esta informação é essencial para o aperfeiçoamento do uso dos mesmos. A curva isotérmica mais comumente utilizada no estudo da adsorção de oxianions em HDLs é a de Langmuir (GOH *et al.*, 2008). No entanto, os dados de equilíbrio deste experimento foram processados de forma comparativa de acordo com as formas linearizadas das isotermas de Langmuir e Freundlich (DAS *et al.*, 2006).

Os parâmetros obtidos, tanto para o compósito HT-Fe quanto para a HT, aplicando-se os modelos supracitados aos dados experimentais são apresentados na tabela 3. Os resultados demonstram que o equilíbrio é mais bem descrito pelas isotermas de Langmuir, uma vez que os coeficientes de correlação são altos ($R^2 > 0,977$). Isto sugere que há uma tendência na formação de monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes de adsorção.

Para os três valores de pH e para ambos os adsorventes nota-se ainda uma redução da quantidade máxima de adsorção à medida em que se aumenta o valor de pH. Normalmente a afinidade de HDLs por oxianions é estabelecida por faixas e para espécies de arsênio (V) o intervalo está entre 9 e 160 mg g⁻¹ (GOH *et al.*, 2008). Para o estudo em questão esta faixa foi obtida para a HT-Fe apenas em valores de pH iguais a 4 e 7, o que confirma a interferência do pH na afinidade de adsorção deste sistema.

Os maiores valores encontrados para o coeficiente relacionado à energia de ligação, para ambos os adsorventes, foram encontrados em pH neutro. Considerando a quantidade máxima de adsorção, o compósito HT-Fe apresenta resultados um pouco melhores que os obtidos para a hidrotalcita. No entanto, a principal vantagem deste baseia-se nas propriedades magnéticas, as quais permitem que o mesmo seja separado da água por um simples processo magnético

Tabela 3. Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para o compósito HT-Fe e para a hidrotalcita (HT).

pH	Parâmetros de Langmuir						Parâmetros de Freundlich					
	HT-Fe			HT			HT-Fe			HT		
	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R^2	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (L g}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_F \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$1/n$	R^2	$K_F \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	$1/n$	R^2
4,0	24,09	0,254	0,997	16,24	0,359	0,997	3,599	0,614	0,917	3,017	0,468	0,860
7,0	10,19	0,356	0,990	6,59	0,428	0,978	2,277	0,397	0,899	1,501	0,381	0,914
9,0	7,44	0,0958	0,983	5,66	0,320	0,977	1,075	0,422	0,963	1,769	0,294	0,917

$q_{\text{máx}}$ – constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima; b – constante relacionada com a energia de adsorção; R^2 - coeficiente de correlação; K_F – constante relacionada com a capacidade de adsorção; $1/n$ – constante de Freundlich.

3. 3. 7. Efeito de outros íons

Os resultados obtidos no estudo da interferência de outras espécies aniônicas na adsorção das espécies de As(V) pelo compósito HT-Fe são mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Efeito da adição equimolar de alguns ânions na remoção de As(V) pela HT-Fe em diferentes valores de pH.

Ânions adicionados	Remoção de As(V) [%] ^a		
	pH = 4,0	pH = 7,0	pH = 9,0
As (V)	84,11	53,16	42,47
As (V) + NO ₃ ⁻	82,02	51,26	40,49
As (V) + Cl ⁻	80,15	49,63	40,02
As (V) + I ⁻	75,24	46,09	38,37
As (V) + SO ₄ ²⁻	68,42	44,71	37,63
As (V) + SeO ₃ ²⁻	58,78	40,19	34,14
As (V) + PO ₄ ³⁻	54,16	36,08	32,16

^a Condições experimentais: concentração do íon interferente 1 mmol L⁻¹; concentração inicial de As(V) 75 mg L⁻¹; tempo = 12 h; temperatura = 25 °C.

Conforme mostrado na tabela 4 percebe-se que a porcentagem de remoção das espécies de arsênio(V) diminui à medida que a valência do ânion aumenta. Desta forma, PO₄³⁻ é o ânion que mais interferiu na remoção do adsorvato pelo compósito magnético HT-Fe e NO₃⁻ o que menos interferiu. Tal resultado, também foi verificado por YANG *et al.*, 2005 no estudo do efeito de ânions na adsorção de As(V) utilizando um hidróxido duplo lamelar também de magnésio e alumínio.

Para os ânions divalentes verificou-se uma interferência intermediária quando comparada aos ânions monovalentes e ao PO₄³⁻, sendo mais pronunciada para o selenito (SeO₃²⁻) quando comparado ao sulfato (SO₄²⁻). De acordo com a literatura (YOU *et al.*, 2001; DUTTA *et al.*, 1989), a interferência no processo de adsorção se deve a uma maior afinidade dos HDLs por ânions

de maior densidade de carga, uma vez que densidade de carga e interação eletrostática são grandezas diretamente proporcionais.

Percebe-se ainda uma diminuição na remoção de As(V) para valores mais elevados de pH, o que se deve, como já dito anteriormente, a uma maior competição de hidroxilas (OH⁻) pelos sítios de adsorção do adsorvente magnético HT-Fe.

3. 3. 8. Dessorção

Os resultados obtidos nos ensaios de dessorção das espécies de As(V) do compósito magnético HT-Fe são mostrados na tabela 5.

Tabela 5. Composição das soluções de dessorção e razões para a dessorção de As(V) do adsorvente HT-Fe.

Solução de Dessorção	Dessorção (%)^a	Quantidade de As(V) dessorvida (mg g⁻¹)
NaCl (30% m/v)	21,89	3,29
NaOH (3% m/v)	31,47	4,68
NaOH (20% m/v)	81,69	12,14
NaCl (5% m/v) + NaOH (3% m/v)	53,82	8,06
NaCl (10% m/v) + NaOH (3% m/v)	57,28	8,61
NaCl (20% m/v) + NaOH (3% m/v)	57,49	8,56
NaCl (30% m/v) + NaOH (3% m/v)	60,05	8,97
NaCl (30% m/v) + NaOH (6% m/v)	65,44	9,81

^a Condições experimentais: tempo de agitação = 12 h; temperatura = 25 °C.

De acordo com a tabela 5, o melhor resultado encontrado para a dessorção de As(V) do compósito HT-Fe (81,69 %) foi obtido utilizando-se a solução de NaOH (20% m/v) e o menor valor (21,89 %) obtido com a solução de NaCl (30% m/v), indicando uma maior interferência das hidroxilas (OH⁻) quando comparadas ao íon cloreto (Cl⁻), neste processo. Porém, estudos de difração de raios-X mostraram que a estrutura do compósito magnético HT-Fe

foi danificada apenas pelo eluente NaOH 20% (m/v), o que inviabiliza o reaproveitamento do adsorvente quando este é utilizado.

Percebeu-se ainda uma contribuição aditiva dos ânions cloreto e hidroxila, uma vez que melhores resultados são alcançados à medida que se aumenta a concentração de ambos em uma determinada solução. Tal característica está em conformidade com YANG *et al.*, 2005, que verificou que a dessorção de As(V) está relacionada tanto com a espécie aniônica quanto com a concentração desta na solução de dessorção.

Visto isto, o procedimento de eluição foi repetido por mais quatro vezes, totalizando cinco ciclos de dessorção, somente para o eluente composto por ambas as espécies aniônicas em menores concentrações, ou seja, a solução de NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v). Para este, houve um aumento efetivo (cerca de 5%) de remoção de As(V) do compósito HT-Fe apenas até o segundo ciclo de dessorção, quantidade esta não mais alterada nos ciclos restantes.

A massa do compósito submetido aos ciclos de dessorção com a solução de NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) foi submetida novamente ao processo de adsorção com espécies de As(V) e apresentou cerca de 70% da eficiência do adsorvente original, o que justifica o seu reaproveitamento.

3. 4. Conclusões

Além da síntese e caracterização do adsorvente HT-Fe, determinou-se as melhores condições para a remoção de arsênio(V) de soluções aquosas por processos de adsorção e troca aniônica envolvendo este adsorvente.

A dosagem do adsorvente HT-Fe utilizada em solução foi de 5 g L⁻¹ e o valor de pH no qual a remoção do adsorvato foi máxima (pH ótimo) foi 4,0. O modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou, com R² > 0,961 em todas as situações, indicando a quimissorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção. A velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem mostrou-se dependente da concentração inicial do adsorvato e de comportamento inversamente proporcional, atingindo valor de 0,441 g mg⁻¹ h⁻¹ para 1,0 mg L⁻¹ de As(V) e 3,09 x 10⁻³ g mg⁻¹ h⁻¹ quando a concentração inicial de As(V) era de 160,0 mg L⁻¹. No equilíbrio, a curva isotérmica que

melhor se ajustou foi a de Langmuir, sugerindo a formação de monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente, envolvendo energias uniformes na adsorção. A capacidade máxima de adsorção estimada por este modelo mostrou-se dependente do valor de pH, atingindo valores de 24,09; 10,19 e 7,44 mg g⁻¹, respectivamente, para valores de pH iguais a 4,0; 7,0 e 9,0. O ânion PO₄³⁻, dentre os estudados, é o que apresentou maior interferência na adsorção de arsênio pelo HT-Fe. O adsorvente em questão é facilmente recuperado por dessorção, sendo o melhor resultado obtido quando utilizado como dessorvente uma solução de NaOH 20% m/v. No entanto, estudos de difração de raios-X mostraram que a estrutura do HT-Fe foi danificada por este eluente. O procedimento de eluição foi repetido para a solução de NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) por mais quatro vezes, totalizando cinco ciclos de dessorção, onde se observou um aumento significativo de cerca de 5% somente até o segundo ciclo de dessorção. A capacidade de adsorção do compósito HT-Fe após dois ciclos de dessorção do As(V) pelo eluente NaOH 3% (m/v) + NaCl 5% (m/v) apresentou cerca de 70% de eficiência, quando comparado ao adsorvente original. De forma geral o compósito HT-Fe obtido apresentou bons resultados para a remoção de espécies de As(V) de soluções aquosas, atingindo níveis acima de 88% para uma concentração inicial de 75 mg L⁻¹ de As(V) o que viabiliza, juntamente com a sua possibilidade de recuperação por dessorção, o seu emprego para a remoção de espécies de arsênio(V) em sistemas de tratamento de águas.

4. AVALIAÇÃO DO COMPÓSITO MAGNÉTICO HIDROCALCITA-FERRO CALCINADO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO(V).

