

FÁBIO FERNANDES MAIA

**MINERAIS SINTÉTICOS E CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO
DE ÁGUAS CONTAMINADAS**

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

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes

Coorientadores: Adriana Cristina Dias
Teresa Cristina Fonseca da Silva
Leonardus Vergutz

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

M217m
2021
Maia, Fábio Fernandes, 1989-
Minerais sintéticos e carvão ativado para remoção de arsênio de
águas contaminadas / Fábio Fernandes Maia. - Viçosa, MG, 2021.
1 tese eletrônica (84 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento
de Solos, 2021.
Inclui bibliografia.
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.329>
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Água - Purificação - Remoção de arsênio. 2. Óxido de ferro.
3. Óxido de ferro de alumínio. 4. Ferromagnetismo. 5. Carbono
ativado. I. Fontes, Maurício Paulo Ferreira, 1951-. II. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de Pós-
Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. III. Título.

CDD 22. ed. 628.166

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

FÁBIO FERNANDES MAIA

**MINERAIS SINTÉTICOS E CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE ARSÊNIO
DE ÁGUAS CONTAMINADAS**

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

APROVADA: 23 de dezembro de 2021.

Assentimento:



Fábio Fernandes Maia
Autor



Maurício Paulo Ferreira Fontes
Orientador

A cada um dos irmãos
que a UFV me deu,
dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais: José Geraldo e Helena, e irmãos: Adriana e Marcos, por serem meu esteio nessa vida.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação básica, técnica e universitária, em especial ao Prof. Maurício Fontes pela orientação que resultou neste trabalho e aos professores Teresa Fonseca da Silva e Leonardus Vergutz pela coorientação e, principalmente, por compartilharem a metodologia de síntese do carvão magnético ativado.

À pesquisadora Adriana Dias pela coorientação e pela iniciação às metodologias de síntese das matrizes minerais oxídicas.

Aos professores Fernando Egreja, Jaime Mello e JJ Souza pela disposição em participar da banca de defesa desta tese.

Às sempre dedicadas Sabrina e Maria Laura por, durante o programa de estágio acadêmico, terem dedicado parte do tempo de graduação para acompanhar e auxiliar as análises de laboratório.

Ao Prof. Renato Welmer Veloso por continuar, mesmo que à distância, me apoiando e incentivando em todos os aspectos de minha acadêmica.

Aos técnicos do Departamento de Solos da UFV, em especial à José Maurício Lino, Adriana Mendonça e Janilson Rocha que contribuíram diretamente para execução desta tese e à Zelia Barbosa pelo cuidado e atenção de sempre.

Aos amigos que conheci durante esta jornada e aos que já estavam ao meu lado.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos por proporcionarem minha formação acadêmica.

Às agências CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) por financiarem a bolsa de doutorado.

A Deus pela vida e por tudo que está contido nela.

BIOGRAFIA

Fábio Fernandes Maia, filho de José Geraldo Maia e Helena Maria Fernandes Pereira Maia, nasceu em quatro de agosto de 1989 na cidade de Itabira, MG. Coursou o ensino médio profissionalizante na Escola Agrotécnica Federal de São João Evangelista, onde se formou em Técnico Agrícola em dezembro de 2007. Ingressou no curso Engenharia Florestal, em 2008, na Universidade Federal de Viçosa (UFV). Tornou-se Engenheiro Florestal em setembro de 2013. Durante os anos de 2014 e 2015 atuou profissionalmente vinculado ao Laboratório de Conservação da Natureza da UFV, onde atuou como consultor na elaboração de planos de manejo de unidades de conservação. Ingressou no Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas em março de 2015, obtendo o título de mestre em ciências em fevereiro de 2017 e o título de doutor em ciências em dezembro de 2021.

RESUMO

MAIA, Fábio Fernandes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2021. **Minerais sintéticos e carvão ativado para remoção de arsênio de águas contaminadas.** Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: Adriana Cristina Dias, Teresa Cristina Fonseca da Silva e Leonardus Vergutz.

A água é um recurso essencial para a sobrevivência e o desenvolvimento das populações. A segurança hídrica não pode ser garantida apenas pelo aspecto quantitativo, sendo igualmente importante estabelecer e cumprir padrões de qualidade que atendam às necessidades humanas e à conservação dos ecossistemas naturais. O arsênio e seus compostos derivados constituem uma das classes de contaminantes mais frequentemente associados aos ambientes aquáticos e, por este motivo, o desenvolvimento de metodologias e produtos que possam ser empregados no tratamento de água contaminada por estes compostos constitui fundamental estratégia no planejamento da gestão dos recursos hídricos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e testar produtos capazes de remover compostos inorgânicos de arsênio (V) de soluções aquosas por meio de fenômenos de sorção. Minerais sintetizados, misturas minerais e carvões vegetais foram produzidos em laboratório, caracterizados e avaliados quanto a capacidade máxima de adsorção de arsênio (V), energia de interação entre adsorvente e adsorvato, liberação de íons metálicos para a solução de equilíbrio e comportamento magnético. As principais técnicas utilizadas a difratometria de raio X (DRX), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP EOS) e susceptibilidade magnética em baixa e alta frequência. Dentre os produtos obtidos Ferridrita 2-linhas na sua forma pura apresentou melhor desempenho para adsorver arsênio (V) em soluções com concentração de arsênio (V) até 160 mg L^{-1} . Acima desta concentração a mistura constituída por ferridrita 2-linhas e hidrotalcita condicionada calcinada (1:1) apresentou desempenho satisfatório sem liberar grandes quantidades de íons Al^{3+} para a solução de equilíbrio. Carvão vegetal magnético ativado por zinco se apresentou como estratégia interessante para a remoção do arsênio (V) da água por imantação. Contudo as elevadas taxas de liberação de íons Zn^{2+} para a solução de equilíbrio representa uma importante limitação para a sua utilização em águas destinadas ao consumo humano.

Palavras-chave: Óxidos de ferro e alumínio. Misturas ternárias. Ferromagnetismo Carvão quimicamente ativado.

ABSTRACT

MAIA, Fábio Fernandes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2021. **Synthetic minerals and activated carbon to remove arsenic from contaminated water.** Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Co-advisers: Adriana Cristina Dias, Teresa Cristina Fonseca da Silva and Leonardus Vergutz.

Water is an essential resource for the survival and development of populations. Water security cannot be guaranteed by the quantitative aspect alone, it is equally important to establish and comply with quality standards that meet human needs and the conservation of natural ecosystems. Arsenic and its derived compounds constitute one of the classes of contaminants most frequently associated with aquatic environments and, for this reason, the development of methodologies and products that can be used in the treatment of water contaminated by these compounds constitutes a fundamental strategy in planning the management of water resources. The objective of this work was to develop and test products capable of removing inorganic arsenic (V) compounds from aqueous solutions through sorption phenomena. Synthesized minerals, mineral mixtures and charcoal were produced in the laboratory, characterized and evaluated for maximum arsenic (V) adsorption capacity, interaction energy between adsorbent and adsorbate, release of metallic ions to the equilibrium solution and magnetic behavior. The main techniques used were X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP EOS) and low and high frequency magnetic susceptibility. Among the products obtained 2-line ferrhydrite in its pure form showed the best performance to adsorb arsenic (V) in solutions with arsenic (V) concentration up to 160 mg L^{-1} . Above this concentration, the mixture formed from 2-line ferrhydrite and conditioned calcined hydrotalcite (1:1) presented satisfactory performance without releasing large amounts of Al^{3+} ions into the equilibrium solution. The Zinc-activated magnetic charcoal was an interesting strategy for the removal of arsenic (V) from water by magnetization. However the high release rates of Zn^{2+} ions into the equilibrium solution represents an important limitation for its use in water intended for human consumption.

Keywords: Iron and aluminum oxides. Ternary mixtures. Ferromagnetism. Chemically activated carbon.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	9
CAPÍTULO 1: REFERENCIAL TEÓRICO	10
1. ARSÊNIO: QUÍMICA, OCORRÊNCIA E TOXICIDADE CELULAR	11
2. ADSORÇÃO E OS FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE	12
3. MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ARSÊNIO EM OXI-HIDRÓXIDOS	14
4. PLANEJAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE PARA MISTURAS	16
5. REFERÊNCIAS	19
CAPÍTULO 2: USO DE MINERAIS SINTÉTICOS E MISTURAS TERNÁRIAS NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUA CONTAMINADA	22
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5. CONCLUSÕES	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
CAPÍTULO 3: USO DE CARVÃO MAGNÉTICO ATIVADO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUA CONTAMINADA	64
1. INTRODUÇÃO	65
2. OBJETIVOS	65
3. MATERIAL E MÉTODOS	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5. CONCLUSÕES	81
6. REFERÊNCIAS	82

INTRODUÇÃO GERAL

A água é um recurso fundamental para a manutenção da vida na Terra, além disso sua disponibilidade em quantidade e qualidade adequada é fator indissociável do desenvolvimento das diferentes comunidades que habitam o planeta. Apesar disso, um levantamento sobre a qualidade das águas superficiais da Mata Atlântica, concluiu que aproximadamente 90% dos corpos hídricos deste bioma estão sujeitos a algum tipo de poluição ou contaminação, seja por uso indiscriminado de agrotóxicos, por descarte de lixo sólido ou por lançamento irregular de efluentes industriais, agroindustriais e domésticos (SOS MATA ATLÂNTICA, 2021).

O arsênio se destaca como um importante contaminante, pois apresenta elevada toxicidade, não é biodegradável e pode mobilizado para corpos hídricos a partir de fungicidas, inseticidas, preservativos da madeira, resíduos das indústrias têxtil e metalúrgica. O arsênio pentavalente, ou arsênio (V), é forma mais comum deste elemento em condições de ambientais. A exposição prolongada ao arsênio (V) pode causar patologias crônicas, tais como: hiperpigmentação, hiperqueratose, complicações cardiovasculares, disfunção do sistema nervoso e câncer de pele, pulmão, próstata, bexiga, rins e fígado (KATZUNG, 2003). O limite máximo de arsênio (V) em águas destinadas ao consumo humano é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021).

Diante da importância toxicológica dos compostos de arsênio (V), bem como da recorrência destes em ambientes aquáticos objetivo geral deste trabalho é validar as metodologias de obtenção de produtos (minerais sintetizados, misturas minerais e carvões vegetais) capazes de remover compostos inorgânicos de arsênio (V) de soluções aquosas por meio de fenômenos de sorção, bem como caracterizar e avaliar tais produtos.

CAPÍTULO 1

REFERÊNCIAL TEÓRICO

1. ARSÊNIO: QUÍMICA, OCORRÊNCIA E TOXICIDADE CELULAR

O arsênio (As) é o elemento químico de número 33 (33 prótons e 33 elétrons), possui massa atômica igual a 75 u (33 prótons e 42 neutros) e está localizado no 4º período do grupo 15 na Classificação Periódica dos Elementos Químicos. O arsênio apresenta teor crustal estimado em 1,5 mg kg⁻¹ sendo considerado o 52º elemento mais abundante em massa na crosta terrestre (EMSLEY, 1992). A maior parte do arsênio da Terra está confinada na litosfera e a exportação para os outros compartimentos do planeta (pedo-, hidro- e atmosfera) ocorre principalmente por meio de atividades vulcânicas e da mineração. O arsênio raramente é encontrado em sua forma elementar, estando mais frequentemente associado a outros elementos (tais como manganês, níquel, zinco, cobalto, cobre e ferro) na composição de diversos minerais, sendo o principal deles a arsenopirita (Tabela 1.01) (GREENWOOD & EARNSHAW, 1989).

Tabela 1.01 – Principais minerais de arsênio encontrados na crosta terrestre

NOME	ELEMENTOS	FÓRMULA QUÍMICA	GRUPO
Enargita	Cu, As, S	Cu ₃ AsS ₄	Minerais de arsênio comuns em rochas e ambientes tiomórficos
Cobaltita	Co, As, S	CoAsS	
Arsenopirita	Fe, As, S	FeAsS	
Niquelina	Ni, As	NiAs	
Arsenoclasita	Mn, As, O, H	Mn ₅ (OH) ₄ (AsO ₄) ₂	Minerais de arsênio comuns na superfície
Annabergita	Ni, As, O, H	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	
Adamita	Zn, As, O, H	Zn ₄ H ₂ As ₂ O ₁₀	
Clinoclásio	Cu, As, O, H	Cu ₃ AsO ₄ (OH) ₃	

Fonte: Greenwood & Earnshaw, 1989

O arsênio pode ser encontrado na natureza nos estados de oxidação -3, 0, +3 e +5, porém nas condições da superfície terrestre as espécies mais comuns são a trivalente, arsênio (III), e a pentavalente, arsênio (V), ambas na forma de oxianions, arsenito (AsO₃³⁻) e arseniato (AsO₄³⁻), respectivamente. Destas, o arsênio (V) é a espécie mais estável em ambientes bem drenados e águas superficiais aeradas (ambientes oxidantes), enquanto o arsênio (III) ocorre em solos hidromórficos e águas mais profundas (ambientes redutores). O arsênio (V) apresenta menor solubilidade em água em relação ao arsênio (III), deste modo as reações de oxirredução, juntamente com o processo de adsorção, constituem fator determinante na mobilidade do arsênio em sistemas ambientais (POKROVISKI *et al.*, 1996).

As substâncias compostas por arsênio apresentam elevada toxicidade para quase totalidade dos organismos vivos. Esta toxicidade está diretamente relacionada à mobilidade e à solubilidade dos compostos de arsênio em água, de modo que a sequência de toxicidade do arsênio pode ser estabelecida pela série seguinte, do mais tóxico para o menos tóxico (GEBEL, 2000): As (III) inorgânico > As (III) orgânico > As (V) inorgânico > As (V) orgânico > As elementar.

O arsênio apresenta comportamento químico muito similar ao fósforo (P), pois compartilham o mesmo grupo na Classificação Periódica dos Elementos Químicos. Ambos se apresentam na forma oxianions na maioria das condições de pH e Eh encontradas nos sistemas naturais. Esta semelhança implica no mimetismo do arsênio no interior das células vivas, que passa a substituir parcialmente o fósforo em processos enzimáticos envolvidos na respiração e na divisão celular (MORAES, 2012). Nas mitocôndrias o íon arseniato (H_2AsO_4^-) compete com o fosfato (H_2PO_4^-) nas reações do ciclo do Krebs: o arseniato se liga às sulfidrilas presente na piruvato desidrogenase e impede a formação do ATP (adenosina trifosfato), como consequência disso as células entram em colapso por falta de energia (PANDA *et al.*, 2009). Alguns processos metabólicos combinados são capazes de transformar as formas inorgânicas do arsênio em complexos orgânicos, menos tóxicos: as células nas quais, por exemplo, a expressão gênica da arseniato redutase está ativada aciona esta enzima que converte rapidamente o arsênio (V) em arsênio (III) (VERBRUGGEN *et al.*, 2009). O arsênio (III), a princípio mais tóxico, apresenta alta afinidade pelos grupamentos sulfidrilas (-SH) presentes na superfície de algumas proteínas especializadas em complexar substâncias tóxicas e armazena-las nos vacúolos (célula vegetal) ou nos peroxissomos (célula animal) (MORENO-JIMÉNEZ *et al.*, 2011).

2. ADSORÇÃO E OS FENÔMENOS DE SUPERFÍCIE

A adsorção é o conjunto de processos físico-químicos que resulta no acúmulo de moléculas na interface formada entre a superfície de um sólido e um fluido qualquer. O fenômeno de adsorção é favorecido nos sistemas coloidais. No estudo do fenômeno de adsorção o sólido é denominado adsorvente e a molécula aderente é denominada adsorvato (SPARKS, 2003).

A adsorção pode ocorrer por meio de processos físicos (fisissorção) ou químicos (quimissorção). Na fisissorção, chamada também de adsorção não-específica, a adesão do adsorvato na superfície do adsorvente ocorre por meio de interações dipolo-dipolo, enquanto que na quimissorção, chamada também de adsorção específica, a adesão ocorre por meio de ligações covalentes (BRADY & WEIL, 2016).

Na fisissorção as moléculas de água de solvatação permanecem associadas ao íon adsorvido. A interação adsorvente-adsorvato ocorre por meio de ligações de hidrogênio entre o sólido e uma, ou mais, molécula de água presente na camada de solvatação do íon (Figura 1.01 - C e D). Esta conformação recebe o nome de complexo de esfera externa, pois o íon apresenta-se como uma esfera hidratada aderida à superfície do adsorvente. Por outro lado, na quimissorção o adsorvato se desprende da camada de solvatação e adere-se, com elevada energia, à superfície do adsorvente por meio de ligações covalentes (Figura 1.01 - A e B). Nesta conformação há modificação da natureza da molécula adsorvente e o produto resultante recebe o nome de complexo de esfera interna (ESSINGTON, 2004).

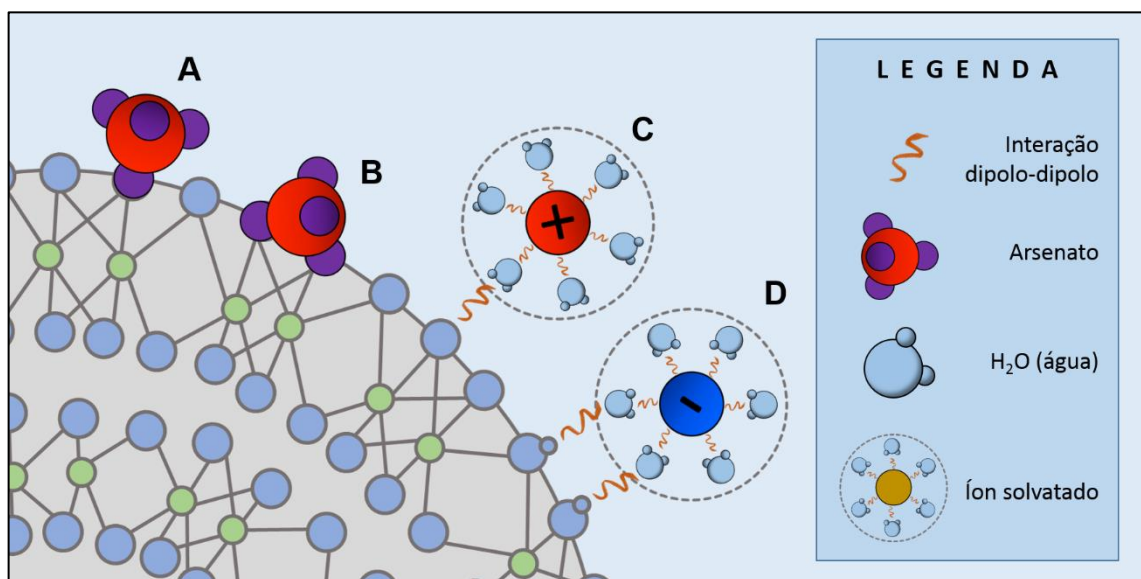


FIGURA 1.01 - Esquema ilustrando: (A) adsorção química monodentada do As (V) na superfície de um sólido; (B) adsorção química bidentada do As (V); (C) adsorção física de um cátion qualquer e (D) adsorção física de um ânion qualquer. A e B fazem parte de um complexo de esfera interna enquanto que C e D são complexos de esfera externa. ADAPTADO de NMSU, 2016.

3. MECANISMO DE ADSORÇÃO DE ARSÊNIO EM OXI-HIDRÓXIDOS

A literatura é unanime em dizer que a adsorção do arsênio (V) em óxidos de ferro e alumínio ocorre por quimissorção resultando em complexos de esfera interna com maiores ocorrências de interações bidentadas binucleares em detrimento das interações monodentadas (Tabela 1.02) (SPARKS, 2003).

Tabela 1.02 – Mecanismos de adsorção de arsênio (V) em óxidos de Fe e Al.

ADSORVENTE	pH	TIPO DE COMPLEXO FORMADO	REFERÊNCIA
Óxidos amorfos de Fe e Al	5 e 9	Esfera interna	Goldberg & Johnston (2001)
Gibbisita	5,5	Esfera interna bidentada binuclear	Ladeira et al. (2001)
γ -Al ₂ O ₃	4; 8 e 10	Esfera interna bidentada binuclear	Arai et al. (2001)
Fe(OH) ₃	5 e 8	Esfera interna	Suarez (1998)
Goethita	5,5	Esfera interna bidentada binuclear	Sun & Doner (1996)
Goethita	6	Esfera interna bidentada binuclear	O'Reilly et al. (2001)
Goethita	6; 8 e 9	Esfera interna bidentada binuclear Esfera interna monodentada	Fendorf (1997)
Ferrihidrita	8	Esfera interna bidentada binuclear Esfera interna monodentada	Waychunas et al. (1993)

Fonte: Sparks, 2003

Para abordar as etapas que envolvem a adsorção do ânion arseniato (AsO_4^{3-}) serão apresentados os mecanismos propostos por Charlet & Manceau (1993). Para tanto consideremos um sistema composto pela fase sólida dispersa na fase líquida em pH abaixo do valor de PCZ da superfície das partículas (saldo positivo de cargas superficiais). A fase sólida é composta por partículas coloidais de óxido de Fe (FeOOH) e a fase líquida por uma solução contendo de Na_3AsO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A adsorção ocorre quando: (i) um ânion AsO_4^{3-} qualquer em movimento randômico na solução intercepta o limite da dupla camada difusa de uma das partículas sólidas. Na região da dupla camada o ânion passa a sofrer influência do potencial elétrico de superfície e inicia o processo de migração em direção a superfície coloidal; (ii) ao alcançar a superfície o AsO_4^{3-} , ainda solvatado, estabelece interações iônicas com o grupamento Fe-OH dando origem a um complexo de esfera externa (iii) no passo seguinte o

AsO_4^{3-} perde a água de solvatação e um dos oxigênios do oxianion remove a hidroxila do grupamento superficial (troca de ligantes) e estabelece interação covalente com o Fe originando um complexo de esfera interna monodentado. (iv) por fim o AsO_4^{3-} estabelece mais uma interação covalente entre oxigênio e ferro, por meio de uma segunda troca de ligantes, dando origem a um complexo de esfera interna bidentado binuclear (Figura 1.02).

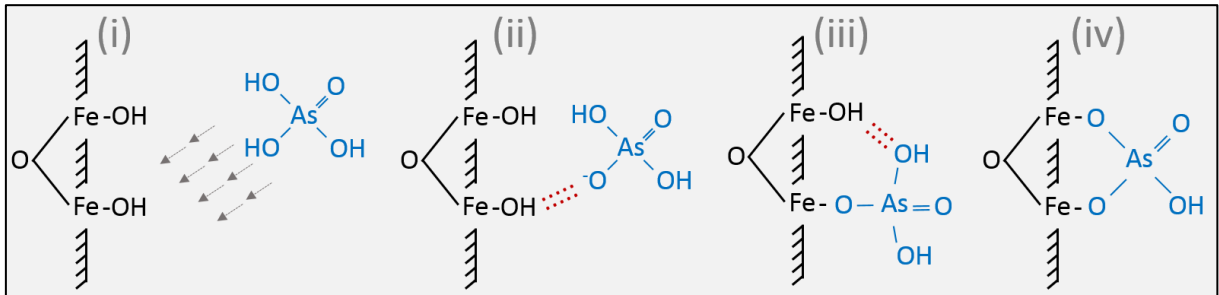


Figura 1.02 - Etapas da adsorção de arsênio (V) na superfície de um óxido de Fe.

Após ser adsorvido em superfície o arsênio (V) pode se tornar um ponto de nucleação para a precipitação de espécie químicas originadas da reação entre outros cátions da solução ou mesmo do próprio mineral (STUMM, 1992). A adsorção é caracterizada por ser um fenômeno de superfície, ou seja, ocorre praticamente em duas dimensões (a terceira dimensão tem a espessura da molécula adsorvida). Enquanto na precipitação superficial há a formação de várias camadas constituídas pelo empilhamento das moléculas sorvidas, portanto é um fenômeno tridimensional (área superficial + espessura de várias camadas do sorvato) (Figura 1.03) (SPARKS, 2003).

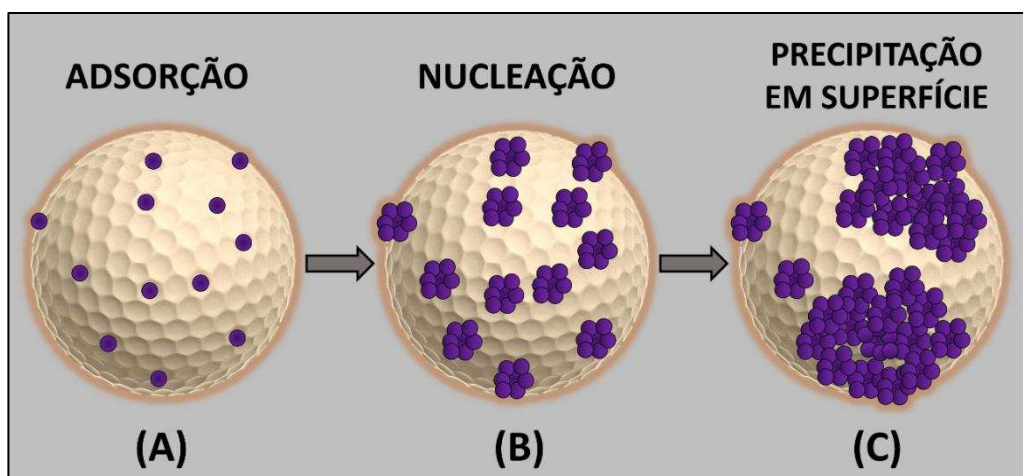


Figura 1.03 - Esquema ilustrando a transição entre adsorção (fenômeno de superfície) e precipitação superficial (fenômeno tridimensional). Os pontos em roxo representam as espécies sorvidas.

Existem duas razões termodinâmicas que explicam a precipitação em superfície em detrimento da precipitação em solução: (i) a tensão na superfície do adsorvente diminui a energia necessária para a nucleação (McBRIDE, 1991) e (ii) a solubilidade próxima à interface é menor em detrimento da constante dielétrica da solução ser menor na região em comparação ao bulk da solução (O'DAY *et al.*, 1994).

4. PLANEJAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE PARA MISTURAS

O planejamento para misturas deve ser utilizado em experimentos nos quais se deseja estudar o efeito das proporções relativas dos componentes que constituem uma combinação sobre determinada variável resposta. Estas combinações podem ser ligas, composições mistas, soluções químicas ou qualquer outra mistura homogênea ou heterogênea (ERIKSSON *et al.*, 1998). Nos planejamentos experimentais para misturas a soma das proporções dos componentes adotados deve ser um valor fixo, geralmente identificado como 100 %. Desta forma, a variação de uma única proporção resulta na alteração de pelo menos uma das demais proporções de modo a obedecer a seguinte relação matemática:

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_q = T$$

Onde X_i é a proporção de cada componente na mistura; q é a quantidade de componentes da mistura e T é o valor fixado para o somatório total das proporções dos componentes utilizados na mistura (SPTI, 2009).

