

GUILHERME FIURIN ROSA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO POR HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES E SEU EMPREGO NA REMOÇÃO DESTE ELEMENTO DE
ÁGUAS**

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

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2011**

GUILHERME FIURIN ROSA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ARSÊNIO POR HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES E SEU EMPREGO NA REMOÇÃO DESTE ELEMENTO DE
ÁGUAS**

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

APROVADA: 26 de Janeiro de 2011

Prof. Dr. Antônio Augusto Neves
(Co-orientador)

Prof. Dr. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Co-orientador)

Prof. Dr. Willian Toito Suarez

Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello

Prof. Dr. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)

"Sentimos saudades de certos momentos da nossa vida e de certos momentos de pessoas que passaram por ela."

C. Drummond de Andrade

Dedico esse trabalho ao vovô José Carlos Madureira pelos momentos e pela pessoa. Ausência física, mas presença constante fixada pelos exemplos, pelo carinho e amor incondicional.

*“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível
e de repente você estará fazendo o impossível.”*

São Francisco de Assis

AGRADECIMENTOS

À Deus, princípio e fim de todas as coisas, pela proteção constante, presença insubstituível e amor que sustenta.

À minha mãe Carmen Sueli Dias Fiurin pelo exemplo de vida, apoio e amor.

À Dinda Vera Lúcia Dias Fiurin pela presença materna, apoio em todos os momentos e amor.

Às Avós Regina Dalva Moreno Rosa e Maria Dias Fiurin pela ajuda e companhia.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional, em particular aos professores Carlos Roberto Bellato, Maurício de P. Ferreira Fontes e Antônio Augusto Neves. Obrigado pela amizade e orientação.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química e ao Departamento de Solos, pela disponibilização dos materiais e equipamentos necessários para realização deste trabalho.

Aos técnicos Ricardo e José Francisco e aos que trabalham no Laboratório de Química Ambiental (LAQUAM) que colaboraram para realização deste trabalho.

Agradeço por fim a todos que por fazerem parte da minha vida também participaram deste trabalho. Ao irmão, às tias e tios, primos e primas e demais familiares. Aos componentes da Fraternidade Pequena Via, aos companheiros da “Rede”. Aos amigos e aos amores...

Muito obrigado!

BIOGRAFIA

Guilherme Fiurin Rosa, filho de Luiz Guilherme Moreno Rosa e Carmen Sueli Dias Fiurin, nasceu em Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, em 30 de outubro de 1985.

Em março de 2005 ingressou no curso de graduação em Química na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em julho de 2009.

Atuou principalmente com síntese e caracterização de óxidos de ferro e alumínio. Adsorção e dessorção de metais pesados e do ametal arsênio em matrizes minerais sintéticas, em hidrotalcita, quitosana, em solos e remoção destes elementos de águas. Em sua iniciação científica trabalhou no Departamento de Solos sob orientação do professor Maurício P. Ferreira Fontes. Tendo, além disso, desempenhado atividades no Laboratório de Pesquisas em Produtos Naturais, Departamento de Química - UFV, na Estação de Tratamento de Água - UFV e na empresa ECOGREEN Produtos e Serviços.

Em agosto de 2009 ingressou no programa de Pós-graduação em Agroquímica, área de concentração Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de dissertação em 26 de janeiro de 2011.

ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE QUADROS	xiv
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxii
1. REVISÃO DE LITERATURA.....	1
1.1. Arsênio: ocorrência, comportamento no ambiente e toxicidade.....	1
1.2. Argilas Aniônicas.....	4
1.2.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).....	4
1.2.2. Síntese e caracterização de HDLs.....	6
1.2.3.. Efeito de memória.....	7
1.3. Adsorção.....	8
1.4. Isotermas de adsorção.....	9
1.4.1. Modelo de Langmuir.....	9
1.4.2. Modelo de Freundlich.....	10
1.5. Cinética de adsorção.....	11
1.6. Adsorção em colunas de leito fixo.....	12
1.6.1. Curvas de ruptura.....	13
1.6.2. Capacidade de adsorção em sistemas de leito fixo.....	14
2. OBJETIVOS.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1. Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares não-calcinados (HDLs) e Calcinados (HDLCs).....	16
3.1.1. Hidróxidos Duplos Lamelares contendo carbonato como ânion interlamelar..	16
3.1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares contendo cloreto como ânion interlamelar.....	17
3.1.3. Hidróxidos Duplos Lamelares nas proporções MII/MIII 3:1 e 4:1.....	17
3.1.4. Substituição do ânion interlamelar em meio ácido.....	18
3.1.5. Hidróxidos Duplos Lamelares Calcinados (HDLCs).....	18

3.2. Caracterização dos materiais.....	18
3.2.1. Medida da razão molar dos metais constituintes dos HDLs por EAA.....	18
3.2.2. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	19
3.2.3. Difração de raios X.....	19
3.3. Testes de adsorção.....	19
3.3.1. Dependência do pH dos HDLs e dos HDLCs na adsorção de As(V).....	19
3.3.2. Adsorção relativa.....	20
3.3.3. Efeito da razão M^{II} - M^{III} na adsorção de As(V).....	21
3.3.4. Isotermas de adsorção.....	21
3.3.5. A escolha dos materiais.....	22
3.3.6. Efeito da quantidade de adsorvente.....	22
3.3.7. Efeito da concentração inicial e cinética de adsorção de As(V).....	22
3.3.8. Efeito da temperatura e cálculo de parâmetros termodinâmicos.....	23
3.3.9. Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção do As(V).....	23
3.3.10. Experimentos de dessorção do As(V).....	24
3.4. Amostras de águas naturais.....	25
3.4.1. Coleta e preparação de amostras.....	25
3.4.2. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, potencial elétrico e oxigênio dissolvido.....	25
3.4.3. Demanda química de oxigênio (DQO).....	26
3.4.4. Determinação da concentração total de Na, K, Ca, Mg, Al, Mn, Fe e As.....	26
3.4.5. Determinação da concentração de cloreto.....	27
3.4.6. Determinação da concentração de fósforo (fosfato total).....	27
3.4.7. Determinação da concentração de nitrato.....	28
3.4.8. Especificação de arsênio.....	28
3.4.9. Adsorção e remoção de As(V) nos materiais sintéticos (Mg-Al-Cl e Mg-Al-C) em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero – MG.....	29
3.5. Montagem da coluna de leito fixo e testes de adsorção.....	29
3.5.1. Determinação das curvas de ruptura.....	30
3.5.2. Avaliação da competição do íon PO_4^{3-} com As(V) em Mg-Al-Cl e Mg-Al-C.....	31
3.5.3. Dessorção de As(V) de Mg-Al-Cl e Mg-Al-C em colunas de leito fixo.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33

4.1. Caracterização dos HDLs e HDLCs.....	33
4.1.1 Razão molar dos metais constituintes dos HDLs.....	34
4.1.2. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	34
4.1.3. Difração de raios X.....	36
4.2. Testes de adsorção.....	38
4.2.1. Dependência do pH dos HDLs e dos HDLCs na adsorção de As(V).....	38
4.2.2. Adsorção relativa.....	39
4.2.3. Isotermas de adsorção.....	41
4.2.4. Escolha dos dois HDLs, um não calcinado (HDL) e outro calcinado (HDLC) a serem utilizadas nos estudos posteriores.....	42
4.2.5. Efeito da quantidade de adsorvente.....	42
4.2.6. Efeito da concentração inicial e cinética de adsorção de As(V).....	43
4.2.7. Efeito da temperatura e cálculo de parâmetros termodinâmicos.....	46
4.2.8. Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção do As(V).....	50
4.3. Experimentos de dessorção do As(V).....	51
4.4. Amostras de águas naturais.....	52
4.5. Montagem da coluna de leito fixo e testes de adsorção.....	59
4.5.1. Determinação das curvas de ruptura com vazão 1,25 e 2,50 mL min ⁻¹ e massas de adsorventes de 50,0, 100,0 e 150,0 mg.....	59
4.5.2. Determinação do tempo de contato.....	62
4.5.3. Determinação da capacidade de adsorção.....	63
4.5.4. Efeito da competição do ânion PO ₄ ³⁻ na adsorção de As(V) pelo método dinâmico.....	65
4.5.5. Dessorção de As(V) de Mg-Al-C e Mg-Al-Cl em colunas de leito fixo.....	67
5. RESUMO E CONCLUSÃO.....	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

ANEXO 1 – Valores encontrados na medida da razão molar dos metais constituintes dos HDLs por EAA e o erro relativo calculado tomando como

referência o valor medido.....	
ANEXO 2 – Espectrometria no IV dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-CO_3$	83
ANEXO 3 - Espectrometria no IV dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-Cl$	84
ANEXO 4 - Espectrometria no IV dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-C$	85
ANEXO 5 – Difratometria de Raios X dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-CO_3$	86
ANEXO 6 – Difratometria de Raios X dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-Cl$	87
ANEXO 7 – Percentual de Adsorção versus valores de pH para os materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-CO_3$	88
ANEXO 8 – Percentual de Adsorção versus valores de pH para os materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-Cl$	89
ANEXO 9 – Percentual de Adsorção versus valores de pH para os materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-C$	90
ANEXO 10 – Isotermas de adsorção dos materiais sintéticos $Mg-Al-CO_3$, $Mg-Al-Cl$ e $Mg-Al-C$ ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	91
ANEXO 11 – Isotermas de adsorção dos materiais sintéticos $Ni-Al-CO_3$, $Ni-Al-Cl$ e $Ni-Al-C$ ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	92
ANEXO 12 – Regressões lineares obtidas pela aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula aplicados à adsorção de $As(V)$ por $Mg-Al-Cl$ e $Mg-Al-C$	93

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

b – Constante Langmuir ($L\ mg^{-1}$)

Ce – Concentração de Equilíbrio em solução ($mg\ L^{-1}$)

CONAMA – conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda química de oxigênio

Do – Comprimento de leito crítico (cm)

DMAA – Ácido dimetilarsínico

dt – taxa de variação no tempo

dQ/dt – Taxa de variação da quantidade adsorvida do íon com o tempo

e – Número de Euler

ϵ – Porosidade do leito adimensional

EAA-GH – Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos

EBCT - empty bed contact time

ECD – European commission Directive

HDLs – Hidróxidos Duplos Lamelares

M^{II}-M^{III}-CO₃ - Hidróxido Duplo Lamelar composto pelo metal bi e trivalente e o ânion interlamelar carbonato

Co-Al-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais cobalto, alumínio e o ânion interlamelar carbonato

Co-Fe-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais cobalto, ferro e o ânion interlamelar carbonato

Mg-Al-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais magnésio, alumínio e o ânion interlamelar carbonato

Mg-Fe-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais magnésio, ferro e o ânion interlamelar carbonato

Ni-Al-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais níquel, alumínio e o ânion interlamelar carbonato

Ni-Fe-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais níquel, ferro e o ânion interlamelar carbonato

Zn-Al-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais zinco, alumínio e o ânion interlamelar carbonato

Zn-Fe-CO₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais zinco, ferro e o ânion interlamelar carbonato

M^{II}-M^{III}-Cl - Hidróxido Duplo Lamelar composto pelo metal bi e trivalente e o ânion interlamelar cloreto

Co-Al-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais cobalto, alumínio e o ânion interlamelar cloreto

Co-Fe-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais cobalto, ferro e o ânion interlamelar cloreto

Mg-Al-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais magnésio, alumínio e o ânion interlamelar cloreto

Mg-Fe-Cl₃ – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais magnésio, ferro e o ânion interlamelar cloreto

Ni-Al-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais níquel, alumínio e o ânion interlamelar cloreto

Ni-Fe-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais níquel, ferro e o ânion interlamelar cloreto

Zn-Al-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais zinco, alumínio e o ânion interlamelar cloreto

Zn-Fe-Cl – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais zinco, ferro e o ânion interlamelar cloreto

HDLCs – Hidróxidos Duplos Lamelares Calcinados

M^{II}-M^{III}-C - Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelo metal bi e trivalente.

Co-Al-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais cobalto e alumínio

Co-Fe-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais cobalto e ferro

Mg-Al-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais magnésio e alumínio

Mg-Fe-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais magnésio e ferro

Ni-Al-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais níquel e alumínio

Ni-Fe-C – Hidróxido Duplo Lamelar composto pelos metais níquel, ferro e o ânion interlamelar cloreto

Zn-Al-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais zinco e alumínio

Zn-Fe-C – Hidróxido Duplo Lamelar calcinado composto pelos metais zinco e ferro

IV – Infravermelho

K – Constante da taxa de adsorção linear

K_f – Constante de Freundlich

K_i – Constante cinética da difusão intrapartícula $\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$

K₁ - constante da taxa de adsorção pseudo-primeira-ordem (h^{-1})

K₂ – Constante cinética de pseudo-segunda-ordem, $\text{g}.\text{(mmol.min)}^{-1}$

Ln – Logaritmo neperiano na base e

Log – Logaritmo na base dez

MMA – Ácido Monometilarsônico

ms – massa seca de adsorvente

n – Parâmetro adimensional de Freundlich

No – Capacidade adsorptiva (mg L^{-1})

OMS – Organização mundial de saúde

pH – Potencial Hidrogeniônico

q – Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g^{-1}).

Q_e - Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio

Q_t - Quantidade de íon em mg adsorvido por g de adsorvente (mg g^{-1})

R – Constante dos gases ideais ($\text{atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

RL – Fator de Separação adimensional

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

T – Temperatura na escala Kelvin

t_b – tempo de quebra de eficiência ou de ruptura

t_s – tempo de serviço, exaustão ou de saturação

V – Velocidade linear de escoamento do fluido

v_b – volume de quebra de eficiência ou de ruptura

V_L – Volume do leito

v_s – Volume de exaustão ou de saturação

ZTM – Zona de Transferência de massa

ΔH – Variação de entalpia (KJ mol^{-1})

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama Eh-pH para as espécies de As em solução aquosa (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002). 3
- Figura 2.** Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe (adaptado de GOH et al., 2008) 6
- Figura 3.** Sistema utilizado para a síntese dos HDLs: a- solução contendo os metais MII e MIII, b- bomba peristáltica, c- béquer com solução alcalina contendo o ânion interlamelar, d- agitador magnético. 16
- Figura 4.** Sistema utilizado para os experimentos em coluna com leito fixo. Em destaque as duas colunas preenchidas com o adsorvente sintético Mg-Al-Cl ou Mg-Al-Cl e conectadas a bomba peristáltica. 30
- Figura 5.** Fotografia dos materiais $M^{II}-M^{III}-CO_3$ sintéticos. 33
- Figura 6.** Fotografia do material Ni-Fe- CO_3 sendo atraído por um ímã evidenciando sua propriedade magnética. 33
- Figura 7.** Espectros no IV do Mg-Al- CO_3 (hidrotalcita) a) HDL não calcinado e b) HDL após calcinação (HDLC). 35
- Figura 8.** Comparação entre os espectros no IV dos materiais: a) Mg-Al- CO_3 , b) Mg-Al-Cl sintetizado utilizando sais de cloreto e c) Mg-Al-Cl obtido após tratamento ácido (HCl $0,05\ mol\ L^{-1}$ por 10 horas) do Mg-Al- CO_3 . 36
- Figura 9.** Difratoograma de Raios X do material Mg-Al- CO_3 utilizando tubo de cobalto e intervalo 2θ de 10 a 80° . 37
- Figura 10.** Efeito da composição dos $M^{II}-M^{III}-CO_3$, $M^{II}-M^{III}-Cl$ e $M^{II}-M^{III}-C$ na adsorção de arseniato. 40
- Figura 11.** Efeito da razão $M^{II}-M^{III}$ na adsorção de arseniato. 41
- Figura 12.** Efeito da quantidade de adsorvente utilizando massas de 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 125,0 mg do HDL e do HDLC. 43

Figura 13. Cinética de adsorção dos materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl submetidos ao equilíbrio em soluções com concentrações iniciais de 1, 10, 91 e 191 mg L ⁻¹ de As(V); alíquotas coletadas a até 700 minutos; massa de adsorvente = 50,0 mg e pH = 7,0.	44
Figura 14. Adsorção percentual de As(V) em função da temperatura.	48
Figura 15. Vant't Hoff plotado para adsorção de arseniato em Mg-Al-C e Mg-Al-Cl e suas respectivas regressões lineares.	49
Figura 16. Difrátograma de raios-X do material Mg-Al-Cl, explicitando a destruição lamelar após dessorção utilizando a solução 30% NaCl + 6% NaOH.	52
Figura 17. Avaliação da massa do leito na adsorção de As(V) em Mg-Al-C em fluxo contínuo: As(V) a 75 mg L ⁻¹ , vazão = 1,25 mL min ⁻¹ , pH = 7,0.	60
Figura 18. Avaliação da massa do leito na adsorção de As(V) em Mg-Al-Cl em fluxo contínuo: As(V) a 75 mg L ⁻¹ , pH = 7,0.	61
Figura 19. Perfis das curvas de ruptura na competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, vazão constante de 1,25 mL min ⁻¹ , massa 100,0 mg dos adsorventes Mg-Al-C e Mg-Al-Cl.	66
Figura 20. Perfis das curvas de dessorção de As(V) em coluna de leito fixo, utilizando soluções dessorvedoras NaCl 10% (m/v) + NaOH 3% (m/v), NaCl 20% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e NaCl 30% (m/v) + NaOH 3% (m/v) aplicando-se uma vazão de 1,25 mL min ⁻¹ , massa 100,0 mg dos adsorventes Mg-Al-C e Mg-Al-Cl. Ampliado o intervalo 0 a 10 minutos da curva de dessorção do material Mg-Al-Cl.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programação do forno de microondas industrial para digestão dos materiais sintéticos.	19
Tabela 2. Programação do forno de microondas industrial para digestão de águas naturais	27
Tabela 3. Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares e intensidade relativa para o difratograma da hidrotalcita obtido na Figura 9.	37
Tabela 4. Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para os materiais Mg-Al-CO ₃ , Mg-Al-Cl, Ni-Al-CO ₃ , Mg-Al-C e Zn-Fe-C ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).	42
Tabela 5. Resultado dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(V) pelo material Mg-Al-Cl e aplicação dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.	45
Tabela 6. Resultado dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(V) pelo material Mg-Al-C e aplicação dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.	46
Tabela 7. Coeficiente de adsorção no equilíbrio e parâmetros termodinâmicos obtidos para reação de adsorção em diversas temperaturas (30-60°C).	49
Tabela 8. Percentual de adsorção de AsO ₄ ³⁻ em testes de competição de ânions.	50
Tabela 9. Soluções dessorventes e percentual de dessorção para os materiais Mg-Al-Cl e Mg-Al-C em ensaios realizados em dois ciclos.	52
Tabela 10. Características físicas e químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto-MG.	54
Tabela 11. Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.	55