Resumo

Neste trabalho o compósito magnético hidrotalcita-ferro (HT-Fe) foi submetido à calcinação com o objetivo de intensificar suas propriedades de adsorção e troca iônica por meio do aumento da área superficial, da porosidade e também do “efeito memória”. Este adsorvente calcinado a 500 °C (HT-Fe 500) teve o seu potencial de atuação avaliado na remoção de As(V) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram determinadas e as concentrações do adsorvato, para todos os casos, foram obtidas por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando um gerador de hidretos (EAA-GH). A dosagem do adsorvente utilizada em solução foi de 2 g L⁻¹ e os melhores resultados foram obtidos para o valor de pH igual a 7,0 (pH ótimo). O ajuste ($R^2 > 0,981$) do modelo cinético de pseudo segunda ordem indica que a etapa limitante do processo de adsorção possivelmente está envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. A constante relacionada à velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem mostrou-se dependente da concentração inicial do adsorvato e de comportamento inversamente proporcional, atingindo valor de 2,173 g mg⁻¹ h⁻¹ para 1,0 mg L⁻¹ de As(V) e 0,0114 g mg⁻¹ h⁻¹ quando a concentração inicial de As(V) era de 160,0 mg L⁻¹. Pelo modelo de isoterma de Langmuir, observa-se que o processo adsorptivo é favorável para a faixa de concentração estudada (1 – 150 mg L⁻¹) e ocorre com a formação de monocamada. A capacidade máxima de adsorção estimada por este modelo, no valor do pH ótimo (7,0), foi de 31,81 mg g⁻¹. A calcinação melhorou efetivamente a capacidade de remoção de As(V) pelo compósito HT-Fe, o que permite a redução da dosagem deste em solução, contribuindo para a viabilidade de seu uso em sistemas de tratamento de águas contaminadas por arsênio.

Abstract

In this study the magnetic compost (HT-Fe) was submitted to calcinations with the objective of intensifying its adsorption and ion exchange properties by means of increasing its surface area, porosity and also the “memory effect”. This adsorbent calcined at 500 °C (HT-Fe 500) had its actuation potential evaluated for As(V) removal from aqueous solutions. Optimal adsorption conditions were determined and the adsorbate concentrations, for all cases, were obtained by hydride generation - atomic absorption spectrometry (HG-AAS). The adsorbate dosage utilized in solution was 2 g L⁻¹ and best results were obtained at pH equal to 7.0 (optimal pH). Good adjustment ($R^2 > 0.981$) by the pseudo second order kinetic model indicates that the limiting step in the adsorption process is possibly involving valence forces through the behavior or exchange of ions between adsorbent and adsorbate. The constant related to the adsorption velocity of the pseudo second order equation showed to be dependent on the initial adsorbate concentration and of proportionally inverse behavior reaching, reaching a value of 2.173 g mg⁻¹ h⁻¹ for 1.0 mg L⁻¹ of As(V) and 0.0114 g mg⁻¹ h⁻¹ when initial As(V) concentration was 160.0 mg L⁻¹. From the Langmuir isotherm model, it was observed that the adsorption process is favorable for the studied concentration range (1 – 150 mg L⁻¹) and occurs with formation of a monolayer. The maximum adsorption capacity estimated by this model, at the optimal pH (7.0), was 31.81 mg g⁻¹. Calcination effectively improved As(V) removal capacity of the HT-Fe composite, which permitted a reduction in the dosage of this solution, contributing to feasibility for its use for treatment of water contaminated by arsenic.

4. 1. Introdução

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita pertencem a uma classe de argilas aniônicas sintéticas com estrutura bidimensional em camadas, derivados da brucita. Apresentam em suas camadas um arranjo octaédrico de cátions metálicos di e trivalentes coordenados por grupos hidroxilas. Devido às substituições isomórficas apresentam camadas ou lamelas carregadas positivamente contrabalanceadas por regiões ocupadas por moléculas de água e ânions, denominadas região interlamelar (LI *et al.*, 2005).

O comportamento da adsorção nos HDLs calcinados e não calcinados se deve aos diferentes mecanismos de sorção dos ânions em cada um destes adsorventes. Para o material calcinado o mecanismo de sorção envolve a reidratação dos óxidos mistos de metais e a intercalação simultânea de oxiânions na região interlamelar para a reconstrução do HDL. Já para o material não calcinado o processo de sorção se dá principalmente devido à troca aniônica na região interlamelar (GOH *et al.*, 2008).

O efeito de memória acontece quando um Mg-Al-HDL, usualmente contendo carbonato interlamelar, calcinado em temperatura suficiente para eliminar a maior parte do ânion interlamelar, é posto em água (ou solução de um dado ânion). O óxido misto obtido por calcinação é reidratado, recuperando a estrutura original, e uma quantidade de ânions deve ser intercalada para manter a eletroneutralidade (RODRIGUES, 2007). Numerosos estudos informam ainda que a adsorção de oxiânions por HDLs é consideravelmente superior quando este é submetido à calcinação, pois esta além de promover a eliminação do ânion interlamelar e de água, provoca um aumento na área superficial e na porosidade do adsorvente (GOH *et al.*, 2008).

Quando se trata da poluição de sistemas aquáticos o arsênio é motivo de grande preocupação e pode ser introduzido nestes por meio de reações geoquímicas, descarga de resíduos industriais ou até mesmo pelo uso de pesticidas agrícolas que o contenham. Este elemento é carcinogênico em seres vivos e sua toxicidade varia de acordo com o seu estado de oxidação, sendo o As(III) mais tóxico que o As(V) (LOUKIDOU *et al.*, 2003). No entanto, o As(V) é

mais estável termodinamicamente em águas de superfícies oxigenadas e o As(III) em águas subterrâneas (GUAN *et al.*, 2009).

No presente trabalho, as propriedades de troca aniônica e adsorção do compósito magnético hidrotalcita-ferro (HT-Fe) foram intensificadas por meio da calcinação a 500 °C, produzindo o HT-Fe 500, que teve o seu potencial de atuação avaliado na remoção de As(V) de soluções aquosas.

4. 2. Parte experimental

4. 2. 1. Síntese do compósito hidrotalcita-ferro calcinado

A obtenção do compósito magnético calcinado foi realizada em três etapas: síntese da hidrotalcita; magnetização da hidrotalcita; e calcinação.

4. 2. 2. Síntese da hidrotalcita – Etapa I

A síntese da hidrotalcita foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável, descrito na literatura (SOUSA *et al.*, 2007), na razão molar Al:(Al + Mg) igual a 0,33, em presença de NaOH e Na₂CO₃. Para isto, uma solução contendo 0,101 mols de Mg(NO₃)₂.6H₂O e 0,0510 mols de Al(NO₃)₃.9H₂O, diluídos em 100 mL de água deionizada, foi adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica (GILSON[®], modelo MINIPULS 3) a uma velocidade de 60 mL.h⁻¹ a 100 mL de uma solução básica contendo 0,361 mols de NaOH e 0,168 mols de Na₂CO₃, mantida sob vigorosa agitação. A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente e sob agitação vigorosa por mais 140 minutos após a adição ser completada. Após este período, o gel formado permaneceu em repouso em estufa por 18 horas a 60 °C. Posteriormente, fez-se a suspensão do material obtido em água deionizada e vários ciclos de filtração e lavagem foram realizados até que o pH da suspensão adquirisse a neutralidade. Em seguida, o material sólido obtido – Hidrotalcita (HT) - foi mantido em estufa a 80 °C por 12 horas, macerado e acondicionado em dessecador.

4. 2. 3. Preparo do compósito magnético – Etapa II

Os compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas foram preparados a partir do material obtido na etapa I, segundo procedimento adotado por CONCEIÇÃO *et al.*, 2007, ajustando uma quantidade de hidrotalcita de forma a obter uma razão em massa de HDL: óxido de ferro de 1:1. Para isto, preparou-se uma suspensão de hidrotalcita de 2,0 g em 1,6 L de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,0 g) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4,8 g) a 70 °C. Em seguida, adicionaram-se 120 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹ para que ocorresse a precipitação do óxido de ferro. Realizaram-se ainda vários ciclos de filtração e lavagem do sólido em suspensão de água deionizada até que o pH da mesma atingisse a neutralidade. O material obtido foi seco em estufa a 70 °C por 18 h.

4. 2. 4. Calcinação – Etapa III

O compósito magnético calcinado foi obtido seguindo as condições adotadas por LI YANG *et al.*, 2005. Neste sentido, o hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio contendo óxido de ferro em sua superfície, obtido na etapa II, foi mantido em mufla a 500 °C por 4 horas. Após o resfriamento, o material foi acondicionado em dessecador para ser utilizado em estudos posteriores.

A calcinação foi realizada à temperatura de 500 °C visto que esta é apontada como a temperatura de calcinação que fornece uma maior área superficial para a hidrotalcita (DOUŠOVÁ *et al.*, 2003).

4. 2. 5. Determinação do teor de magnésio, alumínio e ferro

Para a determinação do teor de magnésio, alumínio e ferro na hidrotalcita, compósito magnético não calcinado e no compósito magnético calcinado, foram adicionados 12 mL de água régia, (1V) HNO_3 : (3V) HCl, a amostras de 0,100 g de cada um destes materiais.

Posteriormente, tais amostras foram submetidas à digestão em forno de microondas industrial (Ethos Plus) em duas etapas diferentes, sendo a primeira delas com uma rampa de aquecimento de 10 minutos até 220 °C e a segunda

fixada nesta mesma temperatura durante 20 minutos. Em ambas as etapas, a potência fixada foi de 1000 watts, de acordo com a programação indicada na literatura (MILESTONE, 2002). Em seguida, as amostras digeridas foram diluídas e as concentrações dos metais determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica.

4. 2. 6. Adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500 em função do pH

Amostras de 40 mg do adsorvente HT-Fe 500 foram pesadas em uma série de tubos de centrífuga de 50 mL e a elas adicionados 20 mL de solução de As (V) 75 mg L⁻¹. Os valores de pH (2; 4; 6; 7; 8; 9; e 10) foram ajustados através da adição de soluções diluídas de H₂SO₄ e/ou NaOH. O sistema foi mantido em banho termostaticado sob agitação controlada a 25 °C por 24 horas. Centrifugou-se a seguir a 3000 rpm, por 10 minutos, e retiraram-se alíquotas para a determinação da concentração de As(V) por EAA-GH.

4. 2. 7. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500

O estudo foi realizado através do método de banho em sistema termostaticado a 25 °C, sob agitação controlada, para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção. Neste experimento, pesou-se amostras de 80 mg do composto magnético calcinado HT-Fe 500 e a estas foram adicionados 40 mL de soluções de As(V) em diferentes concentrações (1, 10, 75, e 160 mg L⁻¹) e com valores de pH previamente ajustados para 7,0.