Além de avaliar a contribuição isolada de cada componente na variável resposta estudada, os planejamentos experimentais para misturas têm por objetivo adicional detectar efeito sinérgico ou antagônico no uso combinado dos componentes, bem como quantificá-los quando confirmada a existência destes efeitos. Deste modo, quanto maior a quantidade de componentes envolvidos numa mistura maior será o número de interações a serem consideradas sobre a variável resposta. Por este motivo os estudos envolvendo misturas mais comuns na literatura são aqueles que avaliam a combinação de três componentes numa mistura ($q = 3$). Estas composições são amplamente denominadas misturas ternárias (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

Os modelos matemáticos frequentemente aplicados nos estudos de misturas ternárias são os: (i) lineares, nos quais o valor da variável resposta depende apenas dos efeitos isolados dos componentes, ou seja, não se verifica efeito sinérgico ou antagônico entre os componentes que constituem a mistura ternária; (ii) quadráticos, nos quais se verifica efeito significativo no valor da variável resposta de ao menos uma interação pareada, do tipo X_iX_j , entre os componentes da mistura ternária; (iii) cúbicos especiais, nestes o valor da variável resposta sofre efeito da combinação simultânea dos três componentes que compõem a mistura ternária. A seguir são apresentados os modelos: linear completo (*), quadrático completo (**), e cúbico especial completo (***).

$$\hat{Y} = \beta_1 * X_a + \beta_2 * X_b + \beta_3 * X_c \quad (*)$$

$$\hat{Y} = \beta_1 * X_a + \beta_2 * X_b + \beta_3 * X_c + \beta_4 * X_a X_b + \beta_5 * X_a X_c + \beta_6 * X_b X_c \quad (**)$$

$$\hat{Y} = \beta_1 * X_a + \beta_2 * X_b + \beta_3 * X_c + \beta_4 * X_a X_b + \beta_5 * X_a X_c + \beta_6 * X_b X_c + \beta_7 * X_a X_b X_c \quad (***)$$

Onde \hat{Y} é o valor estimado para a variável resposta; β_n são os parâmetros que quantificam o efeito de cada componente ou interação entre componentes e X_i assume o valor correspondente à proporção do i -ésimo componente da mistura ($i = a, b$ ou c). De modo geral, nas parcelas correspondentes às interações, $\beta_n > 0$ indica efeito sinérgico entre os componentes envolvidos na interação, $\beta_n < 0$ indica efeito antagônico e $\beta_n = 0$ indica que a interação entre os componentes não apresenta qualquer efeito sobre a variável resposta. Quando um ou mais β_n é igual a zero nos modelos (*), (**) e (***) tem-se que este é um modelo incompleto (linear incompleto, quadrático incompleto, cúbico especial incompleto) (MYERS & MONTGOMERY, 2002).

Os experimentos de misturas ternárias seguem delineamentos específicos que determinam as proporções a serem ensaiadas, os mais comumente adotados são: simplex-centroide; simplex-lattice e vértices extremos. A partir dos resultados obtidos para as misturas delineadas são estimados valores para a variável resposta para as proporções não testadas que estão dentro do intervalo das proporções testadas. Os delineamentos experimentais podem ser facilmente compreendidos quando se utiliza recursos geométricos para representar as proporções dos componentes utilizados nas misturas. Por exemplo, ao se considerar um experimento de misturas ternárias cada um dos lados de um triângulo

equilátero pode assumir a graduação de medida referente às proporções de um dos três componentes da mistura (Figura 1.04).

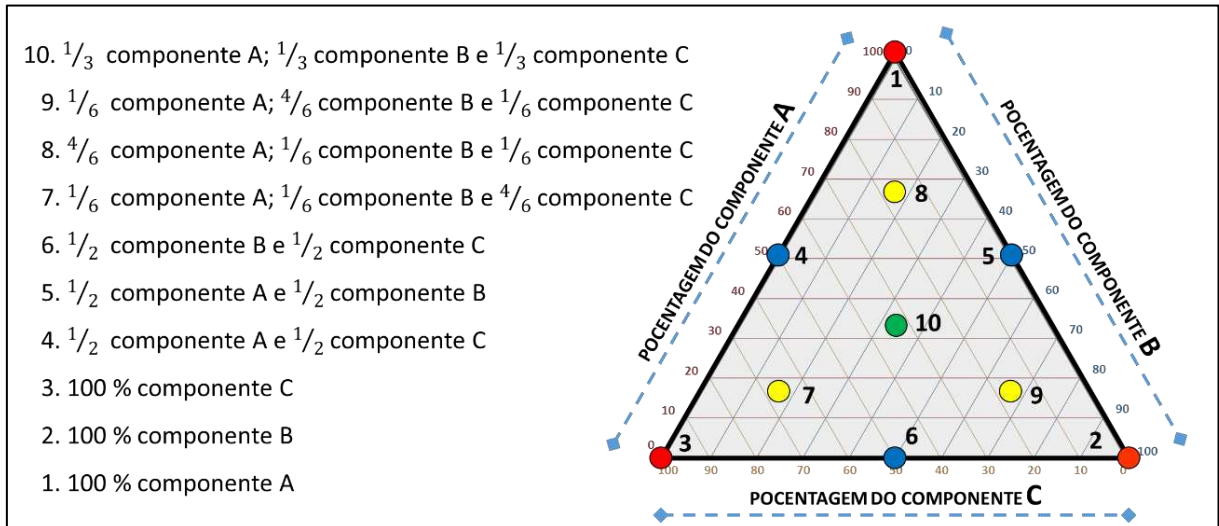


Figura 1.04 - Representação geométrica do delineamento experimental simplex-centroide para um experimento de mistura ternária. Os lados do triângulo assumem a graduação de medida de cada um dos três componentes (A, B e C) das dez misturas testadas.

O delineamento experimental simplex-centroide foi aplicado no estudo de adsorção de arsênio (V) por misturas ternárias constituídas por ferridrita 2-linhas, hidróxido de alumínio mal cristalizado e hidrotalcita condicionada calcinada. Este estudo é apresentado no Capítulo II deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

- ARAI, Y.; ELZINGA, E. J.; SPARKS, D. L. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. **J. Colloid Interf. Sci.** 235, 80-88, 2001.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria n° 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, 2021.
- BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **The nature and properties of soil**, 15 ed. Pearson, 2016.
- CHARLET, L.; MANCEAU, A. Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particle: insights from x-ray absorption spectroscopy. In: BUFFLE, J.; vanLEEuwEN. **Environmental Particles**. Lewis Publishers, Boca Roton, 1993.
- EMSLEY, J. **The Elements**. Oxford University Press; Oxford, 1992.
- ERIKSSON, L.; JOHANSSON, E.; WIKSTRÖM, C. Mixture design-design generation, PLS analysis, and model usage. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 43(1-2), 1–24, 1998.
- ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton: CRC Press, 2003, 553p.
- FENDORF, S. E.; EICK, M. J.; GROSSL, P.; SPARKS, D. L. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. Surface structure. **Environ. Sci. Technol.** 31, 315-320, 1997.
- GEBEL, T. Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. **Toxicology**. 144, 155-162, 2000.
- GOLDBERG, S; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. **J. Colloid Interf. Sci.** 234, 204-216, 2001.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Pergamon Press, New York, NY, 1989.
- KATZUNG, B. G. **Farmacologia básica & clínica**. 8 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2003.
- LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. T.; DUARTE, H. A., ALVES; M. C. M.; RAMOS, A. Y. Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: arsenic (V) adsorbed on gibbsite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 65, 1211–1217, 2001.
- McBRIDE, M. B. Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. In: BOLT, G. H.; BOODT, M. F. D.; HAYES, M. H. B.; McBRIDE, M. B. **Interactions at the soil colloid-soil solution interface**. Academic Publishers, Dordrecht, 1991.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. **Response Surface Methodology: Product and Process Op-timization Using Designed Experiments**. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2002.

MORAES, M. L. B. **Ecotoxicidade de arsênio em solos e sua relação com o valor de prevenção**. 2012. Tese (doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Viçosa. 2012.

MORENO-JIMÉNEZ, E.; ESTEBAN, E.; PEÑALOSA, J. M. The fate of arsenic in soil-plant systems. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, 1-37. 2011.

NMSU (New Mexico State University). Sorption: a close-up view. **LearningGamesLabel Channel**, disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=Az1h5qMfFQM&t=154s>>. 2016.

O'DAY, P. A.; BROWN, G. E.; PARKS, G. A. X-ray absorption spectroscopy of cobalt (ii) multinuclear surface complexes and surface precipitates on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 165(2), 269–289, 1994

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

PANDA, S. K.; UPADHYAY, R. K.; NATHA, S. Arsenic stress in plants: a review. **J. Agronomy & Crop Sci.** 196, 161-174, 2010.

POKROVISKI, G.; GOUT, R.; SCHOTT, J. Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 60 (5), 737–749, 1996.

SOS MATA ATLÂNTICA. **Observando os rios, 2021: o retrato da qualidade da água nas bacias hidrográficas da Mata Atlântica**. mar. 2021. Disponível em: <https://cms.sosma.org.br/wp-content/uploads/2021/03/observando-rios-2021digital_FINAL.pdf>. Acesso em: 04 set. 2021.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**, 2 ed. Academic Press, 2003.

SPIT. StatPoint Technologies, Inc. **DOE Wizard – Mixture Designs**. 2009. Disponível em: <https://cdn2.hubspot.net/hubfs/402067/PDFs/DOE_Wizard-Mixture_Designs.pdf> Acesso em: 08 abr. 2020.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. John Wiley & Sons, New York, 1992.

SUAREZ, D. L.; GOLDBERG, S.; SU, C. Evaluation of oxyanion adsorption mechanisms on oxides using FTIR spectroscopy and electrophoretic mobility. **Mineral-Water Interfacial Reactions**, 136–178, 1999.

SUN, X.; DONER, H. E. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. **Soil Sci.** 161, 865-872, 1996.

VERBRUGGEN, N.; HERMANS, C.; SCHAT H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. **Curr Opin Plant Biol**, 12(3):364–372, 2009.

WAYCHUNAS, G.; REA, B.; FULLER, C.; DAVIS, J. Surface chemistry of ferrihydrite: part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 57(10), 2251–2269, 1993.

CAPÍTULO 2

USO DE MINERAIS SINTÉTICOS E MISTURAS TERNÁRIAS NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUA CONTAMINADA

1. INTRODUÇÃO

Oxi-hidróxidos de ferro e alumínio são bastante eficazes na imobilização de arsênio (V), pois apresentam elevada capacidade de adsorver este elemento por adsorção específica. Tal fenômeno consiste na interação covalente entre o oxigênio do íon arseniato e um átomo metálico da superfície do mineral, havendo o desprendimento do oxigênio originalmente ligando a este sítio (SPARKS, 2003).

Por este motivo, minerais oxídicos, naturais e sintetizados, são amplamente estudados com o objetivo de se identificar uma matriz que seja eficiente na remoção de arsênio (V) em águas destinadas ao consumo humano. Mais recentemente pesquisas têm abordado o uso combinado de diferentes matrizes minerais na imobilização de arsênio (V) e de outros contaminantes presentes em meio aquoso.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos: (i) validar adaptações na metodologia de síntese de ferridrita 2-linhas e hidrotalcita; (ii) identificar matrizes minerais de fácil obtenção por síntese que sejam promissoras na remoção de arsênio (V) em água; (iii) avaliar o efeito do tratamento de condicionamento na redução da taxa de liberação de íons metálicos nos minerais hidrotalcita e hidrotalcita calcinada e (iv) avaliar o efeito da utilização combinada de matrizes minerais na adsorção de arsênio (V) e na liberação de íons metálicos por meio de experimentos envolvendo misturas ternárias.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Síntese das matrizes minerais

As amostras de hematita e goethita utilizadas no presente estudo foram extraídas do acervo mineralógico do Laboratório de Mineralogia do Solo da Universidade Federal de Viçosa, sendo estas sintetizadas pela equipe do laboratório mencionado na década de 1990 seguindo os métodos descritos por Schwertmann e Cornell (1991). As amostras de ferridrita 2-linhas, hidróxido de alumínio mal cristalizado e hidrotalcita foram sintetizadas pelo autor deste estudo previamente aos ensaios de adsorção. A seguir são apresentados os procedimentos utilizados para obtenção das matrizes utilizadas.

Hematita (Hm) - Fe_2O_3 : Inicialmente 27g de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 500 mL de água deionizada, a solução obtida foi levada a banho termostático a 90 °C. Em outro recipiente, 300 mL de uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 1,0 mol L⁻¹ foi preparada e aquecida à mesma temperatura em banho termostático. Concluído o aquecimento as duas soluções foram misturadas adicionando a elas 30 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 1,0 mol L⁻¹ e o valor de pH foi estabilizado entre 8,0 e 9,0 utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 mol L⁻¹. A suspensão resultante foi levada a banho termostático a 90 °C onde permaneceu em aquecimento pelo período de 48 h. Transcorrido este tempo o excesso de sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado consecutivamente por dez vezes com água deionizada. O sólido obtido foi seco a 50 °C e, posteriormente, triturado e armazenado em frasco de polietileno.

Goethita (Gt) - FeOOH : Em um recipiente foram adicionados 100 mL de solução de nitrato de ferro (III) [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$] 1,0 mol L⁻¹ e 180 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) 1,0 mol L⁻¹, a suspensão obtida foi vigorosamente misturada e o valor de pH foi estabilizado entre 8,0 e 9,0 utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 mol L⁻¹. O recipiente contendo a suspensão foi levado a banho termostático a 70 °C pelo período de 60 h. Transcorrido este tempo o excesso de sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado consecutivamente por seis vezes com água deionizada, após a sexta lavagem o precipitado foi separado por centrifugação. A fim de eliminar as fases mal cristalizadas o precipitado foi tratado com H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹ a 80 °C por 2h em banho termostático. Em seguida o precipitado foi lavado consecutivamente por dez vezes com água deionizada. O sólido obtido foi seco a 50 °C e, posteriormente, triturado e armazenado em frasco de polietileno.

Ferridrita 2-linhas (Fh) - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ - foi sintetizada adaptando-se o método descrito por Schwertmann e Cornell (2000): Em um becker de polipropileno foram preparados 200 mL

de solução de hidróxido de potássio (KOH) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ que foi reservada. Em um segundo becker de polipropileno foram dissolvidos 20,0 g de nitrato de ferro (III) nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}]$ em 250 mL de água deionizada formando uma solução avermelhada. O becker contendo a solução avermelhada foi levado ao agitador magnético com potenciômetro (eletrodo seletivo a atividade de H^+) acoplado e cuidadosamente a solução de KOH foi adicionada até o pH atingir valor entre 7,0 e 8,0; houve a formação de uma suspensão de coloração vermelha intensa. A agitação foi mantida por mais 5 min, na sequência o sistema foi deixado em repouso até a separação das fases e o excesso de sobrenadante foi descartado. A suspensão foi distribuída em tubos de centrífuga preenchendo-se 10% da capacidade destes e o volume foi completado, até 90% da capacidade, com água deionizada. Os tubos foram agitados em mesa de oscilação horizontal a 2,5 Hz por 10 min e levados à centrífuga a 3000 RPM por 5 min, o sobrenadante foi descartado e o procedimento foi repetido por mais nove vezes a fim de remover os íons K^+ , NO_3^- e demais eletrólitos não precipitados. O sólido, ainda úmido, foi mantido em freezer a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e liofilizado na sequência. O mineral obtido foi triturado e armazenado em tubos de acrilato que foram acondicionados em dessecador.

Hidróxido de Alumínio Mal Cristalizado (HAMC) - $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ - foi sintetizado pelo método descrito por Dias *et al.* (2019): Em um becker de polipropileno foram preparados 100 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ que foi reservada em uma bureta presa a suporte universal. Em um segundo becker de polipropileno foram dissolvidos 112,5 g de nitrato de alumínio nonahidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}]$ em 300 mL de água deionizada aquecida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. O becker contendo a solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi selado utilizando-se película de filme PVC e levado ao agitador magnético com aquecimento regulado para 60°C . O suporte universal foi colocado ao lado do agitador de modo que a bureta contendo a solução de NaOH ficasse posicionada logo acima do becker em aquecimento, um pequeno furo foi feito na película filme para a penetração do bico dispensador da bureta. O registro da bureta foi então regulado para permitir a vazão de aproximadamente uma gota por segundo. O sistema foi mantido a $60 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e em agitação contínua durante a transferência gota a gota da solução de NaOH e por mais um período de 180 min. Transcorrido este tempo a película filme foi removida, constatou-se a formação de uma suspensão de coloração leitosa, o valor de pH foi estabilizado entre 7,5 e 9,0 utilizando solução de ácido nítrico (HNO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a suspensão foi reservada em repouso por 24 h. Transcorrido este tempo o excesso de sobrenadante foi descartado e a suspensão foi distribuída em tubos de centrífuga preenchendo 10% da capacidade destes e o volume foi

completado, até 90% da capacidade, com água deionizada. Os tubos foram agitados em mesa de oscilação horizontal a 2,5 Hz por 10 min e levados à centrífuga a 3000 RPM por 5 min, o sobrenadante foi descartado e o procedimento foi repetido por mais doze vezes a fim de remover os íons Na^+ , NO_3^- e demais eletrólitos não precipitados. O sólido obtido foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 50 °C, triturado e armazenado em tubos de acrilato que foram acondicionados em dessecador.

Hidrotalcita (Ht) - $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - foi sintetizada adaptando-se o método descrito por Reichle (1986): Em um becker de polipropileno foram dissolvidos 37,50 g de nitrato de alumínio nonahidratado [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$] e 28,56 g de cloreto de magnésio anidro (MgCl_2) em 200 mL de água deionizada e o conteúdo foi transferido para uma bureta presa a suporte universal. Em um segundo becker de polipropileno foram preparados 200 mL de uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) 3,61 mol L^{-1} e carbonato de sódio (Na_2CO_3) 1,68 mol L^{-1} utilizando água deionizada a 60 °C. O becker contendo a solução básica foi selado utilizando película de filme PVC e levado ao agitador magnético com aquecimento regulado para 60°C. O suporte universal foi colocado ao lado de modo que a bureta contendo a solução de $\text{MgAl}(\text{NO}_3)_5$ ficasse posicionada acima do becker em aquecimento, um pequeno furo foi feito na película filme para a penetração do bico dispensador da bureta. O registro da bureta foi então regulado para permitir a vazão de aproximadamente uma gota por segundo. O sistema foi mantido a 60 ± 2 °C e em agitação contínua durante a transferência gota a gota da solução de $\text{MgAl}(\text{NO}_3)_5$ e por mais um período de 140 min. Transcorrido este tempo a película filme foi removida, constatou-se a formação de um gel esbranquiçado que foi mantido em estufa com circulação forçada de ar a 60 °C por 18 h. Posteriormente, o material foi distribuído em tubos de centrífuga preenchendo 10% da capacidade destes e o volume foi completado, até 90% da capacidade, com água deionizada. Os tubos foram agitados em mesa de oscilação horizontal a 2,5 Hz por 10 min e levados à centrífuga a 3000 RPM por 5 min, o sobrenadante foi descartado e o processo foi repetido até o pH da suspensão alcançar valor abaixo de 7,5. O sólido obtido foi seco em estufa com circulação forçada de ar a 80 °C, triturado e armazenado em tubos de acrilato que foram acondicionados em dessecador.

3.2. Derivações da hidrotalcita

Hidrotalcita, respeitado o prazo de 30 dias após a obtenção, foi submetida ao processo de condicionamento proposto por Yang *et al.* (2006) no qual 10 g do mineral foram

transferidos para garrafas de polietileno, capacidade volumétrica de 500 mL, juntamente com 300 mL de água deionizada. As garrafas foram levadas ao agitador rotativo a 30 RPM pelo período de 6 h. Transcorrido este tempo as fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação a 3000 RPM por 5 min e o procedimento foi repetido por mais três vezes totalizando quatro ciclos de lavagem em 24 h de agitação.

Hidrotalcita e hidrotalcita calcinada foram submetidas ao processo de calcinação sugerido por Dousova *et al.* (2003) no qual uma porção de 20 g de cada um destes minerais sintéticos foram transferidos para cadinhos de porcelana e mantidos em forno mufla a 500 °C pelo período de 4 h.

Considerando os dois tratamentos, condicionamento e calcinação, foram obtidas quatro matrizes minerais derivadas da hidrotalcita inicialmente sintetizada que são apresentados a seguir e resumidos na Figura 2.01: hidrotalcita integral (Ht^0), que não foi submetida a nenhum dos tratamentos; hidrotalcita condicionada (HtC^0) que foi submetida apenas ao tratamento de condicionamento; hidrotalcita calcinada (Ht^Δ), que foi submetida apenas ao tratamento de calcinação e hidrotalcita condicionada calcinada (HtC^Δ), que foi submetida primeiramente ao condicionamento e posteriormente à calcinação.

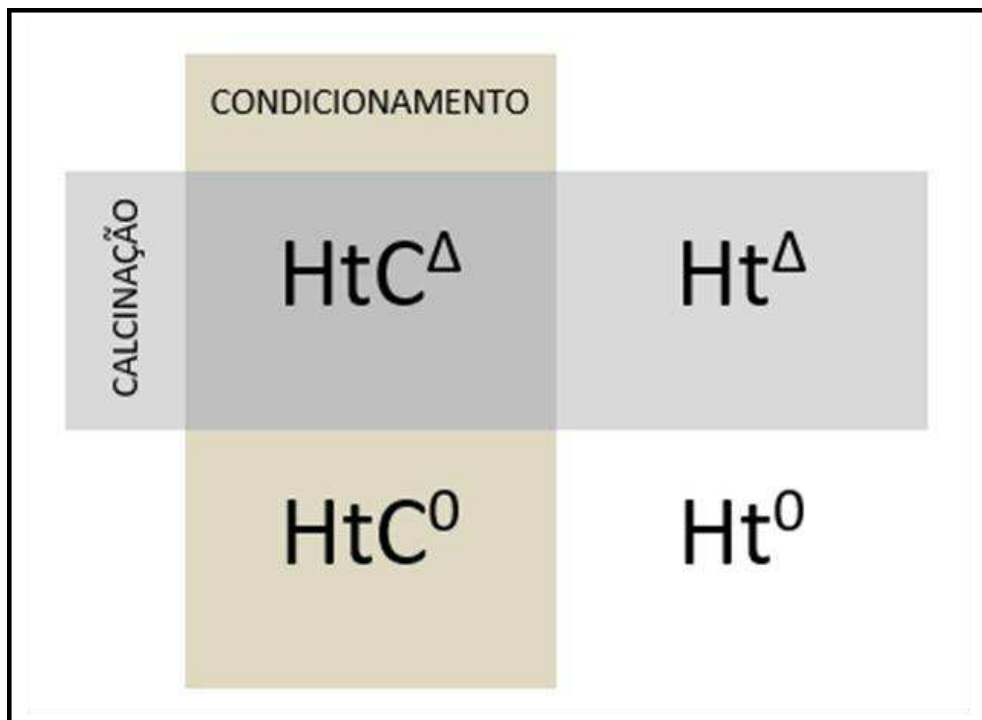


Figura 2.01 - Derivações da hidrotalcita por condicionamento e calcinação a 500 °C por 4 h. Ht^0 : hidrotalcita integral; HtC^0 : hidrotalcita integral; Ht^Δ : hidrotalcita calcinada e HtC^Δ : hidrotalcita condicionada calcinada.

3.3. Caracterização das matrizes minerais

Amostras de cada uma das matrizes minerais obtidas nas etapas anteriores foram assentadas em lâmina metálicas escavadas e submetidas à difração de raios X (DRX) em aparelho difratômetro equipado com tubo de cobalto de 60 kV ($\lambda = 0,17889$ nm) como fonte de radiação. Os espectros obtidos foram comparados com espectros publicados na literatura e, quando observados picos não esperados de intensidade, foram realizadas consultas no *website Mincrust* (IEM, 2021). Nestas consultas os resultados foram filtrados pelo valor de d (distância entre planos atômicos) extraídos do DRX e pelos elementos químicos presentes nos reagentes utilizados durante a síntese da matriz mineral analisada.

3.4. Ensaio de adsorção de arsênio (V) utilizando as matrizes minerais

Soluções estoques de 50 e 1000 mg L⁻¹ de arsênio (V) foram preparadas a partir da dissolução de Na₂HAsO₄ · 7 H₂O e tiveram seus valores de pH corrigidos para 6,5. Cada matriz adsorvente foi submetida a onze soluções de ensaio (branco + dez concentrações crescentes de arsênio (V)) obtidas por meio de diluições das soluções estoques. As concentrações iniciais de arsênio (V) (C_i) nas soluções de ensaio para os minerais Hm, Gt, HAMC, Ht⁰ e Ht^Δ foram definidas a partir da análise das capacidades máximas de adsorção de arsênio (V) (CMAAs) obtidas em testes preliminares de modo que a solução de ensaio mais concentrada apresentasse 150 % do arsênio (V) necessário para alcançar a CMAAs nestes minerais. Para HtC⁰ e HtC^Δ foram utilizadas soluções de ensaio com as mesmas C_i adotadas para suas equivalentes não condicionadas. As soluções utilizadas em cada um dos ensaios são apresentadas na Tabela 2.01.

Tabela 2.01 - Concentração inicial de arsênio (V) (C_i) nas soluções de ensaio utilizadas em experimentos de adsorção desde elemento em diferentes matrizes minerais.

MATRIZ MINERAL	CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO (V)										
	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
	mg L ⁻¹										
Hm	0	7,5	22,5	37,5	75,0	97,5	150,0	187,5	225,0	262,5	300,0
Gt	0	10,0	30,0	50,0	100,0	130,0	200,0	250,0	300,0	350,0	400,0
Fh	0	10,0	30,0	50,0	65,0	100,0	125,0	150,0	175,0	200,0	250,0
HAMC	0	12,5	37,5	62,5	125,0	162,5	250,0	312,5	375,0	437,5	500,0
Ht ⁰ , HtC ⁰	0	20,0	60,0	100,0	200,0	260,0	400,0	500,0	600,0	700,0	800,0
Ht ^Δ , HtC ^Δ	0	25,0	75,0	125,0	250,0	325,0	500,0	625,0	750,0	875,0	1000,0

Os ensaios de adsorção de arsênio (V) foram conduzidos em duplicata em tubos de polipropileno com capacidade volumétrica de 50 mL. Amostras de $0,5000 \pm 0,0100$ g de adsorvente foram pesadas e transferidas para os tubos, na sequência foram adicionados 40 mL da solução de ensaio, os tubos foram tampados e levados a mesa agitadora de oscilação horizontal a 2,5 Hz por 16 h. Após este período, os tubos foram reservados em repouso por 2 h e, posteriormente, a suspensão foi filtrada para frascos de polietileno através de papel filtro ($< 2,0 \mu\text{m}$). As soluções de equilíbrio obtidas foram acidificadas com 1,0 mL de solução de HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e acondicionados em refrigerador a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ até a determinação dos elementos químicos.

3.5. Determinação de elementos químicos na solução de equilíbrio e da adsorção de arsênio (V)

A determinação dos elementos químicos arsênio (As), alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg) dissolvidos nas soluções de equilíbrio foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em equipamento modelo Optima 7300DV / Perkin Elmer. A partir dos resultados foram obtidas as concentrações de arsênio (V) remanescente e a liberação de íons Al^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} relacionadas a cada matriz mineral. O arsênio (V) adsorvido foi obtido por diferença entre o arsênio total presente na solução de ensaio e o arsênio remanescente na solução de equilíbrio de acordo com a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_i - C_{eq}) * V_{sol}}{m_{ad}}$$

Onde q é arsênio (V) adsorvido pelo sólido adsorvente em mg g^{-1} ,

C_i é a concentração inicial de arsênio (V) na solução de ensaio em mg L^{-1} ,

C_{eq} é a concentração de arsênio (V) remanescente na solução de equilíbrio,

V_{sol} é o volume de solução utilizado no ensaio em L,

m_{ad} é a massa de adsorvente utilizada no ensaio em g.