Tabela 12. Resultado obtido das análises dos ânions cloreto, nitrato e fosfato nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.	57
Tabela 13. Resultado obtido das concentrações de As(III) e As (V) em amostras de águas coletadas na cidade de Ouro Preto e Ribeirão do Carmo.	58
Tabela 14. Resultado obtido da remoção de As das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente Mg-Al-Cl.	59
Tabela 15. Resultado obtido da remoção de As das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente Mg-Al-C.	59
Tabela 16. Parâmetros das colunas recheadas com Mg-Al-C estudadas com a variação da massa do leito e vazão fixa, de 1,25 e 2,5 mL min ⁻¹ .	61
Tabela 17. Parâmetros das colunas recheadas com Mg-Al-Cl estudadas com a variação da massa do leito e vazão fixa, de 1,25 e 2,5 mL min ⁻¹ .	62
Tabela 18. Tempo de contato estimado segundo altura do leito utilizando os materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl nas vazões de 1,25 e 2,50 mL min ⁻¹ .	63
Tabela 19. Capacidade de adsorção (Q) dos materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl utilizando massas de adsorvente de 50, 100 e 150 mg e vazões de 1,25 e 2,50 mL min ⁻¹ .	64
Tabela 20. Competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, As(V) a 75 mg L ⁻¹ , altura do leito 3 cm, vazão 2 mL min ⁻¹ .	67

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1.** Possíveis ânios ocupantes do espaço interlamelar de HDLs (CUNHA et al., 2010). 5
- Quadro 2.** Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs. 5

RESUMO

ROSA, Guilherme Fiurin, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Janeiro de 2011. **Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxidos duplos lamelares e seu emprego na remoção deste elemento de águas.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Co-orientadores: Antônio Augusto Neves e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Este trabalho aborda inicialmente a problemática do efeito e das conseqüências da contaminação de organismos por arsênio. Trata também da síntese e caracterização de argilas aniônicas do tipo Hidróxido Duplos Lamelar (HDL), a escolha da melhor argila e aplicação das mesmas para remoção de arsênio (As(V)) de águas contaminadas. As é um elemento de ocorrência natural, pertencente ao grupo dos ametais da tabela periódica. Seu teor em rochas ígneas e sedimentares varia de 0,5 a 2,5 mg kg⁻¹. Nessas últimas, pode aparecer co-precipitado com hidróxidos de ferro ou sulfetos. Está presente em mais de 245 minerais, a maioria contendo sulfetos associados a metais como Au, Co, Cu, Fe, Ni e Pb. A mobilidade do As no ambiente ocorre devido a vários fatores e a contaminação de águas por ele é pontual e pode estar associada a atividade de mineração. Diante dos problemas toxicológicos gerados pelo As a Organização Mundial da Saúde tem recomendado valores inferiores a 10 µg L⁻¹ para águas potáveis e os órgãos regulamentadores no Brasil tem seguido este valor referência. A partir deste contexto esta obra propõe um método seguro, eficiente e ecologicamente viável para a descontaminação de águas contendo arsênio. O experimento é composto de dois métodos de adsorção um estático e outro dinâmico utilizando argilas sintéticas. No primeiro método obtiveram-se valores de adsorção de até 96% utilizando os materiais sintéticos e águas naturais com concentrações de 2000

$\mu\text{g L}^{-1}$. Nos experimentos dinâmicos obteve-se uma capacidade de adsorção de $153,39 \text{ mg g}^{-1}$ a $470,59 \text{ mg g}^{-1}$ conforme a variação de massa de adsorvente e vazão do leito. Observou-se uma dessorção completa do material adsorvente, podendo ser reaproveitado durante vários ciclos de adsorção/dessorção. Além da eficiência da adsorção de As por Hidróxidos Duplos Lamelares comprovada através dos experimentos, o processo apresenta importância de cunho social e ambiental evidente, devido a melhoria das condições de saúde da população e a baixa geração de resíduos pela imobilização do contaminante na fase sólida e na sua pré-concentração quando realizada a dessorção.

ABSTRACT

ROSA, Guilherme Fiurin, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, January 2011. **Arsenic adsorption and desorption by layered double hydroxides and its use in removing arsenic from water.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-advisers: Antônio Augusto Neves and Maurício Paulo Ferreira Fontes.

This paper addresses at first the problem of the organisms contamination effect and consequences by arsenic. It also deals with the anionic clays synthesis and characterization of the layered double hydroxides (LDH) type, the best clay choice, and their application for the arsenate removal (As (V)) from contaminated waters. Arsenic is a naturally occurring element, belonging to non metal group of the periodic table. Its content in igneous and sedimentary rocks varies from 0.5 to 2.5 mg kg⁻¹. In sedimentary rocks, it may appear coprecipitate with iron hydroxides or sulfides. Arsenic is present in more than 245 minerals, most of sulfides associated with metals such as Au, Co, Cu, Fe, Ni and Pb. Its mobility in the environment occurs due to various factors. The water contamination by it can be associated with mining activity. Considering the toxicological problems generated by it, the World Health Organization (WHO) has recommended values below 10 mg L⁻¹ for drinking water, whose reference value is followed by the regulatory agencies in Brazil. From this context, this work offers a safe, efficient and environmentally feasible method for the water decontamination from arsenic. This experiment consists of two adsorption methods, being one static and another one dynamic using the synthetic clays. In the first method, we obtained the adsorption values up to 96%, using synthetic materials and natural waters with a 2000 µg L⁻¹ concentration. In the dynamic experiments, we obtained an adsorption capacity of 153.39 mg g⁻¹ to 470.59 mg g⁻¹, according to the adsorbent mass variation and the riverbed flow. It was observed a complete adsorbent material desorption that can be reused

for many adsorption/desorption several cycles. Besides the arsenic adsorption efficiency by Layered Double Hydroxides proven through the experiments, the process shows the social and environmental evidence importance, because the population health improvement and the waste low generation by contaminant immobilization in the solid phase and its pre-merger when he desorption was performed.

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1. Arsênio: ocorrência, comportamento no ambiente e toxicidade

Arsênio é um elemento de ocorrência natural, pertencente ao grupo dos ametais da tabela periódica, sendo o 20º elemento químico em abundância na crosta terrestre. É um metal cinza com a superfície brilhante, que se torna opaca na presença da umidade do ar. “Arsenikon”, nome originário do grego que significa “valente, temível, desafiador”, foi atribuído aos sulfetos naturais contendo o elemento, a palavra arsênio ficou conhecida através dos tempos pelo poder de suas propriedades letais e, hoje em dia, é sinônimo de toxidez. Sua abundância na crosta terrestre é de aproximadamente 0,0006%, distribuídos como traços em minerais, sendo a arsenopirita (FeAsS) o mineral que mais contribui para a sua obtenção (46% em peso). O As encontra-se também como contaminante nos minérios de ouro, cobalto, níquel, antimônio e manganês (MORETO, 2001).

Atividades antropogênicas são as maiores responsáveis pela liberação de arsênio de solos, sedimentos e rochas para os corpos d’água. De modo geral, a ocorrência de altos teores de As no ambiente é geogênica (intemperismo de rochas e minerais, dissolução em fontes de águas geotermiais), como se observa na maior parte dos casos de contaminação de águas subterrâneas no mundo (MANDAL & SUZUKI, 2002; SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). Compostos de arsênio são utilizados como herbicidas, inseticidas, desfolhantes, promotores de crescimento na produção de suínos e aves, conservantes de madeira e possuem aplicação industrial na produção de certos tipos de vidros e equipamentos eletrônicos. Além disso, atividades como refino de metais, queima de carvão e principalmente descarte inadequado de rejeitos de mineração contribuem para contaminação de águas por As (BORBA, 2002).

Existem vários casos de contaminação pontuais por As no mundo, exceção é Bangladesh, País asiático cuja contaminação de água por arsênio tem ameaçado a saúde pública de milhões de pessoas. Inúmeros casos de lesões na pele já foram diagnosticados, enquanto casos de câncer de pele e alguns outros tipos de câncer ainda estão sendo investigados e

correlacionados com o alto teor de arsênio nas águas da região (SMITH et al., 2000 citado por PATACA et al., 2005).

As fontes antropogênicas de contaminação por As já identificadas geralmente estão relacionadas com atividades de mineração e refino de minério de alguns dos depósitos auríferos. No Brasil, as fontes naturais de contaminação por As, identificadas até o momento, estão relacionadas às rochas que hospedam depósitos auríferos sulfetados, como as da região do Quadrilátero Ferrífero (MG), as da Fazenda Brasileiro (Teofolândia-BA), as da Mina III (Crixás, GO) e as do Vale do Ribeira (SP). Só o Quadrilátero Ferrífero respondeu pela produção de 1.300 toneladas de Au nos últimos três séculos e, considerando a razão As/Au nos minérios, estima-se que pelo menos 390.000 toneladas do ametal devem ter sido liberadas para o ambiente (BORBA et al., 2000 citado por PATACA et al., 2005).

Potencial redox e pH são os fatores mais importantes no controle da especiação de As. A Figura 1 apresenta um diagrama que relaciona as espécies de As com o potencial redox e o pH em soluções aquosas. Observa-se que em ambientes oxidantes, há predominância do estado de oxidação As(V), como arseniato e em ambientes redutores, As predomina no estado de oxidação As(III), como arsenito. As formas inorgânicas ainda podem sofrer metilação biológica, formando os íons monometilarsônico (MMA) ou dimetilarsínico (DMA) (SMEDLEY & KINNIBURGH, 2002). O conhecimento da especiação de As em um meio é importante, pois estudos têm demonstrado que a toxicidade do As depende da espécie química e de seu estado de oxidação. Formas inorgânicas solúveis de As são 100 vezes mais tóxicas que formas metiladas. Além disso, a forma reduzida (arsenito) apresenta maior mobilidade, solubilidade e é 60 vezes mais tóxico que a forma oxidada (arseniato) (CHATTERJEE et al., 1995 citados por BARRA et al., 2000).

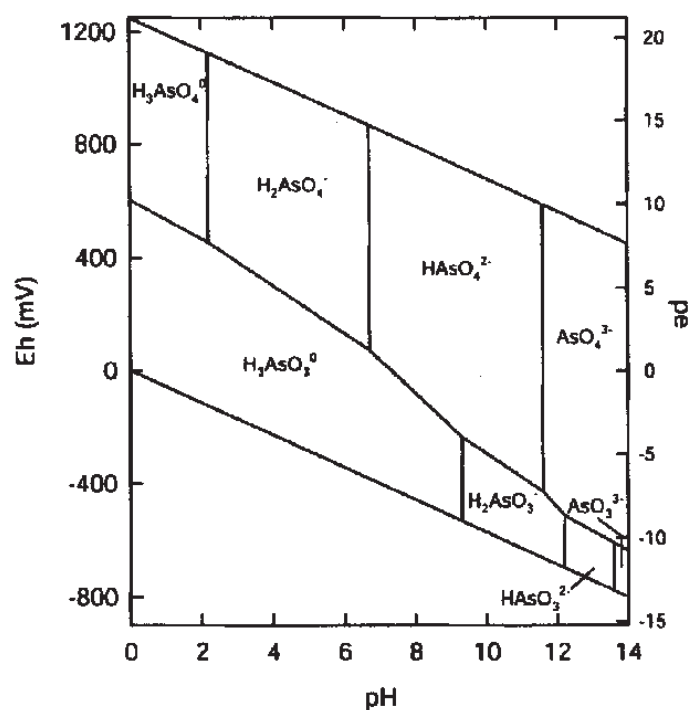


Figura 1. Diagrama Eh-pH para as espécies de As em solução aquosa (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

A presença de arsênio em águas pode trazer vários malefícios ao homem sendo já relatados problemas como dermatites, câncer de pele, problemas neurológicos, hepatomegalias, problemas cardíacos, cânceres internos e intoxicações. Devido à grande toxicidade do arsênio e seus compostos minerais, é necessário impor severas medidas de prevenção e proteção desde o armazenamento à manipulação destas substâncias, bem como dos preparados que os contenham (BORBA et al., 2002).

Estudos de adsorção de As têm sido realizados utilizando como adsorventes uma série de materiais que incluem óxidos de Al pouco cristalinos (MANNING & GOLDBERG, 1997), hidróxidos de Fe pouco cristalinos (HSIA et al., 1994; WILKIE & HERING, 1996; RAVEN et al., 1998; JAIN et al., 1999), goethita (MATIS et al., 1997; O'REILLY et al., 2001), gibbsita (LADEIRA et al., 2001), hematita (XU et al., 1988; BOWELL, 1994), argilas silicatadas (XU et al., 1988; GOLDBERG, 2002; VIOLANTE & PIGNA, 2002), argilas do tipo hidróxidos duplos lamelares, biopolímeros como a quitosana, carvão ativado (MOHAN & PITTMAN, 2007) e solos (VIOLANTE & PIGNA, 2002; LADEIRA et al., 2002). De modo geral, os resultados indicam que os fatores natureza das

matrizes, pH da solução e natureza dos íons competidores são os mais importantes no controle dos processos de adsorção.

1.2. Argilas aniônicas

Diversos tipos de materiais porosos, como carvões ativados e argilas aniônicas, têm recebido atenção como potenciais adsorventes de metais e ametais. Eles destacam-se por representarem a classe dos ecomateriais, ou seja, são capazes de substituir outros materiais de impacto ambiental negativo - possuem aplicações voltadas para despoluição, tratamento de resíduos ou estabilização dos mesmos em fases sólidas (FERREIRA et al., 2007).

1.2.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), argilas aniônicas pertencentes à classe dos ecomateriais, são compostos, naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no espaço interlamelar e dois cátions metálicos compondo a estrutura das lamelas. Nos HDLs, quando ocorre a substituição do cátion divalente pelo trivalente obtêm-se as lamelas carregadas positivamente e com estrutura octaédrica. As lamelas são, então, estabilizadas pelos ânions interlamelares e água, que se apresentam de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas.

Vários minerais da família das argilas aniônicas têm sido reportadas desde o século XIX e a hidrotalcita, hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions carbonato no espaço interlamelar, é a mais conhecida. As argilas aniônicas tipo hidrotalcita apresentam propriedades interessantes destacando-se a estabilidade térmica, sua porosidade e área específica e a capacidade destes materiais de se regenerarem após decomposição térmica (propriedade conhecida como efeito de memória).

No domínio interlamelar a espécie aniônica mais comumente encontrada é o carbonato embora um grande número de ânions, inorgânicos ou orgânicos, poderem ocupar esse espaço. O Quadro 1 apresenta uma diversidade de ânions que podem ocupar o espaço interlamelar dos materiais, destacam-se entre eles os oxo-ânions, devido ao CO_3^{2-} presente na mais conhecida estrutura

HDL, a hidrotalcita. Uma alternativa interessante ao CO_3^{2-} e a utilização de materiais contendo Cl^- em seu espaço interlamelar. Esse haleto é mais facilmente trocado que o oxo-ânion, contribuindo assim para aumentar a capacidade adsortiva dos materiais que o contém. No Quadro 2 são apresentadas as possíveis combinações de cátions que podem ser utilizados na síntese dos materiais.

Quadro 1. Possíveis ânions ocupantes do espaço interlamelar de HDLs (CUNHA et al., 2010)

Ânions	Exemplos	Autores
Haleto	F^- , Cl^- , Br^- , I^-	Vaccari et al., Besse et al.
Oxo-ânions	CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , silicatos,	Vaccari et al., Besse et al.
Ânions complexos	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Beres et al., Okada et al., Besse et al.
Polioxo-metalatos	vanadatos, molibidatos, tungstos	Ulibarri e Rives
Carboxilatos	tereftalato, benzoato	Jones et al.
Tensoativos	dodecil-sulfato, octil-sulfato, dodecilbenzeno-sulfonato	Vance et al., Valim et al.
Fosfatos e Fosfonatos	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}^-$	Costantino et al.
Polímeros aniônicos	poli(acrilato), poli(estireno-sulfonato)	Vaysse et al., Leroux et al.
Macrociclos	ftalocianinas e porfirinas	Constantino et al., Carrado et al.
Biomoléculas	Peptídeos, ATP, DNA	Choy et al.
Compostos lamelares	$(\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6)^+ [\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^-$	Allmann

Quadro 2. Combinação de cátions que podem ser utilizados na síntese de HDLs.