O sistema permaneceu em contato por 12 horas, sendo que dentro desta faixa de tempo alíquotas de 0,5 mL de As(V) foram retiradas a cada 15 minutos durante a primeira hora, a cada 30 minutos entre a primeira e sexta horas de contato e a cada 60 minutos no tempo restante. A concentração de As(V) remanescente em cada tubo, específico para um determinado tempo, após a adsorção foi determinada por EAA-GH.

4. 2. 8. Estudo das isothermas de adsorção

A adsorção do As(V) no equilíbrio foi avaliada através do método de banho ou batelada utilizando-se um sistema termostatizado a temperatura controlada (25 °C), sob agitação constante.

Neste experimento, pesou-se amostras de 40 mg do adsorvente HT-Fe 500 e a estas adicionou-se 20 mL de soluções de As(V) em diferentes concentrações (1; 5; 7; 10; 15; 20; 25; 30; 50; 75; 100; 125; e 150 mg L⁻¹) e com valores de pH previamente ajustados para 7,0 com soluções de NaOH e/ou H₂SO₄ diluídas.

O sistema foi mantido em contato sob agitação controlada por 12 horas. A partir daí, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos, diluídas e suas concentrações de arsênio determinadas por EAA-GH.

4. 2. 9. Efeito da competição de íons na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500

A competição e conseqüente interferência de ânions no processo de adsorção do As(V) pelo composto magnético calcinado HT-Fe 500 foi realizada separadamente para os ânions Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, SeO₃²⁻ e PO₄³⁻ nas concentrações 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹. Para isto, promoveu-se a adição de sais que continham estas espécies aniônicas em 20 mL de soluções de As(V) 75 mg L⁻¹ e adicionou-se a cada tubo de centrífuga 40,0 mg do adsorvente HT-Fe 500. As amostras foram mantidas em contato com o adsorvente por 12 horas sob agitação controlada em banho tesmostatizado a 25 °C.

4. 2. 10. Experimentos de dessorção

Para avaliar a eficiência na dessorção de As(V) do adsorvente HT-Fe 500 impregnou-se amostras de 40,0 mg deste com arsênio, utilizando para isso soluções de As(V) 75 mg L⁻¹ na razão de 2,0 g L⁻¹, com valores de pH ajustados previamente para 7,0.

Posteriormente, lavou-se o material impregnado com água deionizada e a cada amostra adicionou-se 5,0 mL das soluções extratoras, conforme a

tabela 10. O sistema permaneceu em agitação controlada em banho termostaticado a 25 °C por 12 horas. Este procedimento foi realizado em dois ciclos de dessorção.

4. 3. Resultados e discussão

4. 3. 1. Determinação do teor de magnésio, alumínio e ferro

Segundo a literatura (WANG *et al.*, 2006), o HDL com melhor cristalinidade geralmente é obtido quando se tem uma razão molar M^{2+}/M^{3+} de 3:1 e esta razão ocorre naturalmente para a hidrotalcita, o que pode melhorar significativamente a adsorção de alguns ânions. No entanto, na maioria das sínteses de HDLs é obtida facilmente uma razão M^{2+}/M^{3+} variante entre 2 e 5.

A proposta de síntese neste experimento previa obtenção da hidrotalcita com razão molar Al:(Al + Mg) igual a 0,33. No entanto a razão molar Al:(Al + Mg) obtida foi igual a 0,28, o que é equivalente a uma razão molar M^{2+}/M^{3+} igual a 2,56. Os resultados encontrados para os teores metálicos em mg/g na hidrotalcita (HT), na hidrotalcita calcinada a 500 °C (HT 500) e nos compósitos hidrotalcita-ferro calcinado (HT-Fe 500) e não calcinado (HT-Fe) são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Teor metálico nos adsorventes não calcinados e calcinados.

Adsorvente	Teor (mg g ⁻¹)		
	Alumínio	Magnésio	Ferro
HT	104,92	241,23	0,15
HT 500	153,41	404,76	0,21
HT-Fe	70,88	141,72	318,84
HT-Fe 500	76,91	160,79	360,58

Percebe-se pela tabela 6 que os teores de Mg e Al na hidrotalcita calcinada são superiores aos encontrados para a hidrotalcita. Isto acontece porque a calcinação promove apenas a eliminação de água e do ânion

interlamelar, não alterando a massa dos cátions metálicos. Como as massas dos metais não se alteram, a proporção relativa dos mesmos aumenta. O mesmo também foi evidenciado para o compósito HT-Fe, que após calcinação, apresentou uma elevação no teor de alumínio, magnésio e ferro. No entanto, esta variação na perda de massa do compósito HT-Fe devido à calcinação foi menos intensa do que para a HT. Segundo FRANCISCHETTI, 2004, possivelmente isto se deve a uma incorporação de óxido de ferro na estrutura lamelar relativamente superior à incorporação de água e ânions na região interlamelar, o que pode ser verificado pelo aumento da espessura da lamela + região interlamelar, que no caso do HT-Fe sintetizado atingiu 7,6 Å.

4. 3. 2. Adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500 em função do pH

O efeito do pH na adsorção de oxiânions por HDLs é dependente do tipo de oxiânion e do tipo de HDL. Em geral, a adsorção de oxiânions como arsenato, cromato, fosfato e selenito por HDLs tendem a decrescer com o aumento do pH. Isto acontece porque quando o pH do meio é maior que o pH no qual ocorre o ponto de carga zero do HDL (pH_{PCZ}), este apresenta a superfície predominantemente carregada negativamente, o que repele os oxiânions. Já quando o pH do meio é menor que o pH_{PCZ} do HDL, a superfície deste estará carregada positivamente, atraindo assim os ânions (GOH *et al.*, 2008). Para a hidrotalcita, HDL de partida na síntese do compósito hidrotalcita-ferro, o pH_{PCZ} ocorre entre 6,8 e 8,9 (YANG *et al.*, 2005).

De acordo com a figura 10 verifica-se que os melhores resultados para a remoção de As(V) ocorreram para os valores de pH 4,0 e 7,0, com remoções de 56,15 e 56,45%, respectivamente. Embora estes valores sejam muito próximos, o valor de pH ótimo foi considerado 7,0 uma vez que é o valor de pH que mais se aproxima dos valores encontrados na maioria das amostras naturais de água. CARJA *et al.*, 2005 ao estudarem o comportamento da adsorção de As(V) por um HDL-Mg-Al com ferro substituído na lamela, evidenciou uma melhor capacidade de remoção do adsorvato para o valor de pH igual a 6,5.

Para valores de pH acima de 7,0 percebe-se uma diminuição gradativa na porcentagem de adsorção do adsorvato, o que pode ser atribuído à competição entre hidroxilas e espécies de As(V) pelos sítios de adsorção do adsorvente HT-Fe 500 (GOH *et al.*, 2008).

Embora a superfície do HT-Fe 500 em pH igual a 2 possivelmente está protonada e por isso carregada positivamente, evidenciou-se neste valor de pH a menor remoção de As(V) para toda a faixa de pH estudada. É possível que isto esteja acontecendo devido à danificação das estruturas dos HDLs, que normalmente ocorre em valores extremos de pH (GOH *et al.*, 2008).

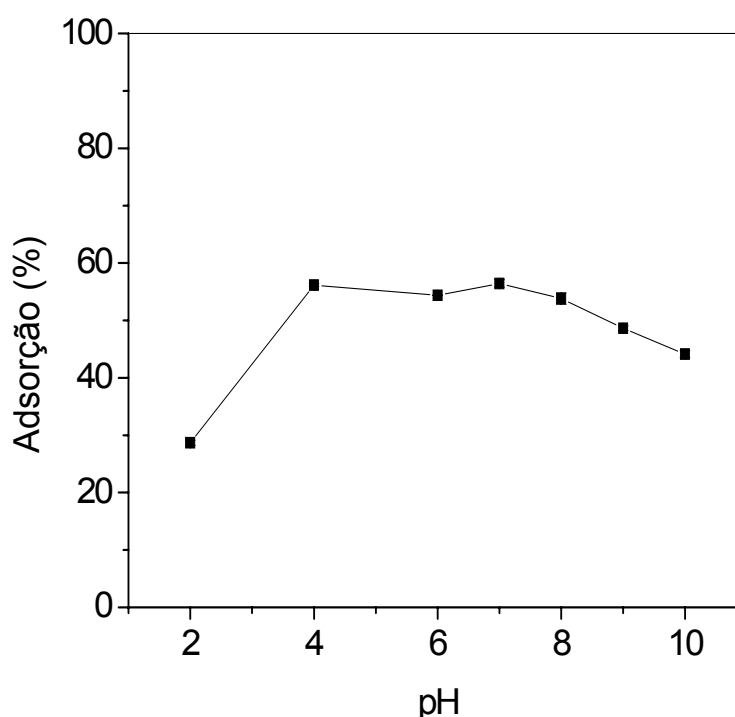


Figura 10. Adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500 em função da variação de pH. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo de contato 24 h; temperatura 25 °C e concentração do adsorvente 2 g L⁻¹.

4. 3. 3. Efeito da concentração inicial e do tempo de contato na adsorção de As(V) pelo HT- Fe 500

A eficiência na adsorção de As(V) é afetada pela concentração do adsorvato no meio, com isso, a remoção percentual decresce quando se

aumenta a concentração inicial de As(V) na solução (figura 11). Tal aspecto pode ser atribuído à necessidade de uma quantidade de energia e tempos de contato maiores para que o adsorvato seja adsorvido pela superfície, visto que alguns locais já estão ocupados, restando apenas regiões de mais difícil acesso (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Para as menores concentrações (1,0 e 10,0 mg L⁻¹) de As(V) verificou-se que o tempo necessário para a saturação do adsorvente foi de aproximadamente 5 horas, com remoções percentuais de aproximadamente 100 e 90%, respectivamente. Já para as concentrações de 75,0 e 160 mg L⁻¹, o tempo necessário para a remoção máxima de arsênio ficou em torno de 10 horas, com remoções próximas de 60 e 30%, respectivamente.