As isotermas de adsorção de arsênio (V) foram obtidas por regressão não-linear dos valores de q em função de C_{eq} pelo o modelo de Langmuir utilizando o *software* OriginPro (2021). A busca por modelos que explicassem a adsorção em função de C_i , bem como o ajuste da regressão foram realizadas no *software* CurveExpert (2020).

3.6. Seleção das matrizes para compor as misturas e ensaio de adsorção

A seleção das matrizes minerais para a composição das misturas ternárias foi realizada considerando a CMAAs e a taxa de liberação de íons metálicos para a solução de equilíbrio, de modo que matrizes que apresentaram maior CMAAs e menor taxa de liberação de íons foram priorizadas em detrimento das demais matrizes. As matrizes selecionadas - aqui previamente discriminadas: HAMC, Fh e HtC^Δ - foram submetidas ao estudo de misturas ternárias utilizando-se o delineamento estatístico simplex-centróide. As composições ternárias foram obtidas combinando as matrizes selecionadas em diferentes proporções gravimétricas de modo que a massa final da mistura fosse $0,5000 \pm 0,0100$ g (Tabela 2.02).

Tabela 2.02 - Composição e proporção mineral para as misturas ternárias utilizadas nos ensaios de adsorção de arsênio (V) conforme planejamento experimental simplex-centróide

COMPOSIÇÃO MINERAL	PROPORÇÃO (Fh:HAMC:HtC ^Δ)	MASSA (g)		
		Fh	HAMC	HtC ^Δ
a. Fh	(6:0:0)	0,5000	0	0
b. HAMC	(0:6:0)	0	0,5000	0
c. HtC ^Δ	(0:0:6)	0	0	0,5000
d. HAMC+HtC ^Δ	(0:3:3)	0	0,2500	0,2500
e. Fh+HtC ^Δ	(3:0:3)	0,2500	0	0,2500
f. Fh+HAMC	(3:3:0)	0,2500	0,2500	0
g. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(4:1:1)	0,3334	0,0833	0,0833
h. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(1:4:1)	0,0833	0,3334	0,0833
i. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(1:1:4)	0,0833	0,0833	0,3334
j. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(2:2:2)	0,1667	0,1667	0,1667

Os ensaios de adsorção de arsênio (V) por misturas ternárias foram realizados em duplicata. A massa de adsorvente ($0,5000 \pm 0,0100$ g) foi transferida para tubos de polipropileno nos quais foram adicionados 40,0 mL de solução de ensaio contendo arsênio (V) nas concentrações de 0; 75; 150; 300; 450 e 600 mg L⁻¹. O ensaio foi conduzido de acordo com as etapas descritas no item 3.4. A determinação dos elementos As, Al, Fe e Mg dissolvidos nas soluções de equilíbrio, bem como a adsorção de arsênio (V) pelas misturas ternárias foram obtidas seguindo os procedimentos descritos no item 3.5.

Equações e diagramas ternários foram obtidos para estimar a adsorção de arsênio (V) e a taxa de liberação de Al³⁺ pelas misturas ternárias por meio de regressões ternárias utilizando-se os *softwares* Minitab (2020) e Statgraphics Centurion (2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das matrizes minerais

Os minerais hematita (Hm) e goethita (Gt) foram confirmados pela difratometria de raios X (DRX), visto que os espectros obtidos (Figura 2.02) foram semelhantes aos apresentados por Schwertmann e Cornel (2000). Sendo Hm atestada principalmente por seus picos característicos de primeira ($d = 0,27$ nm) e de segunda maior intensidade ($d = 0,25$ nm) (IEM, 1994) e Gt por seus picos característicos de primeira ($d = 0,42$ nm), segunda ($d = 0,24$ nm) e terceira maior intensidade ($d = 0,27$ nm) (IEM 1989).

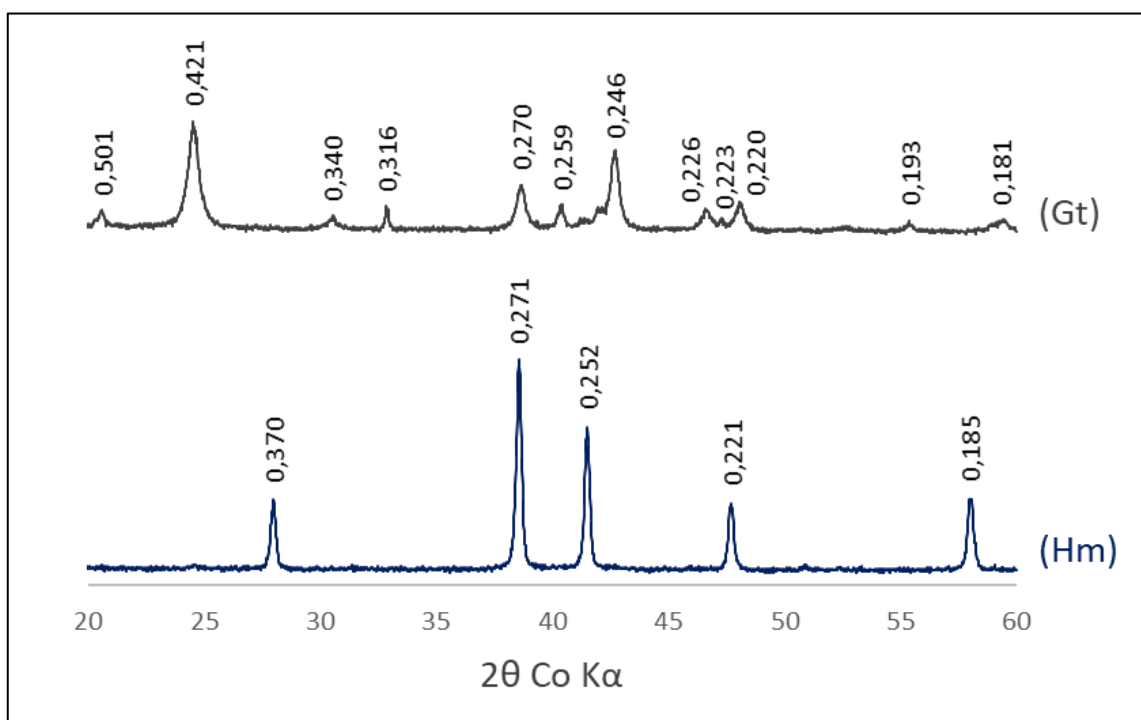


Figura 2.02 - Espectro de difratometria de raios X de amostras de hematita (Hm) e goethita (Gt). Os valores rotulados indicam as distâncias entre planos atômicos (d), em nanômetros (nm), correspondentes aos picos de intensidade.

Ferridrita 2-linhas é um óxido de ferro (III) de elevado grau de hidratação e baixa cristalinidade que se forma com facilidade em ambientes alagados, principalmente naqueles que apresentam pouco ou nenhum fluxo hídrico (Chukhrov *et al.*, 1972). O baixo grau de ordenamento estrutural da ferridrita 2-linhas é caracterizado por duas ondulações pouco proeminentes nas regiões correspondentes a $d = 0,26$ nm e $d = 0,15$ nm no espectro DRX (SCHWERTMANN & CORNEL, 2020).

No presente estudo houve necessidade de adaptação do método padrão de síntese da ferridrita 2-linhas (Fh) substituindo, na etapa de remoção dos eletrólitos, a diálise físico-química por treze lavagens consecutivas com água deionizada de forma semelhante ao que é indicado para síntese de óxidos de ferro de elevada cristalinidade, tais como hematita e goethita (Schwertmann & Cornel, 2020). Inicialmente houve receio de que as lavagens utilizando água com valor de pH próximo à neutralidade agredisse a estrutura pouco ordenada da Fh ocasionando a solubilização parcial do mineral recém formado, contudo o espectro de DRX obtido para Fh (Figura 2.03) mostra que esta adaptação não implicou em prejuízos na obtenção deste mineral em laboratório quando mantidas as demais orientações metodológicas.

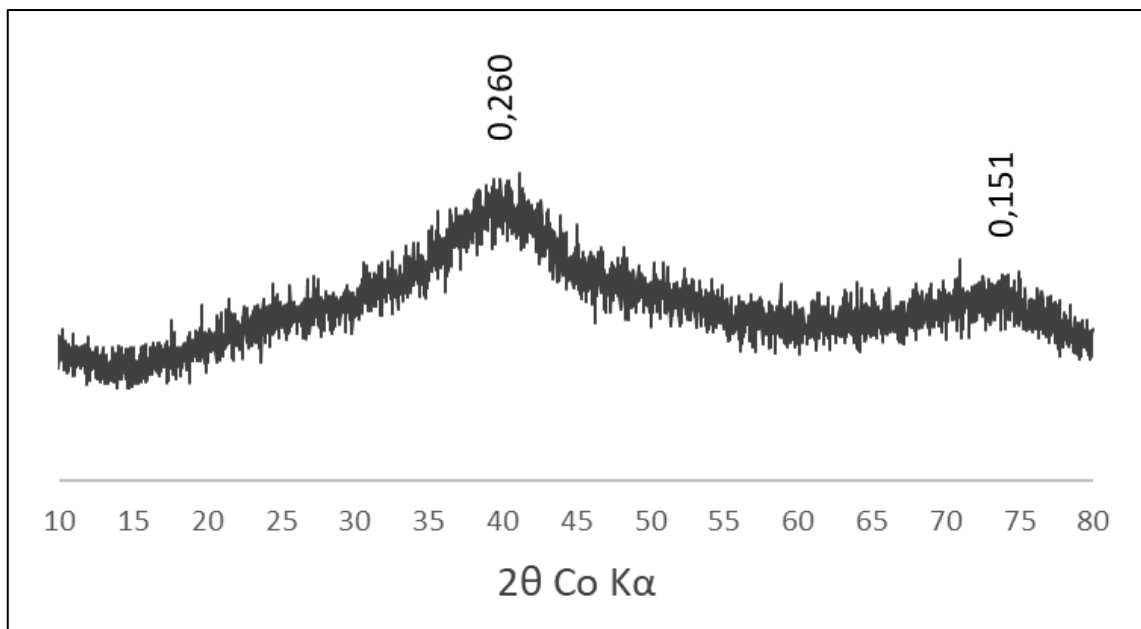


Figura 2.03 - Espectro de difratometria de raios X de amostra de ferridrita 2-linhas (Fh). Os valores rotulados indicam as distâncias entre planos atômicos (d), em nanômetros (nm), correspondentes aos picos de intensidade.

Minerais de estrutura pouco organizada são ditos mal cristalizados, estes apresentam baixa estabilidade e são altamente suscetíveis a transformações físicas e químicas a depender da manutenção ou alteração das condições de ambiente (pressão, temperatura, umidade, potencial eletroquímico e pH) verificadas no momento da gênese destes minerais. As transformações mais comuns de ocorrerem em minerais mal cristalizados são: (i) reordenação da estrutura cristalina; (ii) reações químicas de adição, hidratação, desidratação, hidrólise e oxirredução e (iii) degradação por dissolução (CIVEIRA *et al.*, 2018; KONRAD-SCHMOLKE *et al.*, 2018). Hematita, goethita, lepidocrocita e jacobsita (este último na presença de manganês) são exemplos de minerais de estrutura cristalina bem

desenvolvida que podem ser facilmente obtidos em laboratório a partir de transformações induzidas em ferridritas (SCHWERTMANN & MURAD, 1983; GALVEZ *et al.*, 1999; CORNELL & GIOVANOLI, 1987).

No presente estudo foram observadas transformações na estrutura cristalina do hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) armazenado em condições de pressão atmosférica, temperatura ambiente e umidade próxima de zero conferida por acondicionamento em dessecador. A análise de DRX de amostras de dois lotes de HAMC com idades diferentes, 14 e 60 dias após a obtenção, indicou alguma elevação no grau de ordenamento estrutural deste mineral evidenciado pela evolução de picos nas regiões correspondentes a $d = 0,48$ nm; $d = 0,44$ nm; $d = 0,32$ nm; $d = 0,22$ nm e $d = 0,17$ nm (Figura 2.04). Fontes e Dias (2016) estudaram o envelhecimento de gel de alumina em ambiente aquoso controlado e após 270 dias constataram a formação de bayerita, um polimorfo de gibbsita. Os valores de d obtidos para bayerita por estes autores foram semelhantes aos verificados para HAMC. No entanto, ao se comparar os espectros de DRX, os picos característicos são mais proeminentes para bayerita, portanto a inferência de que todo conteúdo de HAMC se deriva a bayerita na ausência de água não pôde ser confirmada.

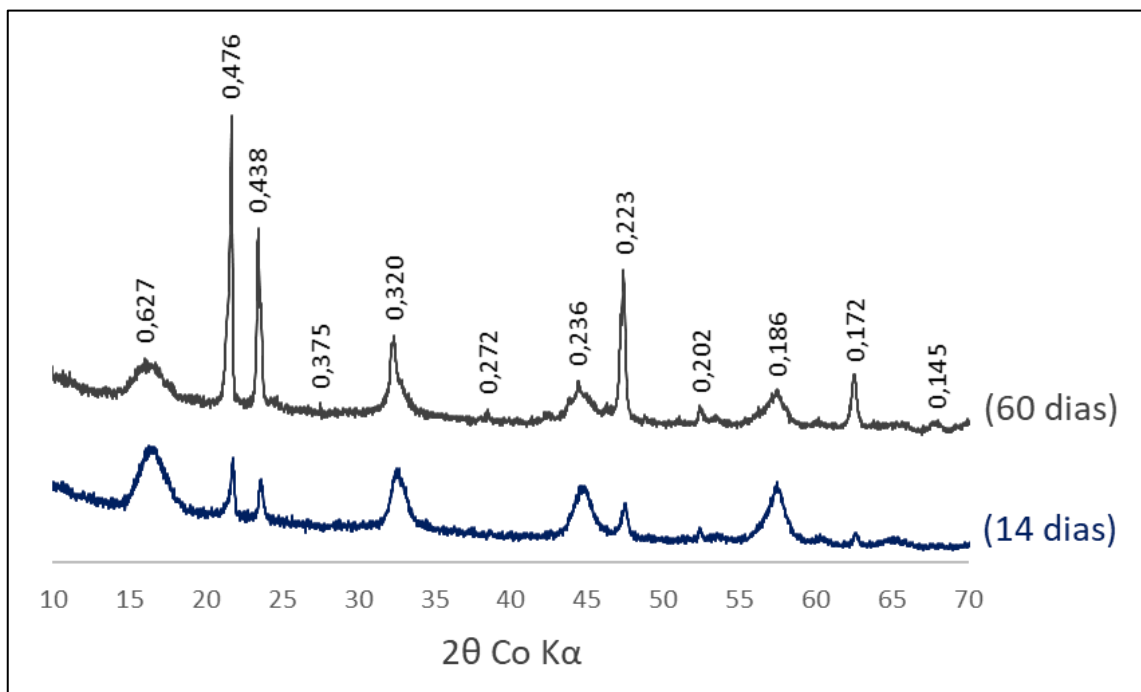


Figura 2.04 - Espectro de difratometria de raios X de amostras de hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) com diferentes períodos de armazenamento (14 e 60 dias após a síntese). Os valores rotulados indicam as distâncias entre planos atômicos (d), em nanômetros (nm), correspondentes aos picos de intensidade.

Hidrotalcita é um mineral do grupo dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), o termo faz referência a duas importantes características do grupo: (i) indica a presença de duas espécies catiônicas e (ii) evidencia que o mineral é estruturado em camadas octaédricas bem ordenadas (lamelas) que são intercaladas por espaços pouco rígidos onde prevalecem interações intermoleculares (CREPALDI & VALIM, 1998). Os dois cátions na estrutura da hidrotalcita são Mg^{2+} e Al^{3+} e estão presentes na proporção molar de 3:1. A metodologia padrão de síntese determina que as espécies catiônicas sejam fornecidas na forma de nitratos na proporção molar 2:1 (Mg:Al) (REICHLE, 1987). Entretanto, na condução do presente estudo, houve a substituição do sal fonte de Mg^{2+} , sendo utilizado $MgCl_2$ em substituição a $Mg(NO_3)_2$. Esta adaptação não implicou em prejuízos na obtenção da hidrotalcita integral (Ht^0) visto que os picos de primeira ($d = 0,77$ nm), segunda ($d = 0,39$ nm) e terceira ($d = 0,26$ nm) ordem, bem como duas ondulações características nas regiões correspondentes a $d = 0,23$ nm e $d = 0,20$ nm foram confirmados pelo espectro de DRX obtido (Figura 2.05) que foi comparado a dados de DRX disponíveis na literatura para hidrotalcita (PÉREZ, 2001; RODRIGUES, 2007; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

A substituição isomórfica de íons Mg^{2+} por Al^{3+} nos octaedros dos HDL resulta no desenvolvimento de carga residual positiva na região lamelar que é compensada pela presença de espécies aniônicas, que dividem espaço com moléculas de H_2O nos compartimentos interlamelares (FEITKNETCH, 1933), no presente estudo carbonato (CO_3^{2-}) foi fornecido para ocupar estes espaços. O tratamento de calcinação da Ht^0 a 500 °C desidrata o compartimento interlamelar, provoca aumento da superfície específica e promove a decomposição do CO_3^{2-} a dióxido de carbono ($CO_{2(g)}$), fazendo com que a ordenação lamelar do mineral seja colapsada e, adicionalmente, haja formação de microporos por ocasião da expulsão do $CO_{2(g)}$ (WANG *et al.*, 2021). Em termos de estrutura cristalina a hidrotalcita calcinada (Ht^Δ) se assemelha a um hidróxido de magnésio mal cristalizado. A estrutura pouco ordenada da Ht^Δ é caracterizada por uma breve ondulação no espectro de DRX na região correspondente a $d = 0,21$ nm (DIAS & FONTES, 2020) (Figura 2.05). No processo de reidratação da Ht^Δ a estrutura lamelar pode ser reconstituída, essa propriedade é denominada efeito memória e é comum a todos os HDL (GOH *et al.*, 2008). A Figura 2.05 apresenta o espectro de DRX da hidrotalcita calcinada adsorvatada (Ht_{ad}^Δ), submetida à solução de ensaio contendo $500,0$ mg L^{-1} de arsênio (V) (aprox. 927 mg L^{-1} de AsO_4^{3-}), nela é possível verificar que houve a reconstituição da estrutura de HLD em alguma porção da amostra ensaiada.

A Figura 2.05 mostra ainda que o tratamento de condicionamento com água deionizada (YANG *et al.*, 2006) não causou qualquer modificação na estrutura cristalina das hidrotalcitas, visto que os espectros de HtC^0 , HtC^Δ e HtC^Δ_{ad} acompanham seus correspondentes não-condicionados.

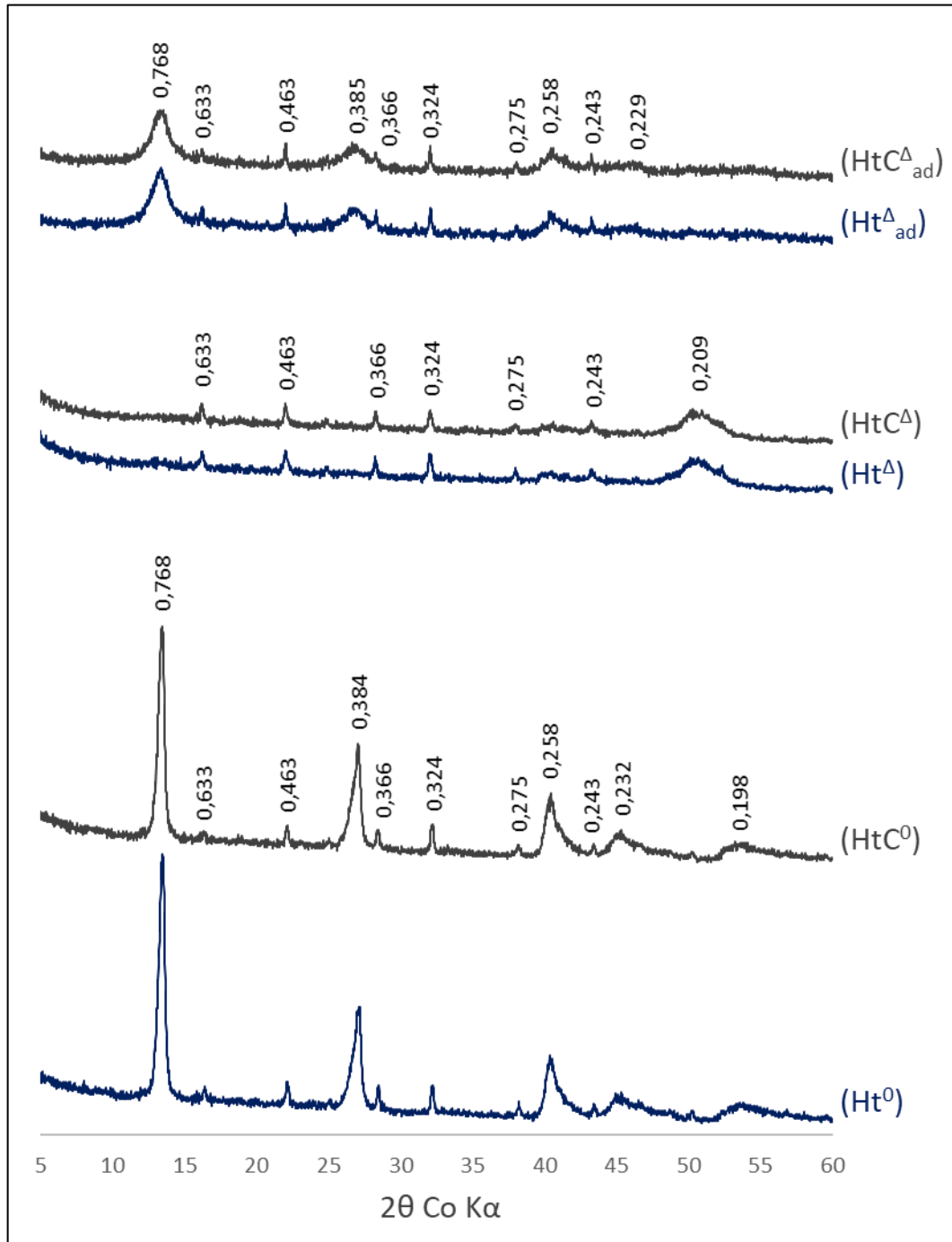


Figura 2.05 - Espectro de difratometria de raios X de amostras de hidrotalcita integral (Ht^0), hidrotalcita condicionada (HtC^0), hidrotalcita calcinada antes (Ht^Δ) e após (Ht^Δ_{ad}) ser submetida ao ensaio de adsorção e hidrotalcita condicionada calcinada antes (HtC^Δ) e após (HtC^Δ_{ad}) ser submetida ao ensaio de adsorção. Os valores rotulados indicam as distâncias entre planos atômicos (d), em nanômetros (nm), correspondentes aos picos de intensidade.

Os picos recorrentes nos seis espectros de DRX apresentados na Figura 2.05; localizados nas regiões correspondentes a $d = 0,63$ nm, $d = 0,46$ nm, $d = 0,37$ nm, $d = 0,32$ nm, $d = 0,28$ nm e $d = 0,24$ nm; sugerem a co-formação de minerais pertencentes ao grupo dos aluminossilicatos carbonatados de sódio e/ou magnésio que apresentam fórmula química geral: $\text{Na}_A\text{Mg}_B\text{Al}_C\text{Si}_X\text{O}_Y(\text{OH})_Z[\text{CO}_3]_W \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (IEM, 2021). A ocorrência de minerais deste grupo nas amostras sugere a possibilidade de contaminação do ambiente de síntese da hidrotalcita por sílica.

4.2. Adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais

Os limites de detecção (LD) para os elementos arsênio (As), magnésio (Mg), ferro (Fe) e alumínio (Al) nas soluções de equilíbrio obtidas nos ensaios de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais e submetidas à Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP EOS) foram 0,19; 0,26; 0,57 e 0,65 mg L⁻¹, respectivamente.

As matrizes minerais estudadas apresentaram diferentes padrões quanto à adsorção de arsênio (V), sendo a Ht^Δ a que obteve a maior capacidade máxima de adsorção de arsênio (CMAAs) com valor estimado, pelo modelo de Langmuir, de 26,76 mg g⁻¹. Em contraposição Hm apresentou a menor estimativa para CMAAs com valor igual a 2,48 mg g⁻¹. A maior energia de interação entre o adsorvente e a superfície do adsorvato, correspondente a constante de Langmuir (K_L), foi verificada para Fh com valor estimado em 3,264; enquanto que HtC^Δ apresentou a menor estimativa para K_L com valor igual a 0,043 (Tabela 2.03).

Tabela 2.03 - Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) (CMAAs) e energia de interação adsorvente-adsorvato (K_L) para as matrizes minerais estudadas. Os valores foram obtidos por meio de ajuste do Modelo de Langmuir, também são apresentados os respectivos coeficientes de determinação das regressões (R²)

MATRIZ MINERAL	ABREV.	CMAAs --- (mg g ⁻¹) ---	K _L	R ²
A. Hematita	Hm	2,48 ± 0,11	0,209 ± 0,073	0,93
B. Goethita	Gt	5,40 ± 0,23	0,077 ± 0,021	0,96
C. Ferridrita 2-linhas	Fh	14,16 ± 0,65	3,264 ± 0,762	0,96
D. Hidróxido de Al mal cristalizado	HAMC	12,77 ± 0,67	0,286 ± 0,144	0,93
E. Hidrotalcita integral	Ht ⁰	11,73 ± 0,28	0,086 ± 0,015	0,98
F. Hidrotalcita condicionada	HtC ⁰	10,56 ± 0,31	0,071 ± 0,014	0,97
G. Hidrotalcita calcinada	Ht ^Δ	26,76 ± 0,54	0,067 ± 0,008	0,99
H. Hidrot. condicionada calcinada	HtC ^Δ	21,02 ± 0,52	0,043 ± 0,006	0,99

Dentre os oxi-hidróxidos simples Fh e HAMC apresentaram valores de CMAAs superiores aos observados para Gt e Hm (Figura 2.06). Os mecanismos de sorção de oxianions pelos óxidos de ferro e alumínio são semelhantes caracterizados principalmente pela formação de complexos de esfera interna (adsorção específica) e por precipitação em superfície (SPARKS, 2003; LIU *et al.* 2021). No entanto, óxidos de baixa cristalinidade apresentam, em geral, maior capacidade de adsorção devido a elevada superfície específica (GILES *et al.*, 2011). Guzman *et al.* (1994) verificaram que a capacidade máxima de adsorção de fosfato pela ferridrita é 3,1 vezes maior que a observada para goethita e 17,8 vezes maior que a apresentada pela hematita. No presente estudo a CMAAs da Fh foi 2,6 vezes maior que observada para Gt e 5,7 vezes maior que a registrada para Hm.