Cátion	Trivalente													
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Bivalente														
Mg	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x
Ni	x	x	x	x	x	x			x					
Zn	x		x											
Cu	x		x											
Co	x	x	x	x					x	x				
Mn	x		x		x			x						
Fe	x	x												
Ca	x													
Li**	x													
Cd	x													

* Tetravalente, **Monovalente

A Figura 2 apresenta uma representação esquemática do HDL enfatizando a distribuição espacial das lamelas, a forma octaédrica das unidades componentes das lamelas e os íons e moléculas constituintes da estrutura (GOH et al., 2008).

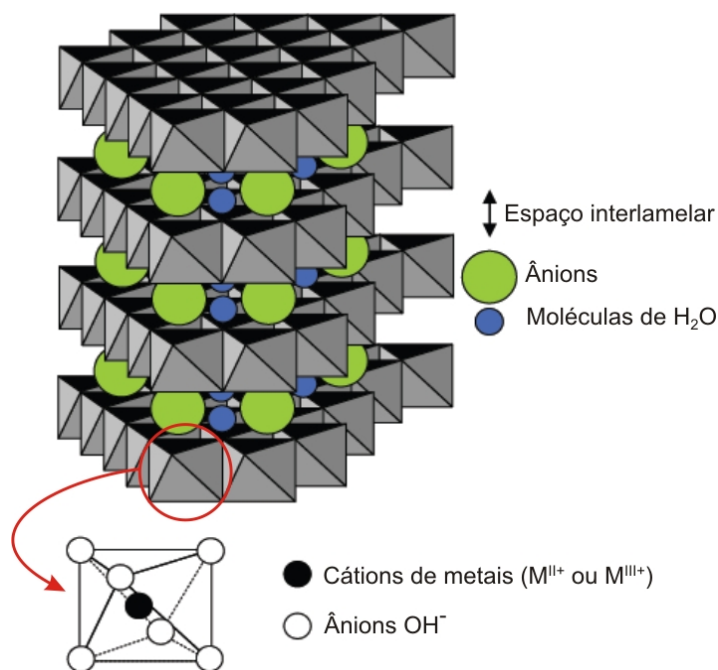


Figura 2. Representação esquemática da estrutura do HDL e da unidade octaédrica que o compõe (adaptado de GOH et al., 2008).

A grande importância dos HDLs, como adsorventes e catalisadores, deve-se em parte, a sua porosidade e grande área específica. Já foram encontrados, para esses materiais, valores de área superficial que variam de 50 a 80 m² g⁻¹ e em alguns casos atingiu-se valores de até 200 m² g⁻¹ de área (para argilas tratadas hidrotermicamente). Em relação aos poros os HDLs apresentam diâmetros entre 7,5 e 30,0 nm e, quando calcinados a 450°C, apresentam um aumento em sua área superficial. Com o aquecimento forma-se um grande número de poros pequenos que chega a corresponder a 60% da área superficial do material (REICHLE, 1986).

1.2.2. Síntese e caracterização de HDLs

HDLs são facilmente sintetizados em laboratório e diversos métodos são conhecidos para esse fim. Os principais métodos são a coprecipitação ou método sal-base (realizável a pH constante ou variável), método do sal-óxido,

síntese hidrotérmica e substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor previamente preparado) (CREPALDI et al., 2000).

No método da coprecipitação com pH constante adiciona-se a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado uma solução com os sais bivalente e trivalente. Algumas condições devem ser controladas, são elas: concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, pH final da suspensão formada, grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente 60°C). O precipitado formado é tratado hidrotermicamente para cristalizar o material.

No método de coprecipitação a pH variável adiciona-se simultaneamente a solução alcalina e a solução dos dois sais dos cátions. Este método exige um controle rigoroso do pH com um potenciômetro e de dois tituladores automáticos para adição simultânea das soluções. Embora seu custo seja mais elevado, devido à aparelhagem utilizada, ele apresenta a vantagem de se obter produtos mais homogêneos. As mesmas condições controladas no método de coprecipitação a pH constante devem ser observadas neste método.

Ao proceder a síntese dos Hidróxidos Duplos é possível alterar as proporções dos metais constituintes e como mencionado anteriormente utilizar diversos metais e ânions na composição das estruturas, o que amplia as possibilidades de variação na composição dos HDLs (MORPURGO et al., 1996).

Dentre as técnicas utilizadas para caracterização de HDLs, destaca-se a difratometria de raios X, a medida da área superficial e a espectrometria no IV, sendo a análise por difração de raios X a ferramenta mais importante na determinação de estruturas cristalinas. A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise por difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares dos sólidos. O aparato experimental usado nessa análise é composto de uma fonte de raios X, emitindo Cu K α monocromatizado.

1.2.3. Efeito de memória

Estudos têm mostrado que quando os HDLs são submetidos a temperaturas de até 200°C eles não apresentam qualquer modificação significativa em sua estrutura, sendo que a partir dessa temperatura ocorre

decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado. Na faixa de temperatura entre 450-600°C ocorre o colapso da estrutura lamelar formando óxidos duplos dos metais constituintes do material. A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela, no entanto sua densidade de carga pode influenciar esta decomposição devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion (CREPALDI & VALIM, 1998). Uma característica interessante atribuída aos HDLs é a capacidade de regeneração das lamelas após calcinação adequada e reidratação do material. Isso permite uma ocupação do espaço interlamelar por ânions que estejam em solução durante a recomposição do HDL, aumentando consideravelmente a capacidade adsorviva do material em relação a determinados ânions.

1.3. Adsorção

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se como adsorbato o material que se acumula numa interface; adsorvente é a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula; adsorvito é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (SPOSITO, 1984).

O termo adsorção deveria ser usado somente para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície, mas é frequentemente empregado por incluir todos os processos de remoção do soluto da solução, mesmo porque, na maioria dos experimentos, os mecanismos não podem ser diferenciados (BUCHTER et al., 1989). LIMOUSIN et al. (2007) mencionaram que o uso do termo adsorção pode ser empregado principalmente quando informações que identificam o modo de interação entre um íon e uma superfície sólida são ausentes. Por este processo, metais são removidos da solução do solo e retidos na superfície da fase sólida e por isso é considerado o mais importante processo no controle da geodisponibilidade e do comportamento de metais não somente em solos, mas também em corpos d'água, águas superficiais e aquíferos subterrâneos, tanto que vários minerais têm sido avaliados quanto ao seu potencial para a redução da mobilidade de metais pesados e quanto a sua aplicação para a remediação de áreas contaminantes (GARCIA-SANCHEZ et al., 1991).

A adsorção é um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre uma diminuição da energia livre do sistema. É classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da força adsorvato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, do tipo van der Waals, enquanto na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorbato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente (VIEIRA, 2004).

Deste modo, em um sistema adsorvato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética é importante para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura e pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema (VIEIRA, 2004).

1.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MORENO-CASTILLA, 2004 e MEZZARI, 2002). Vários modelos podem ser utilizados a fim de se prever o comportamento das matrizes frente à adsorção, dentre eles destacam-se o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

1.4.1. Modelo de Langmuir

O modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção em monocamada é o de Langmuir. Este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir é representada abaixo (JUNIOR, 2003):

$$q = \frac{b \cdot C_{eq} \cdot q_{max}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

na qual, q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), b representa a afinidade entre adsorvato e adsorvente (afinidade de adsorção) e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}). O perfil da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável.

K é a constante de Langmuir (equação 2) e pode ser empregada no cálculo da entalpia de adsorção, a partir da aplicação da equação de Clausius-Clapleyron (equação 2). A utilização da constante é importante, pois a partir do valor encontrado para entalpia pode-se dizer se o processo de adsorção é físico ou químico.

$$K = A e^{-\Delta H/RT} \quad (2)$$

Na equação 2 A é uma constante e conhecida como número de Euler, ΔH (KJ mol^{-1}) é a variação de entalpia do processo, T é a temperatura (em Kelvin) e R é a constante dos gases ideais ($\text{atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), K_L é a constante de Langmuir definida pela equação 2.1.

$$K = b \cdot q_{\text{máx}} \quad (2.1)$$

na qual b é o parâmetro de afinidade de Langmuir e $q_{\text{máx}}$ é capacidade máxima de adsorção, determinados pela equação 1.

1.4.2. Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich prevê a distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes representado pela equação 3:

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (3)$$

na qual q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida de metal pelo adsorvente, C_e (mg L^{-1}) é a concentração do metal em solução no equilíbrio. As constantes k e n são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente. O expoente n

indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (BARROS, 2001).

A aplicação da equação baseia-se na adsorção em multicamadas e tem sido amplamente utilizado para descrever a adsorção de metais em soluções aquosas (BARROS, 2001).

1.5. Cinética de adsorção

De modo geral são utilizados três modelos nos estudos de cinética de adsorção: difusão intrapartícula de Weber e Morris, Pseudo-primeira-ordem de Lagergren e Pseudo-segunda-ordem de Ho e McKay.

Os dados cinéticos são tratados com o modelo de pseudo primeira-ordem (KALAVATHY et al., 2005, DAHIYA et al., 2008) na forma linear apresentados na equação 4:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 * (Q_e - Q_t) \quad (4)$$

na qual K_1 (h^{-1}) é a constante da taxa de adsorção pseudo-primeira-ordem, Q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ($mg L^{-1}$), e Q_t a quantidade de íons metálicos adsorvidos ($mg L^{-1}$), no tempo t .

Integrando-se a equação 4 de $t = 0$ à $t = t$ e de $Q_t = 0$ à $Q_t = Q_t$, em seguida rearranjando e linearizando-a obtém-se a equação 5:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} . t \quad (5)$$

A análise do modelo é realizada plotando-se o gráfico de $\log (Q_e - Q_t)$ versus t , sendo que a sua aplicabilidade é avaliada pela correlação dos dados obtidos.

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser representado pela equação 6, este modelo, como o anterior, determina a cinética controlada por difusão externa.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 * (Q_e - Q_t)^2 \quad (6)$$

na qual K_2 ($g mg^{-1} min^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção pseudo-segunda-ordem.

Ao integrar a equação 5 e aplicar os limites inferiores e superiores descritos na equação 6, obtém-se a equação 7:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_1 + Q_s^2} + \frac{1}{Q_s} \cdot t \quad (7)$$

O processo de adsorção envolve também a difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente caracterizado como difusão intrapartícula, este fenômeno é melhor caracterizado nos instantes iniciais da adsorção, onde observa-se um comportamento linear da curva de equilíbrio sendo que em alguns casos de adsorção, pode apresentar duas regiões lineares distintas.

Dessa forma Weber e Morris, 1962, desenvolveu um modelo matemático descrito pela equação 8 para explicar tal fenômeno, onde K_i ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante determinada no início da adsorção e C' (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

$$Q_t = K_i * t^{0.5} + C' \quad (8)$$

Os valores de C' dão uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C' maior será o efeito da camada limite (DIZGE et al., 2008).

1.6. Adsorção em colunas de leito fixo

Os processos adsorptivos podem ocorrer em sistemas dinâmicos de leito fixo (de fluxo contínuo) ou em sistemas estáticos. No último as variáveis de importância são apenas o tempo e a velocidade de agitação. Já nos sistemas de leito fixo observam-se outras variáveis: fluxo do líquido, tamanho do leito e transferência de massa.

A denominação de “leito fixo” é atribuída ao fato da vazão ser suficientemente baixa de modo a não permitir que as partículas do adsorvente se movimentem dentro da coluna, sendo que a força de gravidade seja maior que a força de arraste do fluido sobre o sólido (KLEINUBING, 2006).

Existem várias aplicações para os sistemas de leito fixo como, por exemplo, em colunas cromatográficas e em simulações de sistemas de tratamento de efluentes. Os sistemas contínuos ou de leito fixo são técnicas altamente seletivas que podem remover até mesmos traços de componentes

iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS et al., 2001 citado por KLEINUBING, 2006).

1.6.1. Curvas de ruptura

As curvas de ruptura são representadas graficamente pela relação entre as variáveis C/C_0 versus t , onde C é a concentração de saída do adsorbato na coluna (efluente), C_0 é a concentração inicial ou de entrada (influyente) e t é o tempo de coleta de cada amostra. O processo de adsorção em coluna de leito fixo é caracterizado pela curva de ruptura, que se apresenta na forma de uma curva sigmoidal.

Obtêm-se, através da curva de ruptura, parâmetros importantes relativos ao processo de adsorção, como tempo e volume de ruptura (t_b e v_b respectivamente), tempo e volume de saturação ou de exaustão (t_s e v_s respectivamente) e o EBCT (“empty bed contact time”) tempo de contato entre o fluido e o adsorvente representado pela equação 9 (FAGUNDES, 2007).

$$EBCT = \frac{\text{volume do leito (cm}^3\text{)}}{\text{velocidade do fluxo (cm}^3\text{min}^{-1}\text{)}} \quad (9)$$

A região ativa do leito onde ocorre a adsorção nas curvas de rupturas é caracterizada pela Zona de Transferência de Massa (ZTM). No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorbato no primeiro contato. A ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, com o decorrer do processo, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O Ponto de Exaustão (PE) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 0,5 e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINUBING, 2006).

1.6.2. Capacidade de adsorção em sistemas de leito fixo

O cálculo da capacidade máxima de adsorção da coluna é realizado a partir dos dados obtidos na curva de ruptura. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna é igual a concentração de alimentação.

De acordo com BORBA (2006) pode-se utilizar a equação 10 para o cálculo da capacidade de adsorção:

$$Q_{\text{máx}} = \frac{C_0 \cdot Q}{m_s} \int_0^{\varepsilon} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \cdot \varepsilon \cdot C_0}{m_s} \quad (10)$$

na qual $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração do adsorvato na fase fluida na saída da coluna (mg L^{-1}), C_0 é a concentração de alimentação na fase fluida (mg L^{-1}), m_s é a massa seca de adsorvente (g), Q é a vazão volumétrica da fase fluida (L min^{-1}) e V_L é o volume

do leito (L) e ε é a porosidade do leito.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram: sintetizar os HDLs Co-Al-CO₃, Co-Fe-CO₃, Mg-Al-CO₃, Mg-Fe-CO₃, Ni-Al-CO₃, Ni-Fe-CO₃, Zn-Al-CO₃, Zn-Fe-CO₃, Co-Al-Cl, Co-Fe-Cl, Mg-Al-Cl, Mg-Fe-Cl, Ni-Al-Cl, Ni-Fe-Cl, Zn-Al-Cl, Zn-Fe-Cl, Co-Al-C, Co-Fe-C, Mg-Al-C, Mg-Fe-C, Ni-Al-C, Ni-Fe-C, Zn-Al-C, Zn-Fe-C e caracterizá-los utilizando espectrometria no IV e difração de raios X; realizar também estudos de pH ótimo, cinética, isothermas de adsorção; avaliar a adsorção competitiva de íons na capacidade de adsorção do As(V) e dessorção de As(V) do adsorvente através dos métodos de batelada e dinâmico (coluna de leito fixo); determinação de curvas de ruptura; determinar os parâmetros relativos ao estudo em coluna, como: capacidade de adsorção, tempo de contato entre a solução e o adsorvente; caracterizar física e quimicamente amostras de águas superficiais e subterrâneas, coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero – MG, e aplicar o processo de remoção em amostras dessas águas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares não-calcinados (HDLs) e Calcinados (HDLCs)

Os HDLs foram sintetizados pelo método da coprecipitação a pH constante. Em tal método adiciona-se à solução alcalina, contendo o ânion interlamelar a solução dos sais dos cátions. Destacam-se como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle das condições. A Figura 3 apresenta o sistema usado na preparação dos HDLs. A solução contendo os metais M^{II} e M^{III} (a) é adicionada, com auxílio de uma bomba peristáltica (b), ao béquer da solução alcalina contendo o ânion interlamelar (c); as soluções são mantidas sob agitação vigorosa com auxílio de um agitador magnético (d). Na Figura está apresentada a síntese simultânea de três materiais: Ni-Al- CO_3 2:1, Ni-Al- CO_3 3:1 e Ni-Al- CO_3 4:1.