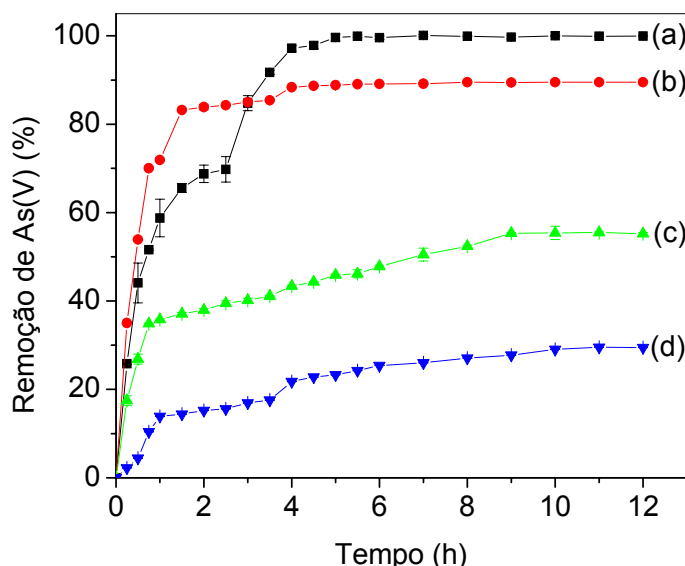


Figura 11. Efeito do tempo e da concentração inicial na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) (a) 1,0; (b) 10,0; (c) 75,0; e (d) 160 mg L⁻¹; tempo = 12 h; temperatura = 25 °C; pH = 7,0 e concentração do adsorvente 2 g L⁻¹.

4. 3. 4. Cinética de adsorção

Para elucidar o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção das espécies de As(V) pelo composto magnético calcinado HT-Fe 500 foram testados os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-

ordem e difusão intrapartícula, sendo que a validade desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$, respectivamente, onde q_e representa a quantidade do adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t representa a quantidade do adsorvato adsorvida no tempo t (mg g^{-1}) e t é o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (VITALI *et al.*, 2008).

A tabela 7 apresenta as equações lineares para cada um dos três modelos cinéticos, cujos parâmetros são encontrados pelos coeficientes lineares e angulares.

Tabela 7. Equações lineares para os três modelos cinéticos testados na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500.

Modelo Cinético	Equação Y = A + BX
Pseudo 1ª Ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t$
Pseudo 2ª Ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t$
Difusão Intrapartícula	$q_t = k \times t^{1/2}$

q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (horas); q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg g^{-1} .

A validação dos modelos foi verificada pelo gráfico linear de $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$ para a equação de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. Os parâmetros K_1 , K_2 , K , q_t , q_e e R^2 obtidos são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos obtidos em pH 7,0 para a adsorção das espécies de As(V) no compósito magnético hidrotalcita-ferro calcinado HT-Fe 500.

Concentração (mg L ⁻¹)	q exp	Pseudo - primeira ordem			Pseudo - segunda ordem			Difusão intrapartícula	
		K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²	K	R ²
1,0	0,565	0,048	1,517	0,606	2,173	0,612	0,994	0,103	0,764
10,0	5,193	0,839	2,306	0,943	1,097	5,287	0,999	0,343	0,667
75,0	21,841	0,702	50,313	0,769	0,0331	23,804	0,987	3,539	0,969
160,0	23,664	0,409	31,246	0,909	0,0114	29,682	0,981	6,617	0,932

q exp – Quantidade de arsênio, obtida experimentalmente, adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); K₁ – Constante da velocidade de pseudo primeira ordem (L h⁻¹); q_e – Quantidade de arsênio, estimada pelos modelos cinéticos, adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹); R² – Coeficiente de correlação; K₂ – Constante da velocidade de pseudo segunda ordem (g mg⁻¹ h⁻¹); K – Constante da velocidade para difusão dentro da partícula (mg g⁻¹ h^{-0,5}).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem admite que a adsorção de um adsorvato na fase líquida sobre um adsorvente pode ser considerada um processo reversível com o equilíbrio estabelecido entre a solução e fase sólida. Este modelo considera ainda que a concentração de sítios livres é muito maior do que a concentração inicial do adsorvato e por isso tal modelo apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais da adsorção (SCHNEIDER, 2008).

De acordo com SOUSA *et al.*, 2007 o modelo de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Já o modelo de difusão intrapartícula preconiza que se o gráfico é linear e passa pela origem o mecanismo de adsorção predominante é o da difusão (HO *et al.*, 1999). De maneira geral, o processo de sorção de um soluto para uma fase sólida deve ocorrer em três etapas distintas: transporte do soluto da solução até o filme interfacial; difusão do mesmo através do filme interfacial e difusão do soluto da superfície para o interior da fase sólida (difusão intrapartícula) (MORI *et al.*, 2009).

A tabela 8 apresenta os parâmetros cinéticos para os três modelos propostos. A análise dos resultados permitiu verificar que a equação de pseudo-segunda ordem, baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, foi, dentre os três modelos cinéticos testados, a que promoveu o melhor ajuste dos dados experimentais ($R^2 > 0,981$) para todas as concentrações avaliadas, evidenciando uma quimissorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução.

O tratamento dos dados cinéticos de adsorção de As(V) pelo compósito HT-Fe 500 utilizando o modelo cinético de pseudo segunda ordem forneceu constantes de velocidade de adsorção para as concentrações de 1,0; 10,0; 75,0; e 160 mg L⁻¹ de As(V) iguais a 2,173; 1,097; 0,0331; e 0,0114 g mg⁻¹ h⁻¹, respectivamente. Para este modelo, a constante diminui com o aumento da concentração inicial, portanto a constante é totalmente dependente da concentração inicial do adsorvato (RODRIGUES *et al.*, 2009).

As quantidades adsorvidas no equilíbrio calculadas a partir da equação de pseudo-segunda ordem foram de 0,612; 5,287; 23,804 e 29,682 mg g⁻¹, para as concentrações de 1,0; 10,0; 75,0 e 160 mg L⁻¹ de As(V),

respectivamente. Estes valores quando comparados aos obtidos experimentalmente (0,565; 5,193; 21,841; e 23,664 mg g⁻¹, nesta ordem) apresentaram boa concordância, confirmando mais uma vez o bom ajuste deste modelo para o processo de remoção de As(V) pelo compósito HT-Fe 500.

4. 3. 5. Estudo das isothermas de adsorção

Os dados de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, os mais comuns citados na literatura para os processos de adsorção (ORTIZ *et al.*, 2003). O modelo de isoterma de Langmuir considera que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos idênticos, onde cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade do material adsorvido e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada (ORTIZ *et al.*, 2003; SODRÉ *et al.*, 2001). Já o modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (DELIYANNI *et al.*, 2007).

A equação linear de Langmuir é dada pela equação 1:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Qb} + \frac{C_e}{Q} \quad (1)$$

C_e representa a concentração de arsênio no equilíbrio (mg L⁻¹), q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹), Q a constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima (mg g⁻¹) e b a constante relacionada com a energia de adsorção (L mg⁻¹). A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L), dada pela equação 2:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2)$$

C_0 é a concentração inicial mais alta (mg L^{-1}) e b a constante de Langmuir. Se $0 < RL < 1$ a adsorção é favorável.

A forma linear de Freundlich é dada pela equação 3:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

q_e representa a quantidade de arsênio(V) adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração de As(V) na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F a constante relacionada com a capacidade de adsorção e $1/n$ a constante de Freundlich. Se o valor de $1/n$ é menor que 1 a adsorção é favorável.

As constantes de Langmuir e de Freundlich foram determinadas pela regressão linear das equações linearizadas tanto para a hidrotalcita pura calcinada quanto para o compósito magnético calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Estes valores estão listados na tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para o composto hidrotalcita-ferro calcinado (HT-Fe 500) e para a hidrotalcita calcinada (HT 500).

pH	Parâmetros de Langmuir						Parâmetros de Freundlich					
	HT-Fe 500			HT 500			HT-Fe 500			HT 500		
	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R^2	$q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$b \text{ (L g}^{-1}\text{)}$	R^2	$K_F \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	n	R^2	$K_F \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	n	R^2
7,0	31,81	0,130	0,995	97,94	0,0903	0,946	8,482	3,669	0,873	14,177	2,498	0,958

$q_{\text{máx}}$ – constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima; b – constante relacionada com a energia de adsorção; R^2 - coeficiente de correlação; K_F – constante relacionada com a capacidade de adsorção; $1/n$ – constante de Freundlich.

Os valores dos coeficientes de correlação das retas relacionados na tabela 9 mostram que o modelo de Langmuir descreve melhor os dados de adsorção para o compósito magnético calcinado. Neste caso, o valor de R_L encontrado foi de 0,049, indicando que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada. Através da constante Q , observou-se que a capacidade de adsorção máxima de As(V) estimada pelo modelo de Langmuir para o HT-Fe 500 é 31,81 mg g⁻¹. Esta capacidade é 3,12 vezes maior que a apresentada pelo mesmo compósito quando não calcinado e com uma dosagem em solução 2,5 vezes maior.

Já para a hidrotalcita pura calcinada, o modelo que apresentou o melhor ajuste foi o de Freundlich, com um coeficiente de correlação ligeiramente maior que o obtido para o modelo de Langmuir. Também neste caso, a adsorção apresentada para a faixa de concentração estudada é favorável, uma vez que $1/n$ é igual a 0,40.

4. 3. 6. Efeito da competição de íons na adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500

A tabela 10 apresenta o efeito da adição de ânions, nas concentrações 1,0 e 5,0 mmol L⁻¹, no comportamento da adsorção de As(V) pelo HT-Fe 500.

Para todas as situações verifica-se que quanto maior a concentração do ânion adicionado, maior é a interferência na adsorção de arsênio e, conseqüentemente, menor a remoção percentual deste da solução.

Quando se compara as espécies aniônicas encontra-se a seguinte ordem crescente de interferência: NO₃⁻ < Cl⁻ < I⁻ < SO₄²⁻ < SeO₃²⁻ < PO₄³⁻. YANG *et al.*, 2005 ao estudarem a competição de alguns destes ânions na adsorção de As(V) por Mg-Al-CO₃ HDL, verificaram que o fosfato também era o que mais interferia, enquanto que o nitrato era o ânion que menos afetava o rendimento da adsorção de As(V). Numerosas referências na literatura afirmam que este fato está relacionado com a afinidade de cada ânion para intercalar o HDL, ou seja, quanto maior esta afinidade, maior a interferência provocada (YOU *et al.*, 2001).

Em geral, pode-se concluir que ânions de maior carga apresentam uma interferência significativamente maior em suas adsorções por hidróxidos duplos

lamelares (GOH *et al.*, 2008). Este fato pode ser atribuído à maior interação eletrostática existente entre um ânion de maior densidade eletrônica e a lamela do HDL, que devido às substituições isomórficas está carregada positivamente (DUTTA *et al.*, 1989).

Tabela 10. Efeito da adição de alguns ânions na remoção de As(V) pelo compósito HT-Fe 500, em valor de pH = 7,0.