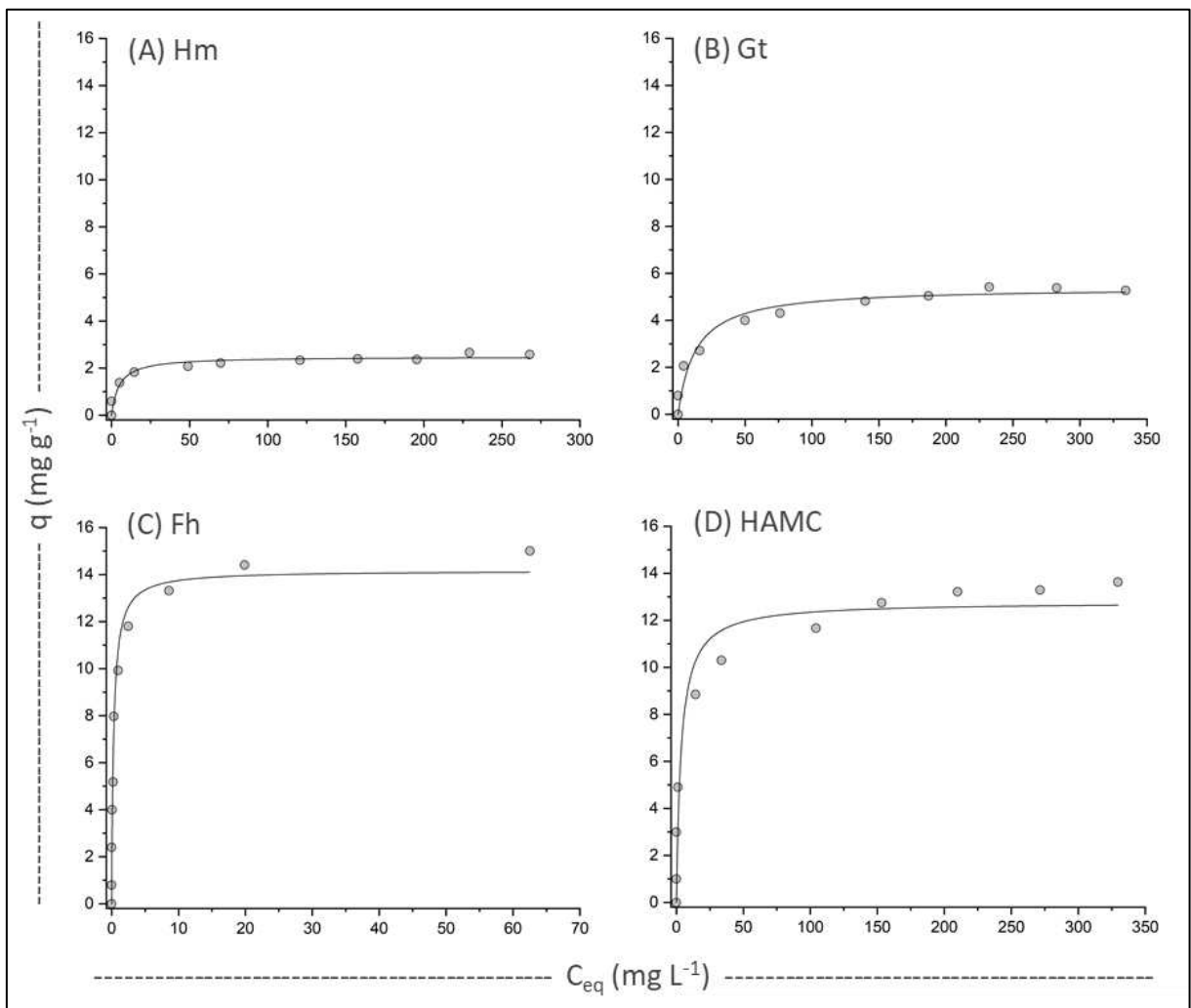


Figura 2.06 - Isotermas de adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais obtidas por meio do ajuste do modelo de Langmuir: (A) hematita; (B) goethita; (C) ferridrita 2-linhas; (D) hidróxido de alumínio mal cristalizado.

No grupo das hidrotalcitas, as amostras que foram submetidas à calcinação apresentaram melhor desempenho para a adsorção de arsênio (V) (Figura 2.07). A CMAAs verificada para Ht^Δ foi 2,78 vezes maior em relação à Ht^0 e para HtC^Δ o valor foi 2,0 vezes maior em relação à HtC^0 , este aumento na capacidade adsortiva é atribuído ao efeito memória do HDL (REY et al., 1992). A reidratação de Ht^Δ e HtC^Δ promovida pela solução de ensaio permitiu a reconstituição da estrutura de HDL dessas matrizes. Durante a reidratação ocorre aumento progressivo da tensão superficial do mineral, pois a reorganização da estrutura lamelar redireciona o déficit de cargas da hidrotalcita para o compartimento interlamelar. Como a maior parte do carbonato foi perdida na calcinação, espécies aniônicas de arsênio (V) são capturadas da solução a fim de reestabelecer o equilíbrio energético na interface entre a superfície do mineral e a fase aquosa. Diversos estudos confirmam o caráter energético favorável ($\Delta G < 0$) do recrutamento de íons por HDLs (ELMOUBARKI et al., 2017; ANIRUDHAN & SUCHITHRA, 2010; XU et al., 2009; DAS et al., 2003).

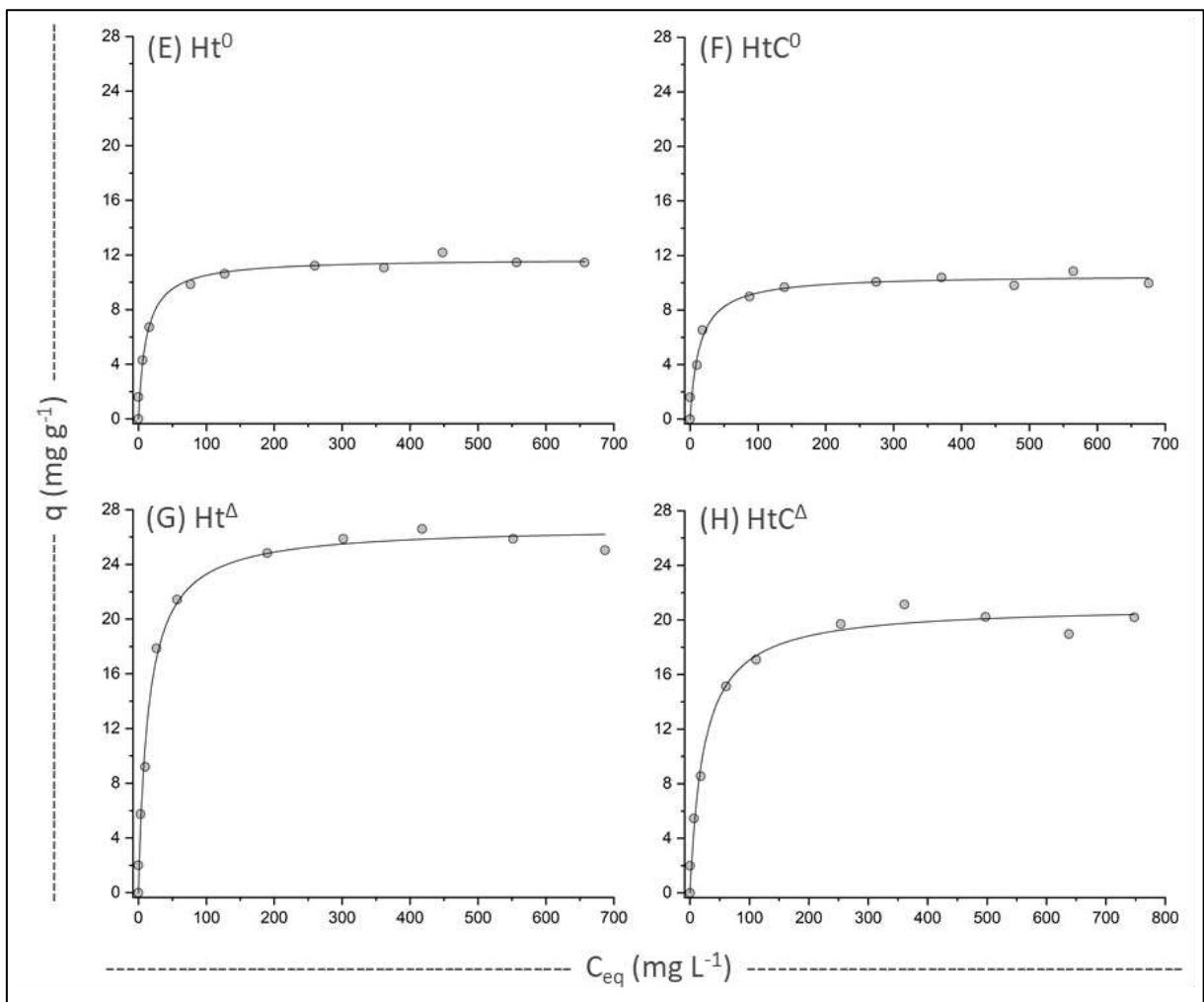


Figura 2.07 - Isothermas de adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais obtidas por meio do ajuste do modelo de Langmuir: (E) hidrotalcita integral; (F) hidrotalcita condicionada; (G) hidrotalcita calcinada; (H) hidrotalcita condicionada calcinada.

O condicionamento implicou em redução na capacidade adsortiva das hidrotalcitas. O valor da CMAAs foi 10,0% menor para HtC^0 em relação a Ht^0 e 20,8% menor para HtC^Δ em relação a Ht^Δ . Esta redução pode estar associada ao fato de que o contato prolongado (24 h) promova a solubilização de fases pouco cristalinas presentes nas amostras de hidrotalcita (YANG *et al.*, 2006).

4.3. Liberação de íons metálicos pelas matrizes minerais

Os ensaios de adsorção se deram em ambiente aquoso com temperatura e condição de pH diferentes das verificadas no momento da síntese, ou seja, em condições não favoráveis à estabilidade estrutural dos minerais. Posto isso duas reações químicas assumem destaque no presente estudo: hidrólise e dissolução, pois estas implicam diretamente na liberação de íons para a solução de equilíbrio.

As matrizes aluminosas apresentaram importantes taxas de liberação de Al^{3+} (Figura 2.08). Mg^{2+} foi detectado apenas para as duplicatas de Ht^Δ e HtC^Δ submetidas à solução isenta de arsênio (V) (branco) nas concentrações médias de 0,33 e 0,48 $mg L^{-1}$, respectivamente. Por obvio não foram detectados Al^{3+} e Mg^{2+} nas soluções de equilíbrio obtidas nos ensaios correspondentes aos oxi-hidróxidos de ferro (Hm, Gt e Fh).

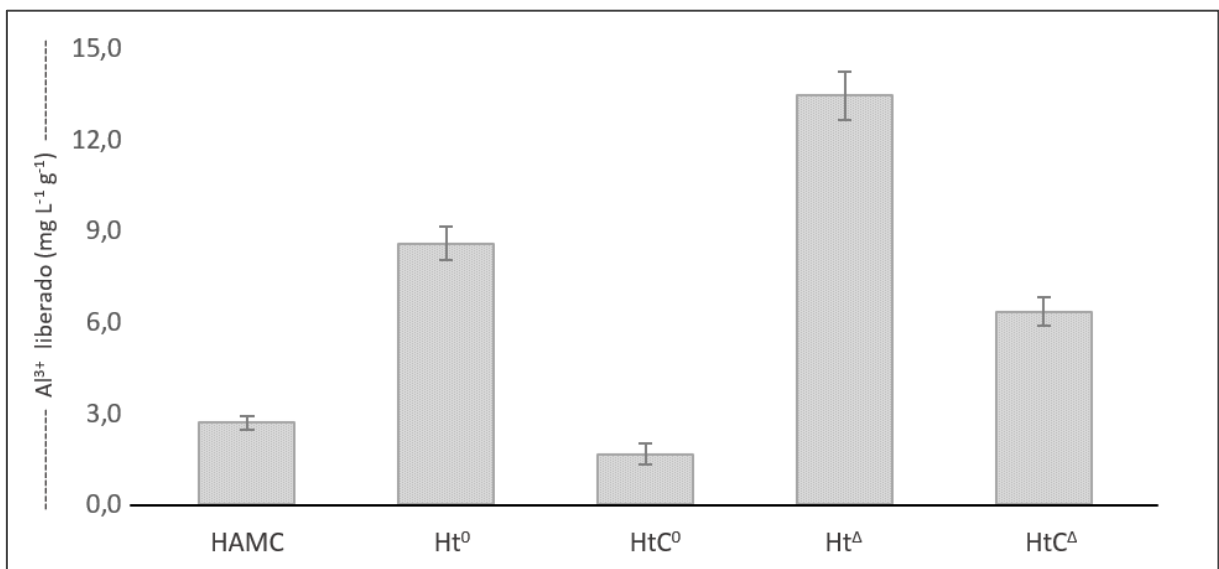


Figura 2.08 - Alumínio liberado (Al^{3+}) para solução de equilíbrio por minerais aluminosos: (HAMC) hidróxido de alumínio mal cristalizado; (Ht^0) hidrotalcita integral; (HtC^0) hidrotalcita condicionada; (Ht^Δ) hidrotalcita calcinada; (HtC^Δ) hidrotalcita condicionada calcinada. As barras de erros correspondem a duas vezes o desvio padrão da média ($\pm \sigma$).

Os dados obtidos mostram que a calcinação elevou a taxa de liberação de Al^{3+} em 56,6% para Ht^0 e em 112% para HtC^0 . Os valores de pH observados nas soluções de equilíbrio dos ensaios envolvendo as hidrotalcitas calcinadas também foram superiores indicando que nem todo conteúdo das amostras calcinadas reestabelece a estrutura de HDL e, conseqüentemente, fica sujeito à solubilização (Tabela 2.04).

Tabela 2.04 - Taxa de liberação de Al^{3+} e valores de pH da solução de ensaio e da solução de equilíbrio obtidas nos ensaios de adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais aluminosas.

MATRIZ MINERAL	ABREV.	pH inicial (sol. ensaio)	pH final (sol. equilíbrio)	Liberação de Al^{3+} ----- $\text{mg L}^{-1} \text{g}^{-1}$ -----
Hidróxido de Al mal cristalizado	HAMC	6,5	6,7	$2,69 \pm 0,23$
Hidrotalcita integral	Ht^0	6,5	9,1	$8,59 \pm 0,57$
Hidrotalcita condicionada	HtC^0	6,5	8,8	$1,66 \pm 0,34$
Hidrotalcita calcinada	Ht^Δ	6,5	9,9	$13,46 \pm 0,79$
Hidrot. condicionada calcinada	HtC^Δ	6,5	9,6	$6,34 \pm 0,46$

Toledo (2010) e Dias (2016) sugerem que o colapso na estrutura das hidrotalcitas ocorre por degradação térmica e o produto obtido consiste em um resíduo de hidróxido de magnésio mal cristalizado com íons de alumínio dispersos (= *dissolvidos*) em solução. A princípio esta consideração explica a maior taxa de liberação de Al^{3+} observada para as hidrotalcitas calcinadas, porém não contempla explicação sobre a forma do alumínio antes do resíduo calcinado ser adicionado à uma solução aquosa, nem sobre o mecanismo físico que altera a estrutura de HDL do mineral. McKenzie *et al.* (1992) ao estudarem decomposição da hidrotalcita por calcinação constataram que a desidratação ocorre de forma gradual iniciando em temperaturas próximas a 180 °C, aos 450 °C os autores observaram severa desidratação do mineral de modo que as espécies químicas majoritárias se apresentavam na forma de óxidos, MgO_2 e Al_2O_3 . Por outro lado, a descarbonatação ocorreu de maneira muito mais acelerada a partir dos 400 °C, de modo que o aumento abrupto da pressão, conferida pela rápida transformação CO_3^{2-} em gás carbônico (CO_2), foi, possivelmente, o fator físico responsável por colapsar a estrutura de HDL da hidrotalcita.

A análise da decomposição da hidrotalcita e a constatação de que este mineral, em contato com soluções aquosas, apresenta capacidade de restituir sua estrutura de HDL permitem avançar na inferência dos mecanismos envolvidos na liberação de Al^{3+} com conseqüente aumento nos valores de pH. O processo de reconstituição do HDL tem início

com a reidratação dos óxidos que constituem o composto calcinado, a adição de moléculas de água resulta na formação de hidróxidos de Mg e Al (Equações 1.i e 2.i, Quadro 2.01). A maior parte, em termos molar, destes hidróxidos são combinados para recompor a estrutura lamelar da hidrotalcita, nessa etapa ocorre a captura do arsênio (V) pelo compartimento interlamelar e há a liberação de 1 mol de OH⁻ para cada mol de AsO₄³⁻ adsorvido (Equação 3). Uma menor porção molar dos hidróxidos de Mg e Al sofre dissolução com conseqüente liberação de íons metálicos e OH⁻ para solução (Equações 1.ii e 2.ii, Quadro 2.01). O aumento da atividade de OH⁻ é responsável pelo incremento nos valores de pH verificado nas soluções de equilíbrio obtidas nos ensaios com Ht^Δ e HtC^Δ.

Quadro 2.01 - Equações químicas envolvidas na reidratação da hidrotalcita calcinada

(i) ----- MgO _(s) + H ₂ O _(l) ⇌ Mg(OH) _{2(s)} ⇌ Mg ²⁺ + 2 OH ⁻ ----- (ii) -----	K _{ps} [*] = 8,9 x 10 ⁻¹²	(Equação 1)
(i) ----- Al ₂ O _{3(s)} + 3 H ₂ O _(l) ⇌ 2 Al(OH) _{3(s)} ⇌ Al ³⁺ + 3 OH ⁻ ----- (ii) -----	K _{ps} [*] = 5,0 x 10 ⁻³³	(Equação 2)
6 Mg(OH) _{2(s)} + 2 Al(OH) _{3(s)} + AsO ₄ ³⁻ + 4 H ₂ O _(l) ⇌ Mg ₆ Al ₂ AsO ₄ (OH) ₁₅ · 4H ₂ O + OH ⁻ (Equação 3)		
(*) Constante do produto de solubilidade (K _{ps}) para Mg(OH) ₂ e Al(OH) ₃ a temperatura de 25 °C (RUSSEL, 1980)		

As taxas de liberação de Al³⁺ verificadas nos ensaios com hidrotalcitas podem ser consideradas demasiadamente elevadas. Considerado isso, a detecção de Mg em baixas concentrações (abaixo de 0,9 mg L⁻¹) e apenas nas soluções de equilíbrio obtidas nos ensaios correspondentes à solução branco é intrigante, pois Mg(OH)₂ apresenta maior solubilidade em relação a Al(OH)₃ (vide valores de K_{ps} - Quadro 2.01). Uma possível explicação para isso pode estar relacionada à estabilidade dos HDL. Crepaldi e Valim (1998) ao investigarem a estrutura dos HDL verificaram que a proporção ideal entre Mg e Al na composição da hidrotalcita é de 3:1 e que quanto mais próximo dessa proporção, maior é a estabilidade estrutural. Os autores concluíram que, para a razão molar Mg/Al na hidrotalcita, um valor abaixo de 3,0 confere elevada densidade de cargas no mineral, o que afeta negativamente a conformação octaédrica das unidades lamelares. Por outro lado, razão molar Mg/Al acima de 3,0 confere baixa densidade de cargas no compartimento interlamelar que, por vez, implica no desfavorecimento do empacotamento (arranjo sobreposto) das lamelas.

Na metodologia de síntese adotada (REICHLE, 1986), os sais fontes de Mg e Al foram administrados de forma que a razão molar entre os dois elementos fosse igual a 2,0. A diferença verificada entre a proporção determinada pelo método de síntese e a razão molar ideal, possivelmente, demandou todo Mg^{2+} dissolvido na fase líquida da suspensão de preparo (ensaios com Ht^0 e HtC^0), bem como todo Mg^{2+} liberado para solução de ensaio no processo de reidratação das matrizes calcinadas (ensaios com Ht^{Δ} e HtC^{Δ}). Tal hipótese, embora não possa ser confirmada, é fortemente evidenciada pelos espectros de DRX apresentados anteriormente (Figura 2.05) que indicam boa cristalinidade das hidrotalcitas não calcinadas e a reconstituição estrutural do material calcinado, ou seja, os DRX indicam que a razão molar Mg/Al está próxima da ideal (3:1) nessas matrizes minerais.

A liberação de Al^{3+} e aumento de pH promovidos pelas hidrotalcitas consistem relevante limitação à utilização destas matrizes minerais no tratamento de água. Os teores de Al^{3+} encontrados neste trabalho são proibitivos para água destinada ao consumo humano, considerando que a legislação brasileira determina que a concentração de Al^{3+} dissolvido não ultrapasse a referência de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e que o valor de pH esteja entre 6,0 e 9,0 em águas destinadas para este fim (BRASIL, 2021). Posto isso, o condicionamento constitui importante estratégia, pois tem por objetivo eliminar possíveis resíduos e eletrólitos liberados pelo HDL durante o processo de secagem (etapa final de obtenção) e nos primeiros dias de armazenamento (YANG *et al.*, 2006).

O condicionamento promoveu redução em 81% na taxa de liberação de Al^{3+} observada para a hidrotalcita não calcinada (comparação entre Ht^0 e HtC^0) e em 53% para hidrotalcita calcinada (comparação entre Ht^{Δ} e HtC^{Δ}). Em termos de redução absoluta os valores obtidos foram $6,94$ e $7,12 \text{ mg L}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para hidrotalcita não calcinada e calcinada, respectivamente. Estes dados indicam que o condicionamento foi capaz de remover aproximadamente $0,28 \text{ mg g}^{-1}$ do Al^{3+} liberado na secagem e maturação inicial (30 dias) das hidrotalcitas.

Não foram detectadas espécies de ferro dissolvido (Fe^{3+} e Fe^{2+}) nas soluções de equilíbrio obtidas nos ensaios de adsorção de arsênio (V) pelas matrizes minerais, exceto no ensaio de Fh no qual foi detectado Fe^{n-} nas concentrações $1,73$ e $0,91 \text{ mg L}^{-1}$ nas soluções que continham inicialmente $0,0$ e 10 mg L^{-1} de arsênio (V), respectivamente. A pouca ou nenhuma liberação de Fe^{n-} verificada para os oxi-hidróxidos de ferro é decorrente da baixa solubilidade das formas inorgânicas deste elemento químico em meio aquoso na faixa de pH entre 4,0 e 8,0 e no intervalo de potencial eletroquímico (Eh) entre 200 e 800 mV (KRAUSKOPF, 1989). Dentre os hidróxidos listados por Russel (1990), $Fe(OH)_3$ é o que apresenta menor

solubilidade com valor de K_{ps} a 25° C igual a $2,0 \times 10^{-38}$. Para Hm e Gt, além da baixa solubilidade do ferro, o elevado grau de cristalinidade apresentado por estas matrizes contribuiu para incoerência de liberação de Fe^{n+} para as soluções de equilíbrio.

4.4. Adsorção de arsênio (V) por misturas ternárias (Fh : HAMC : HtC^Δ)

Dentre as matrizes minerais estudadas, hidrotalcita não-condicionada calcinada (Ht^Δ), hidrotalcita condicionada calcinada (HtC^Δ) e ferridrita 2-linhas (Fh), nessa ordem, apresentaram os melhores resultados para a adsorção de arsênio (V) com base nos valores de CMAAs. No entanto Ht^Δ apresentou a maior taxa de liberação de Al^{3+} superando em mais de duas vezes HtC^Δ neste critério, por este motivo Ht^Δ foi substituída por hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC), quarta maior CMAAs, para constituir as composições minerais que foram utilizadas nos ensaios de adsorção de arsênio (V) por misturas ternárias. Os ensaios preliminares utilizando as matrizes minerais também possibilitou fixar a quantidade (em seis) e padronizar as concentrações iniciais (C_i) de arsênio (V) (0; 75; 150; 300; 450 e 600 mg L⁻¹) nas soluções de ensaio a utilizadas no experimento de adsorção por misturas.

Os parâmetros ajustados pelo Modelo de Langmuir para a adsorção de arsênio (V) pelas misturas ternárias são apresentados na Tabela (2.05) e incitam, de imediato, duas importantes assersações: (i) os valores de CMAAs verificados para as composições simples (matrizes minerais puras) no experimento de misturas não diferiram dos valores apresentados anteriormente (Tabela 2.03) para os ensaios preliminares das matrizes minerais, considerando a margem do desvio padrão e (ii) houve redução expressiva nos valores de K_L para as três matrizes puras (Fh, HAMC e HtC^Δ) em relação aos obtidos nos ensaios preliminares.

Para o Modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção (Q_{MAX} ou CMA) do material adsorvente representa um parâmetro assintótico e não é esperada alteração significativa no valor desta propriedade desde que sejam garantidas a saturação da superfície do adsorvente pelo adsorvato e a manutenção das condições de temperatura, pressão e pH. Por outro lado, K_L representa um parâmetro cinético e seu valor é fortemente influenciado pelas condições do meio, principalmente pela atividade do adsorvato (GILES *et al.*, 1960). Posto isso a primeira assersação indica que adoção de soluções de ensaio com menores C_i de arsênio (V) não resultou em prejuízos na predição dos valores de CMAAs no experimento com misturas. A segunda assersação permite concluir que a padronização das C_i implica em maior critério analítico na comparação dos valores de K_L obtidos para as diferentes matrizes puras e misturas.

Tabela 2.05 - Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) (CMAAs) e energia de interação adsorvente-adsorvato (K_L) para misturas ternárias obtidas a partir de ferridrita 2-linhas (Fh), hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) e hidrotalcita condicionada calcinada (HtC^Δ). Os valores foram obtidos por ajuste do Modelo de Langmuir, também são apresentados os respectivos coeficientes de determinação das regressões (R^2).

COMPOSIÇÃO MINERAL	PROPORÇÃO (Fh:HAMC: HtC ^Δ)	CMAAs --- (mg g ⁻¹) ---	K_L	R^2
a. Fh	(6:0:0)	14,10 ± 0,81	0,914 ± 0,311	0,95
b. HAMC	(0:6:0)	12,76 ± 0,66	0,173 ± 0,054	0,96
c. HtC ^Δ	(0:0:6)	22,34 ± 1,33	0,030 ± 0,007	0,98
d. HAMC+HtC ^Δ	(0:3:3)	17,13 ± 0,65	0,064 ± 0,013	0,98
e. Fh+HtC ^Δ	(3:0:3)	18,10 ± 0,40	0,093 ± 0,011	0,99
f. Fh+HAMC	(3:3:0)	13,44 ± 0,54	0,276 ± 0,066	0,97
g. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(4:1:1)	14,16 ± 0,35	0,288 ± 0,043	0,99
h. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(1:4:1)	14,29 ± 0,48	0,137 ± 0,026	0,98
i. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(1:1:4)	18,43 ± 0,77	0,064 ± 0,014	0,98
j. Fh+HAMC+HtC ^Δ	(2:2:2)	15,78 ± 0,22	0,124 ± 0,010	0,99

Os valores de CMAAs observados para as composições simples decresceram na seguinte ordem **HtC^Δ > Fh > HAMC**, enquanto para os valores de K_L a ordem de decrescimento foi **Fh > HAMC > HtC^Δ**. Hidrotalcita calcinada é capaz de sorver oxiânions por três mecanismos concorrentes: (i) adsorção física - caracterizada por interações eletrostáticas (baixa energia); (ii) adsorção química - caracterizada por interações covalentes (elevada energia) e (iii) recrutamento e incorporação de ânions no compartimento interlamelar por ocasião da reidratação. Em termos de reversibilidade o mecanismo (iii) é intermediário a (i) e (ii), pois a sorção no compartimento interlamelar, apesar da prevalência de interações eletrostáticas, ocorre sob proteção mecânica conferida pelo empacotamento das lamelas da hidrotalcita reconstituída (GOH, *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2012). A existência do compartimento interlamelar confere à HtC^Δ maior CMAAs em relação à Fh e HAMC. Por outro lado, a natureza das interações neste espaço é responsável pelo menor valor de K_L , pois a sorção de arsênio (V) nos oxi-hidróxidos simples de Fe e Al ocorre majoritariamente por adsorção química com predomínio de complexos de esfera interna bidentados e binucleares (WAYCHUNAS *et al.*, 1993; ARAI *et al.*, 2001; GOLDBERG & JOHSTON, 2001). Os valores de CMAAs e K_L maiores para Fh em relação à HAMC são explicados pelo fato de os grupamentos de superfície -OH serem mais reativos nos compostos de ferro (McBRIDE, 1989; ALEONI *et al.*, 2009).