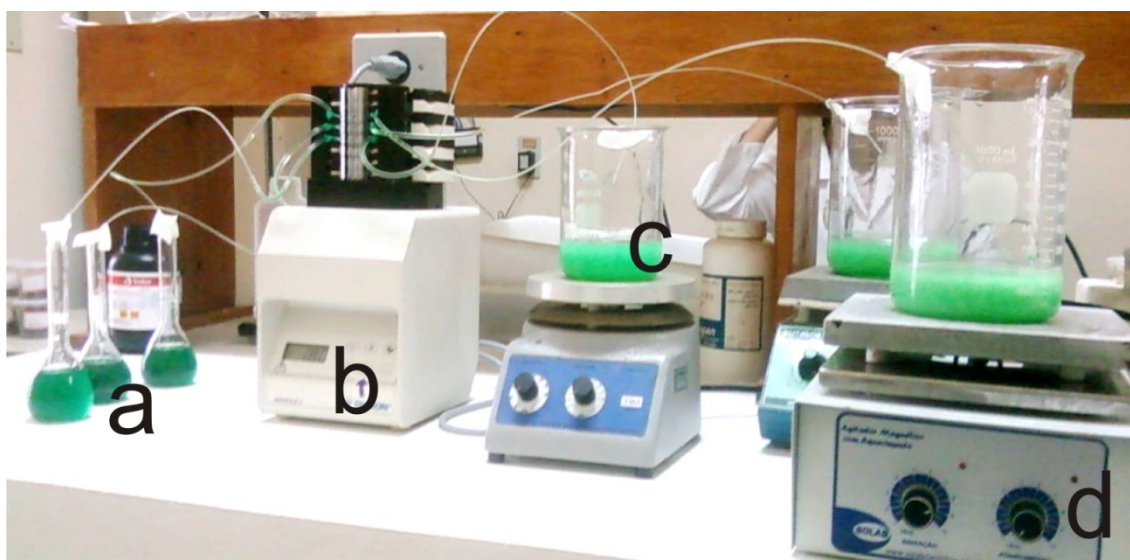


Figura 3. Sistema utilizado para a síntese dos HDLs: a- solução contendo os metais M^{II} e M^{III} , b- bomba peristáltica, c- béquer com solução alcalina contendo o ânion interlamelar, d- agitador magnético.

3.1.1. Hidróxidos Duplos Lamelares contendo carbonato como ânion interlamelar

Para a síntese do material Mg-Al-CO₃ uma solução aquosa (100 mL) contendo os sais dos cátions [0,101 mol de Mg(NO₃)₂.6H₂O e 0,0505 mol de Al(NO₃)₃.9H₂O para uma razão molar Mg/Al 2:1] foi adicionada, numa taxa de 60 mL h⁻¹, a uma solução alcalina (100 mL NaOH 0,3 mol L⁻¹) contendo o ânion a ser intercalado (1,67 mol L⁻¹ de Na₂CO₃) sob agitação vigorosa a temperatura ambiente. O precipitado gelatinoso formado permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por mais 140 minutos. Posteriormente o pH foi ajustado para 10-10,5. A mistura foi transferida para um cadinho de porcelana mantendo-a em estufa por 18 horas a 60°C. Após esse tempo o gel foi suspenso em água deionizada e agitado por 15 minutos. Aguardou-se a decantação do material e posteriormente filtrou-se a mistura com papel para filtração rápida. Repetiu-se o procedimento até que o valor do pH da suspensão fosse igual ao valor do pH da H₂O deionizada. A filtração foi realizada em um funil de porcelana com papel de filtro quantitativo e uma bomba de vácuo, fazendo a separação do precipitado da água de lavagem. Secou-se o material em cadinho de porcelana por uma noite a 80°C. Os materiais foram triturados, transferidos para frascos de polietileno e reservados em dessecador. Os materiais Mg-Fe-CO₃, Co-Al-CO₃, Co-Fe-CO₃, Ni-Al-CO₃, Ni-Fe-CO₃, Zn-Al-CO₃ e Zn-Fe-CO₃ foram sintetizados de forma similar usando os sais adequados para cada combinação de metais e a mesma proporção molar 2:1.

3.1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares contendo cloreto como ânion interlamelar

Uma solução aquosa (100 mL) contendo os sais dos cátions [0,101 mol de NiCl₂.6H₂O e 0,0505 mol de AlCl₃.9H₂O para uma razão molar Mg-Al 2:1] foi adicionada, numa taxa de 60 mL h⁻¹, a uma solução alcalina (100 mL NaOH 0,3 mol L⁻¹) contendo o ânion a ser intercalado (1,67 mol L⁻¹ de NaCl) sob agitação vigorosa a temperatura ambiente. O precipitado gelatinoso formado permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por mais 140 minutos. Posteriormente verificou-se o pH e ajustou-o para 10-10,5. O procedimento seguiu a ordem de lavagem, secagem e armazenamento como descrito em 3.1.1. Os materiais Mg-Fe-Cl, Co-Al-Cl, Co-Fe-Cl, Ni-Al-Cl, Ni-Fe-Cl, Zn-Al-Cl e Zn-Fe-Cl foram sintetizados de forma similar usando os sais adequados para cada combinação de metais e a mesma proporção molar 2:1.

3.1.3. Hidróxidos Duplos Lamelares nas proporções M^{II}/M^{III} 3:1 e 4:1

Os HDLs contendo os metais Mg, Al, Ni, Zn, Fe e Al e os ânions interlamelares CO₃²⁻ e Cl⁻ também foram sintetizados nas proporções 3:1 e 4:1. Para isso alterou-se a razão molar dos sais a fim de obter quantidades de matéria finais nas soluções 0,101 mol de M^{II} para 0,0334 mol de M^{III} para proporção 3:1 e 0,101 mol de M^{II} para 0,0253 de M^{III} para proporção 4:1.

3.1.4. Substituição do ânion interlamelar em meio ácido

Utilizou-se os HDLs contendo CO₃²⁻ como ânion interlamelar na substituição pelo ânion Cl⁻. Para isso adicionou-se 0,5 grama do HDL em 10 mL de HCl 0,01 mol L⁻¹, a mistura foi mantida sob agitação vigorosa por 10 horas. Dessa forma realizou-se a substituição dos ânions através da reação ácida, sendo o CO₃²⁻ liberado na forma CO₂ do sistema. Procedeu-se análise por difração de raios X e espectrometria no IV para a certificação do não rompimento das lamelas e eficiente troca aniônica.

3.1.5. Hidróxidos Duplos Lamelares Calcinados (HDLCs)

Tendo em vista a propriedade chamada “efeito de memória”, que torna os HDLs capazes de se reidratar, combinando com outros ânions na reconstrução do HDL original, podendo proporcionar uma maior eficiência na adsorção de oxianions quando comparado a HDL não calcinada. Uma massa dos materiais, sintetizados em 3.1.1 (materiais que contém CO₃²⁻ como ânion interlamelar), foi transferida para cadinhos de porcelana e calcinada em forno mufla por 2 h a 500°C. Após o resfriamento do forno os materiais foram transferidos para recipientes de polietileno e reservados em dessecador. A integridade das estruturas dos HDLCs foi verificada por difração de raios X.

3.2. Caracterização dos materiais

3.2.1. Medida da razão molar dos metais constituintes dos HDLs por EAA

Para análise dos metais Mg, Co, Ni, Zn, Al e Fe, adicionou-se 0,5 grama da matriz sintetizada de 3.1.1 a 3.1.5 e 12,0 mL de água régia (25% de HNO₃ e 75% HCl) em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de

microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na Tabela 1 (MILESTONE, 2002).

Tabela 1. Programação do forno de microondas industrial para digestão dos materiais sintéticos.

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	10	160	1000
2	30	200	1000

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

3.2.2. Espectroscopia no infravermelho (IV)

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

3.2.3. Difração de raios X

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

3.3. Testes de adsorção

3.3.1. Dependência do pH dos HDLs e dos HDLCs na adsorção de As(V)

Os ensaios para avaliar a dependência do pH na adsorção de As(V) foram realizados em tubos fechados de 50 mL, adicionou-se 50,0 mg dos adsorventes (Co-Al-CO₃, Co-Fe-CO₃, Mg-Al-CO₃, Mg-Fe-CO₃, Ni-Al-CO₃, Ni-

Fe-CO₃, Zn-Al-CO₃, Zn-Fe-CO₃, Co-Al-Cl, Co-Fe-Cl, Mg-Al-Cl, Mg-Fe-Cl, Ni-Al-Cl, Ni-Fe-Cl, Zn-Al-Cl, Zn-Fe-Cl, Co-Al-C, Co-Fe-C, Mg-Al-C, Mg-Fe-C, Ni-Al-C, Ni-Fe-C, Zn-Al-C, Zn-Fe-C) e 20,0 mL de solução de As(V) com concentração de 75,0 mg L⁻¹. O experimento foi realizado em duplicata. O pH de cada solução inicial foi ajustado para os valores 2, 4, 6, 7, 8 e 9 utilizando soluções diluídas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio. Os tubos foram colocados em banho termostatizado a 25°C e sob agitação constante durante 24 horas. Foram retiradas alíquotas da solução de equilíbrio (sobrenadante) de cada tudo e transferidas para balões volumétricos. A concentração de arsênio total foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica acoplado a Geração de Hidretos (EAA-GH, VARIAN, modelo VGA 77). A quantidade do As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais.

A quantidade de As(V) adsorvido foi calculada pela equação 11:

$$S(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

Na qual, S é a adsorção do ânion em porcentagem; C_i é a concentração inicial do As(V) na solução (mg L⁻¹) e C_f é a concentração final ou de equilíbrio do ametal no filtrado (mg L⁻¹).

3.3.2. Adsorção relativa

A tubos fechados de 50 mL, adicionou-se 50,0 mg dos adsorventes (HDLs e HDLCs) e 20,0 mL de solução de As(V) com concentração de 75,0 mg L⁻¹. O experimento foi realizado em duplicata. O pH de cada solução inicial foi ajustado conforme o experimento 3.3.1 que indicou o pH ótimo de adsorção para cada material. Os tubos foram colocados em banho termostatizado a 25°C e sob agitação constante durante 24 horas. Alíquotas foram retiradas da solução de equilíbrio (sobrenadante) de cada tudo e transferidas para balões volumétricos. A concentração de arsênio total foi determinada por EAA-GH. A quantidade do As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com os materiais e a

concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais.

3.3.3. Efeito da razão $M^{II}-M^{III}$ na adsorção de As(V)

Os quatro HDLs (dois $M^{II}-M^{III}-CO_3$ e dois $M^{II}-M^{III}-Cl$) e dois HDLCs ($M^{II}-M^{III}-C$) que mais adsorveram tiveram sua síntese modificada (alterando a razão da quantidade dos metais) a fim de se obter HDLs e HDLCs com razões molares $M^{II}-M^{III}$ 3:1 e 4:1. Posteriormente, a tubos fechados foram adicionados 50,0 mg de cada material e 20,0 mL de solução 75,0 mg L^{-1} de As(V). O experimento foi realizado em duplicata. O pH de cada solução inicial foi ajustado conforme o experimento 3.3.1 (pH ótimo de adsorção). Os tubos foram colocados em banho termostatizado a 25°C e sob agitação constante durante 24 horas. Alíquotas foram retiradas da solução de equilíbrio (sobrenadante) de cada tudo e transferidas para balões volumétricos. A concentração de arsênio foi determinada por EAA-GH. A quantidade do As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais.

3.3.4. Isotermas de adsorção

As isotermas foram construídas apenas para os dois HDLs e dois HDLCs que mais adsorveram no ensaio de adsorção relativa (3.3.2.) e para os mesmos HDLs após tratamento ácido, quando obteve-se os HDLs $M^{II}-M^{III}-Cl$. Portanto, utilizou-se nesses ensaios os materiais $Mg-Al-CO_3$, $Ni-Al-CO_3$, $Mg-Al-C$, $Zn-Fe-C$, $Mg-Al-Cl$ e $Ni-Al-Cl$. Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos em banho termostatizado a 25°C. Em tubos fechados adicionou-se 50,0 mg dos HDLs e HDLCs e 20,0 mL de soluções de As(V) nas concentrações 0; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 35,0; 50,0; 75,0; 100,0; 125,0, 150,0 e 200,0 mg L^{-1} . Como os valores ótimos de pH encontrados aproximaram-se de 7,0, os ensaios foram realizados neste pH com todos os materiais. O sistema

foi mantido sob agitação durante 24 horas. Posteriormente alíquotas foram recolhidas e devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida procedeu-se a determinação do arsênio total por EAA-GH. Curvas de adsorção foram construídas utilizando o modelo de Langmuir e Freundlich a fim de verificar qual modelo ajusta melhor os dados experimentais.

3.3.5. A escolha dos materiais

O ensaio de adsorção relativa e do efeito da razão dos metais M^{II} - M^{III} na adsorção de As(V) indicou, dentre os materiais, aqueles que mais adsorveram o arsênio. Com isso escolheu-se dois HDLs e dois HDLCs a fim de construir-se as isotermas de adsorção e proceder a modificação do ânion interlamelar. O teste de adsorção relativa e a construção das isotermas de adsorção foram decisivos para a continuação do trabalho, uma vez que eles definiram quais seriam os dois materiais, um calcinado (Mg-Al-C) e um não-calcinado (Mg-Al-Cl), a serem utilizados no restante dos experimentos.

3.3.6. Efeito da quantidade de adsorvente

As massas 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 125,0 mg de Mg-Al-Cl e Mg-Al-C foram colocados em tubos fechados de 50 mL e 20,0 mL de solução de As(V) 75,0 mg L⁻¹ (pH 7,0) foi adicionado. O sistema foi mantido sob agitação durante 24 horas (tempo de equilíbrio de adsorção). Posteriormente alíquotas foram recolhidas e devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida procedeu-se a determinação do arsênio total por EAA-GH. A quantidade de As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais.

3.3.7. Efeito da concentração inicial e cinética de adsorção de As(V)

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados com o Mg-Al-Cl e Mg-Al-C. Avaliaram-se quatro concentrações do As(V), assim, além da cinética de adsorção, verificou-se o efeito da concentração inicial do arsênio sobre a adsorção. Em tubos fechados de 50 mL contendo 50,0 mg do adsorvente

adicionou-se 20,0 mL de solução de As(V) de 1, 10,0; 90,0 e 190,0 mg L⁻¹, com pH ajustado para 7,0 (valor ótimo). Os tubos foram mantidos sob agitação em banho termostatizado a 25 °C e em intervalos de tempo (5, 10, 30, 60, 90, 120, 150, 210, 300, 360, 480, 540, 660 e 720 minutos), alíquotas de 0,5 mL foram retiradas da solução de equilíbrio e transferidas para balões volumétricos. Posteriormente procedeu-se a determinação do arsênio por EAA-GH. A quantidade de As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais e os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão-intrapartícula.

3.3.8. Efeito da temperatura e cálculo de parâmetros termodinâmicos

A tubos fechados foram adicionados 50,0 mg de Mg-Al-Cl e de Mg-Al-C e 20,0 mL de solução de As(V) 75,0 mg L⁻¹, com o pH ajustado para 7,0. Estes ensaios foram realizados em quatro temperaturas 30, 40, 50 e 60 °C. Após agitação alíquotas foram recolhidas e devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida procedeu-se a determinação do arsênio total por EAA-GH.

Os parâmetros termodinâmicos (ΔG° , ΔH° , ΔS°) foram calculados segundo as equações 12 e 13.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (12)$$

Na qual R é a constante universal dos gases (8,314472 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura (K) e b é a constante de Langmuir determinada no item 3.3.4.

A equação a seguir é conhecida como de Vant't Hoff, ela relaciona a constante de Langmuir aos parâmetros entropia livre padrão (ΔS°) e entalpia livre padrão (ΔH°). Nela R é a constante universal dos gases, T é a temperatura (K) e b é a constante de Langmuir medida no item 3.3.4.

$$\ln b = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (13)$$

3.3.9. Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção do As(V)

Os estudos do efeito da competição de ânions foram realizados com 50,0 mg de cada um dos adsorventes (Mg-Al-Cl e Mg-Al-C). Adicionou-se 20,0 mL de solução de As(V) 75,0 mg L⁻¹ (aproximadamente 1 mmol L⁻¹) contendo os ânions Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², SeO₃²⁻ e PO₄³⁻ em concentração equimolar (1 mmol L⁻¹). Foram utilizados no preparo das soluções os sais NaCl, KI, NaNO₃, Na₂SO₄, Na₂SeO₃ e KH₂PO₄. As amostras tiveram o pH ajustado para 7,0 e foram mantidas sob agitação em banho termostatizado a 25 °C por 24 h. Posteriormente alíquotas foram recolhidas e devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida procedeu-se a determinação do arsênio total por EAA-GH. A quantidade do As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais.

3.3.10. Experimentos de dessorção do As(V)

Para os experimentos de dessorção foi promovida a saturação de amostras de 50,0 mg dos adsorventes (Mg-Al-Cl e Mg-Al-C) utilizando-se soluções de As(V) 100,0 mg L⁻¹ (pH 7,0). Após 24 horas de contato, realizaram-se ciclos de lavagem do adsorvente para remover o excesso de As(V) não adsorvido e em seguida adicionou-se 5,0 mL das soluções dessorvedoras. As soluções dessorvedoras são compostas de NaCl, NaOH e a mistura de ambas, sendo preparadas conforme descrito por KUZAWA et al., 2006, ou seja, NaCl 30%(m/v), NaOH 3%(m/v), NaOH 20%(m/v), NaCl 5%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 10%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 20%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 30%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 30%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 30%(m/v) + NaOH 6%(m/v). Procederam-se ciclos com as soluções dessorvedoras a fim de retirar todo As(V) adsorvido. Alíquotas foram recolhidas e devidamente diluídas em balões volumétricos e em seguida procedeu-se a determinação do arsênio total por EAA-GH. A quantidade do As(V) adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicialmente posta em contato com

os materiais e a concentração da solução de equilíbrio obtida após os ensaios de adsorção. Foi estimado o percentual de adsorção para os HDLs em relação aos valores das soluções iniciais.

3.4. Amostras de águas naturais

3.4.1. Coleta e preparação de amostras

A coleta das amostras utilizadas neste trabalho foi realizada na cidade de Ouro Preto, situada no Quadrilátero Ferrífero, MG, Brasil, onde há contaminação natural e antropogênica por As relacionada com a Mineração secular de ouro.