Amostra	Concentração do ânion adicionado (mmol L ⁻¹)	^a Ce As(V) (mg L ⁻¹)	Remoção de As(V) (%)
As (V)	-	32,97 ± 1,30	57,37
As(V) + NO ₃ ⁻	1,0	34,51 ± 0,29	55,38
	5,0	34,63 ± 0,53	55,23
As(V) + Cl ⁻	1,0	36,43 ± 0,32	52,90
	5,0	36,53 ± 0,52	52,77
As(V) + I ⁻	1,0	37,75 ± 1,56	51,19
	5,0	39,59 ± 0,29	48,81
As(V) + SO ₄ ²⁻	1,0	41,23 ± 0,63	46,69
	5,0	43,49 ± 0,49	43,77
As(V) + SeO ₃ ²⁻	1,0	54,87 ± 0,31	29,05
	5,0	57,55 ± 0,27	25,59
As(V) + PO ₄ ³⁻	1,0	73,72 ± 0,16	4,68
	5,0	74,49 ± 0,77	3,69

Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo = 12 h; temperatura = 25 °C; e concentração do adsorvente 2 g L⁻¹. As(V) adicionado em todas as amostras (mg L⁻¹) = 75,0; ^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão

4. 3. 7. Experimentos de dessorção

Várias soluções alcalinas e salinas ou ainda uma mistura de ambas já foram usadas com sucesso para promover a dessorção de oxiânions de hidróxidos duplos lamelares (GOH *et al.*, 2008). Neste trabalho foram

utilizadas soluções de hidróxido de sódio e de cloreto de sódio e suas misturas, conforme mostrado na tabela 11.

Tabela 11. Composição das soluções para promoção da dessorção de As(V) do HT-Fe 500.

Solução de Dessorção
NaCl (30% m/v)
NaOH (3% m/v)
NaOH (20% m/v)
NaCl (5% m/v) + NaOH (3% m/v)
NaCl (10% m/v) + NaOH (3% m/v)
NaCl (20% m/v) + NaOH (3% m/v)
NaCl (30% m/v) + NaOH (3% m/v)
NaCl (30% m/v) + NaOH (6% m/v)

Os resultados obtidos estão dispostos na figura 12, onde está evidente que a porcentagem de dessorção de As(V) do compósito magnético calcinado melhora quando se realiza o segundo ciclo de dessorção, atingindo valores muito próximos de 100% para a metade das soluções de dessorção avaliadas.

Verifica-se ainda que o pior resultado apresentado para a dessorção das espécies de As(V) foi obtido com a solução de NaCl 30% m/v e os melhores obtidos para a solução de NaOH 20% m/v e também para as soluções resultantes da combinação entre NaOH e NaCl, ou seja, NaCl (20% m/v) + NaOH (3% m/v), NaCl (30% m/v) + NaOH (3% m/v) e NaCl (30% m/v) + NaOH (6% m/v). Estes resultados de dessorção podem estar relacionados ao fato de o ânion cloreto não apresentar uma alta afinidade para intercalar o HDL em questão, ao passo que a hidroxila é apontada como uma das espécies aniônicas de maior afinidade para a intercalação deste tipo de adsorvente.

No entanto, estudos de difração de raios-X mostraram que a estrutura do adsorvente em questão é danificada pela solução de NaOH (20% m/v), o que provavelmente se deve ao seu caráter extremamente básico. Desta forma, o emprego desta solução inviabiliza o reaproveitamento do adsorvente.

As soluções resultantes da combinação entre hidróxido e cloreto de sódio, citadas anteriormente, apresentaram resultados próximos de 100% para a dessorção das espécies de As(V) do compósito magnético calcinado HT-Fe 500 e não alteram a estrutura original deste adsorvente. Deste modo, o melhor resultado pode ser definido para a solução NaCl (20% m/v) + NaOH (3% m/v), pois é a menos concentrada e atingiu o nível máximo de dessorção, ou seja, torna-se desnecessário usar mais reagentes para promover a dessorção de As(V) de 40,0 mg do compósito HT-Fe 500.

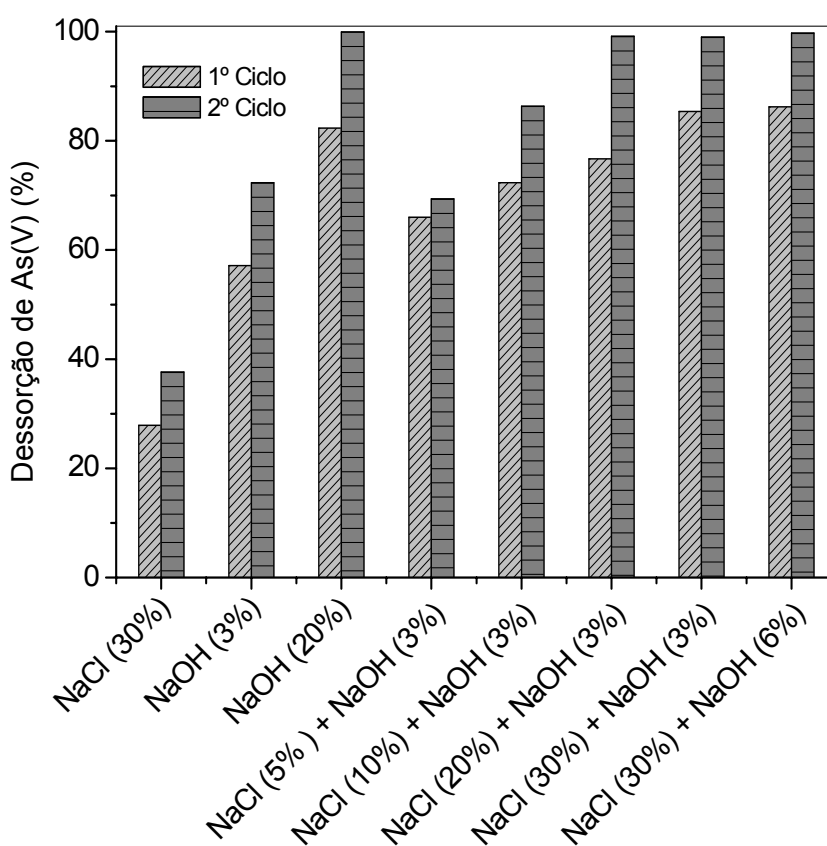


Figura 12. Dessorção de arsênio(V) do compósito magnético calcinado HT-Fe 500. Condições experimentais: tempo = 12 h; e temperatura = 25 °C.

4. 4. Conclusões

A calcinação, embora aumente o custo de preparo do adsorvente magnético HT-Fe 500, melhora significativamente os resultados de adsorção para o arsênio(V) de águas, permitindo a redução da dosagem deste em solução, o que viabiliza o seu emprego em processos de tratamento e descontaminação deste elemento de águas. A dosagem do adsorvente utilizada em solução foi de 2 g L^{-1} e o melhores resultados foram obtidos para o valor de pH igual a 7,0 (pH ótimo). O bom ajuste ($R^2 > 0,981$) do modelo cinético de pseudo segunda ordem indica que a etapa limitante do processo de adsorção possivelmente está envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. A constante relacionada à velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem mostrou-se dependente da concentração inicial do adsorvato e de comportamento inversamente proporcional, atingindo valor de $2,173 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de As(V) e $0,0114 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ quando a concentração inicial de As(V) foi de $160,0 \text{ mg L}^{-1}$. Pelo modelo de isoterma de Langmuir, observa-se que o processo adsorptivo é favorável para a faixa de concentração estudada ($1 - 150 \text{ mg L}^{-1}$) e que ocorre com a formação de monocamada. A capacidade máxima de adsorção estimada por este modelo, no valor do pH ótimo (7,0) foi de $31,81 \text{ mg g}^{-1}$. Destaca-se ainda como principal vantagem para a utilização do adsorvente preparado a sua facilidade de remoção de águas por simples processos magnéticos.

5. ANÁLISE DE AMOSTRAS NATURAIS

A coleta das amostras de água utilizadas neste experimento foi realizada na região do Quadrilátero Ferrífero, em MG, mais precisamente no município de Ouro Preto, onde há um histórico de contaminação natural e antropogênica por arsênio. Tal contaminação está relacionada principalmente às intensas atividades de mineração de ouro ocorridas neste local durante o passado.

Dentre as várias captações de água subterrânea e superficial utilizadas pela população desta cidade e região, foram selecionados oito pontos de amostragem denominados: Fonte do Bem Querer, Fonte Chico Rei (Lago e Bica), Fonte Bandeirantes, Padre Faria, Lages, Residência e Ribeirão do Carmo, situado à montante de Ouro Preto e Mariana, MG. A coleta destas amostras foi realizada em outubro de 2009.

Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10% (v/v), e posteriormente lavados com água deionizada e do próprio local de coleta. Em cada ponto de coleta, as amostras foram armazenadas em recipientes diferentes para tratamentos diferenciados, ou seja, para a determinação do teor de oxigênio dissolvido, potencial redox, condutividade, salinidade, pH, remoção e especiação de arsênio e análise de ânions, as amostras foram mantidas sem a adição de conservantes, e para a análise de metais, as amostras em cada ponto de coleta, foram imediatamente acidificadas com HCl concentrado, promovendo um valor de pH inferior a 2, com a finalidade de evitar a adsorção dos metais sobre a superfície do frasco. Em laboratório, todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

5. 1. Caracterização físico-química das amostras de água

Em cada ponto de coleta foram medidos *in situ* o potencial das amostras (Eh), a temperatura, e a condutividade utilizando-se um medidor portátil SCHOTT KONDUCTOMETER HANDYLAB LF 613T.

Os valores de pH foram determinados utilizando um medidor de pH portátil digital, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata/cloreto de prata, e com correção de

temperatura automática (precisão do equipamento de duas casas decimais). O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

As técnicas empregadas para análises de oxigênio dissolvido e alguns íons característicos, tais como cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e fosfato (PO_4^{3-}) seguiram o procedimento descrito por GREENBERG & EATON, 1998.

Para análise dos metais Ca, Cu, Cd, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn, Cr, Fe e Al adicionaram-se 45 mL da amostra de água e 5 mL de HNO_3 65% em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na tabela 12.

Tabela 12. Programação do forno de microondas industrial (MILESTONE, 2002).

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

Em seguida, as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação dos metais foi feita utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica, marca VARIAN, modelo SpectrAA – 200.