As feições das isothermas demonstram claramente a diferença do comportamento adsorptivo entre as matrizes minerais (Figura 2.09).

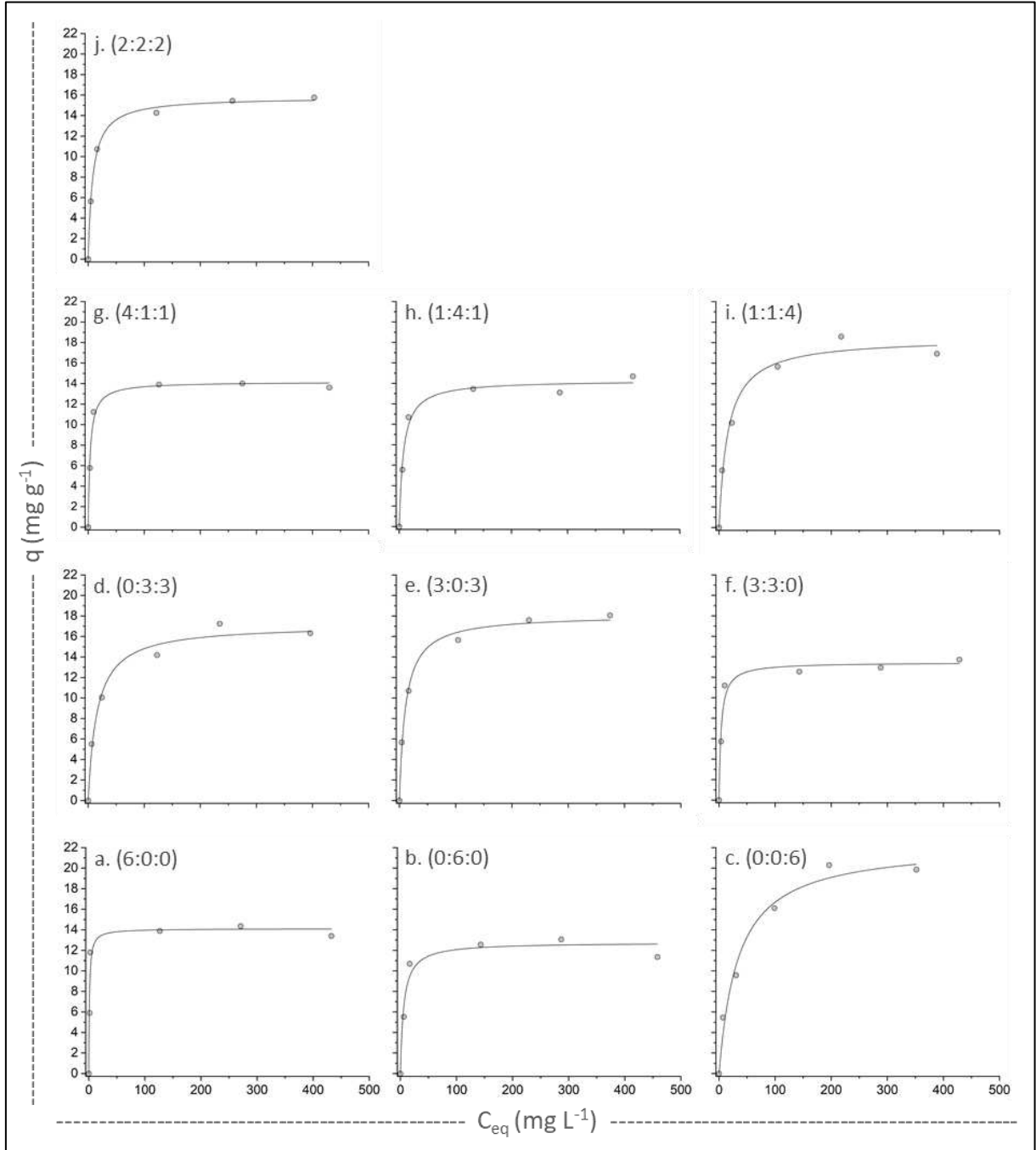


Figura 2.09 - Isothermas de adsorção de arsênio (V) em misturas ternárias constituídas por ferridrita 2-linha (Fh); hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) e hidrotalcita condicionada calcinada (HtC Δ) obtidas por meio de ajuste do Modelo de Langmuir. Os números entre parênteses referem-se à proporção gravimétrica Fh:HAMC:HtC Δ da composição mineral.

A isoterma obtida para Fh (6:0:0) apresenta taxa de inclinação aguda que se estabiliza precocemente. A taxa de inclinação observada para HAMC (0:6:0) é ligeiramente atenuada e a estabilização ocorre mais adiante e em patamar inferior em relação a Fh. Enquanto que para HtC^Δ (0:0:6) a taxa de inclinação é bem mais suave e não se verifica o prolongamento da estabilização da curva. Nas isotermas obtidas para as misturas, a expressão destes padrões de feição apresentou correspondência com as proporções gravimétricas das matrizes que foram utilizadas para compor a mistura.

Nenhuma das composições mistas (combinações binárias ou ternárias) apresentou desempenho superior à HtC^Δ ou inferior à HAMC para CMAAs. Os valores de K_L para as misturas também variaram entre os verificados para Fh (superior) e HtC^Δ (inferior). Tais constatações, somadas à análise das feições das isotermas obtidas para as diferentes misturas, indicaram a ausência de efeitos sinérgicos ou antagônicos no uso associado das matrizes minerais para a adsorção de arsênio (V).

As funções para os modelos linear, quadrático e cúbico especial no delineamento simplex-centróide (Quadro 2.02) foram obtidas substituindo as variáveis genéricas destes modelos (X_a , X_b e X_c) pelos termos preditores Fh , $HAMC$ e HtC^{Δ} de acordo com as correspondências listadas na Tabela 2.06. As equações foram obtidas substituindo os parâmetros do modelo (β_n) pelos coeficientes estimados pela regressão.

Quadro 2.02 - Funções para predição da adsorção de arsênio (V) (q) em misturas ternárias a partir das frações gravimétricas de ferridrita 2-linha (Fh), hidróxido de alumínio mal cristalizado ($HAMC$) e hidrotalcita condicionada calcinada (HtC^{Δ}).

FUNÇÃO	[MODELO]
$q = \beta_1 (Fh) + \beta_2 (HAMC) + \beta_3 (HtC^{\Delta})$	[Linear]
$q = \beta_1 (Fh) + \beta_2 (HAMC) + \beta_3 (HtC^{\Delta}) + \beta_4 (Fh * HAMC) + \beta_5 (Fh * HtC^{\Delta}) + \beta_6 (HAMC * HtC^{\Delta})$	[Quadrático]
$q = \beta_1 (Fh) + \beta_2 (HAMC) + \beta_3 (HtC^{\Delta}) + \beta_4 (Fh * HAMC) + \beta_5 (Fh * HtC^{\Delta}) + \beta_6 (HAMC * HtC^{\Delta}) + \beta_7 (Fh * HAMC * HtC^{\Delta})$	[Cúbico especial]

O delineamento simplex-centróide exige três condicionantes: (i) que os termos preditores sejam três; (ii) que os valores assumidos por estes termos esteja entre 0 e 1 e (iii) que a soma dos valores assumidos pelos preditores seja sempre igual a 1 (FERNANDES, 2020). Neste estudo o valor dos preditores é igual à fração de massa da matriz mineral presente em uma amostra de 0,5 g da mistura.

Tabela 2.06 - Correspondência entre os parâmetros (β_n), as variáveis genéricas dos modelos possíveis no delineamento simplex-centróide e os termos preditores de q (adsorção de arsênio (V)).

PARÂMETRO	VARIÁVEIS / INTERAÇÕES DO MODELO	PREDITOR / INTERAÇÃO CORRESPONDENTE	PRESENTE NO MODELO		
			LINEAR	QUADRÁTICO	CÚBICO ESPECIAL
β_1	X_a	Fh	SIM	SIM	SIM
β_2	X_b	HAMC	SIM	SIM	SIM
β_3	X_c	HtC $^\Delta$	SIM	SIM	SIM
β_4	$X_a X_b$	Fh x HAMC	NÃO	SIM	SIM
β_5	$X_a X_c$	Fh x HtC $^\Delta$	NÃO	SIM	SIM
β_6	$X_b X_c$	HAMC x HtC $^\Delta$	NÃO	SIM	SIM
β_7	$X_a X_b X_c$	Fh x HAMC x HtC $^\Delta$	NÃO	NÃO	SIM

As equações para adsorção de arsênio (V) (q) ajustadas pelo modelo cúbico especial foram aceitas pelo teste F à 1% de significância para os ensaios correspondentes à $C_i = 75; 150; e 300 \text{ mg L}^{-1}$, no entanto os coeficientes estimados para $\beta_4, \beta_5, \beta_6$ e β_7 foram rejeitados pelo teste t a 5% de significância. As equações ajustadas para os ensaios correspondentes à $C_i = 450$ e 600 mg L^{-1} foram rejeitadas (Tabela 2.07).

Tabela 2.07 - Coeficientes estimados pelo modelo cúbico especial para adsorção de (V) por misturas ternárias (Fh x HAMC x HtC^A) obtidos por delineamento simplex-centroíde. (*) significativo e (^{NS}) não significativo: $\alpha = 0,05$.

ENSAIO C _i (mg L ⁻¹)	ESTATÍSTICAS DA REGRESSÃO			ESTATÍSTICAS DOS PARÂMETROS		
	P-Valor (teste F)	R ²	R ² _{ajustado}	Parâmetro	Coeficiente	P-Valor (teste t)
75	0,002	0,99	0,97	β_1	5,90 *	< 0,000
				β_2	5,51 *	< 0,000
				β_3	5,46 *	< 0,000
				β_4	0,01 ^{NS}	0,914
				β_5	-0,02 ^{NS}	0,826
				β_6	0,06 ^{NS}	0,578
				β_7	0,10 ^{NS}	0,886
150	< 0,000	0,99	0,99	β_1	11,79 *	< 0,000
				β_2	10,69 *	< 0,000
				β_3	9,58 *	< 0,000
				β_4	-0,22 ^{NS}	0,219
				β_5	0,00 ^{NS}	0,985
				β_6	-0,28 ^{NS}	0,145
				β_7	2,77 ^{NS}	0,061
300	0,005	0,98	0,96	β_1	13,81 *	< 0,000
				β_2	12,61 *	< 0,000
				β_3	16,15 *	< 0,000
				β_4	-2,72 ^{NS}	0,092
				β_5	2,59 ^{NS}	0,102
				β_6	-0,35 ^{NS}	0,772
				β_7	6,20 ^{NS}	0,459
450	0,014	0,97	0,93	β_1	14,23 ^{NS}	< 0,000
				β_2	12,85 ^{NS}	< 0,000
				β_3	20,50 ^{NS}	< 0,000
				β_4	-3,69 ^{NS}	0,339
				β_5	1,28 ^{NS}	0,719
				β_6	2,22 ^{NS}	0,543
				β_7	-20,60 ^{NS}	0,409
600	0,057	0,94	0,82	β_1	13,10 *	< 0,000
				β_2	11,69 *	< 0,000
				β_3	19,64 *	< 0,000
				β_4	5,48 ^{NS}	0,362
				β_5	4,70 ^{NS}	0,425
				β_6	3,14 ^{NS}	0,582
				β_7	-27,90 ^{NS}	0,468

Os dados obtidos para o modelo cúbico especial indicaram que o melhor ajuste pode ser feito pelo modelo linear, pois a supressão de β_4 , β_5 , β_6 e β_7 no modelo cúbico especial corresponde ao modelo linear. Os termos suprimidos referem-se às interações entre os estimadores ($Fh \times HAMC$; $Fh \times HtC^A$; $HAMC \times HtC^A$ e $Fh \times HAMC \times HtC^A$), fato este que corrobora a ausência de efeito sinérgico ou antagônico entre as matrizes minerais na adsorção do arsênio (V). Os coeficientes estimados pelo modelo linear são apresentados a seguir (Tabela 2.08).

Tabela 2.08 - Coeficientes estimados pelo modelo linear para adsorção de (V) por misturas ternárias (Fh x HAMC x HtC^A) obtidos por delineamento simplex-centroíde. (*) significativo e (^{NS}) não significativo: $\alpha = 0,05$.

ENSAIO C_i (mg L ⁻¹)	ESTATÍSTICAS DA REGRESSÃO			ESTATÍSTICAS DOS PARÂMETROS		
	P-Valor (teste F)	R ²	R ² _{ajustado}	Parâmetro	Coeficiente	P-Valor (teste t)
75	< 0,000	0,99	0,98	β_1	5,89*	< 0,000
				β_2	5,52*	< 0,000
				β_3	5,46*	< 0,000
150	< 0,000	0,99	0,99	β_1	11,80*	< 0,000
				β_2	10,66*	< 0,000
				β_3	9,58*	< 0,000
300	< 0,000	0,98	0,97	β_1	13,79*	< 0,000
				β_2	12,60*	< 0,000
				β_3	16,14*	< 0,000
450	< 0,000	0,95	0,93	β_1	13,78*	< 0,000
				β_2	12,50*	< 0,000
				β_3	20,70*	< 0,000
600	< 0,000	0,90	0,88	β_1	13,80*	< 0,000
				β_2	12,21*	< 0,000
				β_3	20,08*	< 0,000

No modelo linear a adsorção de arsênio (V) por uma determinada mistura é nada mais que a média dos valores de adsorção observados para as matrizes minerais ponderada pelas respectivas frações gravimétricas destas matrizes na mistura (Quadro 2.03).

Quadro 2.03 - Exemplo obtenção e aplicação da equação de adsorção de arsênio (v) por misturas ternárias

Procedimentos para estimar a adsorção de arsênio (V) por uma mistura composta por 45% de Fh, 20% de HAMC e 35% de HtC^A a partir de uma solução de ensaio contendo 450 mg L⁻¹ de arsênio (V).

PASSO 01: Obter a equação de q a partir dos coeficientes estimados para $C_i = 450$ mg L⁻¹:

$$q = 13,78 (Fh) + 12,50 (HAMC) + 20,70 (HtC^A)$$

PASSO 02: Substituir os termos estimadores pelas respectivas frações das matrizes na mistura ternária de interesse na equação e resolve-la:

$$q = 13,78 \times 0,45 + 12,50 \times 0,20 + 20,70 \times 0,35$$

$$q = 15,95 \text{ mg L}^{-1}$$

A maior energia de interação entre o arsênio (V) e a superfície da Fh foi manifestada em maior capacidade adsorptiva das misturas ricas neste mineral em ensaios nos quais a concentração inicial deste elemento (C_i) foram menores. Por outro lado, nos ensaios nos quais foram adotadas C_i mais elevadas, misturas mais ricas em HtC^Δ obtiveram melhores resultados. Os diagramas ternários apresentam as estimativas para a adsorção de arsênio (V) pelas misturas ternárias, cores mais quentes indicam misturas com maior capacidade adsorptiva (Figura 2.10). Há explícita mudança de comportamento na superfície de resposta dos diagramas ternários entre os ensaios correspondentes a $C_i = 150$ e 300 mg L^{-1} . Esta mudança está caracterizada pelo deslocamento da zona avermelhada nos triângulos, que migra do ápice (ensaios i e ii) para a região direita inferior (ensaios iii, iv e v).

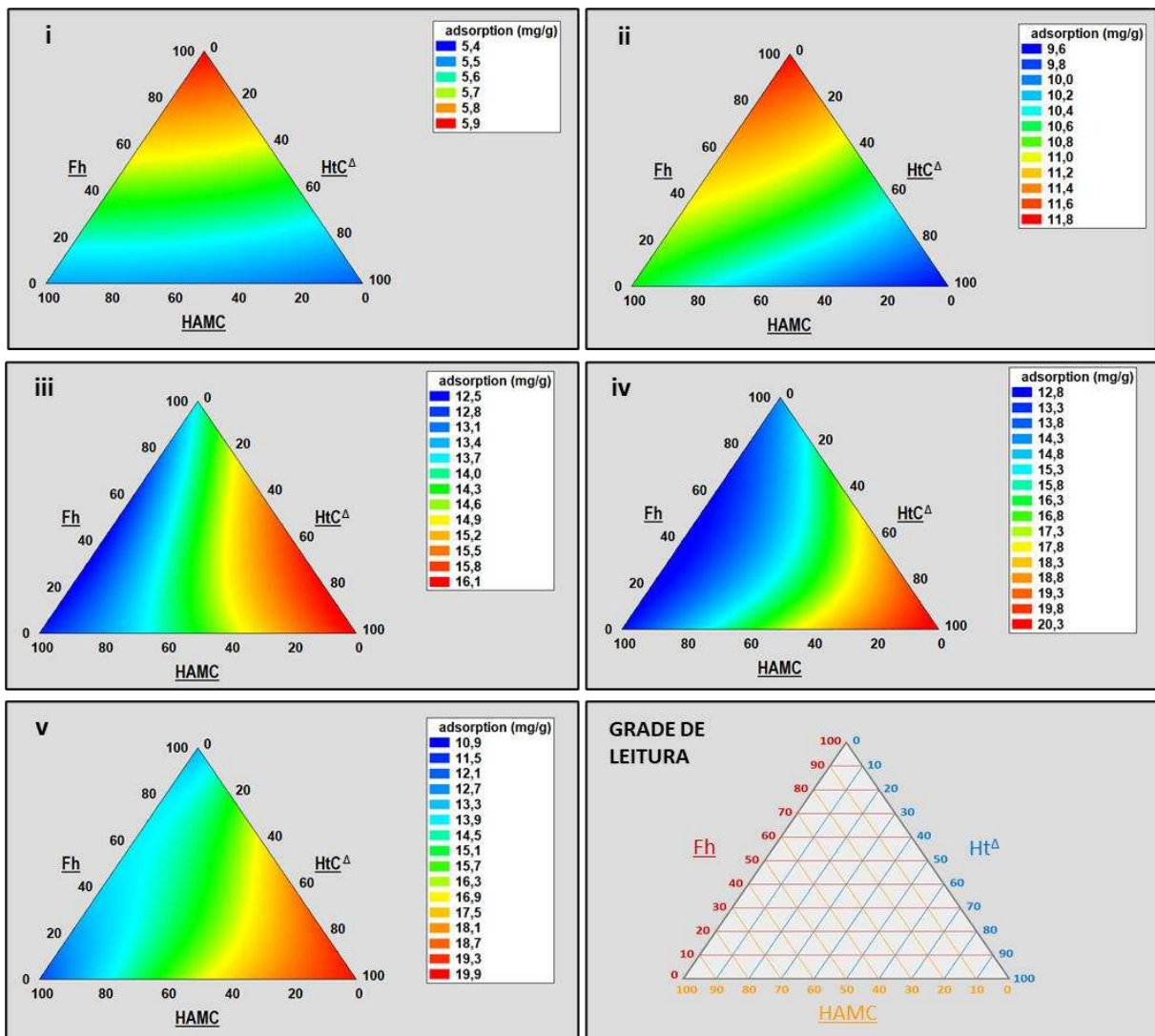


Figura 2.10 - Diagramas ternários para a adsorção de arsênio (V) em misturas compostas por ferridrita 2-linhas (Fh); hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) e hidrotalcita calcinada condicionada (HtC^Δ) obtida em ensaios com soluções contendo: (i) 75; (ii) 150; (iii) 300; (iv) 450 e (v) 600 mg L^{-1} de arsênio (V). Os eixos (lados dos triângulos) apresenta a porcentagem (%) de cada um dos minerais na composição da mistura.

Os diagramas ternários endossam que, para as concentrações de arsênio (V) estudadas, Fh ou HtC^Δ puras foram mais eficientes que qualquer composição binária ou ternária. O modelo *Saturation Growth Rate*; $q = \beta_1 C_i / (\beta_2 + C_i)$; foi o que melhor explicou a adsorção de arsênio (V) em função da C_i pelas matrizes adsorventes (Figura 2.11). A literatura, inclusive, registra o uso deste modelo para explicar a adsorção de tolueno em compostos sintéticos silicatados (BUSZEWSKI *et al.*, 1998) e de íons NH₄⁺ e PO₄³⁻ em zeolitas naturais (VERA-PUERTO *et al.*, 2020).

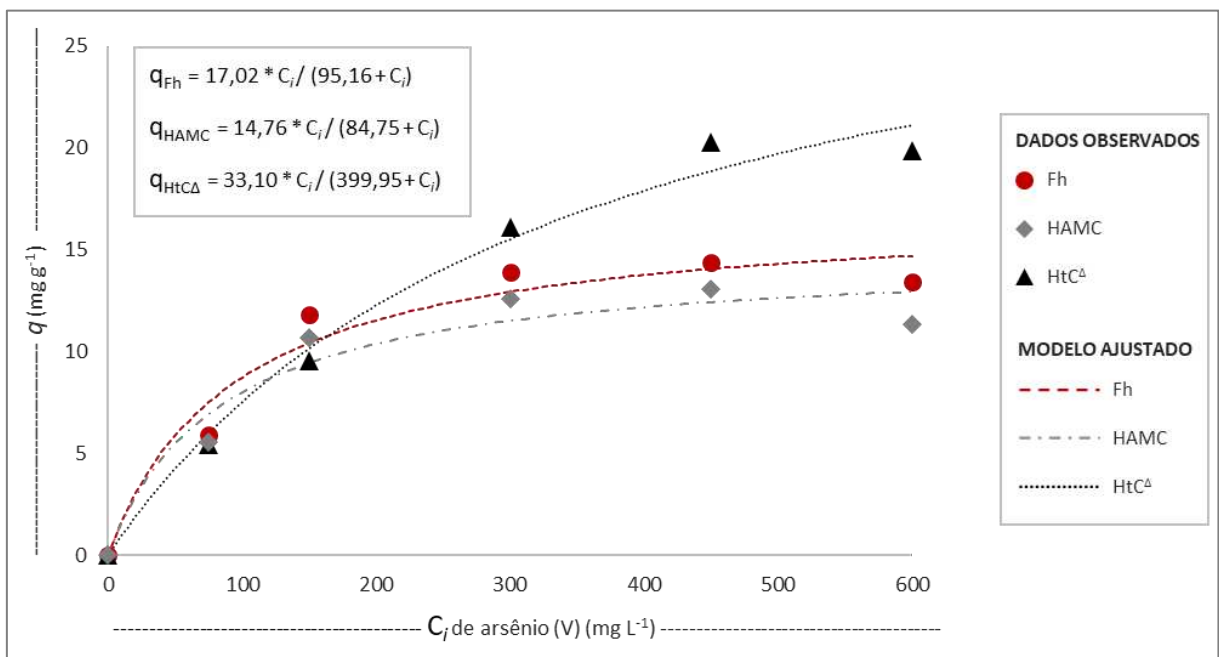


Figura 2.11 - Curvas de adsorção de arsênio (V) em função da concentração inicial (C_i) deste elemento na solução de ensaio para ferridrita 2-linha (Fh), hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) e hidrotalcita condicionada calcinada (HtC^Δ).

As equações ajustadas por *Saturation Growth Rate* estimaram que HtC^Δ apresenta a pior capacidade adsorptiva, dentre as três matrizes selecionadas, até $C_i = 120,54$ mg L⁻¹, ponto no qual as curvas de HtC^Δ e HAMC se cruzam. Acima desta concentração HtC^Δ é o segundo melhor adsorvente até $C_i = 163,87$ mg L⁻¹, ponto no qual a curva de HtC^Δ intercepta a curva de Fh. A partir desta segunda concentração HtC^Δ passa a ser o melhor adsorvente. Em termos práticos isso significa que para águas contaminadas com arsênio (V) até a concentração de aproximadamente 160 mg L⁻¹ Fh pura é a melhor alternativa para a remoção deste contaminante. No entanto, acima desta concentração, a adoção de HtC^Δ pura para remover arsênio (V) é desaconselhada, em decorrência da elevada taxa de liberação de Al³⁺ apresentada por esta matriz mineral.

4.5. Liberação de alumínio por misturas ternárias (Fh : HAMC : HtC^Δ)

As equações ajustadas pelo modelo cúbico especial para explicar a taxa de liberação de Al³⁺ por misturas constituídas de Fh, HAMC e HtC^Δ são apresentadas a seguir (Tabela 2.09).

Tabela 2.09 - Coeficientes estimados pelo modelo cúbico especial para liberação de Al³⁺ por misturas ternárias (Fh x HAMC x HtC^Δ) obtidos por delineamento simplex-centroíde. (*) significativo e (^{NS}) não significativo: $\alpha = 0,05$.

ENSAIO C _i (mg L ⁻¹)	ESTATÍSTICAS DA REGRESSÃO			ESTATÍSTICAS DOS PARÂMETROS		
	P-Valor (teste F)	R ²	R ² _{ajustado}	Parâmetro	Coefficiente	P-Valor (teste t)
0	< 0,000	0,99	0,99	β_1	-0,04 *	< 0,000
				β_2	3,08 *	< 0,000
				β_3	6,78 *	< 0,000
				β_4	-2,06 *	0,026
				β_5	-2,53 *	0,015
				β_6	-1,13 ^{NS}	0,110
				β_7	3,64 ^{NS}	0,352
75	< 0,000	0,99	0,99	β_1	-0,20 *	< 0,000
				β_2	2,90 *	< 0,000
				β_3	6,02 *	< 0,000
				β_4	-3,78 ^{NS}	0,295
				β_5	-1,78 ^{NS}	0,592
				β_6	0,25 ^{NS}	0,939
				β_7	5,20 ^{NS}	0,807
150	0,024	0,96	0,90	β_1	-0,13 *	< 0,000
				β_2	2,40 *	< 0,000
				β_3	6,38 *	< 0,000
				β_4	-4,47 ^{NS}	0,071
				β_5	-4,34 ^{NS}	0,076
				β_6	2,79 ^{NS}	0,185
				β_7	4,10 ^{NS}	0,726
300	0,003	0,99	0,97	β_1	-0,14 *	< 0,000
				β_2	2,67 *	< 0,000
				β_3	5,84 *	< 0,000
				β_4	-5,40 *	0,046
				β_5	-4,15 ^{NS}	0,085
				β_6	1,33 ^{NS}	0,478
				β_7	5,00 ^{NS}	0,676
450	0,004	0,99	0,97	β_1	0,01 *	< 0,000
				β_2	2,81 *	< 0,000
				β_3	6,85 *	< 0,000
				β_4	-5,57 *	0,010
				β_5	-8,44 *	0,003
				β_6	0,82 ^{NS}	0,453
				β_7	-2,17 ^{NS}	0,754
600	0,001	0,99	0,99	β_1	0,03 *	< 0,000
				β_2	2,42 *	< 0,000
				β_3	6,63 *	< 0,000
				β_4	-4,89 *	0,025
				β_5	-10,47 *	0,003
				β_6	-0,23 ^{NS}	0,858
				β_7	2,07 ^{NS}	0,805

As equações ajustadas pelo modelo cúbico especial indicaram que a interação $Fh \times HAMC$ apresentou efeito significativo ($\alpha = 0,05$) na taxa de liberação de Al^{3+} pelas misturas nos ensaios correspondentes à $C_i = 0; 300; 450$ e 600 mg L^{-1} . Houve também indicativo que a interação $Fh \times HtC^A$ apresentou efeito significativo ($\alpha = 0,05$) para a mesma variável resposta nos ensaios correspondentes à $C_i = 75$ e 150 mg L^{-1} . As magnitudes destas interações são dadas por β_4 e β_5 , respectivamente, e a significância destes, juntamente com a não significância de β_6 e β_7 , denota que modelos quadráticos incompletos devem ser considerados para explicar a taxa de liberação de Al^{3+} pelas misturas (Tabela 2.10).