No município de Ouro Preto, o abastecimento público, bem como as fontes e chafarizes existentes nas ruas e praças, é feito através da captação de água superficial, de nascentes e também de águas subterrâneas provenientes de poços tubulares e de antigas minas de ouro. Dentre as várias captações de águas subterrâneas e superficiais utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto, foram selecionados sete pontos de amostragem dos quais cinco foram de minas, um coletado em uma residência e outra amostra coletada no Ribeirão do Carmo situado à montante de Ouro Preto e Mariana, MG.

Para a realização da coleta foram utilizados frascos de polietileno de 10 L de capacidade e frascos de vidro âmbar de 250 mL, previamente descontaminados em laboratório com solução de ácido nítrico 10% (v/v), posteriormente água deionizada e água do próprio local de coleta. Foram coletadas três amostras de água em cada ponto, sendo duas delas mantidas de modo natural para análise dos ânions e oxigênio dissolvido e outra (destinada à análise de cátions, remoção e especiação de arsênio) imediatamente acidificada com HCl concentrado, promovendo um valor de pH menor que 2, para evitar adsorção de arsênio sobre a superfície do frasco e precipitação de As com o Fe naturalmente encontrado nessas águas. As amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

3.4.2. Determinação de pH, temperatura, condutividade elétrica, potencial elétrico e oxigênio dissolvido

Os valores de pH foram determinados utilizando medidor de pH portátil digital, modelo 340i, fabricado pela WTW, equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata/cloreto de prata, e com correção de temperatura automática, precisão de três casas decimais. O medidor de pH foi calibrado com soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0.

Em cada ponto de coleta foram medidos, *in situ*, temperatura, potencial da solução (Eh), sólidos totais dissolvidos, condutividade, utilizando-se um medidor portátil SCHOTT KONDUCTOMETER HANDYLAB LF 613T.

Os valores das concentrações de oxigênio dissolvido, em mg L^{-1} , foram obtidos utilizando-se o medidor portátil de oxigênio dissolvido da marca Hanna. As determinações foram realizadas mergulhando o eletrodo sensível ao O_2 no curso d'água.

3.4.3. Demanda química de oxigênio (DQO)

Utilizou-se o método do dicromato para a determinação da demanda química de oxigênio (DQO) nas amostras. A DQO é definida em miligramas de oxigênio consumido por litro da amostra, sob as condições padronizadas do teste.

As amostras foram filtradas a vácuo, em filtro de acetato de celulose com porosidade média de $1,2 \mu\text{m}$.

A matéria orgânica contida na amostra, quando presente, foi oxidada com uma quantidade conhecida de 1,5 mL de solução contendo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e sulfato de mercúrio ($\text{Hg}_2(\text{SO}_4)$), em meio fortemente ácido. Adicionou-se 3,5 mL de uma solução de sulfato de prata ($\text{Ag}_2(\text{SO}_4)$), em 2,5 mL de amostra. O sulfato de prata é adicionado como catalisador da oxidação de certos grupos de compostos orgânicos e o sulfato de mercúrio para eliminar interferência decorrente de cloretos. Uma amostra de água deionizada foi tratada sob as mesmas condições e usada como branco.

As cubetas de reação foram colocadas em um termoreator, por 2 horas, a $148 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo removidas após este tempo e deixadas para esfriar por 15 minutos. Efetuou-se as determinações por fotometria, utilizando um

espectrofotômetro UV-Vísivel (marca VARIAM, modelo Cary 50 conc) para leitura em um comprimento de onda 600 nm.

3.4.4. Determinação da concentração total de Na, K, Ca, Mg, Al, Mn, Fe e As

Para análise dos metais adicionou-se 45 mL da amostra de água e 5 mL de HNO₃ 65% em tubo de teflon, seguido com digestão da amostra em forno de microondas industrial (Ethos Plus) de acordo com a programação descrita na Tabela 2 (MILESTONE, 2002).

Em seguida as amostras foram filtradas com papel de filtro quantitativo e a determinação dos metais foi feita utilizando EAA.

Tabela 2. Programação do forno de microondas industrial para digestão de águas naturais

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

3.4.5. Determinação da concentração de cloreto

Para a determinação de cloreto, adotou-se a metodologia descrita por GREENBERG (1992), baseada na titulação argentimétrica dos íons cloreto. Os valores de pH das amostras de água, quando requeridos, foram ajustados para a faixa de 7 a 10, com soluções diluídas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio. Quando as amostras apresentarem-se muito turvas, efetuou-se a filtração de cerca de 100 mL de amostra, com a ajuda de bomba de vácuo e uso de papel de filtro quantitativo. Em seguida, 100 mL da amostra foi transferida para erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 1,00 mL de solução de dicromato de potássio a 5% (m/v) como indicador. Titulou-se em seguida, com solução de nitrato de prata 0,0141 mol L⁻¹, até o surgimento da coloração alaranjada.

3.4.6. Determinação da concentração de fósforo (fosfato total)

Adotou-se a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992), através da utilização de curva de calibração espectrofotométrica, com pequenas modificações, para a determinação de fosfato nas amostras de água. Com esta finalidade, foram pipetados 50,00 mL das amostras de água para béqueres de 250 mL, adicionou-se em seguida 10 mL da mistura 1:1 (v/v) de ácidos nítrico e perclórico, concentrados. Em seguida, realizou-se a digestão das amostras em chapa aquecedora, a 150 °C, até quase a secura. Repetiu-se o procedimento de digestão com outra alíquota de 10 mL da mistura ácida.

Posteriormente, filtrou-se o conteúdo dos béqueres em papel-filtro quantitativo. Os filtrados foram recolhidos em balões volumétricos de 50,00 mL. Antes de aferir os balões com água deionizada, adicionou-se, ainda, 5,00 mL de reagente de formação de cor para fosfato e 2,00 mL da solução de ácido ascórbico a 2% (m/v). Após 10 minutos da adição dos reagentes, as concentrações das amostras foram determinadas em Espectrofotômetro UV-Visível (marca VARIAN, modelo Cary 50 conc), em λ de 715,5 nm, em cubeta de vidro com 1 cm de percurso ótico.

3.4.7. Determinação da concentração de nitrato

A determinação da concentração de nitrato em águas foi feita segundo a metodologia descrita por GREENBERG et al. (1992), com base na obtenção de uma curva de calibração espectrofotométrica. Com esta finalidade, adicionou-se, a balões volumétricos de 100,00 mL, volumes de alíquotas de 95,00 mL das amostras de água (obtidas da filtração das águas em filtros de membrana). Em seguida, adicionou-se 1 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹, seguido de aferição dos balões volumétricos com água deionizada. Em uma etapa posterior, foram efetuadas as medidas de absorvância das amostras em λ de 220 nm, no Espectrofotômetro UV-Visível (marca VARIAN, modelo Cary 50 conc), com utilização de cubetas de quartzo de 1 cm de espessura.

3.4.8. Especificação de arsênio

A especificação de arsênio (III) e arsênio (V) foi feita pelo método proposto por QUINÁIA et al. (2001). Este método envolve duas etapas, sendo que a diferença de concentração das espécies de arsênio entre uma etapa e outra, permite determinar cada espécie individualmente. Em todas as etapas o arsênio foi determinado por EAA-GH

(1) Arsênio (III) e Arsênio (V)

Adicionou-se a 125 mL de amostra de água, 125 mL de HCl 6 mol L⁻¹ e 5 mL de KI 10 % (v/v). Agitou-se e determinou-se As total (III e V).

(2) Arsênio (III)

Adicionou-se a 250 mL de amostra de água e 2 mL de tampão citrato (citrato de sódio 0,4 mol L⁻¹ e ácido cítrico 1 mol L⁻¹). Agitou-se e determinou-se As(III).

3.4.9. Adsorção e remoção de As(V) nos materiais sintéticos (Mg-Al-Cl e Mg-Al-C) em amostras de águas coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero – MG.

A fim de avaliar o potencial de adsorção dos adsorventes Mg-Al-Cl e Mg-Al-C no processo de remoção de arsênio de águas naturais, cada amostra natural foi fortificada com uma quantidade de As(V) de forma a obter uma concentração de 2 mg L⁻¹. Para isto, adicionou-se 0,2 mL da solução estoque de As(V) de 1000 mg L⁻¹ a diferentes balões volumétricos de 100 mL e completou-se o volume de cada balão com as amostras de águas naturais.

Posteriormente, amostras de 50 mg de cada adsorvente foi adicionadas separadamente em uma série de tubos de centrifuga de 50 mL. A cada tubo contendo os adsorventes, adicionou-se 20 mL das soluções preparadas com as amostras de águas naturais. O sistema foi mantido em banho termostático sob agitação constante a 25°C por 24 h. Retiraram-se alíquotas para a determinação da concentração de As por EAA-GH. O procedimento foi realizado em duplicata.

3.5. Montagem da coluna de leito fixo e testes de adsorção

Para montagem do sistema utilizou-se um tubo de vidro de 0,5 cm de diâmetro interno o qual foi preenchido com uma massa definida dos adsorventes, Mg-Al-Cl e Mg-Al-C. Nas partes inferiores e superiores foi colocado lã de vidro, cuja finalidade era de fixar o material adsorvente (Figura 4).

A etapa anterior à adsorção de As(V) foi lavar e preencher as colunas com água purificada (Milli Q[®]), de modo a evitar a formação de bolhas, as quais provocariam escoamento bifásico do fluido prejudicando a uniformidade do contato entre adsorvente e adsorvato. A coluna estava conectada a uma bomba peristáltica marca Gilson[®] por meio de tubos de polietileno de 0,7 mm de diâmetro, as quais eram colocadas em contato com uma solução de arseniato. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

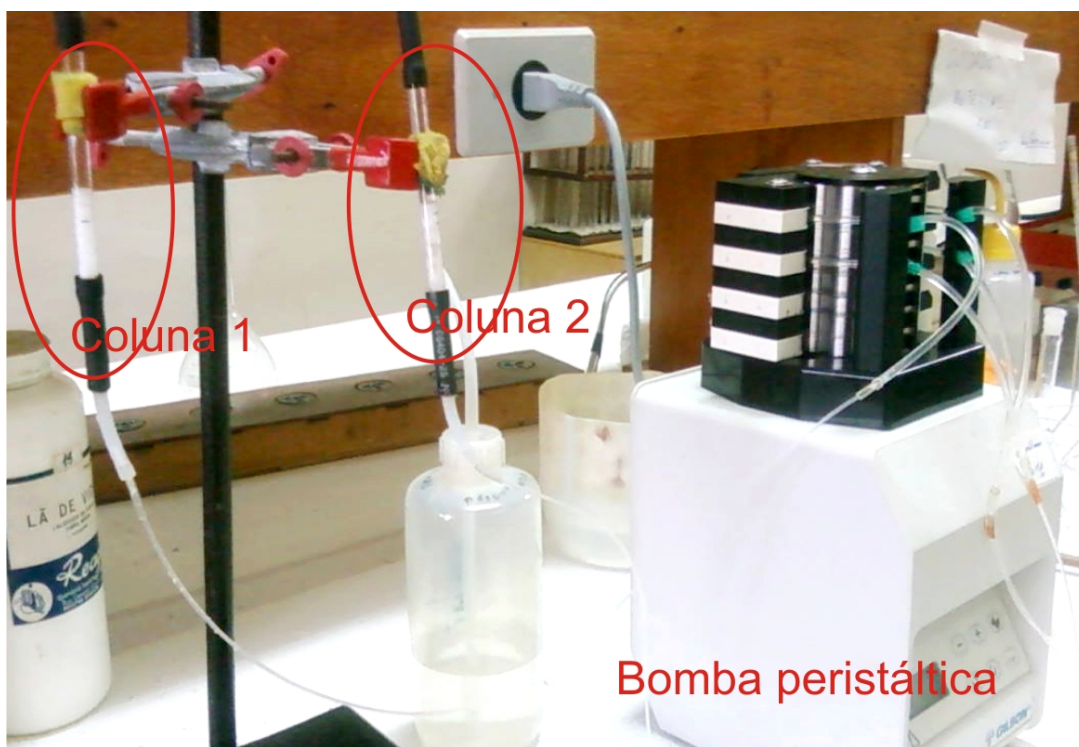


Figura 4. Sistema utilizado para os experimentos em coluna com leito fixo. Em destaque as duas colunas preenchidas com o adsorvente sintético Mg-Al-Cl ou Mg-Al-C e conectadas a bomba peristáltica.

3.5.1. Determinação das curvas de ruptura

Utilizaram-se os dados obtidos nos experimentos de adsorção em leito fixo para construção das curvas de ruptura. Uma solução de As(V) na

concentração de 75 mg L^{-1} a pH 7,0 foi bombeada através do sistema de alimentação passando pela coluna em sentido descendente.

Foram obtidas curvas de rupturas utilizando fluxos de $1,25$ e $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, com intuito de avaliar o comportamento dos parâmetros de adsorção de acordo com a velocidade de escoamento da solução pelo adsorvente. Utilizaram-se massas de $50,0$, $100,0$ e $150,0 \text{ mg}$ dos adsorventes nas duas vazões estabelecidas.

O tempo de quebra de eficiência (t_b), foi determinado quando a concentração de saída da coluna alcançou 5% da concentração inicial. Já o tempo de saturação da coluna (t_s) foi determinado quando a concentração de As(V) na saída do leito foi igual a concentração inicial.

As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados. Iniciou-se o experimento num tempo total de 720 minutos na vazão $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e massa de adsorvente de $50,0 \text{ mg}$. Após a determinação do tempo de saturação nessas condições estabeleceu-se 400 minutos para coleta na vazão $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ para as massas 100 e $150,0 \text{ mg}$; e 600 minutos para coleta na vazão $1,25 \text{ mL min}^{-1}$ nas massas de $50,0$, $100,0$ e $150,0 \text{ mg}$ dos adsorventes. Em seguida determinou-se a concentração de arseniato por EAA-GH.

3.5.2. Avaliação da competição do íon PO_4^{3-} com As(V) em Mg-Al-Cl e Mg-Al-C

Avaliou-se a capacidade de adsorção do As(V) pelos adsorventes Mg-Al-Cl e Mg-Al-C na presença de PO_4^{3-} , preparando-se soluções mistas contendo As(V) a 75 mg L^{-1} (aproximadamente 1 mmol L^{-1}) e PO_4^{3-} nas concentrações de $1,00$; $10,00$ e $30,00 \text{ mmol L}^{-1}$. O valor de pH foi ajustado para 7,0, o fluxo da solução foi de $1,25 \text{ mL min}^{-1}$ e utilizou-se massa de adsorvente de $100,0 \text{ mg}$. Testou-se a competição com o ânion PO_4^{3-} , por ser um ânion com características químicas semelhantes às do arsênio, o ânion que mais interferiu no processo de remoção de arsênio e por estar presente em águas naturais. Esta etapa do experimento foi conduzida durante 500 minutos, sendo retiradas alíquotas a cada intervalo de tempo e determinada a concentração de arseniato por EAA-GH.

3.5.3. Dessorção de As(V) de Mg-Al-Cl e Mg-Al-C em colunas de leito fixo

O processo de remoção de arsênio do adsorvente pelo método dinâmico foi realizado baseando-se nos resultados obtidos pelo estudo da adsorção empregando o sistema de batelada. Utilizou-se como eluente soluções de NaCl 10% (m/v) + NaOH 3% (m/v), NaCl 20% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e NaCl 30% (m/v) + NaOH 3% (m/v). Inicialmente saturou-se com As(V) uma massa de 100,0 mg de adsorvente, eluiu-se a coluna com água deionizada, para lavagem do As(V) não adsorvido, e depois procedeu-se a dessorção.

Para este estudo foi utilizado uma vazão de $1,25 \text{ mL min}^{-1}$, a concentração de arseniato na saída da coluna foi monitorada durante 550 minutos de experimento, a cada intervalo de tempo eram retiradas alíquotas e o arseniato quantificado por EAA-GH.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos HDLs e HDLCs

Abaixo são apresentadas as fotos dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-CO_3$ (Figura 5). Obteve-se para cada síntese aproximadamente 2,5 gramas de material ($M^{II}-M^{III}-CO_3$, $M^{II}-M^{III}-Cl$ e $M^{II}-M^{III}-C$) sendo essa massa variável de 1,8 a 3,2 gramas. Os materiais calcinados (HDLCs) apresentaram menor massa em relação aos demais devido à liberação da água de hidratação e CO_2 durante o aquecimento.



Figura 5. Fotografia dos materiais $M^{II}-M^{III}-CO_3$ sintéticos.

Destaca-se dentre os materiais a propriedade magnética observada no HDL $Ni-Fe-CO_3$ (Figura 6). Tal propriedade foi constatada, no entanto não será detalhada por não fazer parte dos objetivos desse trabalho.



Figura 6. Fotografia do material Ni-Fe- CO_3 sendo atraído por um ímã evidenciando sua propriedade magnética.

4.1.1 Razão molar dos metais constituintes dos HDLs

Após digestão das amostras em microondas e análise elementar por EAA calculou-se a razão molar dos metais $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$. Em todas as amostras a razão molar calculada obteve erro relativo menor que 12% e média entre erros de 4,5%. Os valores detalhados obtidos são apresentados no Anexo 1.