5. 1. 1. Determinação de oxigênio dissolvido

A coleta da água para esta análise foi feita mergulhando-se o frasco âmbar fechado no local de amostragem. O frasco foi aberto para entrada da água e, em seguida, o mesmo foi vedado antes de ser retirado da água para evitar o contato com o oxigênio atmosférico. Em laboratório, foram adicionadas às amostras 1,0 mL de solução de iodeto de azida e 1,0 mL de solução de sulfato manganoso. As amostras foram agitadas e, posteriormente, adicionou-se 1,00 mL de ácido sulfúrico concentrado. A um volume de 20,00 mL da amostra foram adicionadas 3 gotas de solução de amido e titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$

5. 1. 2. Determinação de cloreto

Para a determinação de cloreto foi adotada a metodologia descrita por GREENBERG & EATON, 1998 baseada na titulação argentimétrica dos íons cloreto. Para isto mediram-se 100,00 mL da amostra de água e ajustou-se o valor de pH da mesma em uma faixa de 7 a 10 com soluções diluídas de NaOH ou H₂SO₄. Adicionou-se, em seguida, 1,0 mL de solução de K₂CrO₄ 5% (m/v) como indicador. Posteriormente, a amostra foi titulada com solução de AgNO₃ 0,0141 mol L⁻¹ até o aparecimento da cor laranja.

5. 1. 3. Determinação de nitrato

A determinação da concentração de nitrato em águas foi feita segundo a metodologia descrita por GREENBERG & EATON, 1998 com base na obtenção de uma curva de calibração espectrofotométrica. Com esta finalidade, mediram-se 50,00 mL de amostra previamente filtrada e adicionou-se 1,0 mL de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. Posteriormente a amostra foi agitada e levada ao espectrofotômetro UV/VIS, marca VARIAM, modelo Cary 50 conc, para leitura em um comprimento de onda igual a 275 nm. O mesmo procedimento foi realizado com os padrões preparados através de diluições da solução padrão de nitrato de potássio. A concentração da curva analítica variou de 1,0 a 7,0 mg L⁻¹.

5. 1. 4. Determinação de fósforo

Para determinação de fósforo nas amostras foi adotada a metodologia descrita por GREENBERG & EATON, 1998 através da utilização de curva de calibração espectrofotométrica, com pequenas modificações. Para isto adicionaram-se 5,00 mL da amostras, 5,00 mL de solução reativa e 2,00 mL de ácido ascórbico em um balão de 50,00 mL, e o volume foi completado com água deionizada. Após 20 minutos foi realizada leitura em espectrofotômetro UV/VIS da marca VARIAM, modelo Cary 50 em um comprimento de onda de 725 nm.

Para preparo dos padrões utilizados para a construção da curva analítica utilizou-se uma solução padrão de 100,00 mg L⁻¹ de KH₂PO₄ e a partir dela foram preparadas soluções padrão de 10,00 e 1,00 mg L⁻¹ por diluição. Em um balão de 50,00 mL foram adicionadas alíquotas de solução padrão, solução reativa e ácido ascórbico, nas quais os volumes estão descritos na tabela 13

Tabela 13. Preparo dos padrões utilizados para construção da curva analítica para determinação de fósforo.

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

*solução de P (1,00 mg L⁻¹); **solução de P (10,00 mg L⁻¹);

5. 2. Especificação de arsênio

A especificação de As(III) e As(V) nas amostras de águas naturais foi feita pelo método proposto por QUINÁIA & ROLLEMBERG, 2001 citado por OLIVEIRA, 2008. Este método é composto por duas etapas, onde as espécies de arsênio são determinadas individualmente pela diferença de concentrações obtidas em cada uma destas.

As determinações foram realizadas em comprimento de onda 193,7 nm e corrente da lâmpada de 10 mA. Um tubo de quartzo na forma de T de 10 cm de comprimento, 8 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo com um orifício no centro de 4 mm para introdução da amostra foi utilizado como

atomizador. Uma chama de ar-acetileno foi usada para aquecimento externo e o nitrogênio usado como gás carreador.

5. 2. 1. As inorgânico total

A balões volumétricos de 25 mL foram adicionados 4,5 mL de HCl 6,00 mol L⁻¹ e 0,5 mL de KI 50% (m/v) e completou-se o volume de cada balão com as diferentes amostras de águas naturais, deixando-se reagir por 50 minutos à temperatura ambiente para a redução de As(V) a As(III). As concentrações de arsênio inorgânico total, na forma de As(III), foram determinadas por espectrometria de absorção atômica utilizando um espectrômetro de absorção atômica marca VARIAN, modelo SpectrAA-200, utilizando um gerador de hidretos VGA 77 (EAA-GH). Este procedimento foi realizado em duplicada para cada amostra.

5. 2. 2. As(III)

Foram adicionadas a 250 mL de cada amostra de água natural, 2 mL de um tampão citrato a pH 4,5. Agitou-se e determinou-se a concentração do As(III) por espectrometria de absorção atômica utilizando um espectrômetro de absorção atômica marca VARIAN, modelo SpectrAA-200, utilizando um gerador de hidretos VGA 77 (EAA-GH).. Este procedimento foi realizado em duplicata para cada amostra.

5. 2. 3. As(V)

O arsênio(V) foi determinado por diferença entre o arsênio inorgânico total e o As(III).

5. 3. Aplicação do adsorvente HT-Fe e HT-Fe 500 na remoção de arsênio das amostras de águas naturais

Para a avaliação do potencial de atuação destes adsorventes no processo de remoção de arsênio de águas naturais, cada amostra foi fortificada

com uma quantidade de As(V) de forma a obter uma concentração de 2 mg L^{-1} . Para isto, adicionou-se 0,2 mL da solução estoque de As(V) de 1000 mg L^{-1} a diferentes balões volumétricos de 100 mL e completou-se o volume de cada balão com as amostras de águas naturais.

Posteriormente, amostras de 100 mg do adsorvente HT-Fe e 40 mg do HT - Fe 500 foram pesadas e adicionadas separadamente em uma série de tubos de centrífuga de 50 mL. A cada tubo contendo os adsorventes, adicionou-se 20 mL das soluções preparadas com as amostras de águas naturais. O sistema foi mantido em banho termostático sob agitação constante a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas. Centrifugou-se, a seguir, a 3000 rpm, por 10 minutos e retiraram-se alíquotas para a determinação da concentração de As por EAA-GH. O procedimento foi realizado em duplicata.

5. 4. Resultados e discussão

Os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, Eh, salinidade, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido obtidos das amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em MG, são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 - Características físicas e químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto – MG.

Amostra	pH	Temperatura (°C)	Eh (mV)	Salinidade (mg L⁻¹)	Condutividade (µS.cm⁻¹)	Oxigênio dissolvido (mg L⁻¹)
Fonte do Bem Querer	6,90	22,3	90,3	156,0	180,7	14,16
Bica da Fonte Chico Rei	6,60	19,2	81,2	20,0	22,7	13,26
Lago da Fonte Chico Rei	6,55	19,9	21,8	78,0	90,0	21,48
Ribeirão do Carmo	7,17	23,5	16,6	203,0	135,0	15,24
Fonte Bandeirantes	6,41	20,1	153,9	19,0	22,6	14,1
Padre Faria	5,61	25,6	88,0	116,0	133,7	13,8
Residência	5,80	20,3	131,6	73,0	84,5	14,46
Fonte Lages	6,12	20,4	163,2	25,0	29,3	12,24

Com exceção das amostras Padre Faria e Residência, as amostras de água apresentaram valores de pH dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, que estão na faixa de 6,0 a 9,0.

A temperatura é uma condição importante em diversos estudos de controle de qualidade de águas. Um aumento da temperatura provoca o aumento da velocidade das reações. Por outro lado, diminui a solubilidade de gases dissolvidos na água, em particular o oxigênio. A temperatura das amostras variou de 19,2 a 25,6 °C. Variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade (CETESB, 2009).

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água. Portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2009).

O teor de oxigênio dissolvido na água varia principalmente com a temperatura e com a altitude. Quanto maior sua concentração, melhor a qualidade da água. Este parâmetro é usado para verificar a qualidade das águas superficiais. Os valores obtidos nas amostras apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira indicando boas condições de aeração e baixa quantidade de espécies químicas capazes de consumir o oxigênio (matéria orgânica biodegradável) (MACEDO, 2003)

A presença de metais como Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, e, Al, no caso da amostra de água coletada no Ribeirão do Carmo, está provavelmente associada com intemperismo dos minerais (GONÇALVES *et al.*, 2007). Na tabela 15 estão representadas as concentrações desses metais presentes na amostras coletadas, determinados por Espectroscopia de Absorção Atômica.

Tabela 15 - Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em MG.

^a Concentrações (mg L ⁻¹)									
Amostras	Ca	Cu	Cd	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
Fonte Bandeirantes	19,59±0,85	<LD ^b	0,0071± 0,003	3,06±0,055	<LD ^b	14,48± 0,02	0,031±0,01	1,63±0,005	1,35±0,03
Bica da Fonte Chico Rei	36,38±0,19	<LD ^b	0,0028± 0,001	2,84±0,09	<LD ^b	16,15± 0,04	0,013±0,007	2,71±0,001	2,31±0,63
Lago Fonte da Chico Rei	26,56±0,88	<LD ^b	0,0013± 0,0009	5,44±1,11	<LD ^b	19,85± 0,08	0,009±0,002	2,50±0,003	2,19±0,49
Fonte do Bem Querer	31,75±0,01	<LD ^b	0,0023± 0,001	5,35±0,1	<LD ^b	28,73± 0,01	0,004±0,001	2,68±0,002	1,54±0,11
Fonte Lages	26,83±0,08	<LD ^b	<LD ^b	3,19±0,08	<LD ^b	18,73± 0,03	<LD ^b	2,70±0,001	2,00±0,02
Padre Faria	35,67±0,27	<LD ^b	<LD ^b	3,98±0,26	<LD ^b	27,74± 0,03	<LD ^b	3,35±0,01	1,39±0,38
Residência	21,85±0,06	<LD ^b	<LD ^b	3,32±0,06	<LD ^b	21,97± 0,05	<LD ^b	4,64±0,008	1,35±0,08
Ribeirão do Carmo	29,41±0,02	<LD ^b	<LD ^b	6,25±0,33	0,027±0,004	68,84±0,14	0,007±0,001	3,96±0,007	1,16±0,35

^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão; e ^b valores abaixo do limite de detecção.