Tabela 2.10 - Coeficientes estimados pelo modelo quadrático incompleto para liberação de Al^{3+} por misturas ternárias ($Fh \times HAMC \times HtC^A$) obtidos por delineamento simplex-centroíde. (*) significativo e (NS) não significativo: $\alpha = 0,05$.

ENSAIO C_i (mg L^{-1})	ESTATÍSTICAS DA REGRESSÃO			ESTATÍSTICAS DOS PARÂMETROS		
	P-Valor (teste F)	R^2	R^2_{ajustado}	Parâmetro	Coefficiente	P-Valor (teste t)
0	< 0,000	0,99	0,99	β_1	0,03*	< 0,000
				β_2	2,98*	< 0,000
				β_3	6,89*	< 0,000
				β_4	-1,83*	0,026
				β_5	-2,30*	0,011
75	0,002	0,99	0,98	β_1	0,03*	< 0,000
				β_2	2,87*	< 0,000
				β_3	5,78*	< 0,000
				β_4	-2,29*	0,029
				β_5	-3,36*	0,014
150	< 0,000	0,98	0,96	β_1	0,00*	< 0,000
				β_2	2,69*	< 0,000
				β_3	6,67*	< 0,000
				β_4	-4,24*	0,042
				β_5	-4,11*	0,048
300	< 0,000	0,98	0,97	β_1	-0,17*	< 0,000
				β_2	2,82*	< 0,000
				β_3	5,99*	< 0,000
				β_4	-5,10*	0,015
				β_5	-3,86*	0,041
450	< 0,000	0,99	0,99	β_1	0,00*	< 0,000
				β_2	2,88*	< 0,000
				β_3	6,92*	< 0,000
				β_4	-5,71*	0,001
				β_5	-8,57*	< 0,000
600	< 0,000	0,99	0,99	β_1	0,02*	< 0,000
				β_2	2,40*	< 0,000
				β_3	6,62*	< 0,000
				β_4	-4,76*	0,002
				β_5	-10,34*	< 0,000

Após diversas análises nas quais o modelo quadrático completo e suas combinações incompletas foram testadas chegou-se ao modelo a seguir, sua aplicação é exemplificada na sequência (Quadro 2.04).

$$Y_{A_e} = \beta_1 (Fh) + \beta_2 (HAMC) + \beta_3 (HtC^\Delta) - \beta_4 (Fh*HAMC) - \beta_5 (Fh*HtC^\Delta)$$

O novo modelo obtido confirmou a significância das interações $Fh \times HAMC$ e $Fh \times HtC^\Delta$ para todos os ensaios ($C_i = 0; 45; 150; 300; 450$ e 600 mg L^{-1}). Os valores de β_1 próximos a zero significa que a taxa de liberação de Al^{3+} por Fh é nula. Os valores de $\beta_3 > \beta_2$ significa que HtC^Δ libera mais Al^{3+} em solução que HAMC. Os valores negativos de β_4 e β_5 , associados às inferências anteriores, implica que Fh é capaz de remover parte do Al^{3+} liberado por HAMC e HtC^Δ , ou então que a presença de Fh diminui a taxa de liberação de Al^{3+} pelas matrizes aluminosas presentes nas misturas. Por fim, a ausência de β_6 significa o uso combinado de HAMC e HtC^Δ não causa efeito aditivo na liberação de Al^{3+} por estas matrizes.

Quadro 2.04 - Exemplo obtenção e aplicação de uma equação para estimar a taxa de liberação de Al^{3+} por misturas ternárias a partir do modelo quadrático incompleto.

Procedimentos para estimar a taxa de liberação de Al^{3+} por uma mistura composta por 45% de Fh, 20% de HAMC e 35% de HtC^Δ a partir de uma solução de ensaio contendo 450 mg L^{-1} de arsênio (V).

PASSO 01: Obter a equação de Y_{A_e} a partir dos coeficientes estimados para $C_i = 450 \text{ mg L}^{-1}$:

$$Y_{A_e} = 0,00 (Fh) + 2,88 (HAMC) + 6,92 (HtC^\Delta) - 5,71 (Fh*HAMC) - 8,57 (Fh*HtC^\Delta)$$

PASSO 02: Substituir os termos estimadores pelas respectivas frações das matrizes na mistura ternária de interesse na equação e resolve-la:

$$Y_{A_e} = 0 (45) + 2,88 (0,20) + 6,92 (0,35) - 5,71 (0,45*0,20) - 8,57 (0,45*0,35)$$

$$Y_{A_e} = 0 (45) + 2,88 (0,20) + 6,92 (0,35) - 5,71 (0,09) - 8,57 (0,1575)$$

$$Y_{A_e} = 0 + 0,576 + 2,422 - 0,5139 - 1,350$$

$$Y_{A_e} = \mathbf{1,13 \text{ mg L}^{-1} \text{ g}^{-1}}$$

Os diagramas ternários (Figura 2.12) explicita que na ausência de arsênio (V) ($C_i = 0 \text{ mg L}^{-1}$) as regressões estimaram haver liberação de Al^{3+} por todas as misturas. No entanto, na presença de arsênio (V), misturas ricas em Fh apresentaram estimativa nula para a taxa de liberação de Al^{3+} (Al^{3+} abaixo do LD na solução de equilíbrio) indicando compensação entre liberação e retenção para o cátion. A evolução da superfície de resposta nos diagramas ternários (ii, iii, iv, v e vi) mostra que, à medida que as C_i de arsênio (V) crescem, é necessária uma fração cada vez menor de Fh nas misturas para neutralizar a liberação de Al^{3+} para a solução de equilíbrio. Foi possível verificar também que, para as misturas binárias compostas

por Fh e HAMC, esta evolução foi mais acentuada até $C_i = 150 \text{ mg L}^{-1}$, concentração na qual foi estimada a fração mínima de $0,634 \text{ g g}^{-1}$ (63,4%) de Fh na mistura para garantir a taxa nula de liberação de Al^{3+} , a partir desta concentração até a máxima ensaiada ($C_i = 150 \text{ mg L}^{-1}$) manteve-se a proporção aproximada de 0,65 : 0,35 na mistura binária Fh x HAMC capaz de neutralizar a liberação de Al^{3+} para a solução de equilíbrio.

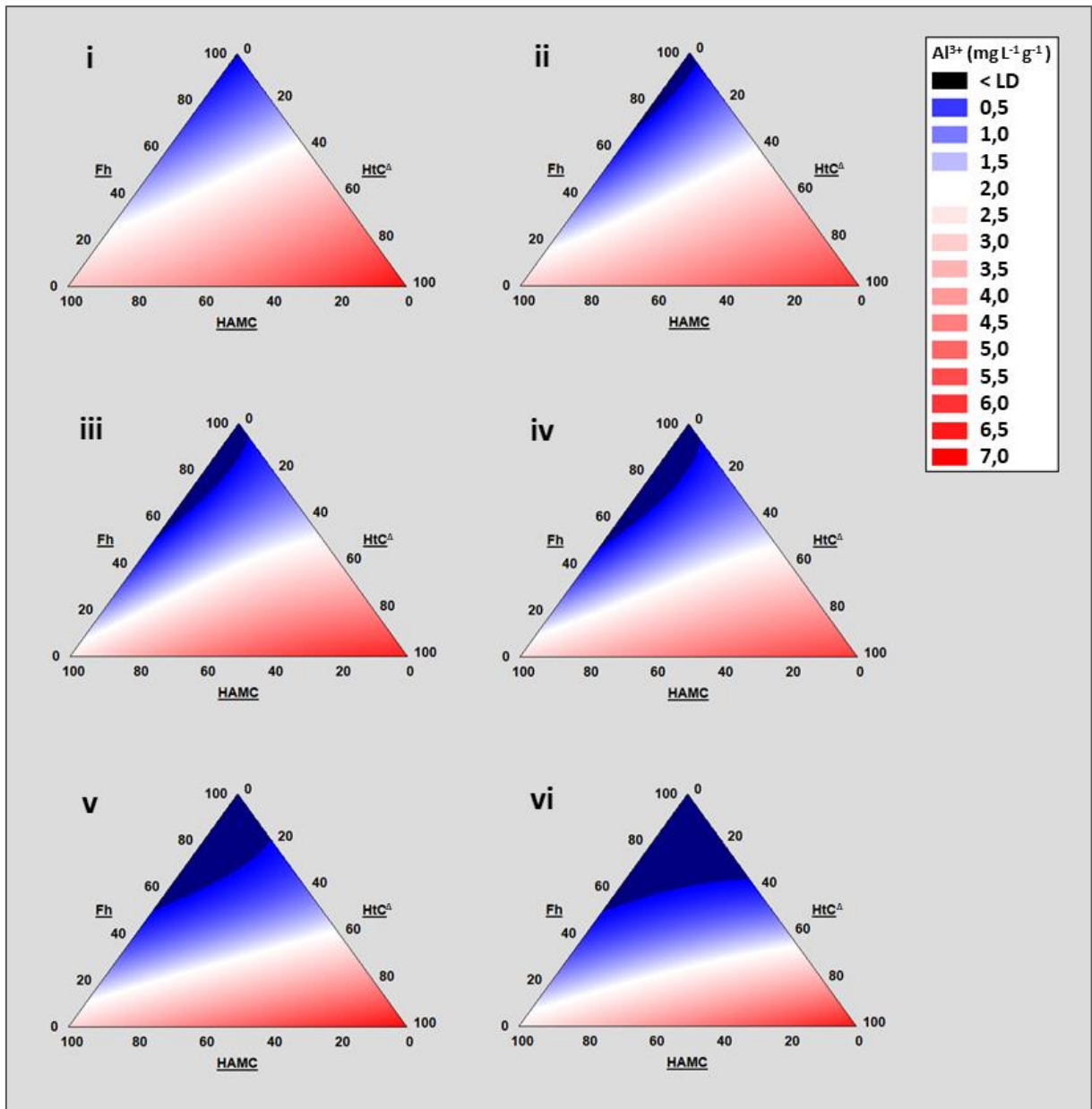


Figura 2.12 - Liberação de Al^{3+} por misturas ternárias compostas por ferridrita 2-linhas (Fh); hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) e hidrotalcita calcinada condicionada (HtC Δ) obtida em ensaios com soluções contendo: (i) 0; (ii) 75; (iii) 150; (iv) 300; (v) 450 e (vi) 600 mg L^{-1} de arsênio (V). Os eixos (lados dos triângulos) apresenta a porcentagem (%) de cada um dos minerais na composição da mistura.

A princípio duas hipóteses foram consideradas para explicar a imobilização de Al^{3+} por Fh: (i) substituição isomórfica de ferro por alumínio nas unidades octaédricas da Fh e (ii) imobilização de Al^{3+} por interação com a superfície modificada da Fh pela adsorção do arsênio (V). Cada uma das hipóteses será discutida a seguir.

Ferridrita 2-linhas é um mineral termodinamicamente instável e água, mesmo em pequena quantidade, pode provocar alterações na rede cristalina do mineral e favorecer a incorporação de íons metálicos durante a reorganização estrutural (SCHWERTMANN & MURAD, 1983). Bazilevskaya *et al.* (2011) detectaram a incorporação de Al^{3+} por ferridrita nas fases iniciais de síntese de goethita substituída por alumínio ao reduzirem o valor de pH do meio de síntese para 5,0. Desta forma a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} em Fh submetida a soluções aquosas pode ocorrer, desde que as condições do meio sejam favoráveis o suficiente para promover alterações na conformação estrutural deste mineral mesmo que momentaneamente. Neste trabalho, no entanto, misturas ricas em Fh não foram capazes de remobilizar Al^{3+} da solução nos ensaios correspondentes a $C_i = 0 \text{ mg L}^{-1}$. Ou seja, na conjectura, de Fh incorporar Al^{3+} da solução, a remobilização fica condicionada à presença do sal fonte de arsênio (V). Não foi encontrado na literatura estudos que corroborem qualquer efeito indutivo de Na^+ ou AsO_4^{3-} (íons do sal fonte) no processo de substituição isomórfica em oxi-hidróxidos de ferro.

Oxiânions, ao serem adsorvidos por oxi-hidróxidos de ferro, formam complexos de esfera interna que promovem modificações de natureza química e energética na superfície do adsorvente (ESSINGTON, 2004). Ribeiro *et al.* (2011) reportaram decréscimo no valor de PCZ; de 7,5 para 4,2; em amostras de fração argila de um LVdf (Latosolo Vermelho Distroférrico) originado de basalto após submete-las a soluções concentradas de fosfato de potássio. Esta redução no valor de PCZ foi considerada como consequência da incorporação de elementos mais eletronegativos à superfície do adsorvente. Considerando estes aspectos, este trabalho propõem um mecanismo explicativo, ilustrado na Figura 2.13, no qual: (i) inicialmente Al^{3+} apresenta baixa interação com os grupamentos de superfície Fe-OH da Fh; (ii) Após adsorver arsênio (V) grupamentos de superfície do tipo As-OH são adicionados ao mineral; (iii) A alteração química da superfície de Fh passa a favorecer a remobilização de Al^{3+} , seja por retenção deste íon no complexo de troca negativo que se amplia com a redução do valor de PCZ ou por interações covalentes envolvendo os oxigênios do grupamento As-OH e das espécies solúveis de alumínio - Al^{3+} ; $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

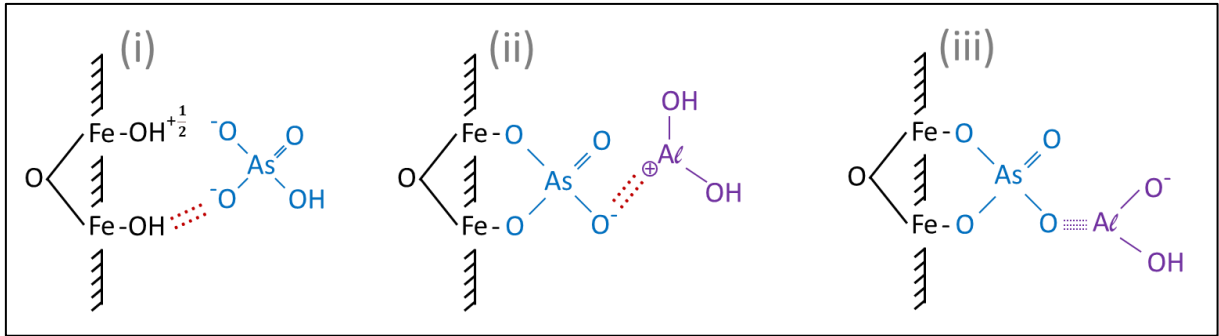


Figura 2.13 - Mecanismo proposto para a remobilização de Al^{3+} por Fh adsorvada com arsênio (V): (i) adsorção de arsênio (V); (ii) alteração química na superfície de Fh favorece a interação com espécies solúveis de Al^{3+} e (iii) remobilização de Al^{3+} por interação com a superfície de Fh adsorvada.

A partir da análise combinada das equações obtidas para estimar a adsorção de arsênio (V) e a taxa de liberação de Al^{3+} pelas misturas ternárias (Fh x HAMC x HtC^Δ) foi possível calcular a composição de misturas ótimas para as diferentes concentrações iniciais de arsênio (V) testadas (Tabela 2.11). Entende-se por mistura ótima aquela que apresenta simultaneamente taxa de liberação de Al^{3+} nula e maior capacidade de adsorção de arsênio (V).

Tabela 2.11 - Proporção ótima de ferridrita 2-linhas (Fh), hidróxido de alumínio mal cristalizado (HAMC) e hidrotalcita condicionada calcinada (HtC^Δ) e capacidade adsorptiva (q) de misturas ternárias e submetidas a diferentes concentrações iniciais de arsênio (V) (C_i)

ENSAIO C_i --- mg L^{-1} ---	COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DA MISTURA			q --- mg g^{-1} ---
	Fh	HAMC	HtC	
75	1	0	0	5,89
150	1	0	0	11,80
300	0,933	0	0,067	13,95
450	0,807	0	0,193	15,12
600	0,643	0	0,357	16,04

Para concentrações iniciais de arsênio (V) intermediárias às ensaiadas não é possível obter a composição da mistura ótima por interpolação simples, pois a adsorção de arsênio (V), bem como a taxa de liberação de Al^{3+} , pelas misturas não responde linearmente aos valores de C_i . Deste modo, para concentrações distintas das ensaiadas recomenda-se, por segurança, considerar a proporção estabelecida pelo ensaio no qual o valor de C_i é imediatamente menor à concentração de arsênio (V) verificada na solução na qual se deseja aplicar a mistura.

5. CONCLUSÕES

As adaptações realizadas nos métodos de síntese de ferridrita 2-linhas e hidrotalcita não implicaram em prejuízos na obtenção destas matrizes minerais;

Hidrotalcita calcinada apresentou, dentre as matrizes ensaiadas, a maior capacidade máxima de adsorção de arsênio (V), no entanto a elevada taxa de liberação de alumínio para solução verificada neste mineral é fator impeditivo para sua utilização no tratamento de água destinada ao consumo humano;

O condicionamento foi capaz de reduzir a taxa de liberação de alumínio por hidrotalcita e hidrotalcita calcinada. No entanto houve também redução na capacidade de adsorver arsênio (V) pelas matrizes submetidas a este tratamento;

Para soluções com concentração de arsênio (V) abaixo de 160 mg L^{-1} ferridrita pura foi identificada como a matriz mineral mais eficiente na adsorção deste contaminante. Acima desta concentração, hidrotalcita condicionada calcinada se mostrou mais eficiente;

Misturas ricas em Ferridrita 2-linhas apresentou capacidade de remobilizar da parte do alumínio que seria liberado pelas matrizes aluminosas na solução de equilíbrio;

Foi possível indicar a proporção ótima para misturas de composição binária (constituídas por ferridrita 2-linhas e hidrotalcita condicionada calcinada) com o objetivo de simultaneamente maximizar a adsorção de arsênio (V), presente em concentrações superiores a 160 mg L^{-1} , e neutralizar a liberação de alumínio para a solução de equilíbrio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. Cap 12 in: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. **Química e mineralogia do solo: parte II - aplicações**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v 2, 2009.

ANIRUDHAN, T. S.; SUCHITHRA, P. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite. **IJCT**, Vol.17(4) 2010. Disponível em: <<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/99>>, Acesso em: 14 mai 2021.

ARAI, Y.; ELZINGA, E. J.; SPARKS, D. L. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. **J. Colloid Interf. Sci.** 235, 80-88, 2001.

BAZILEVSKAYA, E.; ARCHIBALD, D. D.; ARYANPOUR, M.; KUBICKI, J. D.; MARTÍNEZ, C. E. Aluminum coprecipitates with Fe (hydr)oxides: Does isomorphous substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ in goethite occur? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 75 (16), 4667–4683, 2011.

BUSZEWSKI, B.; GÓRNA-BINKUL, A.; LIGOR, M.; LIGOR T. The development and evaluation of chemically modified sorbents for monitoring VOCs in air and water. **Environmental Technology**, 19(9), 949-954, 1998.

CHUKHROV, F.V.; ZVYAGIN, B.B.; ERMILOVA, L.P; GORSHKOV, A.I. New data on iron oxides in the weathering zone. **Proc. Int. Clay Conf.**, Madrid, 1972. I: 397-404, 1972.

CIVEIRA, M.; OLIVEIRA, M. L.; HOWER, J. C.; AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TAFFAREL, S. R.; RAMOS, C. G.; SILVA, L. F. Modification, adsorption, and geochemistry processes on altered minerals and amorphous phases on the nanometer scale: examples from copper mining refuse, Touro, Spain. **Environmental Science and Pollution Research**, 23(7), 6535-6545, 2016.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Quím. Nova**, 30(5), 1077, 2007.

CORNELL, R. M; GIOVANOLI, R. Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobite in alkaline media. **Clays Clay Min.** V. 35, 11-20, 1987.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. **Quím. Nova**, 21(3), 300, 1998.

CURVEEXPERT. Versão: Basic 2.0.0 released. Hyams Development, 2020. Disponível em <<https://www.curveexpert.net/curveexpert-basic-2-0-0-released/>>. Acesso em: dez. 2020.

DAS, D. P.; DAS, J.; PARIDA, K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. **J. Colloid and Interface Sci.**, 261(2), 213–220, 2003.

DIAS, A. C. **Adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais: síntese, capacidade máxima individual e planejamento de misturas ternárias para otimização do processo.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 2016.

DIAS, A. C.; FONTES, M. P. F.; REIS, C.; BELLATO, C. R.; FENDORF, S. Simplex-Centroid mixture design applied to arsenic (V) removal from waters using synthetic minerals. **Journal of Environmental Management**, v. 238, 92-101, 2019.

DIAS, A. C.; FONTES, M. P. F. Arsenic (V) removal from water using hydrotalcites as adsorbents: A critical review. **Applied Clay Science**, v. 191, 105615, 2020.

DOUSOVA, B.; MACHOVIC, V.; KOLOUSEK, D.; KOVANDA, F.; DORNICAK, V. Sorption of As (V) species from aqueous systems. **Water, air and soil pollution**, 149 (1-4), 251, 2003.

ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; TOUNSADI, H.; ABDENNOURI, M.; SADIQ, M.; (...); BARKA, N. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **J. Materials Research and Technology**, 6(3), 271-283, 2017.

ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach.** CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.

FEITKNECHT, W. The structure of the basic salts of bivalent metals. **Helv. Chim. Acta**, 16: 427–54, 1993.

FERNANDES, F. F. **2.4.3.4.1 Experimentos de misturas simplex-centróide.** 2020. Disponível em: <sites.google.com/site/qualidadeeprodutividade/six-sigma/4-improve/2-1-4-3-design-of-experiments-delineamento-de-experimentos/2-1-4-3-4-experimentos-de-misturas/2-1-4-3-4-1-experimentos-de-misturas-simplex-centroide> Acesso em: 28 ago. 2021.

FONTES, M.P.F.; DIAS, A. C. **Processo de Síntese de Hidróxido de Alumínio Mal Cristalizado e Bayerita.** 2016. Titular: Universidade Federal de Viçosa. Brasil. Número do registro: BR1020160018838. Depósito: 28 jan. 2016.

GALVEZ, N.; BARRON, V.; TORRENT, J. Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. **Clays Clay Min.** 47, 304-311, 1999.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, 3973-3993, 1960.

GILES, D. E.; MOHAPATRA, M.; ISSA, T. B.; ANAND, S.; SINGH, P. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. **Journal of Environmental Management**, 92(12), 3011–3022, 2011.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Research**, 42(6), 1343-1368, 2008.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide with nitrate intercalation. **Environ. Sci. Technol.** 43, 2537–2543, 2009.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C. T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. **J. Colloid Interf. Sci.** 234, 204-216, 2001.

GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 279–288, 2012.

GUZMAN, G.; ALCANTARA, E.; BARRON, V.; TORRENT, J. Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite. **Plant and Soil**, 159(2), 219-225, 1994.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **Goethite: alpha, t-diaspore**. Card No: 1774. Criado em: 05 out. 1989. Editado em: 13 jan. 2009. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?GOETHITE+1774>. Acesso em: 29 mai. 2021.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **Hematite: t-corundum**. Card No: 1919. Criado em: 14 abr. 1994. Editado em: 28 mai. 2018. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?HEMATITE+1919>. Acesso em: 29 mai. 2021.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **MINCRYST: crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues**. Disponível em: <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>>. Acesso em: 14 jun. 2021.

KONRAD-SCHMOLKE, M.; HALAMA, R.; WIRTH, R.; THOMEN, A.; KLITSCHER, N.; MORALES, L.; WILKE, F. D. Mineral dissolution and reprecipitation mediated by an amorphous phase. **Nature Communications**, 9(1), 1-9, 2018

KRAUSKOPF, K. B. **Introduction to Geochemistry**. 2 ed., McGraw-Hill Book Company, 1989.

LIU, J.; ZHU, R.; MA, L.; FU, H.; LIN, X.; PARKER, S. C.; MOLINARI, M. Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr)oxides: A comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite. **Geoderma**, 383, 114799, 2021.

MASON, B. **Principles of Geochemistry**. 3 ed., Wiley: New York, 1966.

MCBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, p.35-88, 1989.

MCKENZIE, A.; CHRISTOPHER, T. F.; DAVIS, R. J. Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, 138(2), 547-561, 1992.

MINITAB: Statistical Software. Versão corrente. Minitab, 2020. Disponível em: <<https://www.minitab.com/pt-br/>>. Acesso em: dez. 2020.

ORIGINPRO. Versão corrente. OriginLab, 2021. Disponível em: <<https://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin>>. Acesso em: abr. 2021.

PÉREZ, C. N. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/1>>. Acesso em: 15 jul. 2021.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 135-141, 1986.

REY, F.; FORNÉS, V.; ROJO, J. M. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 88 (15), 2233-2238, 1992.

RIBEIRO, T. B.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Quím. Nova**, 34 (1), 5-10, 2011.

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. 2007.

RUSSEL, J. B. **General Chemistry**. vol. 1, McGraw-Hill Inc., 1 mar. 1980. *Ver Apêndice H*.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization**. VCH: New York, 1991.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization**. 2 ed., VCH: New York, 2000.

SCHWERTMANN, U.; MURAD, E. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. **Clays Clay Min.** V. 31, 277-284, 1983.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2 ed., Academic Press, 2003.

STATGRAPHICS CENTURION. Versão: 19. Statgraphics Technologies, Inc. 2019. Disponível em: <<https://www.statgraphics.com/product>>. Acesso em: dez. 2020.

TOLEDO, T. V. **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**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2016.

VERA-PUERTO, I.; SARAVIA, M.; OLAVE, J.; ARIAS, C.; ALARCON, E.; VALDES, H. Potential application of chilean natural zeolite as a support medium in treatment wetlands for removing ammonium and phosphate from wastewater. **Water**, 12(4), 1156, 2020.

WANG, J.; HUANG, B.; MAO, Z.; WANG, Y. Study on Adsorption Properties of Calcined Mg–Al Hydrotalcite for Sulfate Ion and Chloride Ion in Cement Paste. **Materials** 2021, 14, 994, 2021.

WAYCHUNAS, G., REA, B., FULLER, C., DAVIS, J. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 57 (10), 2251–2269, 1993.

XU, Z.; FAN, J.; ZHENG, S.; MA, F.; YIN, D. On the Adsorption of Tetracycline by Calcined Magnesium-Aluminum Hydrotalcites. **Journal of Environment Quality**, 38(3), 1302, 2009.

YANG, L.; DADWHAL, M.; SHAHRIVARI, Z.; OSTWAL, M.; LIU, P. K.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: effect of the particle size. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 45(13), 4742-4751, 2006.

ZHAO, D.; SHENG, G.; HU, J.; CHEN, C.; WANG, X. The adsorption of Pb (II) on Mg₂Al layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, 171(1), 167-174, 2011.