4.1.2. Espectroscopia no infravermelho (IV)

Nos Anexos 2, 3 e 4 são apresentados os espectros no IV dos materiais sintéticos $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{CO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{Cl}$ e $\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{C}$. A Figura 7(a) apresenta um espectro no IV típico de HDL, no exemplo o material Mg-Al- CO_3 . As bandas de absorção, presentes no espectro, a $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação H-O dos grupos OH da camada de hidróxidos (ANDRADE, 1997); uma banda de vibração correspondente à água aparece em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ e sua intensidade é dependente do tipo de ânion e da quantidade de água na região interlamelar (CONCEIÇÃO et al., 2007). Para a hidrotalcita em questão estas bandas ocorreram em 450 a 780 cm^{-1} , onde também são evidenciadas as bandas correspondentes as vibrações das ligações $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}$ e $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}$ (nesse caso Mg-O e Al-O).

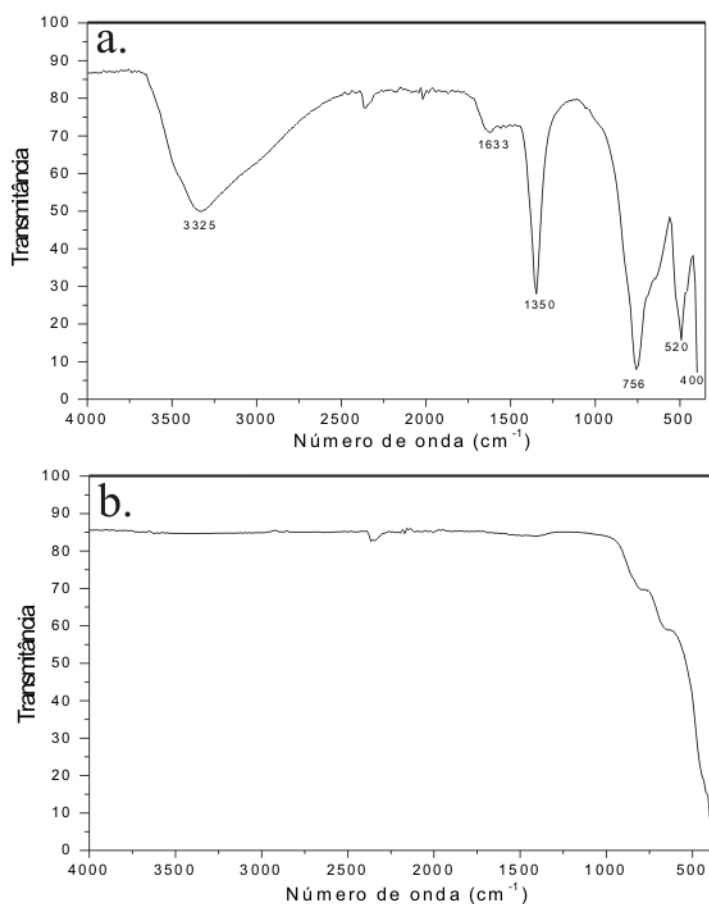


Figura 7. Espectros no IV do Mg-Al-CO₃ (hidrotalcita) a) HDL não calcinado e b) HDL após calcinação (HDLC).

A presença de um ombro em torno de 1400 cm⁻¹ ou de uma banda na região de 1360 cm⁻¹ tem sido atribuída à redução da simetria do carbonato e à desordem natural no espaço interlamelar evidenciando a presença do carbonato (BASTIANI, 2001 citado por CONCEIÇÃO, 2007). A Figura 7(b) apresenta um espectro no IV típico de HDLC, no exemplo o material Mg-Al-C. Após o tratamento térmico do HDL a 500°C, percebe-se o desaparecimento das bandas referentes às hidroxilas e carbonato indicando a perda de CO₂ e água como esperado.

A Figura 8 apresenta a comparação entre os espectros no IV de três materiais: a) Mg-Al-CO₃, b) Mg-Al-Cl sintetizado utilizando sais de cloreto e c) Mg-Al-Cl obtido após tratamento ácido (HCl 0,01 mol L⁻¹ por 10 horas) do Mg-Al-CO₃. Observa-se redução na banda em torno de 1400 cm⁻¹ marcando a diminuição da quantidade de CO₃²⁻ na estrutura. Enfatiza-se a similaridade entre os espectros dos materiais sintetizados a partir de sais de cloreto e

materiais tratados com ácido, isso demonstra a eficiência da utilização do ácido para obtenção dos produtos contendo como ânion interlamelar o Cl^- . Os demais materiais ($\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}\text{-CO}_3$) apresentaram mesma resposta frente ao tratamento ácido.

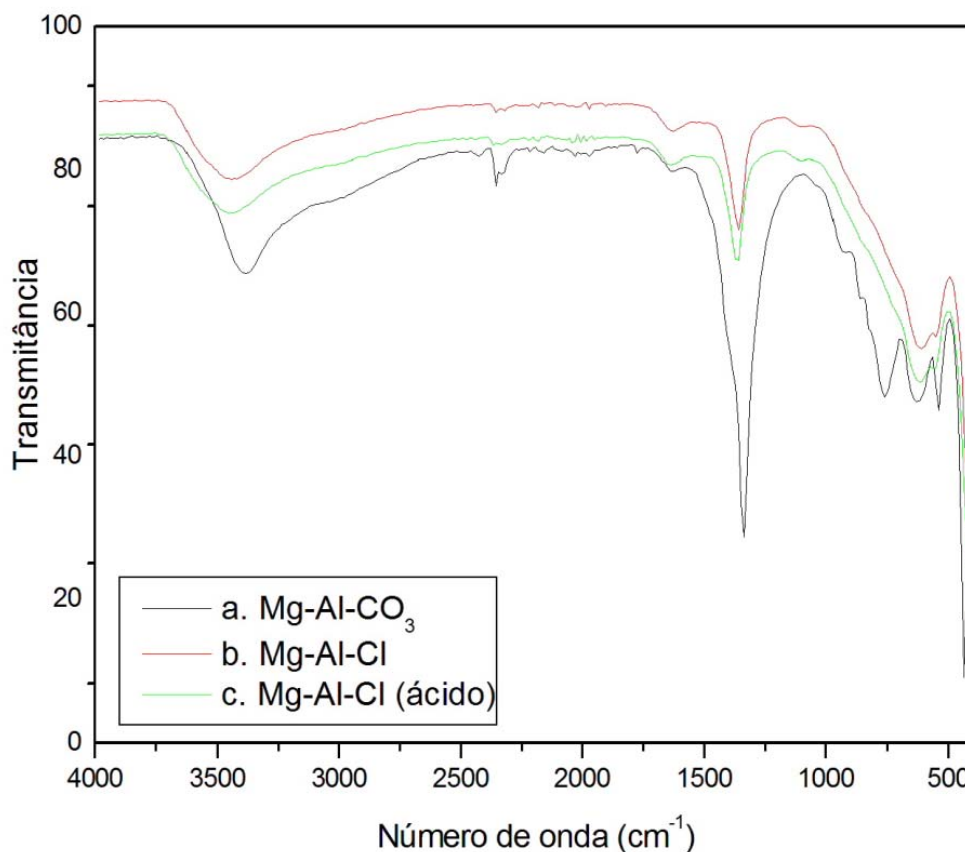


Figura 8. Comparação entre os espectros no IV dos materiais: a) Mg-Al-CO_3 , b) Mg-Al-Cl sintetizado utilizando sais de cloreto e c) Mg-Al-Cl obtido após tratamento ácido (HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por 10 horas) do Mg-Al-CO_3 .

4.1.3. Difração de raios X

Nos Anexos 5 e 6 são apresentados os difratogramas dos materiais sintéticos $\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}\text{-CO}_3$ e $\text{M}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{III}}\text{-Cl}$. A Figura 9 apresenta um difratograma típico de HDL, no exemplo o material Mg-Al-CO_3 . O resultado da análise por difratometria de raios X se assemelha ao encontrado na literatura (GILLMAN, 2006) confirmando que o espectro de difração se ajusta ao padrão cristalográfico do Mg-Al-CO_3 . A boa definição dos picos encontrados é um indicativo de boa cristalinidade para os materiais sintetizados, o que se deve à

proximidade dos raios iônicos de $M^{II}-M^{III}$ (Mg-Al, no caso exemplificado) (RODRIGUES, 2007).

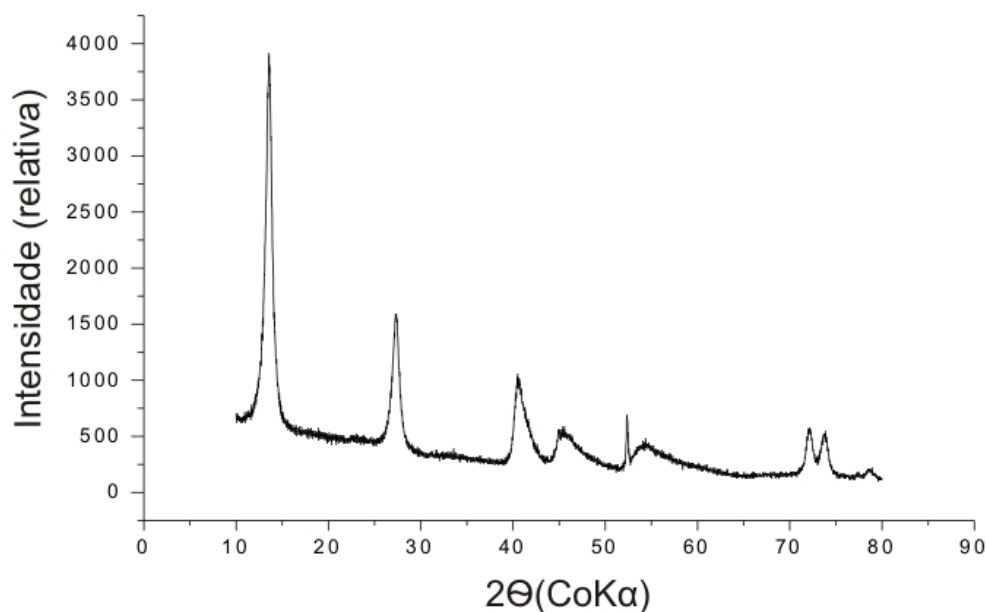


Figura 9. Difratoograma de Raios X do material Mg-Al-CO₃ utilizando tubo de cobalto e intervalo 2θ de 10 a 80°.

A Tabela 3 indica os valores dos ângulos 2θ e das distâncias interplanares d para o difratograma da Figura 9, juntamente com os valores de intensidade para cada pico.

Tabela 3. Valores do ângulo 2θ , distâncias interplanares e intensidade relativa para o difratograma da hidrotalcita obtido na Figura 9.

$[2\theta]$	d (Å)	Rel. Int. [%]
13,555	7,580	100,00
27,346	3,785	40,66
31,693	3,276	9,45
40,510	2,584	26,76
45,584	2,309	14,72
52,352	2,028	17,43
54,376	1,958	12,39
72,120	1,521	14,67
73,833	1,491	13,82
78,926	1,409	5,62

O pico de maior intensidade representa o valor d referente à soma da espessura da lamela e altura da região interlamelar, que pode chegar até 7,8 Å (RODRIGUES, 2007), dependendo do grau de hidratação. Com isso, estima-se que a hidrotalcita em questão não se apresenta no grau máximo de hidratação. Os picos obtidos para os valores de 2θ iguais a 13,555; 27,346 e 31,693 correspondem, respectivamente, aos planos de difração em (0 0 3), (0 0 6) e (0 1 2) e indicam que o material sintetizado apresenta simetria romboédrica (RODRIGUES, 2007).

4.2. Testes de adsorção

4.2.1. Dependência do pH dos HDLs e dos HDLCs na adsorção de As(V)

O pH, segundo DAS et al. (2006), é considerado um importante parâmetro que atua no controle do fenômeno da adsorção nas interfaces água-adsorvente sendo os mecanismos de adsorção influenciados por este aspecto. Verificou-se a influência deste parâmetro na remoção de As(V) pelos HDLs e HDLCs, testou-se 5 valores de pH: 2, 4, 6, 7 e 9. Os Anexos 7, 8 e 9 apresentam os resultados para todos os materiais testados ($M^{II}-M^{III}-CO_3$, $M^{II}-M^{III}-Cl$ e $M^{II}-M^{III}-C$).

Os HDLs Zn-Al- CO_3 , Ni-Al- CO_3 , Mg-Fe- CO_3 , Zn-Fe- CO_3 e Co-Fe- CO_3 apresentaram melhor percentual de adsorção em pH 7, já os seguintes HDLs apresentaram ótima adsorção em pH 6: Mg-Al- CO_3 , Co-Al- CO_3 , Ni-Fe- CO_3 . Os HDLs Mg-Al-Cl, Co-Al-Cl, Mg-Fe-Cl e Zn-Fe-Cl apresentaram melhor adsorção em pH 7, já os seguintes HDLs apresentaram ótima adsorção em pH 6: Ni-Fe-Cl, Zn-Al-Cl, Co-Fe-Cl e Ni-Al-Cl. O percentual de adsorção do As(V) aumenta com a diminuição do valor de pH, alcançando um valor máximo em pH entre 6 e 7 e valores mínimos próximos de 2. Isto pode ser justificado pela perda de estabilidade dos HDLs e conseqüente danificação de suas estruturas em valores baixos de pH, o que diminui significativamente a adsorção de oxiânions (GOH et al., 2008).

Com o aumento do valor de pH ocorre a diminuição da adsorção e isso pode ser atribuído à competição crescente entre grupos hidroxilas (OH^-) e as espécies de As(V) pelos sítios de adsorção, pois à medida que se aumenta o valor de pH, aumenta-se a concentração de hidroxilas (DAS et al., 2006). Outra

explicação é que os HDLs em questão apresentam ponto de carga zero (pH_{pcz}) no intervalo de pH de 6,8-8,9 e com isso, para $pH > pH_{pcz}$ a superfície do HDL apresenta-se carregada negativamente fazendo com que o HDL atue repelindo as espécies aniônicas de As(V). Porém, quando $pH < pH_{pcz}$ a superfície do adsorvente torna-se positivamente carregada, favorecendo assim a adsorção das espécies de arsênio(V) (YANG et al., 2005). Por outro lado, pode-se notar que em valor de pH igual a 2,0, houve diminuição da porcentagem de As(V) removida.

4.2.2. Adsorção relativa

Testou-se a adsorção relativa dos materiais sintéticos: $M^{II}-M^{III}-CO_3$, $M^{II}-M^{III}-Cl$ e $M^{II}-M^{III}-C$ nas proporções (M^{II}/M^{III}) 2:1, 3:1 e 4:1. Estudos preliminares indicam que a adsorção de arseniato em materiais calcinados é bastante superior quando comparado à adsorção em materiais não calcinados. A baixa capacidade adsorptiva dos HDLs, frente aos HDLCs, deve-se a forte interação do ânion carbonato com os metais na camada de hidróxidos (MIYATA, 1983, WANG et al., 1985).

A Figura 10 apresenta o percentual de adsorção dos materiais. Dentre os materiais que mais adsorveram As(V) destacam-se $Mg-Al-CO_3$, $Ni-Al-CO_3$, $Mg-Al-Cl$, $Ni-Al-Cl$, $Mg-Al-C$, $Ni-Al-C$ e $Zn-Fe-C$. Em estudos similares desenvolvidos com o ânion PO_4^{2-} observou-se a mesma tendência de adsorção sendo que $Mg-Al-CO_3$, $Ni-Al-CO_3$, $Mg-Al-C$ e $Zn-Fe-C$ também foram os que mais adsorveram PO_4^{2-} (DAS et al., 2006). O comportamento similar entre os ânios fosfato e arseniato ocorre principalmente devido às semelhantes características químicas do P e do As (SANTOS, 2006).

Com o objetivo de se obter o efeito da razão molar na remoção de arseniato testou-se três diferentes proporções (2:1, 3:1 e 4:1) de metais nos materiais $Mg-Al-CO_3$, $Mg-Al-Cl$, $Mg-Al-C$, $Ni-Al-CO_3$, $Ni-Al-Cl$ e $Ni-Al-C$. Apesar do percentual de adsorção do $Zn-Fe-C$ ter sido superior à adsorção dos materiais $Ni-Al-CO_3$, e $Ni-Al-Cl$ preferiu-se focar os estudos em apenas dois grupos de metais ($Mg-Al$ e $Ni-Al$). Observou-se que a porcentagem de adsorção diminui com o aumento da razão molar $M^{II}-M^{III}$ (Figura 11), isso é devido à maior quantidade relativa de M^{III} nas lamelas e maior carga líquida positiva na camada do hidróxido. Observações semelhantes foram feitas em

estudos envolvendo adsorção de selênio (YOU et al., 2001) e fosfato (DAS et al., 2006).