Continuação da Tabela 15

Amostras	^a Concentrações (mg L ⁻¹)		
	Cr	Fe	Al
Fonte Bandeirantes	0,89±0,04	0,09±0,003	<LD ^b
Bica da Fonte Chico Rei	0,77±0,01	0,09±0,01	<LD ^b
Lago da Fonte Chico Rei	0,68±0,02	0,1±0,007	<LD ^b
Fonte do Bem Querer	0,60±0,01	0,36±0,006	<LD ^b
Fonte Lages	0,61±0,01	0,19±0,1	<LD ^b
Padre Faria	0,63±0,03	0,04±0,0035	<LD ^b
Residência	0,71±0,06	0,03±0,001	<LD ^b
Ribeirão do Carmo	0,72±0,05	0,49±0,004	9,53±0,05

^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão; e ^b valores abaixo do limite de detecção.

Tabela 16. Análises dos ânions cloreto, nitrato e fosfato nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.

Amostras	^aCl⁻ (mg L⁻¹)	^aNO₃⁻ (mg L⁻¹)	^aPO₄³⁻ (mg L⁻¹)
Bica da F. Chico Rei	5,01 ± 0,00	0,4 ± 0,00	0,34 ± 0,03
Lago da F. Chico rei	9,26 ± 0,35	3,7 ± 0,00	0,11 ± 0,02
Fonte Bandeirantes	4,96 ± 0,05	0,3 ± 0,00	0,21 ± 0,01
Fonte do bem querer	16,57 ± 0,35	6,5 ± 0,05	0,33 ± 0,02
Padre Faria	14,57 ± 0,65	6,1 ± 0,00	0,12 ± 0,04
Residência	11,51 ± 0,40	4,2 ± 0,00	0,29 ± 0,003
Ribeirão do Carmo	29,78 ± 0,25	2,5 ± 0,00	0,40 ± 0,03
Lages	4,31 ± 0,10	0,3 ± 0,00	0,24 ± 0,01

^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

De acordo com os dados da tabela 17, o arsênio foi detectado em todos os pontos de coleta. O As(V) foi encontrado em concentrações variando de 2,57 a 164,60 µg L⁻¹ e As(III) variando de 0,25 a 31,28 µg L⁻¹. As amostras que contêm concentrações impróprias para o consumo humano, ou seja, concentração de arsênio total acima de 10,0 µg L⁻¹, são Lago da Fonte Chico Rei, Padre Faria, Residência, Ribeirão do Carmo e Lages. Cabe lembrar que as concentrações de As determinadas em amostras de água são representativas do momento da amostragem e podem sofrer variações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo. Isto porque há uma relação direta entre as concentrações de As(V) e o regime pluviométrico. Nos períodos mais chuvosos, os valores das concentrações de As(V) são mais altas (GONÇALVES *et al.*, 2007). No entanto, a coleta foi realizada em um período menos chuvoso e por isso os pontos de coleta podem apresentar valores ainda mais altos de arsênio em outras épocas do ano.

Tabela 17 - Concentrações de As(III) e As (V) em amostras de água coletadas na cidade de Ouro Preto e no Ribeirão do Carmo.

Amostras	^aAs(total) (µg L⁻¹)	^aAs(III) (µg L⁻¹)	^aAs(V) (µg L⁻¹)
Bica da F. Chico Rei	6,74 ± 0,25	1,18 ± 0,26	5,56 ± 0,51
Lago da F. Chico rei	195,9 ± 3,62	31,28 ± 0,87	164,60 ± 2,75
Fonte Bandeirantes	2,82 ± 0,70	0,25 ± 0,01	2,57 ± 0,71
Fonte do bem querer	8,73 ± 0,13	0,83 ± 0,01	7,89 ± 0,12
Padre Faria	139,2 ± 1,28	18,54 ± 0,19	120,67 ± 1,48
Residência	90,98 ± 1,40	11,04 ± 0,34	79,93 ± 1,06
Ribeirão do Carmo	27,26 ± 0,11	4,39 ± 0,03	22,86 ± 0,14
Lages	13,77 ± 0,46	1,50 ± 0,05	12,27 ± 0,41

^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão.

Observa-se ainda que as espécies de As(III) apresentaram valores de concentração muito menores que as espécies de As(V). O potencial redox e pH são os fatores mais importantes no controle da especiação de As (SMEDLEY *et al.*, 2002). As águas coletadas apresentavam características oxidantes, ou seja, valores de Eh altos e pH menores que 7,0, além de valores de oxigênio dissolvido entre 12,24 e 21,48 (tabela 14).

As altas concentrações de arsênio encontradas nas amostras de água da região do Quadrilátero Ferrífero se devem principalmente ao processo de oxidação natural da arsenopirita e da pirita encontradas nas rochas auríferas sulfetadas. O processo de oxidação desses sulfetos é promovido pelo intemperismo; há a formação de escorodita (FeAsO₄.2H₂O) ou de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, e a liberação do As em solução para a água subterrânea. Posteriormente, devido à elevação do pH do meio, há a dissolução incongruente da escorodita ou do arsenato de ferro com baixa cristalinidade previamente formados, o que resulta na formação de goethita e mais liberação do As em solução para a água subterrânea (BORBA *et al.*, 2004).

As tabelas 18 e 19 apresentam, respectivamente, os valores de concentração de As no equilíbrio e a porcentagem de remoção deste elemento

pelos adsorventes HT-Fe e HT-Fe 500 para as diferentes amostras de água coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais.

Tabela 18. Remoção de As das amostras de água provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente HT-Fe (5 g L⁻¹).

Amostra	^a Ce (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
Fonte do Bem Querer	0,26 ± 0,0002	88,92
Bica da Fonte Chico Rei	0,28 ± 3,54 E-05	87,34
Lago da Fonte Chico Rei	0,19 ± 0,005	92,75
Ribeirão do Carmo	0,96 ± 0,005	57,29
Fonte Bandeirantes	0,19 ± 0,003	91,82
Padre Faria	0,27 ± 0,005	89,67
Residência	0,17 ± 0,001	93,19
Fonte Lages	0,15 ± 0,004	93,77

As(V) adicionado em todas as amostras (mg L⁻¹) = 2,0; ^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão

Tabela 19. Remoção de As das amostras de água provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente HT-Fe 500 (2 g L⁻¹).

Amostra	^a Ce (mg L ⁻¹)	Remoção (%)
Fonte do Bem Querer	0,18 ± 0,01	92,11
Bica da Fonte Chico Rei	0,13 ± 0,005	94,03
Lago da Fonte Chico Rei	0,12 ± 0,002	95,33
Ribeirão do Carmo	0,81 ± 0,02	63,97
Fonte Bandeirantes	0,15 ± 0,004	93,69
Padre Faria	0,16 ± 0,009	93,69
Residência	0,14 ± 0,009	94,35
Fonte Lages	0,14 ± 0,002	93,98

As(V) adicionado em todas as amostras (mg L⁻¹) = 2,0; ^a Valor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão

Os resultados mostrados nas tabelas 18 e 19 indicam que as menores porcentagens de remoção de arsênio, para ambos adsorventes, ocorreram para a amostra de água coletada no Ribeirão do Carmo. Tal fato pode estar relacionado diretamente com a concentração de fosfato, uma vez que esta amostra foi a que apresentou a maior concentração para este ânion, que já foi apontado neste mesmo trabalho como a espécie aniônica que mais interfere na remoção do arsênio de águas.

5. 5. Conclusões

As amostras coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero apresentam-se contaminadas por arsênio, sendo algumas delas com valores bem superiores à dosagem máxima permitida para o consumo humano, que é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Portaria 518/2004 Ministério da Saúde e CONAMA 357/2005). Os compósitos magnéticos HT-Fe e HT-Fe 500 apresentaram bons resultados para a remoção de arsênio destas amostras, sendo que o adsorvente magnético calcinado obteve valores percentuais um pouco melhores, o que é atribuído às vantagens provocadas pelo processo de calcinação, tais como o “efeito memória”, o aumento da porosidade e da área superficial. Destacam-se ainda como principal vantagem para estes adsorventes as propriedades magnéticas, que permitem que eles sejam removidos da água pelo processo de imantação.

6. Referências bibliográficas

AGUIAR-PALERMO, M. R. M.; NOVAES, A.C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova 2002, 25, 1145 – 1154.

AKSU, Z.; TEZER, S. **Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature.** Process Biochemistry 2000, v. 36, p. 431 – 439.

ANDRADE, R. C. S. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1997, 140 p.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research 1999, 33, 2469 – 2479.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2. ed., Porto Alegre: Editora Bookman, 2002, 622p.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; LA GUARDIA, M. **Especiação de Arsênio – Uma revisão.** Química Nova 2000, 23, 58 – 70.

BORBA, R. P. **Arsênio em Ambiente Superficial: Processos Geoquímicos Naturais e Antropogênicos em uma Área de Mineração Aurífera.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2002, Brasil, 250p.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; MATSCHULLAT, J. **Geochemical distribution of arsenic in Waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil.** Environmental Geology 2003, v. 44. p. 39 – 52.

BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; CAVALCANTI, J. A. **Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Revista Escola de Minas 2004, v. 57. n. 1. p. 45 – 51.

CARJA, G.; NAKAMURA, R.; NIIYAMA, H. **Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As(V) removal from aqueous solutions**. Microporous and Mesoporous Materials 2005, 83, 94 – 100.

CAVALCANTI, K. M. P. H. **Avaliação de estratégias para a extração de naftóis em água com espuma de poliuretano**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2007, 82 p.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos**. [online]. Disponível em Internet via <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>. Arquivo consultado em janeiro de 2010.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUSA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S. **Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas**. Química Nova 2009, 32, 1378 – 1383.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. **Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption**. Carbon 2003, v.41, p. 1979 – 1986.

CHITRAKAR, R.; TEZUKA, S.; SONODA, A.; SAKANE, K.; OOI, K.; HIROTSU, T. **Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides**. J. Colloid Interf. Sci. 2005, 290 (1), 45 – 51.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**, Brasília, DF, 2005. [online]. Disponível em internet via <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Arquivo consultado em janeiro de 2010.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. **Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água.** Química Nova 2007, 30, 1077 – 1081.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico.** Química Nova 2010, 33, 159 – 171.

DAS, J.; PATRA, B. S.; BALIARSINGH, N.; PARIDA, K. M. **Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions.** Applied Clay Science 2006, 32, 252 – 260.

DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. **Comparative study of phosphates removal from aqueous Solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant – akaganéite.** Separation and Purification Technology 2007, 52, 478 – 486.

DESCHAMPS, E.; CIMINELI, V. S. T.; LANGE, F. T.; MATSCHULLAT, J.; RAUE, B.; SCHIMIDT, H. **Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: The case of arsenic.** Journal of Soils & Sediments 2002, v. 2. p. 216 – 222.