CAPÍTULO 3

USO DE CARVÃO MAGNÉTICO ATIVADO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUA CONTAMINADA

1. INTRODUÇÃO

Carvões vegetais apresentam boa porosidade e significativa densidade superficial de cargas, por este motivo estruturas filtrantes constituídas por carvão vegetal são frequentemente utilizadas em estações de tratamento de água e ambiente doméstico para a remoção de partículas de granulação fina, moléculas e compostos iônicos causadores de sabor e odor da água destinada ao consumo humano. Os carvões vegetais podem ser submetidos a um conjunto de processos físicos e químicos que alteram a forma e a composição química de sua estrutura carbônica. Estes processos são denominados ativação e visam promover o aumento do número de poros em diferentes classes de tamanho, bem como o desenvolvimento de cargas superficiais adicionais, tanto de natureza positiva como negativa. A ativação química consiste em reagir os carvões vegetais com substâncias capazes de adicionar ou modificar grupamentos superficiais específicos. Ao se conhecer previamente a contaminação presente na água pode-se lançar mão da ativação química para obter grupamentos superficiais que apresentem afinidade termodinâmica com o composto que se deseja remover.

Importantes modificações na estrutura dos carvões vegetais ativados podem ser induzidas no momento da conversão da madeira, no qual se aproveita o calor envolvido na pirólise como catalizador das reações. A mais comum é a magnetização do carvão a partir de um sal de ferro (III), as elevadas temperaturas e a oxidação do carbono orgânico em CO₂ favorecem a formação de cristais magnetita, um óxido de ferro com propriedades magnéticas (NETHAJI *et al.*, 2013). Tal modificação é estratégica, pois permite a exportação do agente contaminante do sistema por meio da remoção do carvão vegetal por imantação após a sua utilização no tratamento da água.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos: (i) verificar a reprodutibilidade da metodologia de obtenção de carvão vegetal magnético ativado quimicamente a partir de serragem de eucalipto; (ii) caracterizar o material obtido pela aplicação desta metodologia; (iii) determinar a capacidade máxima e a eficiência de adsorção de arsênio (V) pelo carvão vegetal magnético ativado por zinco e (iv) identificar e quantificar possíveis íons metálicos liberados para a solução de equilíbrio quando do emprego do carvão vegetal magnético ativado por zinco em soluções aquosas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Obtenção dos carvões vegetais

Carvão vegetal magnético ativado por zinco (CVMat^{Zn}) e carvão vegetal não-magnético não-ativado (CVNM⁰) foram obtidos a partir do duplo tratamento térmico de serragem de eucalipto (*Eucalyptus* spp.) previamente passada em peneira de 2,0 mm. A seguir são detalhados os procedimentos metodológicos utilizados na obtenção destes produtos.

CVMat^{Zn}: Em um becker de polipropileno foram dissolvidos $50,0 \pm 0,5$ g de cloreto de ferro (III) (FeCl_3) em aproximadamente 100 mL de água deionizada, em seguida o volume foi completado para 200 mL e o valor de pH foi ajustado para $12,0 \pm 0,2$ utilizando solução de hidróxido de potássio (KOH) a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ocasionando a precipitação de hidróxido de ferro. À suspensão formada foram adicionados 100 ± 5 g de serragem de eucalipto e o conteúdo foi misturado vigorosamente por 2 min utilizando bastão de polipropileno. A mistura obtida foi reservada em repouso por 30 min para a decantação das fases sólidas, transcorrido este tempo o excesso de sobrenadante foi descartado e o material remanescente foi seco em estufa a 80°C . O material obtido foi desagregado e submetido a sucessivas lavagens com água deionizada, até que a variação do valor de condutividade elétrica medida no sobrenadante fosse repetidamente inferior a 5,0 % entre três lavagens sequenciais, posteriormente foi, novamente, seco em estufa a 80°C e desagregado. A serragem tratada com $\text{FeCl}_3 + \text{KOH}$ foi transferida para cilindros de aço inox (Figura 3.01). O conteúdo foi cuidadosamente assentado a cada 1/4 do volume preenchido, utilizando pistilo de ágata, com o objetivo reduzir ao máximo a presença de ar atmosférico no interior dos cilindros. A serragem foi recoberta por uma camada de manta de fibra de vidro (Figura 3.01), os cilindros foram fechados e levados ao forno mufla para a execução do primeiro tratamento térmico. A pirólise da serragem tratada com hidróxido de ferro foi realizada em forno mufla por 60 min a partir do alcance da temperatura de operação efetiva de $500 \pm 10^\circ\text{C}$. Após 12 h o forno mufla foi aberto e o carvão obtido foi transferido para um becker de polipropileno no qual foram adicionados 200 mL de uma solução de cloreto de zinco (ZnCl_2), obtida pela dissolução de $100,0 \pm 0,5$ g de ZnCl_2 em 200 mL de água deionizada, e o conteúdo foi misturado vigorosamente por 2 min utilizando bastão de polipropileno. A mistura obtida foi reservada em repouso por 30 min para a decantação das fases sólidas, transcorrido este tempo o excesso de sobrenadante foi descartado e o material remanescente foi seco em estufa a 80°C . O material obtido foi desagregado e submetido a sucessivas lavagens com água deionizada, até que a variação do valor de condutividade elétrica medida no sobrenadante fosse repetidamente inferior a 5,0 %

entre três lavagens sequenciais, posteriormente foi, novamente, seco em estufa a 80 °C e desagregado. O carvão vegetal tratado com $ZnCl_2$ foi transferido para cilindros de aço inox sendo assentado por meio de leves batidas manuais no exterior dos cilindros a cada porção transferida, completada a transferência, o material foi recoberto por uma camada de manta de fibra de vidro, os cilindros foram fechados e levados ao forno mufla para a execução do segundo tratamento térmico. A ativação química do carvão vegetal foi realizada em forno mufla por 60 min a partir do alcance da temperatura de operação efetiva de 500 ± 10 °C, o forno mufla foi mantido fechado por 12 h após a conclusão do tratamento.

As informações referentes ao rendimento, decréscimo da condutividade elétrica na água residual das lavagens sucessivas (sobrenadante), bem como à variação da temperatura durante o aquecimento do forno mufla nos tratamentos térmicos foram registradas com o objetivo de compor o *Relatório Descritivo* do processo de obtenção do CVMA^{Zn}. Este documento é parte das exigências para elaboração do pedido de registro de patente junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).

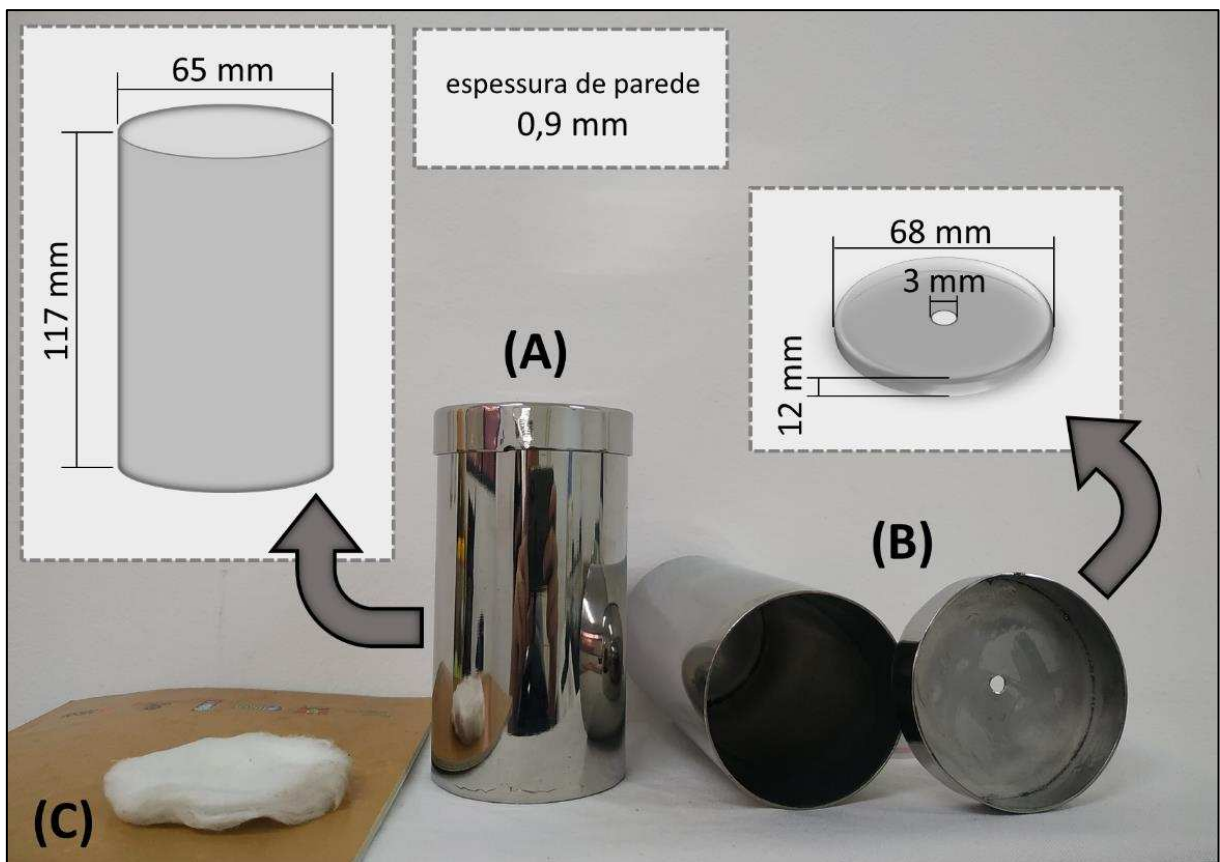


Figura 3.01 - Cilindros de aço inox (A e B) e manta de fibra de vidro (C) utilizados nas etapas de pirólise da serragem e ativação do carvão vegetal.

CVNM⁰: Serragem foi transferida para os cilindros de aço inox, sendo cuidadosamente assentada a cada 1/4 do volume preenchido, e recoberta por uma camada de manta de fibra de vidro. Os cilindros foram fechados e levados ao forno mufla para execução do primeiro tratamento térmico. A pirólise foi realizada por 60 min a partir do alcance da temperatura de operação efetiva de 500 ± 10 °C. Após 12 h o forno mufla foi religado e o material foi submetido ao segundo tratamento térmico conduzido de forma idêntica ao primeiro.

Os carvões vegetais obtidos (CVNM⁰ e CVMat^{Zn}) foram triturados em almofariz de ágata e armazenados em tubos de acrilato que foram acondicionados em dessecador a temperatura ambiente.

3.2. Caracterização dos carvões vegetais

A susceptibilidade magnética para CVNM⁰ e CVMat^{Zn} foi medida em campos magnéticos de baixa e alta frequência (0,47 e 4,70 kHz; respectivamente) em um susceptibilímetro de bancada Bartington modelo MS2. Para tanto, foram utilizadas amostras constituídas por 10 cm³ (capacidade volumétrica do porta-amostra do equipamento) de carvão vegetal triturado. A frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) foi determinada pela diferença entre as susceptibilidades magnéticas obtidas em baixa e alta frequência de acordo com a seguinte equação:

$$\chi_{FD} = \frac{(\chi_{BF} - \chi_{AF})}{\chi_{BF}} * 100$$

Onde χ_{FD} é a frequência dependente da susceptibilidade magnética em %,

χ_{BF} é a susceptibilidade magnética medida em baixa frequência em m³ kg⁻¹,

χ_{AF} é a susceptibilidade magnética medida em alta frequência em m³ kg⁻¹.

Os valores de susceptibilidade magnética para materiais sabidamente não magnéticos também foram obtidos com o objetivo de se obter fontes de comparação. Para este fim foram utilizadas amostras de goethita, ferridrita 2-linhas e hidróxido de alumínio mal cristalizado sintetizadas em laboratório.

Difratometria de raios X: amostras de CVMat^{Zn} e CVNM⁰ foram assentadas em lâmina metálicas escavadas e submetidas à difração de raios X (DRX) em aparelho difratômetro equipado com tubo de cobalto de 60 kV ($\lambda = 0,17889$ nm) como fonte de radiação. A partir das informações do DRX foram executadas buscas no banco de dados *Minocryst* (IEM, 2021) com o objetivo de se identificar possíveis fases minerais formadas. Os argumentos de busca utilizados foram o valor de d (distância entre planos atômicos) e os elementos químicos de maior expressão na composição da madeira: carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Para CVMat^{Zn} foram acrescentados ainda os elementos químicos que constituem os reagentes utilizados durante nos tratamentos de magnetização e ativação: ferro, zinco e cloro.

O ponto de carga zero (PCZ) para CVNM⁰ e CVMat^{Zn} foi obtido por curvas de titulação potenciométrica conforme metodologia indicada pela EMBRAPA (2017). Para tanto, subamostras de $3,00 \pm 0,01$ g dos carvões foram transferidas para tubos de polipropileno com capacidade para 50 mL em três séries de nove tubos cada, totalizando 27 unidades analíticas.

À cada um dos nove tubos da primeira, segunda e terceira séries foram adicionados 10,0 mL de solução eletrolítica contendo 200,0; 20,0 e 4,0 mmol L⁻¹ de KCl, respectivamente. Aos tubos 1, 2, 3 e 4 de cada série foram adicionados 10,0 mL de soluções ácidas que continham inicialmente 7,50; 5,00; 2,50 e 1,25 mmol L⁻¹ de HCl, respectivamente. Ao tubo de número 5 foram adicionados 10,0 mL de água deionizada. Aos tubos 6, 7, 8 e 9 de cada série foram adicionados 10,0 mL de soluções alcalinas que continham inicialmente 1,25; 2,50; 5,00 e 7,50; mmol L⁻¹ de KOH. Os tubos foram tampados e levados a mesa agitadora de oscilação horizontal a 2,5 Hz por 16 h. Após este período, os tubos foram reservados em repouso por 8 h e em seguida os valores de pH no sobrenadante foram determinados por potenciométrica seletiva ao íon H⁺.

3.3. Ensaios de adsorção de arsênio (V) utilizando carvões vegetais

Soluções estoques de 50 e 1000 mg L⁻¹ de arsênio (V) foram preparadas a partir da dissolução de Na₂HAsO₄ · 7 H₂O em água deionizada. Os valores de pH destas soluções foram corrigidos para 6,0 e estas foram utilizadas no preparo das soluções de ensaio para os experimentos de adsorção de arsênio (V) pelos carvões vegetais. Nos ensaios conduzidos fora do valor de pH inicial igual a 6,0 foram utilizadas soluções de HCl ou NaOH a 0,1 mol L⁻¹ para acidificar ou alcalificar as soluções de ensaio.

Os ensaios de adsorção de arsênio (V) pelos carvões vegetais foram realizados em triplicada. CVNM⁰ foi ensaiado no valor pH inicial igual a 6,0 e CVMat^{Zn} foi ensaiado em

quatro valores de pH iniciais: 7,5; 6,0; 4,5 e 3,0. Amostras dos materiais adsorventes ($0,1500 \pm 0,0030$ g) foram transferidas para tubos de polipropileno nos quais foram adicionados 25,0 mL de solução de ensaio contendo arsênio (V) nas concentrações 0; 10; 25; 50; 75; 150; 125; 150; 175 e 200 mg L⁻¹. Os tubos foram tampados e levados a mesa agitadora de oscilação horizontal a 2,5 Hz por 16 h. Após este período, os tubos foram reservados em repouso por 2 h e, posteriormente, a suspensão foi filtrada para frascos de polietileno através de papel filtro (< 2,0 µm). As soluções de equilíbrio obtidas foram acidificadas com 1,0 mL de solução de HCl a 1,0 mol L⁻¹ e acondicionados em refrigerador a 4 °C até a determinação dos elementos químicos.

A determinação dos elementos químicos arsênio (As), ferro (Fe) e zinco (Zn) dissolvidos nas soluções de equilíbrio foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em equipamento modelo Optima 7300DV / Perkin Elmer. A partir dos resultados foram obtidas as concentrações de arsênio (V) remanescente e a taxa de liberação dos íons Fe³⁺ e Zn²⁺ nas soluções de equilíbrio. O arsênio (V) adsorvido foi obtido por diferença entre o arsênio total presente na solução de ensaio e o arsênio remanescente.

As isotermas de adsorção de arsênio (V) foram obtidas por meio de regressão não-linear dos valores de q em função de C_{eq} pelo o modelo de Langmuir utilizando o *software* OriginPro (2021).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Rendimento, pirólise e ativação química do carvão vegetal ativado por zinco

A metodologia adotada no presente estudo forneceu $38,90 \pm 0,01$ g de CVMat^{Zn} a partir de $100,02 \pm 0,01$ g de serragem de eucalipto; $50,08 \pm 0,01$ g de cloreto de ferro (III) (FeCl_3); $100,04$ g de cloreto de zinco (ZnCl_2) e aproximadamente 10 g de hidróxido de potássio (KOH). Deste modo o rendimento gravimétrico associado foi de aproximadamente 15,0 %. Para CVNM^0 o rendimento foi de aproximadamente 30,4%.

As rampas de aquecimento verificadas para os tratamentos de pirólise/ magnetização e ativação química foram semelhantes (Tabela 3.01; Figura 3.02). A taxa média de aquecimento observada nos primeiros 18 minutos foi de $24,6 \pm 4,9$ °C min^{-1} quando a temperatura média no forno mufla alcançou 491 ± 4 °C, após o 18º minuto a taxa média de aquecimento decresceu para $11,2 \pm 4,4$ °C min^{-1} até o 21º minuto quando a temperatura média observada no forno mufla foi 500 ± 3 °C, a partir de então a temperatura média estabilizou em 502 ± 5 °C até a conclusão dos tratamentos térmicos.

Tabela 3.01 - Registro dos valores de temperatura no forno mufla durante os Tratamentos Térmicos I (pirólise / magnetização) e II (ativação química).

TEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)		TEMPO (minutos)	TEMPERATURA (°C)	
	Tratamento I	Tratamento II		Tratamento I	Tratamento II
0	19	20	17	440	-
1	33	32	18	466	459
2	52	47	19	480	478
3	77	71	19,5	486	480
4	102	97	20	494	488
6	158	-	20,5	500	494
8	215	212	21	502	498
10	272	269	22	504	501
13	350	352	23	506	504
16	418	416	25	503	502

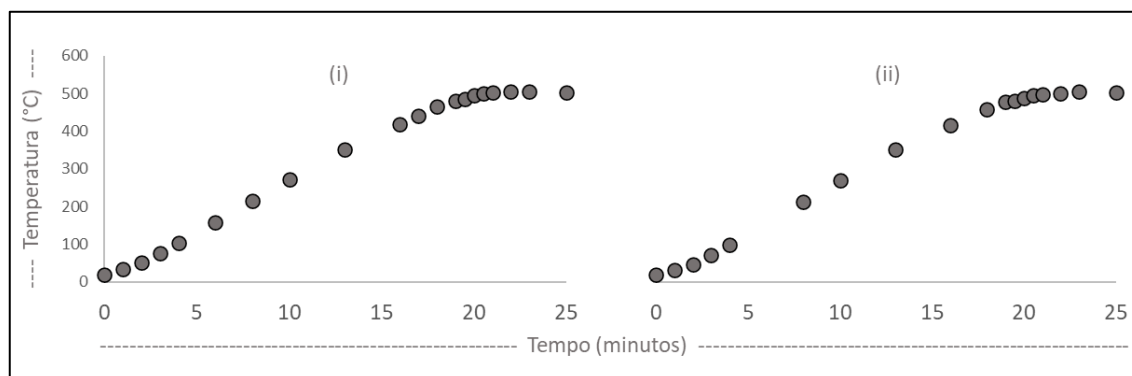


Figura 3.02 - Rampas de aquecimento do forno mufla nas etapas de: (i) pirólise / magnetização e (ii) ativação química.

Em temperaturas acima de 260° C as ligações C-C e C-O adjacentes aos sítios hidratados dos compostos orgânicos começam a se romper, algumas ligações mais fortes se rompem em temperaturas mais elevadas, próximo aos 400 °C (QIAN *et al.*, 2004). A ativação física de compostos orgânicos consiste em processos que favorecem a formação e o desenvolvimento dos poros durante a pirólise e, conseqüentemente, o aumento da superfície específica do material (MARSH & REINOSO, 2006).

Foram necessárias 14 lavagens para alcançar a estabilidade, de acordo com o estabelecido no item 3.1., dos valores de condutividade elétrica na água residual da serragem tratada com FeCl₃ + KOH. Enquanto que foram necessárias nove lavagens sucessivas para alcançar o mesmo efeito de estabilidade na condutividade elétrica medida no sobrenadante do carvão vegetal tratado com ZnCl₂ (Tabela 3.02).

Tabela 3.02 - Registro dos valores de condutividade elétrica da água residual de lavagem (sobrenadante) dos materiais obtidos pelos Tratamentos Químicos I (FeCl₃ + KOH) e II (ZnCl₂).

TRATAMENTO I (FeCl ₃ + KOH)			TRATAMENTO II (ZnCl ₂)		
LAVAGEM	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (mS cm ⁻¹)	VARIAÇÃO (%)	LAVAGEM	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (mS cm ⁻¹)	VARIAÇÃO (%)
1	27,20	-	1	26,80	-
2	11,75	- 56,8	2	7,51	- 72,0
3	5,52	- 53,0	3	1,706	- 77,3
4	2,81	- 49,1	4	0,465	- 72,7
5	1,523	- 45,8	5	0,200	- 57,0
6	0,847	- 44,4	6	0,128	- 36,0
7	0,534	- 37,0	7	0,104	- 18,8
8	0,368	- 31,1	8	0,099	- 4,81
9	0,262	- 28,8	9	0,095	- 4,04
10	0,212	- 19,1			
11	0,181	- 14,6			
12	0,167	- 7,73			
13	0,159	- 4,89			
14	0,152	- 4,40			

Cada ciclo de lavagem consome aproximadamente 1 L de água, para o total de lavagens realizadas foram gerados aproximadamente 23 L de água residual, de modo que se torna necessário realizar estudos acerca da eficiência metodológica a fim de se buscar menor carga de efluentes. Uma sugestão é reduzir a quantidade de reagentes utilizada e efetuar os tratamentos térmicos antes das lavagens do material e verificar se a temperatura apresenta efeito catalítico nos processos de magnetização e ativação química do CVMat^{Zn}.

4.2. Caracterização dos carvões vegetais

O comportamento ferromagnético do CVMat^{Zn}, inicialmente constatado pela atração deste carvão vegetal por um bastão imantado, foi confirmado pelos valores obtidos para susceptibilidade magnética (χ_{AF} e $\chi_{BF} > 160 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) enquanto que o comportamento paramagnético foi verificado para CVNM⁰ (Tabela 3.03). As propriedades magnéticas de CVMat^{Zn} tornam este material interessante em termos de sua aplicação para a remoção de contaminantes que estejam presentes na água e tenham afinidade por sua superfície, pois uma vez sorvido os contaminantes podem ser definitivamente exportados do volume de água tratado por imantação (separação magnética).

Tabela 3.03 - Valores de susceptibilidade magnética (HF, LF; χ_{AF} ; χ_{BF} e χ_{FD}) e caracterização do comportamento magnético de diferentes materiais sintéticos. OBS.: Para o cálculo de χ_{FD} foram utilizados os valores de χ_{AF} e χ_{BF} sem arredondamentos (com todos dígitos decimais).

AMOSTRA	MASSA	HF	LF	χ_{AF}	χ_{BF}	χ_{FD}	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO
	--- g ---			----- $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ -----		---- % ----	
HAMC	6,1	-2	-2	-0,03	-0,03	0	diamagnético
Gt	5,0	57	57	1,14	1,14	0	paramagnético
Fh	11,8	190	189	1,61	1,60	-0,53	paramagnético
CVNM ⁰	2,4	30	30	1,25	1,25	0	paramagnético
CVMat ^{Zn}	3,2	6210	6450	194,06	201,56	3,72	ferromagnético

HAMC: hidróxido de alumínio mal cristalizado; Gt: goethita; Fh: ferridrita 2-linhas; CVNM⁰: carvão vegetal não-magnético não-ativado; CVMat^{Zn}: carvão vegetal magnético ativado por zinco. HF: susceptibilidade magnética medida em alta frequência (4,70 Hz); LF: susceptibilidade magnética medida em baixa frequência (0,47 Hz); χ_{AF} e χ_{BF} : susceptibilidade magnética volume por massa em alta e em baixa frequência, respectivamente e χ_{FD} : susceptibilidade magnética de frequência dependente.

CVMat^{Zn} apresentou expressão de susceptibilidade magnética de frequência dependente ($\chi_{FD} = 2,65\%$). Em materiais ferromagnéticos um valor de χ_{FD} menor que 2% caracteriza a predominância de partículas que apresentam multidomínios magnéticos, o que significa que a energia magnética se manifesta diferentes direções ao longo destas partículas. Valores entre 2 e 10% descrevem uma mistura entre partículas de multidomínio e domínio simples, enquanto que valores maiores, de 10 a 14%, caracterizam materiais compostos majoritariamente por partículas denominadas supermagnéticas (DEARING, 1999). Este atributo opera como uma medida qualitativa da presença de minerais magnéticos ultrafinos ($< 1 \mu\text{m}$), pois a tendência natural é que partículas pequenas apresentem monodomínio magnético, ou seja, nestas a energia magnética se manifesta de forma unidirecional que pode sofrer ligeira perturbação quando a partícula é submetida à campos magnéticos de elevada frequência

(COSTA et al., 1999; SILVA *et al.*, 2010). Portanto, o valor não nulo positivo de χ_{FD} ($\chi_{BF} > \chi_{BF}$) para $CVMat^{Zn}$, associado ao comportamento ferromagnético verificado neste material em detrimento do comportamento paramagnético apresentado por $CVNM^0$, sugeriu que os tratamentos químicos e térmicos foram capazes de promover a formação de uma ou mais espécies de minerais supermagnéticos ultrafinos.

O espectro de DRX do $CVMat^{Zn}$ apresentou picos nas regiões correspondentes às distâncias entre planos atômicos (d) de 0,296; 0,282; 0,253 e 0,210 nm (Figura 3.03). Esses resultados indicam a presença de minerais da classe dos espinélios que são minerais que se cristalizam no sistema cúbico e apresentam fórmula geral $(M^{2+})(M^{3+})_2O_4$; onde M^{2+} é um metal divalente (Mg, Fe, Zn ou Mn) e M^{3+} um metal trivalente (Fe, Mn, Cr ou Al) (BRAGG, 1915). Considerando os reagentes empregados os espinélios esperados na estrutura de $CVMat^{Zn}$ são a franklinita ($ZnFe_2O_4$) ou a magnetita (Fe_3O_4), ou mais provavelmente, uma mistura de ambos os minerais.