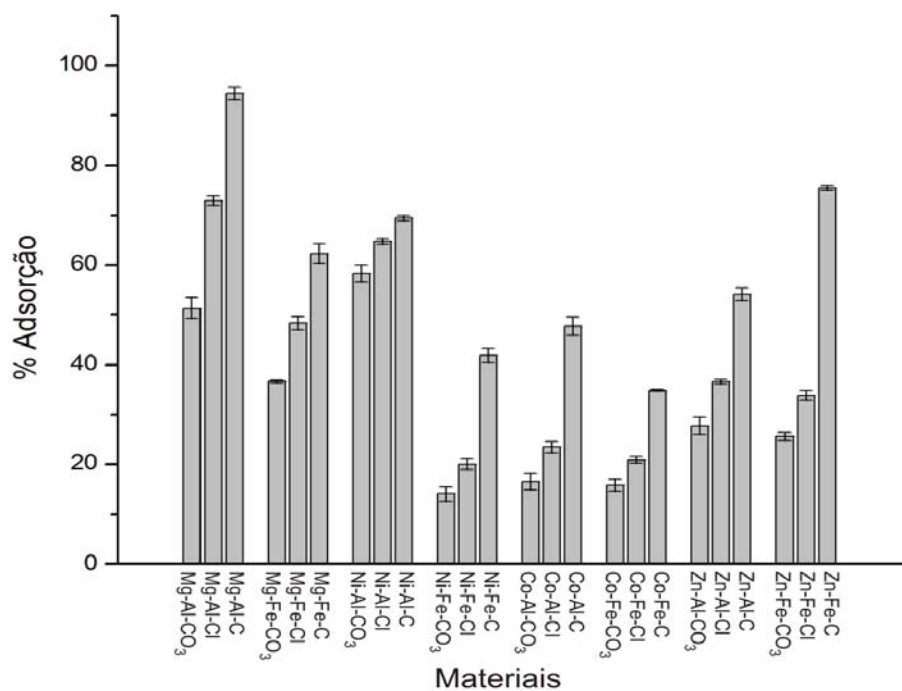


Figura 10. Efeito da composição dos $M^{II}-M^{III}-CO_3$, $M^{II}-M^{III}-Cl$ e $M^{II}-M^{III}-C$ na adsorção de arseniato. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) $75,0 \text{ mg L}^{-1}$; tempo = 24 h; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; massa de adsorvente = 50,0 mg e pH ótimo de adsorção para cada material.

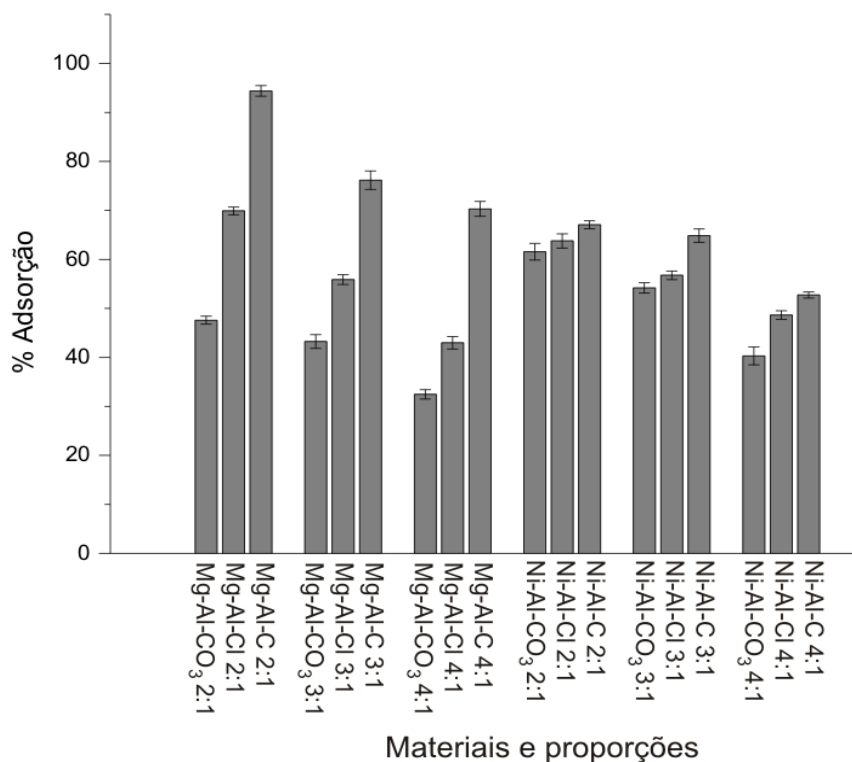


Figura 11. Efeito da razão M^{II} - M^{III} na adsorção de arseniato. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C; massa de adsorvente = 50,0 mg e pH 7,0.

4.2.3. Isotermas de adsorção

A curva isotérmica de adsorção é fundamental para investigar os sistemas de adsorção, porque descreve como os adsorvatos interagem com os adsorventes; esta informação é essencial para o aperfeiçoamento do uso dos mesmos. Além do estudo da adsorção relativa vê-se como fundamental o estudo da Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) dos materiais. A curva isotérmica mais comumente utilizada no estudo da adsorção de aniônios em HDLs é a de Langmuir (GOH et al., 2008), no entanto, os dados de equilíbrio deste experimento foram processados de forma comparativa de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich (DAS et al., 2006). A Tabela 4 apresenta os parâmetros de linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich dos materiais que obtiveram maior percentual de adsorção nos testes anteriores: Mg-Al-CO₃, Mg-Al-Cl, Mg-Al-C, Ni-Al-CO₃, Ni-Al-Cl e Zn-Fe-C. Além disso, apresenta o coeficiente de determinação (R^2) para cada material e modelo. De forma geral os dados experimentais foram bem ajustados à ambos os modelos, com R^2 superiores a 0,89. Os Anexos 10 e 11 apresentam as curvas de ajuste

dos dados experimentais utilizando o modelo de Langmuir e Freundlich para os materiais estudados.

Tabela 4. Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para os materiais Mg-Al-CO₃, Mg-Al-Cl, Ni-Al-CO₃, Mg-Al-C e Zn-Fe-C ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e seus respectivos coeficientes de determinação (R²).

Material	Parâmetros de Langmuir		Parâmetros de Freundlich	
	q máx (mg g ⁻¹)	R ²	K _F (L mg ⁻¹)	R ²
Mg-Al-CO ₃	17,02	0,96	3,9	0,97
Mg-Al-Cl	51,05	0,97	8,71	0,96
Ni-Al-CO ₃	22,29	0,93	7,66	0,91
Ni-AL-Cl	25,82	0,89	7,23	0,90
Mg-AL-C	90,36	0,98	18,85	0,95
Zn-Fe-C	66,50	0,98	4,55	0,95

Condições experimentais: soluções de As(V) variando de 5,0 a 250,0 mg L⁻¹ para os HDLs exceto Mg-Al-Cl; e 10 a 450 mg L⁻¹ para os HDLCs e Mg-Al-Cl; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C, massa de adsorvente = 50,0 mg e pH = 7.

4.2.4. Escolha dos dois HDLs, um não calcinado (HDL) e outro calcinado (HDLC) a serem utilizadas nos estudos posteriores

Tendo em vista o teste de adsorção relativa, a adsorção comparativa entre diferentes proporções dos metais M^{II}-M^{III} e as isotermas de adsorção estudadas, verifica-se que dentre os 24 materiais sintetizados Mg-Al-C e Mg-Al-Cl são os que apresentaram maior capacidade adsortiva em relação ao As(V), portanto os testes seguintes foram realizados utilizando estas matrizes.

4.2.5. Efeito da quantidade de adsorvente

No teste da quantidade de adsorvente verificou-se que a porcentagem de adsorção aumentou com o aumento da quantidade de adsorvente (Figura 12), mas manteve-se constante a partir de 50 mg, para a matriz Mg-Al-C, e 80 mg, para matriz Mg-Al-Cl. Isto está em conformidade com a característica heterogênia dos sítios que compõem a superfície dos materiais (CATTs e LANGMUIR, 1986 citado por DAS et al. 2006). Observou-se que para Mg-Al-C a capacidade de adsorção experimental de As(V) foi de 0,3 g g⁻¹. Já para Mg-Al-Cl observou-se capacidade de adsorção experimental de 0,1875 g g⁻¹.

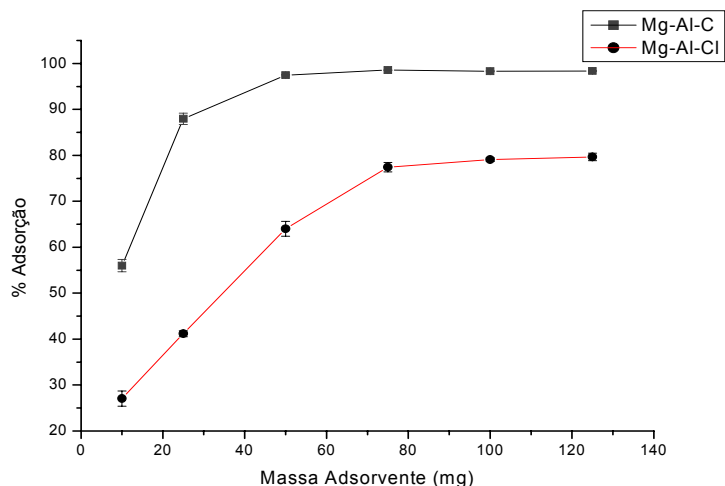


Figura 12. Efeito da quantidade de adsorvente utilizando massas de 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 125,0 mg do HDL e do HDLC. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; volume de solução 20 mL; tempo = 24 h; temperatura = 25 °C e pH = 7.

4.2.6. Efeito da concentração inicial e cinética de adsorção de As(V)

Testou-se a cinética de adsorção dos materiais, além disso, testou-se concentrações diferentes (de 1, 10, 91 e 191 mg L⁻¹ de As(V)) das soluções iniciais. Os experimentos cinéticos foram conduzidos no valor ótimo de pH para cada material, 7,0. A Figura 13 apresenta as curvas de adsorção no tempo para cada concentração estudada. O material Mg-Al-Cl atingiu mais rapidamente o equilíbrio. De forma geral os materiais submetidos às concentrações iniciais mais elevadas de As(V) demoraram maior tempo para atingirem o equilíbrio cinético, com exceção do Mg-Al-Cl, na concentração inicial 191 mg L⁻¹, que apresentou tempo de equilíbrio aproximadamente igual em três concentrações iniciais (1, 10 e 191 mg L⁻¹). O material que atingiu o equilíbrio em maior tempo foi o Mg-Al-C em uma concentração inicial de 191 mg L⁻¹. Levando em consideração tais resultados cinéticos utilizou-se nos demais testes tempo de contato matriz-solução de 24 horas, para assegurar que o equilíbrio fosse atingido.

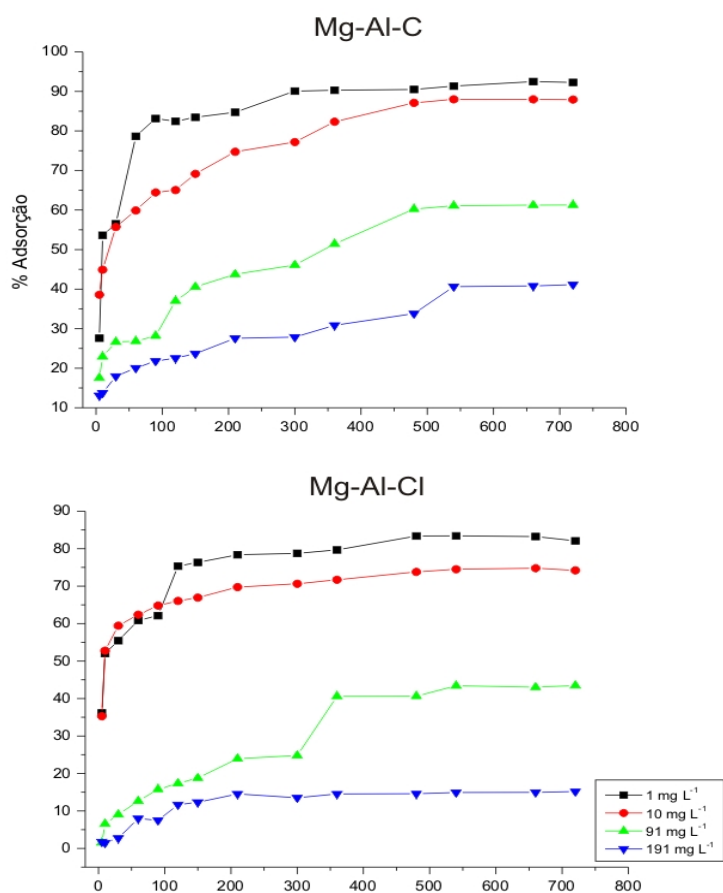


Figura 13. Cinética de adsorção dos materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl submetidos ao equilíbrio em soluções com concentrações iniciais de 1, 10, 91 e 191 mg L⁻¹ de As(V); alíquotas coletadas até 700 minutos; massa de adsorvente = 50,0 mg e pH = 7,0.

A fim de avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, utilizaram-se as formas linearizadas dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula definido pelas equações 5, 7 e 8 respectivamente. A aplicabilidade dos modelos foi avaliada pela correlação dos dados cinéticos. Ajustou-se aos modelos os valores obtidos na concentração de As(V) de 91 mg L⁻¹, para se obter um parâmetro referente ao valor intermediário entre os estudados (1, 10, 91 e 191 mg L⁻¹).

A Tabela 5 apresenta a avaliação de cada modelo cinético para o As(V) para o material Mg-Al-Cl. Os gráficos das regressões obtidas em cada modelo são apresentados no Anexo 12.

Dentre os modelos o da difusão intrapartícula apresenta melhor coeficiente de determinação, sendo observadas duas regiões de linearidade, a primeira obtida até aproximadamente 50% do valor da capacidade de adsorção durante o período de 300 minutos de agitação, e a segunda a partir do valor da

primeira regressão até a condição de equilíbrio, obtendo dessa forma dois valores da constante de difusão intrapartícula.

Tabela 5. Resultado dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(V) pelo material Mg-Al-Cl e aplicação dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

Pseudo-primeira-ordem ^a			Pseudo-segunda-ordem ^a		
Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)	R ²
46,77	1,22x10 ⁻³	0,922	50,762	9,43 x 10 ⁻⁵	0,955
Difusão intrapartícula ^a					
^b K _i mg g ⁻¹ min ⁻¹		^b R ²	^c K _{ii} mg/g min ^s		^c R ²
1,494		0,989	0,403		0,974

a. Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹, pH = 7, tempo de contato 12 horas.

b. Primeira região linear obtida pelo modelo de difusão intrapartícula.

c. Segunda região linear obtida pelo modelo de difusão intrapartícula.

O gráfico da regressão do modelo de difusão intrapartícula, em seus dois estágios de linearidade apresentou coeficiente linear diferente de zero, os valores de C' para primeira e segunda regressão foram respectivamente 0,28 e 29,43 mg g⁻¹. Este fato indica que estão ocorrendo outros fenômenos de interação entre adsorvente e adsorvato, e que o fenômeno da difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo de adsorção. Segundo BHATTACHARYYA e SHARMA (2005) a primeira região linear do modelo demonstra a adsorção instantânea na superfície do adsorvente e a segunda refere-se a difusão intrapartícula.

Tanto o modelo de pseudo-primeira-ordem como o modelo de pseudo-segunda-ordem apresentaram coeficiente de determinação elevados, mas inferiores aos obtidos para o modelo de difusão intrapartícula. Tais modelos foram aplicados por todo o intervalo de tempo estudado. Este fato indica que o processo de interação entre o adsorvente e o adsorvato é regido pela quimiossorção ou adsorção química (WU et al., 2001). O modelo de pseudo-segunda-ordem pode prever que o processo de adsorção envolve os elétrons de valência da espécie adsorvida e os sítios de adsorção do adsorvato (FAGUNDES et al., 2001). Encontrou-se para ambos os modelos valores de Q_e próximos do encontrado no teste de adsorção relativa, indicando correspondência entre os resultados e os modelos estudados.

A Tabela 6 apresenta a avaliação de cada modelo cinético para o As(V) para o material Mg-Al-C. Os gráficos das regressões obtidas em cada modelo é apresentado no Anexo 12.

Tabela 6. Resultado dos parâmetros cinéticos da adsorção de As(V) pelo material Mg-Al-C e aplicação dos modelos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula.

Pseudo-primeira-ordem ^a			Pseudo-segunda-ordem ^a		
Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)	R ²
55,52	1,43x10 ⁻³	0,939	60,71	2,178x10 ⁻⁴	0,988
Difusão intrapartícula ^a					
K _i mg g ⁻¹ min ⁻¹			R ²		
13,714			0,985		

a. Condições experimentais: As(V) 75 mg L⁻¹, pH = 7,00, tempo de contato 12 horas.

Os modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e da difusão intrapartícula apresentaram elevado coeficiente de determinação no ajuste dos dados experimentais: 0,939, 0,988 e 0,985, respectivamente. Nos modelos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem obtiveram-se valores de Q_e próximos do obtido no teste de adsorção relativa indicando correspondência entre modelos e confirmando bom ajuste dos dados experimentais aos modelos teóricos.

4.2.7. Efeito da temperatura e cálculo de parâmetros termodinâmicos

A Figura 14 apresenta o percentual de adsorção de arseniato em função da temperatura. A adsorção diminui com o aumento da temperatura, isso sugere que a interação adsorvente adsorvato é de natureza exotérmica. Como o processo adsortivo é dependente da temperatura associa-se a reação de adsorção aos parâmetros termodinâmicos como a mudança de energia livre (ΔG°) e a variação da entalpia (ΔH°). Tais parâmetros são calculados utilizando as seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

Nas quais ΔG° é a variação de energia livre do sistema, kcal mol⁻¹; ΔH° é a variação de entalpia, kcal mol⁻¹; ΔS° é a variação de entropia, kcal mol⁻¹ (K); T é a temperatura absoluta, (K); R é a constante universal dos gases = 1,986 cal mol⁻¹ (K); K_{eq} é a constante de equilíbrio; para uma diluição infinitesimal. A constante pode ser expressa como:

$$K_d = [As_{(ad)}]/[As_{(aq)}] \quad (16)$$

Na qual K_d é o coeficiente de adsorção (ou distribuição) no equilíbrio; adimensional por tratar-se de constante ; $[As_{(ad)}]$ = quantidade de As retido na matriz, mol; e $[As_{(aq)}]$ = quantidade de arsênio restante na solução de equilíbrio, mol.