DOUŠOVÁ, B.; MACHOVIC, V.; KOLOUŠEK, D.; KOVANDA, F.; DORNICÁK, V. **Sorption of As(V) species from aqueous systems.** Water, Air, and Soil Pollution 2003, 149, 251 – 267.

DUTTA, P. K.; PURI, M. **Anion exchange in lithium aluminate hydroxides.** J. Phys. Chem. 1989, 93, 376 – 381.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A. W. L.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, C. A. **Adsorção de arsênio (V) pela quitosana-ferro (III) reticulada.** Química Nova 2008, 31, 1305 – 1309.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005, 78 p.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004, 81 p.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. **Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes.** Química Nova 2009, 32, 955 – 959.

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

GILLMAN, G. P. **A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite.** Sci. Total Environ. 2006, 366, 926 – 931.

GOH, K-H.; LIM, T-T. ; DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review.** Water Research 2008, 42, 1343 – 1368.

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

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. **Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH.** Química Nova 2008, 31, 518 – 522.

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

GUAN, X.; MA, J.; DONG, H.; JIANG, L. **Removal of arsenic from water: effect of calcium ions on As (III) removal in the KMnO_4 -Fe(II) process.** Water Research 2009, 43, 5119 – 5128.

GUPTA, V. K.; ALI, I. **Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste.** Journal of Colloid and Interface Science 2004, 271, 321 – 328.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **The sorption of lead(II) ions on peat.** Water Research 1999, 33, 578 – 584.

HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes** Process Biochemistry 1999, vol. 34, pp. 451 – 465.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat.** Water Res. 2000, 34, 735 – 742.

IGAM, Instituto Mineiro de Gestão das Águas. **Relatório de Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais na Bacia do Rio Doce em 2002.** Belo Horizonte: IGAM 2003. 209 p.

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. **Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater.** Waste Management 2002, 22, 471 – 480.

KO, I.; KIM, J. Y.; KIM, K. W. **Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2004, 234, 43 – 50.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. **Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk.** Bioresource Technology 2006, 97, 104 – 109.

KUNDU, S.; KAVALAKATT, S. S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; PAL, T. **Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study.** Water Res. 2004, 38, 3780 – 3790.

KUZAWA, K.; JUNG, Y-J.; KISO, Y.; YAMADA, T.; NAGAI, M.; LEE, T-G; **Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent.** Chemosphere 2006, 62, 45 – 52.

LAZARIDIS, N. K.; HOURZEMANOGLU, A.; MATIS, K. A. **Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part II: the case of arsenates.** Chemosphere 2002, 47, 319 – 324.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. **Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite.** Water Research 2003, 37, 2875 – 2882.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. **Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption.** Water Research 2003, 37, 3023 – 3033.

LI, F.; JIANG, X. R.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **Structure and basicity of mesoporous materials from Mg/Al/In layered double hydroxides prepared by separate nucleation and aging steps method.** Journal of Porous Materials 2005, 12 (1), 55 – 63.

LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A.; ZOUBOULIS, A. I.; KYRIAKIDOU, M. L. **Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass.** Water Research 2003, 37, 4544 – 4552.

LYTLE, D. A.; SORG, T. J.; SNOEYINK, V. L. **Optimizing arsenic removal during iron removal: theoretical and practical considerations.** J. Water Supply Res. Technol. 2005, 54, 545 – 560.

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

MACHADO, N. R. C. F.; BIGATÃO, D. M. M. M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas**. Química Nova 2007, 30, 1108 – 1114.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E. FIGUEIREDO, B. R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. **Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil**. Applied Geochemistry 2000, v. 15. p. 193 – 202.

MELLO, J.W.V.; ROY, W. R.; TALBOTT, J. L.; STUCKI, J. W. **Mineralogy and Arsenic Mobility in Arsenic-rich Brazilian soils and sediments**. Journal of Soil and Sediments 2006, v. 6. n. 1. p. 9 – 19.

MILESTONE. **“Cook-Book” do Forno de Microondas**, modelo Ethos Plus, 2002.

MORETTO, A. L. **Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001, Brasil, 116 p.

MORI, M.; CASSELLA, R. J. **Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio**. Química Nova 2009, 32, 2039 – 2045.

OLIVEIRA, C. P. **Adsorção e dessorção de arsênio por quitosana-Fe(III)-reticulada e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, MG**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2008, 113 p.

ORTIZ, N.; SUSCA, C.; OLIVEIRA, K. M. R.; BRESSIANI, J. C. **Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções**. Cerâmica 2003, 49, 216 – 222.

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

QUINÁIA, S. P.; ROLLEMBERG, M. C. E. **Selective reduction of arsenic species by hydride generation-Atomic absorption spectrometry. Part 2 – Sample storage and arsenic determination in natural waters.** Journal of the Brazilian Chemical Society 2001, 12, 37 – 41.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. **Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água.** Química Nova 2005, 28, 751 – 755.

REICHLE, W. T. **Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite).** Solid States Ionics 1986, 22, 135 – 141.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007, 94 p.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. **Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado.** Química Nova 2009, 32, 1206 – 1211.

ROSSIN, R. **Especiação de arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 44 p.

SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; BARBO, E. S.; FAYAL, K. F. SÁ FILHO, G. C.; LIMA, M. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. S.; SÁ, L. L. C.; DA SILVA, A. P.; CÂMARA, V. M. **Exposição ao mercúrio e ao arsênio em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA.** Revista Brasileira de Epidemiologia 2003, v. 6. n. 2. p. 171 – 185.

SANTOS, G. A. **Crescimento e respostas antioxidantes de macrófitas aquáticas submetidas ao arsênio.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2006, 45 p.

SATO, T.; WAKABAYASHI, T.; SHIMADA, M. **Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide ($Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$).** Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 1986, 25 (1), 89 – 92.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008, 79 p.

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

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. **Utilização de modelos físico – químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** Química Nova 2001, 24, 324 – 330.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. **Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos.** Química Nova 2007, 30, 1153 – 1157.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S. **Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos.** Química Nova 2008, 31, 1400 – 1404.

WANG, Y.; GAO, H. **Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs).** Journal of Colloid and Interface Science 2006, 301, 19 – 26.

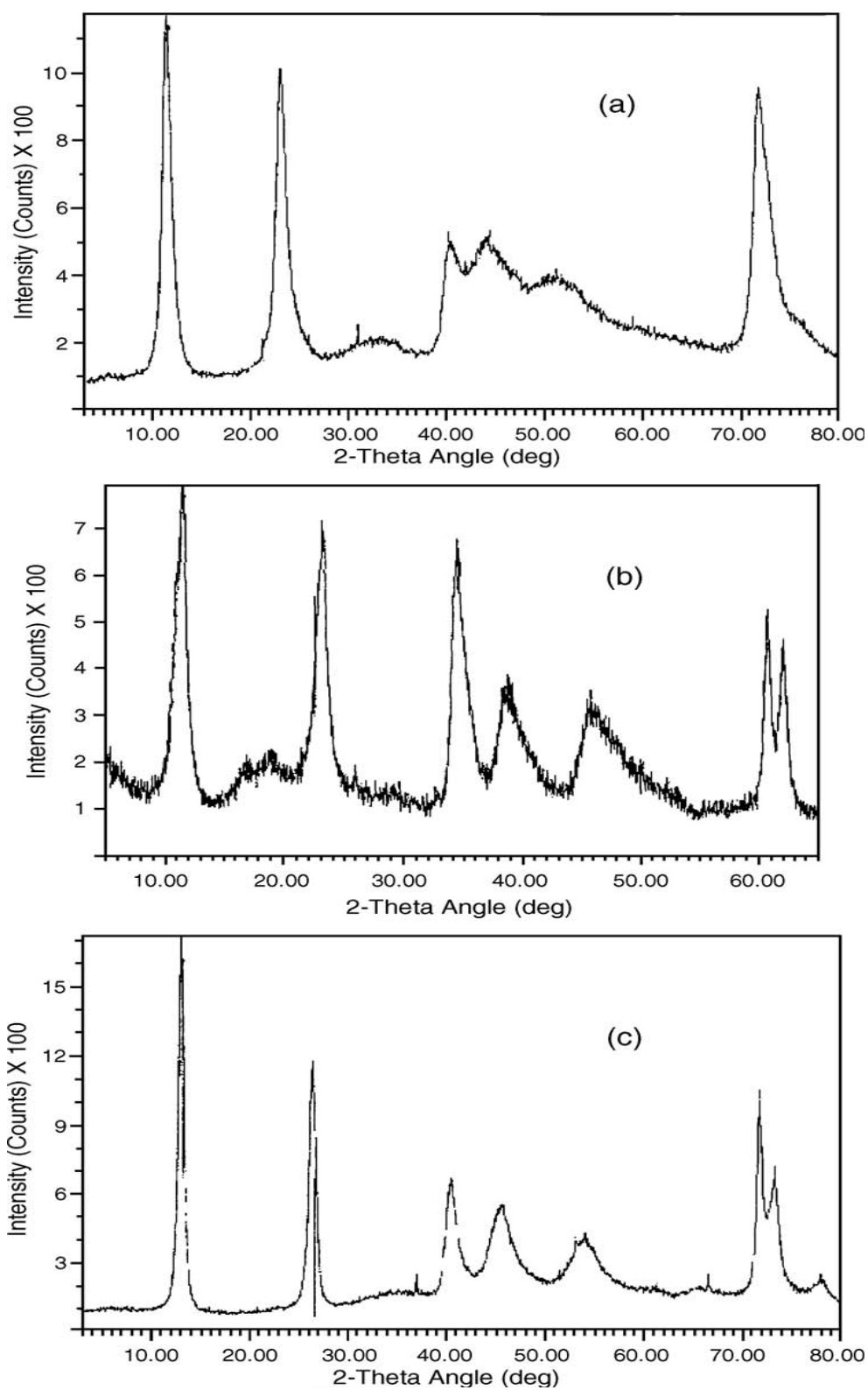
YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. **Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH).** Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 6804 – 6815.

YOKOI, T.; TATSUMI, T.; YOSHITAKE, H. **Fe³⁺ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment.** J. Colloid Interface Sci. 2004, 274, 451 – 457.

YOU, Y.; VANCE, G. F.; ZHAO, H. **Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides.** Appl. Clay Sci. 2001, 20, 13 – 25.

ZHANG, Y.; YANG, M.; HUANG, X. **Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent.** Chemosphere 2003, 51, 945 – 952.

Anexo 1



Difratogramas de raios-X para amostras de hidrotalcitas (a) NO_3^- - HT, (b) CO_3^- - HT e (c) Cl^- - HT (GILLMAN, 2006).