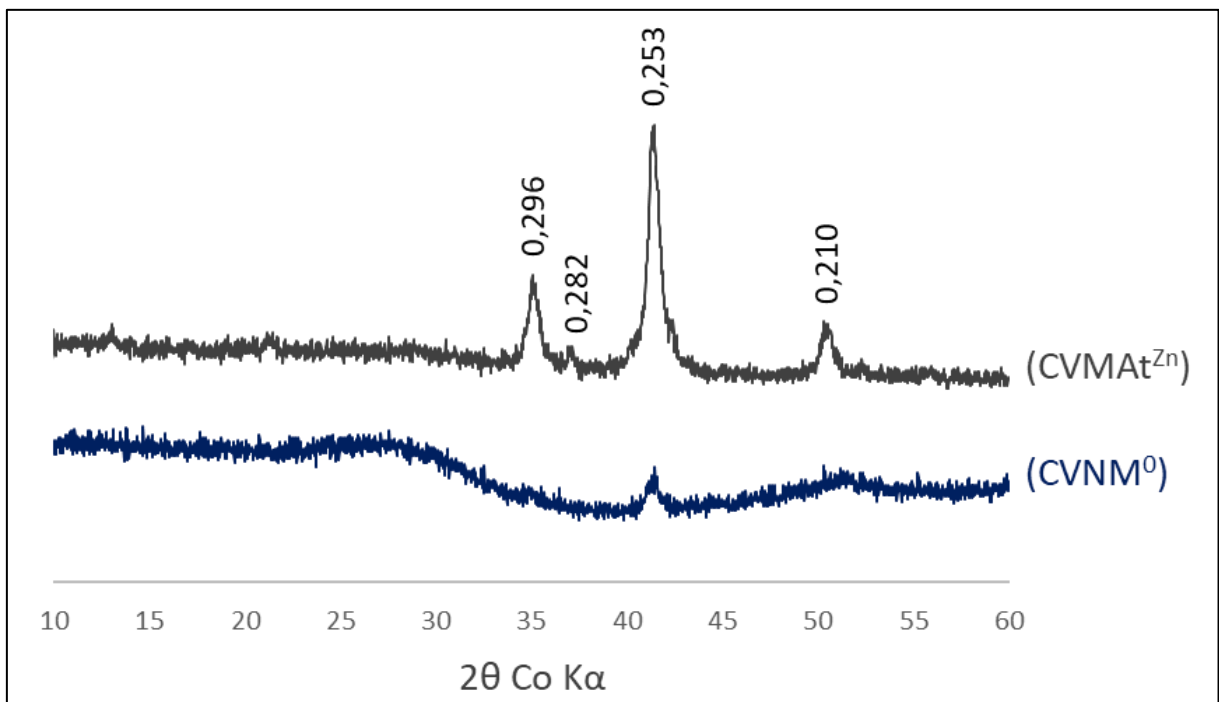


Figura 3.03 - Espectro de difratometria de raios X de amostras de $CVMat^{Zn}$: carvão vegetal magnético ativado por zinco e $CVNM^0$: carvão vegetal não-magnético não-ativado. Os valores rotulados indicam as distâncias entre planos atômicos (d), em nanômetros (nm), correspondentes aos picos de intensidade.

Franklinita (IEM, 1997; IEM 2006) e magnetita (IEM, 1989) apresentam picos de primeira e terceira ordem nas regiões do espectro DRX correspondentes a $d = 0,255$ nm (hkl: 113) e $d = 2,99$ nm (hkl: 220), respectivamente. Os picos de quinta ordem para $ZnFe_2O_4$ e Fe_3O_4 estão localizados nas regiões correspondentes a $d = 0,211$ nm (hkl: 400) e $d = 0,210$ nm (hkl: 400), respectivamente. Estes dois minerais compartilham ainda o mesmo grupo na subclassificação dos espinélios, pois são do tipo $(M^{2+})Fe_2O_4$. Compostos com esta fórmula geral são denominados ferritas e apresentam o comportamento ferromagnético como propriedade comum (MILES, 1954).

O espectro de DRX do $CVNM^0$ (Figura 3.03) também apresentou pico na região correspondente a $d = 0,253$ nm, porém com menor intensidade que $CVMat^{Zn}$. Isso pode ter ocorrido devido à formação de uma pequena quantidade de espinélios a partir dos metais que constituem as cinzas (fração não combustível) da madeira. Guerrini *et al.* (2000) ao caracterizarem a fração cinzas da madeira de *Eucalyptus grandis* obtiveram 3,13% de manganês (Mn); 1,73% de ferro (Fe); 1,62% de magnésio (Mg) e 0,05% de zinco (Zn).

Outra importante alteração promovida pelos tratamentos químicos no carvão vegetal diz respeito as propriedades físico-químicas de superfície. O valor de PCZ obtido para $CVNM^0$ foi de $5,33 \pm 0,08$; enquanto que para $CVMat^{Zn}$ foi de $7,58 \pm 0,01$ (Figura 3.04). Esta diferença indica que os tratamentos químicos com $FeCl_3 + KOH$ e $ZnCl_2$ foram capazes de incorporar grupamentos que apresentam maior capacidade de ionização que o carbono orgânico, possivelmente grupos hidroxilas (-OH), à estrutura do $CVMat^{Zn}$.

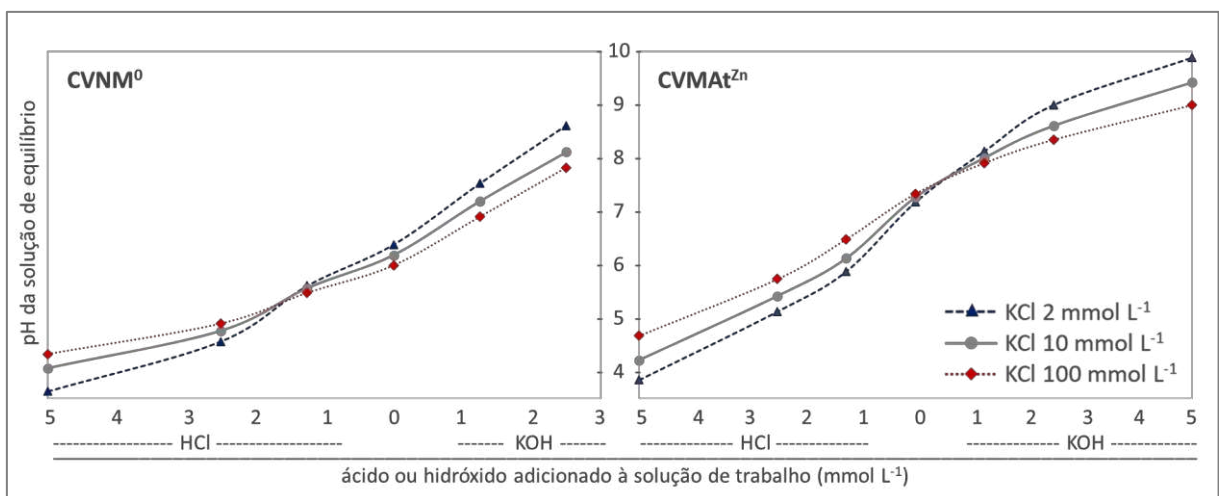


Figura 3.04 - Curvas de titulação potenciométricas em amostras de $CVMat^{Zn}$: carvão vegetal magnético ativado por zinco e $CVNM^0$: carvão vegetal não-magnético não-ativado. O valor de pH correspondente ao cruzamento das curvas indica o PCZ (ponto de carga zero) dos respectivos carvões vegetais.

4.3. Adsorção de arsênio (V) pelos carvões vegetais

Os limites de detecção (LD) para os elementos arsênio (As), zinco (Zn) e ferro (Fe) nas soluções de equilíbrio obtidas nos ensaios de adsorção de arsênio (V) por CVNM⁰ e CVMat^{Zn} e submetidas à Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP EOS) foram 0,31; 0,35 e 0,48 mg L⁻¹, respectivamente.

Para todos os valores de pH ensaiados CVMat^{Zn} superou CVNM⁰ em capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) (CMAAs) e em energia de interação entre o adsorvente e a superfície do adsorvato (K_L). Em mesmo valor de pH inicial (= 6,0); CVMat^{Zn} apresentou valor estimado de CMAAs 258% maior e valor estimado de K_L 722% maior em relação a CVNM⁰ (Tabela 3.04; Figura 3.05). Esta constatação corrobora a proposição inicial de incorporação de grupamentos -OH à superfície do carvão vegetal tratado com FeCl₃ + KOH e ZnCl₂, pois estes compostos apresentam grande afinidade pelos oxiânions de arsênio (V) conferida pela adsorção química destes, resultando em complexos de esfera interna formados por troca de ligantes e caracterizados principalmente por de interações binucleares (ligação dupla) bidentadas em detrimento das interações mononucleares (ligação simples) monodentadas (SPARKS, 2003).

A incorporação dos grupamentos -OH à estrutura de CVMat^{Zn} pode ser de natureza física ou química. Na incorporação física as ferritas (franklinita e magnetita) são aprisionadas nos poros formados pelo tratamento térmico do carvão (ATKINSON *et al.*, 1982). Na incorporação química: (i) ocorre a interação entre o cátion metálico das ferritas e os carbonos superficiais do carvão precursor por meio de ligações C-Zn e/ou C-Fe (YIN *et al.*, 2019) ou (ii) hidroxilas liberadas pelas ferritas se ligam diretamente à estrutura orgânica por meio ligações C-O (POPA & VISA, 2017).

Tabela 3.04 - Capacidade máxima de adsorção de arsênio (V) (CMAAs) e energia de interação adsorvente-adsorvato (K_L) para carvão vegetal não-magnético não-ativado (CVNM⁰) em pH 6,0 e para carvão vegetal magnético ativado com zinco (CVMat^{Zn}) em diferentes valores de pH; obtidas por meio do ajuste do Modelo de Langmuir. Também estão apresentados os respectivos coeficientes de determinação das regressões (R²)

MATERIAL	pH inicial	CMAAs --- (mg g ⁻¹) ---	K _L	R ²
CVNM ⁰	6,0	3,02 ± 0,14	0,095 ± 0,026	0,96
CVMat ^{Zn}	7,5	8,53 ± 0,37	0,569 ± 0,198	0,95
CVMat ^{Zn}	6,0	10,83 ± 0,77	0,781 ± 0,634	0,87
CVMat ^{Zn}	4,5	11,41 ± 0,77	0,763 ± 0,546	0,88
CVMat ^{Zn}	3,0	12,11 ± 0,76	1,138 ± 0,735	0,89

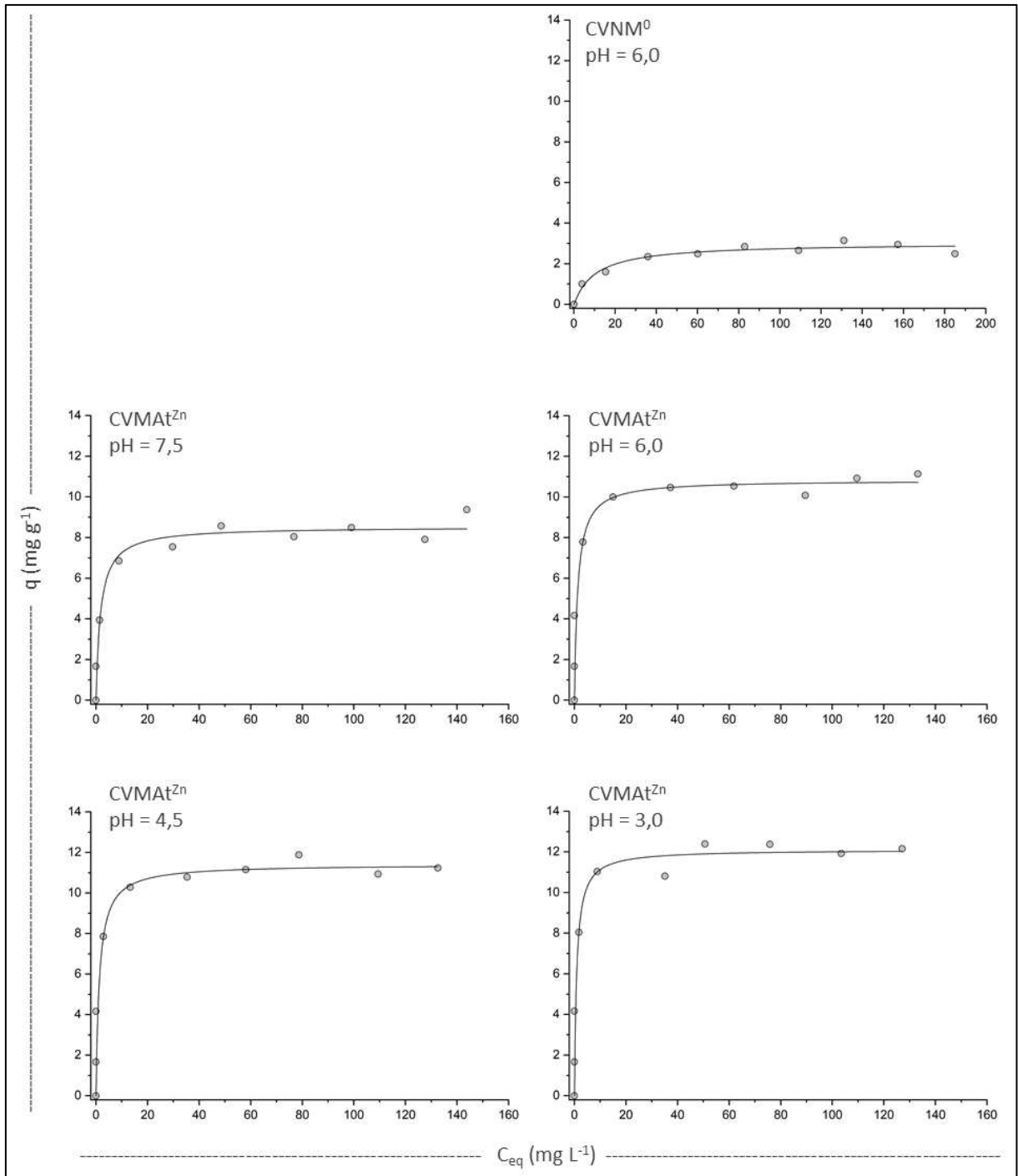


Figura 3.05 - Isothermas de adsorção de arsênio (V) em carvão vegetal não-magnético não-ativado (CVNM⁰) a pH 6,0 e em carvão vegetal magnético ativado com zinco (CVMat^{Zn}) em diferentes valores de pH obtidas por meio de ajuste do Modelo de Langmuir.

A CMMAs e K_L de CVMat^{Zn} diferiram em função do valor de pH inicial das soluções de ensaio adotadas. Foram observados valores mais elevados para estas propriedades em ambientes de adsorção mais ácidos (Tabela 3.04; Figura 3.05). O grau de protonação dos grupamentos superficiais de um adsorvato cresce à medida que o valor de pH da solução decresce abaixo do PCZ. Muito embora a presença de cargas superficiais não seja um fator

primário determinante para a ocorrência, ou mesmo para a intensidade, da adsorção química, o grau de protonação dos oxigênios superficiais dos oxi-hidróxidos condiciona a troca de ligantes pois os hidrogênios superficiais promovem o deslocamento dos elétrons de valência no sentido do grupamento -OH de modo a favorecer o desprendimento deste (LEVINE, 2008; STUMM, 1992).

Os carvões vegetais apresentaram maiores valores absolutos de adsorção de arsênio (V) em soluções com concentração inicial deste elemento (C_i) mais elevada, contudo, a taxa de adsorção de arsênio (V), que representa a eficiência de adsorção, é maior em soluções com menores concentrações iniciais. Para $C_i = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ CVMat^{Zn} apresentou eficiência de 100% para adsorção de arsênio (V) em todos os valores de pH ensaiados e para CVNM⁰ a eficiência para esta mesma C_i foi de $60,4 \pm 8,8\%$. Para $C_i = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$ CVMat^{Zn} apresentou eficiência adsortiva máxima em todos os ensaios ácidos e $94,5\% \pm 0,1\%$ de eficiência adsortiva para o ensaio correspondente ao valor de pH inicial igual a 7,5 (Figura 3.06). Em $C_i = 30,0$ e $C_i = 45,0 \text{ mg L}^{-1}$ observou-se a maior discrepância em termos de eficiência adsortiva entre os ensaios ácidos e o conduzido próximo à neutralidade, ao passo que a partir da $C_i = 90,0 \text{ mg L}^{-1}$ o decréscimo da eficiência adsortiva em função do valor de pH é aproximadamente linear (Figura 3.06). A efetividade do adsorvente é correlacionada com o valor de K_L , de modo que quanto maior esta constante, maior será a eficiência adsortiva do material (LANGMUIR, 1918; AZIZIAN *et al.* 2018). A diferença de efetividade em função de K_L é mais perceptível em soluções com concentrações iniciais de adsorvato menores, em contraponto, essa diferença tende a ser atenuada em concentrações iniciais mais elevadas.

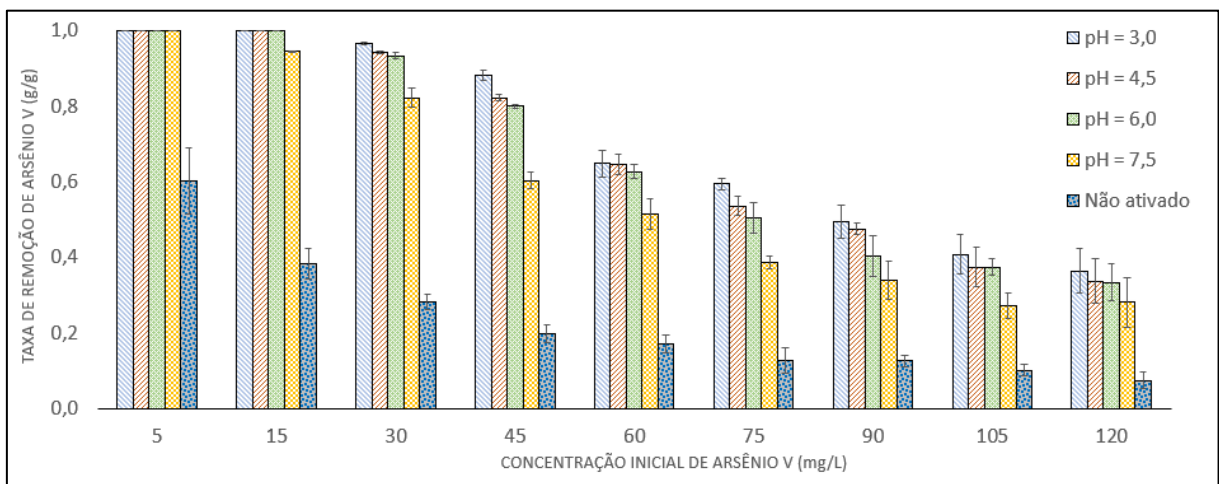


Figura 3.06 – Taxa de remoção de arsênio (V) de soluções aquosas por carvão vegetal não-magnético não-ativado (CVNM⁰) a pH 6,0 e em carvão vegetal magnético ativado com zinco (CVMat^{Zn}) em diferentes valores de pH.

De acordo com os dados obtidos neste estudo e considerando a concentração máxima de referência para espécies totais de arsênio em água pela legislação nacional (BRASIL, 2021), que é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, o uso de CVMat^{Zn} para tratamento de recursos hídricos é indicado na faixa de pH de 3,0 a 6,0 para concentrações de arsênio (V) até $15,0 \text{ mg L}^{-1}$. Esta faixa de pH cresce em amplitude; 3,0 a 7,5; se o contaminante estiver presente em concentração inferior a $15,0 \text{ mg L}^{-1}$. Em ambas as condições a dose de CVMat^{Zn} a ser aplicada no tratamento é de $6,0 \text{ g L}^{-1}$.

4.4. Liberação de íons metálicos pelo carvão vegetal magnético ativado por Zn

As taxas mais elevadas de liberação de Zn^{2+} por CVMat^{Zn} foram observadas nas soluções que não continham qualquer concentração de arsênio (V), para as soluções nas quais se empregou alguma concentração inicial deste elemento, a taxa de liberação de Zn^{2+} decresceu da solução com menor C_i ($= 5,0 \text{ mg L}^{-1}$) até apresentar valor nulo em um valor de C_i superior a este (Figura 3.07). A ocorrência deste padrão indica possível precipitação de sais de arsênio e zinco, tais como $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$. Tal possibilidade deve ser melhor investigada, pois a precipitação de sais de arsênio fora dos domínios de sorção de CVMat^{Zn} implica na não remoção deste contaminante, juntamente com o adsorvente recolhido do sistema aquoso por imantação, que fica sujeito a ser remobilizado para a solução por ressolubilização dos sais de arsênio.

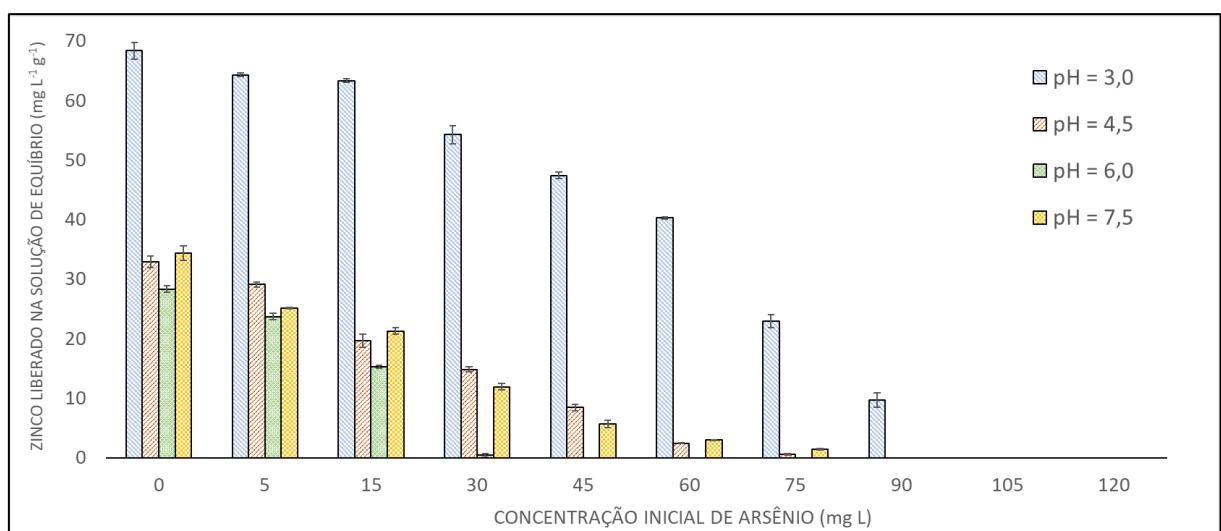


Figura 3.07 - Zinco liberado (Zn^{2+}) para solução de equilíbrio por carvão vegetal magnético ativado com zinco (CVMat^{Zn}) em diferentes valores de pH. As barras de erros correspondem a duas vezes o desvio padrão da média ($\pm \sigma$).

O ensaio de adsorção de arsênio (V) em pH igual a 3,0 apresentou as maiores taxas de liberação de Zn^{3+} para a solução de equilíbrio quando comparado aos demais ensaios. Isto pode ser explicado pelo fato de que oxi-hidróxidos de ferro apresentam, de modo geral, baixa solubilidade, porém aqueles possuem baixo grau de desenvolvimento cristalino passam a ser facilmente degradados por solubilização em valores de pH inferiores a 3,5 (SCHWERTMANN, 1991; LINDSAY, 1988). Deste modo para efluentes muito ácidos recomenda-se proceder com o ajuste de pH antes do tratamento empregando $CVMA_{t^{Zn}}$.

Não foram detectadas concentrações de ferro dissolvido nas soluções de equilíbrio dos ensaios realizados neste estudo, possivelmente devido a baixa solubilidade dos compostos de ferro (III) em soluções aquosas.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos químicos; cloreto de ferro (III), hidróxido de potássio e cloreto de zinco; e térmicos foram capazes de promover a imantação do carvão vegetal obtido a partir de serragem de eucalipto. Estes tratamentos também promoveram o aumento da capacidade de adsorção de arsênio (V) do material obtido;

Minerais magnéticos ultrafinos do grupo das ferritas foram incorporados à estrutura do carvão vegetal magnético ativado por zinco, as evidências indicam que estes minerais sejam magnetita e franklinita;

O carvão vegetal magnético ativado por zinco apresentou maior eficiência de adsorção de arsênio (V) em valores de pH próximo a 6,0;

A elevada taxa de liberação de zinco para a solução de equilíbrio observada para o carvão vegetal magnético ativado por zinco pode ser considerada uma limitação para o seu uso em águas destinadas ao consumo humano.

6. REFERÊNCIAS

ANTAL, M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRONLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39(11), 4024–4031, 2000.

AZIZIAN, S.; ERIS, S.; WILSON, L. D. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. **Chemical Physics**, v. 513, 99-194, 2018.

ATKINSON, D.; MCLEOD, A. I.; SING, K. S. W.; CAPON, A. Physical adsorption and heat of immersion studies of microporous carbons. **Carbon**, 20(4), 339–343, 1982.

BRAGG, W. H. The Structure of Magnetite and the Spinels. **Nature**, 95(2386), 1915

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, 2021.

COSTA, A.C.S.; SOUZA JUNIOR, I.G.; BATISTA, M.A.; LOPES, D.A.; DA SILVA, K.L.; BELLINI, J.V.; PAESANO JR., A. Synthesis and thermal transformations of zincsubstituted magnetites. **Hyperfine Inter.**, 176:107-111, 2008.

DEARING, J. **Environmental magnetic susceptibility: using the bartington MS2 system**. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 1999. 54p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Brasília, 2017. 574p.

GUERRINI, I. A.; VILLAS BOAS, R. L.; BENEDETTI, V.; COMÉRIO, J.; MORO, L. Application of wood ash and pulp and paper sludge to *Eucalyptus grandis* in three Brazilian soils. **Principles and practice of residuals use**. Seattle: College of Forest Resources, University of Washington, 127-131, 2000.

HOYOS, J. R. M.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. **Rev. Cerâmica**, 59(351), 360–365, 2013.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **Magnetite: t-spinel invers**. Card No: 2704. Criado em: 23 out. 1989. Editado em: 13 jan. 2009. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?MAGNETITE+2704>. Acesso em: 25 ago. 2021.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **Franklinite: t-spinel**. Card No: 1604. Criado em: 16 abr. 1997. Editado em: 18 set. 2014. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?FRANKLINITE+1604>. Acesso em: 25 ago. 2021.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **Franklinite: t-spinel, syn.** Card No: 6528. Criado em: 14 abr. 2006. Editado em: 28 mai. 2018. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?FRANKLINITE+6528>. Acesso em: 25 ago. 2021.

IEM - Institute of Experimental Mineralogy. **MINCRYST: crystallographic and crystallochemical database for minerals and their structural analogues.** Disponível em: <<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>>. Acesso em: 14 jun. 2021.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, 40 (1918), 1361-1403, 1918.

LEVINE, I. N. **Physical chemistry.** McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 6th Revised ed, 2008.

LINDSAY, W. L. Solubility and redox equilibria of iron compounds in soils. *Cap in: Iron in soils and clay minerals.* Eds.: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. Nato Asi Ser. 217, 37-62, 1988.

MARSH, H; REINOSO, F. R. **Activated carbon.** Book AID International & Sabre Fudation, 2006.

MILES, P. Ferromagnetic resonance in ferrites. **Nature**, 174, 177-178, 1954.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, A. B. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). **Bioresource Technology**, 134, 94-100, 2013.

OLIVERIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Sci. For.**, v. 38, n. 87, p. 431-439, 2010.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, 28(8), 1866-1876, 2017.

QIAN, J.M.; WANG, J. P.; QIAO, G. J.; JIN, Z.H. Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing. **Jornal of European Ceramic Society**, 24(10-11), 3251-3259, 2004.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, 130(1-2), 1-25, 1991.

SILVA, A.R.; SOUZA JUNIOR, I. G.; COSTA, A. C. S. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 2, 329-338, 2010.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**, 2 ed. Academic Press, 2003.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. John Wiley & Sons, New York, 1992.

THEODORO, P. S.; ARROYO P. A.; SILVA E. A. Estimativa do efeito das rampas de aquecimento sobre a formação dos cristalitos do óxido de cálcio e hidróxido de cálcio. *Enc. Biosf.*, v.11 n.22; p. 3328-3336, 2015.

YIN, Y.; ZHOU, T.; LUO, H.; GENG, J.; YU, W.; JIANG, Z. Adsorption of arsenic by activated charcoal coated zirconium-manganese nanocomposite: Performance and mechanism. **Colloids and Surfaces A**, n. 575, 318-328, 2019.

ZHU, Y.; WU, S.; WANG, X. Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination. **Chemical Engineering Journal**, 175, 512–518, 2011.