Os valores de energia livre de Gibbs padrão para adsorção (ΔG°) pode ser reescrita em termos do coeficiente de distribuição (K_d) (Burchill et al., 1981)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (17)$$

O calor de adsorção padrão pode ser determinada pela equação de Vant't Hoff, como segue

$$\ln K_d = -\Delta H^\circ/RT + constante \quad (18)$$

Plota-se $\ln K_d$ versus $1/T$. Obtém-se assim uma função linear e ΔH° pode ser estimado pela inclinação da curva, através da regressão linear dos dados plotados (Figura 15). Os valores de ΔH° e ΔS foram avaliados a partir da inclinação da curva obtida; os valores dos parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 7. O valor negativo de ΔH° confirma a natureza exotérmica da adsorção. Os valores negativos de ΔG° nas diferentes temperaturas (30 – 60 °C) indicam a natureza espontânea da reação de adsorção do arseniato. O valor negativo de ΔS° indica não favorecimento para a ocorrência da reação em termos entrópicos, no entanto há uma compensação do efeito da entropia pelo efeito da energia livre e da entalpia: os

valores de ΔS° são relativamente menores e tanto ΔG° quanto ΔH° indicaram espontaneidade da reação.

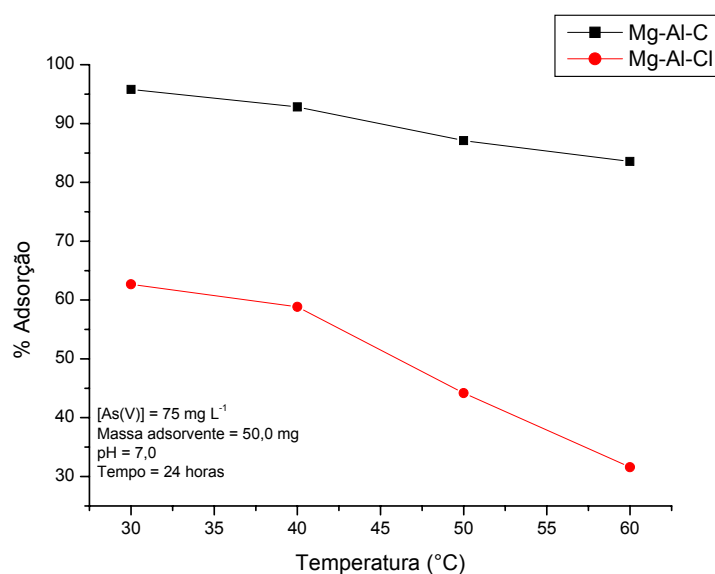


Figura 14. Adsorção percentual de As(V) em função da temperatura. Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo = 24 h; temperatura = 30, 40, 50 e 60 °C; pH = 7,0.

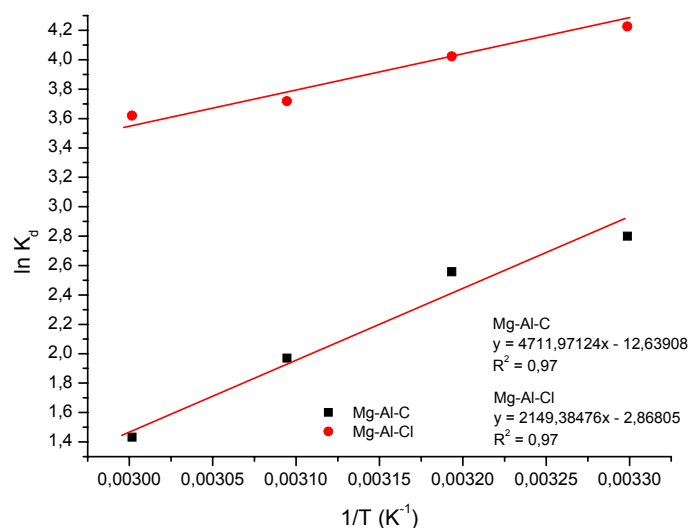


Figura 15. Vant't Hoff plotado para adsorção de arseniato em Mg-Al-C e Mg-Al-Cl e suas respectivas regressões lineares.

Tabela 7. Coeficiente de adsorção no equilíbrio e parâmetros termodinâmicos obtidos para reação de adsorção em diversas temperaturas (30-60°C).

Temperatura (°C)	Mg-Al-C				Mg-Al-Cl			
	K_d	ΔG° (kcal mol ⁻¹)	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (kcal mol ⁻¹)	K_d	ΔG° (kcal mol ⁻¹)	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (kcal mol ⁻¹)
30	4,19	-0,86	-4,711	-0,018	37,32	-1,96	-2,149	-0,00056
40	7,17	-1,23			41,16	-2,02		
50	12,90	-1,64			55,82	-2,18		
60	16,44	-1,85			68,42	-2,29		

Condições experimentais: concentração inicial de As(V) 75,0 mg L⁻¹; tempo = 24 h; massa de adsorvente = 50,0 mg e pH = 7.

4.2.8. Efeito da competição de ânions na capacidade de adsorção do As(V)

Espera-se que a presença de outros ânions interfira no processo de adsorção de AsO_4^{3-} . A fim de testar a competição de ânions pelos sítios ativos dos materiais, colocaram-se concentrações equimolares (1 mmol L^{-1}) de As (V) e outros ânions (Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} e PO_4^{3-}) em contato por 24 horas com as matrizes em estudo. Após esse tempo mediu-se a concentração de As(V) em equilíbrio na solução. Dessa forma calculou-se a quantidade de As(V) adsorvida em cada ensaio de competição. A Tabela 8 apresenta o percentual de adsorção de As(V) em cada ensaio de competição. Evidencia-se a maior afinidade para ânions com maior densidade de carga em comparação com ânions monovalentes (MIYATA, 1983; DUTT e PURI, 1989; YOU et al, 2001).

Em relação ao fosfato existe o fato da semelhança química com o arsênio, haja vista que eles pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica (DAMBIES et al. 2000). DAS et al. (2006) encontraram adsorções relativas semelhantes em estudos de competição de ânions envolvendo PO_4^{3-} e outros ânions (Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SeO_3^{2-}). De forma geral os hidróxidos duplos lamelares por ele estudados apresentaram características semelhantes aos materiais utilizados nesse trabalho, sendo que ânions com maior densidade de carga competiram mais pelos sítios dos HDLs e HDLCs.

Tabela 8. Percentual de adsorção de AsO_4^{3-} em testes de competição de ânions

Mg-Al-C		Mg-Al-Cl	
Ânion(s) adicionado(s)	Arseniato adsorvido(%)	Ânion(s) adicionado(s)	Arseniato adsorvido (%)
AsO_4^{3-}	95,1	AsO_4^{3-}	63,3
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	78,2	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Cl}^-$	45,0
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^-$	88,1	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^-$	55,4
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-$	92,3	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{NO}_3^-$	59,8
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	87,5	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	47,4
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{SeO}_3^{2-}$	83,6	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{SeO}_3^{2-}$	54,2
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$	67,9	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$	36,6

Condições experimentais: concentrações equimolares (1 mmol/L^{-1}) de As(V) e demais ânions; tempo = 24 h; temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; massa de adsorvente = 50,0 mg e pH = 7.

4.3. Experimentos de dessorção do As(V)

Procederam-se os testes de dessorção em ciclos a fim de retirar o máximo de As(V) adsorvido. Como a dessorção atingiu o máximo de 100% no Mg-Al-Cl já no segundo ciclo realizou-se o experimento em dois ciclos para todos os casos. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9. Para ambos os materiais obteve-se percentual de dessorção elevado utilizando-se as soluções NaOH 3%(m/v) e 20%(m/v) e as combinações NaCl 20%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 30%(m/v) + NaOH 3%(m/v) e NaCl 30%(m/v) + NaOH 6%(m/v). No entanto as concentrações 20%(m/v) de NaOH e 6%(m/v) de NaOH + 30%(m/v) de NaCl prejudicaram as lamelas das matrizes, situação evidenciada pela caracterização por difração de raios-X dos materiais após submetidos aos ensaios de dessorção. A Figura 16 apresenta o difratograma de raios X do material Mg-Al-Cl após dessorção utilizando a solução 30%(m/v) NaCl + 6%(m/v) NaOH.

Os melhores resultados foram obtidos com as combinações NaCl 20%(m/v) + NaOH 3%(m/v), NaCl 30%(m/v) + NaOH 3%(m/v). Percebeu-se uma contribuição aditiva dos ânions cloreto e hidroxila, uma vez que melhores resultados são alcançados à medida que se aumenta a concentração de ambos em uma determinada solução até o limite no qual ocorre a destruição das lamelas. Tal característica está em conformidade com Yang et al. (2005), que verificaram que a dessorção de As(V) está relacionada tanto com a espécie aniônica quanto com a concentração desta na solução de dessorção.

Tabela 9. Soluções dessorventes e percentual de dessorção para os materiais Mg-Al-Cl e Mg-Al-C em ensaios realizados em dois ciclos.

Dessorventes*	% Dessorção Mg-Al-C		% Dessorção Mg-Al-Cl	
	1° Ciclo	2° Ciclo	1° Ciclo	2° Ciclo
NaCl 30%	26,4	54,0	47,5	54,7
NaOH 3%	62,2	90,4	62,7	78,9
NaOH 20%	73,2	97,0	72,9	81,0
NaCl 5% + NaOH 3%	63,6	92,6	85,1	93,4
NaCl 10% + NaOH 3%	61,5	97,9	87,5	95,4
NaCl 20% + NaOH 3%	62,7	89,8	94,9	100,0
NaCl 30% + NaOH 3%	79,7	95,8	94,4	100,0
NaCl 30% + NaOH 6%	68,5	99,3	98,5	100,0

Condições experimentais: concentração inicial de As(V) para adsorção 75,0 mg L⁻¹; tempo = 24 h; massa de adsorvente = 50,0 mg; pH = 7,0 e soluções dessorventes utilizadas segundo proposta de Kuzawa et al., 2006. * valores percentuais expressos em m/v.

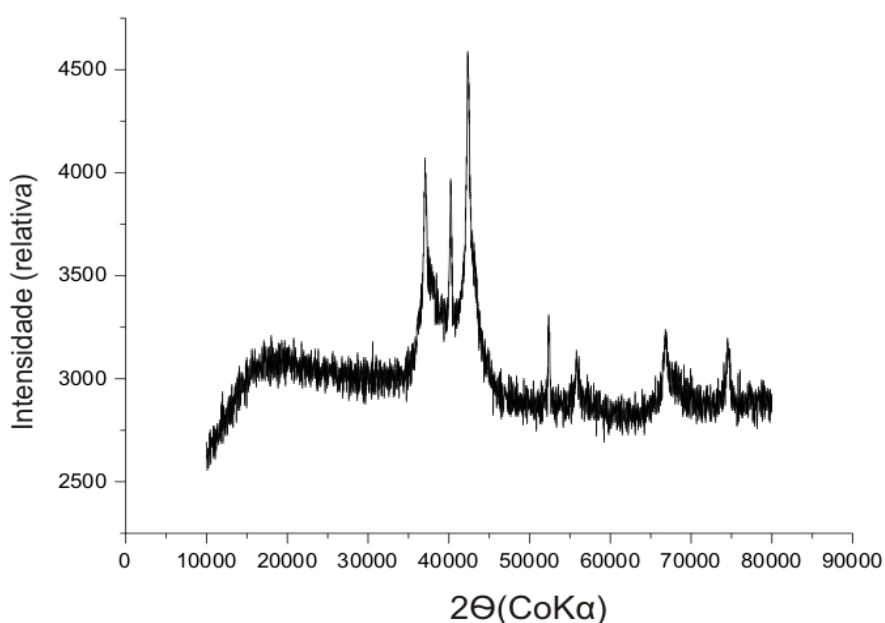


Figura 16. Difratograma de raios-X do material Mg-Al-Cl, explicitando a destruição lamelar após dessorção utilizando a solução 30% NaCl + 6% NaOH.

4.4. Amostras de águas naturais

Os parâmetros físico-químicos: pH, temperatura, Eh, salinidade, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido obtidos das amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais estão representados na Tabela 10.

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

A presença de metais como Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, e, Al, no caso da amostra de água coletada no Ribeirão do Carmo, está provavelmente associada com intemperismo dos minerais (GONÇALVES et al., 2007). Na Tabela 11 estão representadas as concentrações desses metais presentes na amostras coletadas. E a Tabela 12 apresenta a concentração de ânions nas águas analisadas.

Tabela 10. Características físicas e químicas das águas coletadas da cidade de Ouro Preto-MG.

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

Tabela 11. Concentração de metais nas amostras de águas naturais coletadas na região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

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

^aValor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão; ^b valores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Continuação da Tabela 11.

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

^aValor médio (n = 2) ± estimativa do desvio padrão

^bvalores precedidos pelo símbolo < indicam limite de detecção.

Tabela 12. Resultado obtido das análises dos ânions cloreto, nitrato e fosfato nas amostras de águas da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

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

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

De acordo com os dados da Tabela 13, arsênio foi detectado em todos os pontos de coleta. O As(V) foi encontrado em concentrações variando de 2,57 a 164,60 µg L⁻¹ e As(III) variando de 0,25 a 31,28 µg L⁻¹. As amostras que contêm concentrações impróprias para o consumo humano, ou seja, concentração de arsênio total acima de 10,0 µg L⁻¹, são Lago da Fonte Chico Rei, Padre Faria, Residência, Ribeirão do Carmo e Lages. Cabe lembrar que as concentrações de As determinadas nas amostras de água são representativas do momento da amostragem e podem sofrer variações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo. Isto porque há uma relação direta entre as concentrações de As(V) e o regime pluviométrico. Nos períodos mais chuvosos, os valores das concentrações de As(V) são mais altas (GONÇALVES et al., 2007). No entanto, a coleta foi realizada em um período menos chuvoso e por isso os pontos de coleta podem apresentar valores ainda mais altos de arsênio em outras épocas do ano.

Tabela 13. Resultado obtido das concentrações de As(III) e As (V) em amostras de águas coletadas na cidade de Ouro Preto e Ribeirão do Carmo.

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

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

Observa-se que, as espécies de As(III) apresentaram valores de concentração menores que as espécies de As(V). O potencial redox e pH são os fatores mais importantes no controle da especiação de As (SMEDLEY et al., 2002). Os resultados são portanto, condizentes com as características oxidantes da água, ou seja, valores de Eh altos e pH menores que 7,0 e valores de oxigênio dissolvido entre 12,24 e 21,48 (Tabela 10).

As altas concentrações de arsênio encontradas nas amostras de água da região do quadrilátero ferrífero se devem principalmente ao processo de oxidação natural da arsenopirita e da pirita encontradas nas rochas auríferas sulfetadas. O processo de oxidação desses sulfetos é promovido pelo intemperismo, há a formação de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de arsenato de ferro com baixa cristalinidade, e a liberação do As em solução para a água subterrânea. Posteriormente, devido à elevação do pH do meio, há a dissolução incongruente da escorodita ou do arsenato de ferro com baixa cristalinidade previamente formados, o que resulta na formação de goethita e liberação do As em solução para a água subterrânea (BORBA et al., 2004).

As Tabelas 14 e 15 apresentam os percentuais de adsorção, de As(V) adicionado às águas naturais coletadas no Quadrilátero Ferrífero-MG, das matrizes sintéticas Mg-Al-C e Mg-Al-Cl. Os resultados indicam que as menores porcentagens de remoção de arsênio, para ambos adsorventes, ocorreram para a amostra de água coletada que continham o ânion fosfato e valores de remoção que variaram de 82,65 a 94,66% para o material Mg-Al-Cl e 77,50 a

95,65 para o material Mg-Al-C, todos os valores percentuais foram apresentados em relação a concentração inicial.

Tabela 14. Resultado obtido da remoção de As das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente Mg-Al-Cl.

Amostra	^aCe (mg L⁻¹)	Remoção (%)
Fonte do Bem Querer	0,28 ± 0,0012	86,67
Bica da Fonte Chico Rei	0,22 ± 0,0023	89,22
Lago da Fonte Chico Rei	0,14 ± 0,0023	93,14
Ribeirão do Carmo	0,35 ± 0,0055	82,56
Fonte Bandeirantes	0,17 ± 0,0023	91,54
Padre Faria	0,20 ± 0,0043	90,98
Residência	0,13 ± 0,022	93,51
Fonte Lages	0,12 ± 0,004	94,66

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

Tabela 15. Resultado obtido da remoção de As das amostras de águas provenientes da região do Quadrilátero Ferrífero pelo adsorvente Mg-Al-C.

Amostra	^aCe (mg L⁻¹)	Remoção (%)
Fonte do Bem Querer	0,12 ± 0,034	94,58
Bica da Fonte Chico Rei	0,10 ± 0,044	95,67
Lago da Fonte Chico Rei	0,12 ± 0,077	94,56
Ribeirão do Carmo	0,45 ± 0,009	77,50
Fonte Bandeirantes	0,11 ± 0,011	94,55
Padre Faria	0,13 ± 0,089	93,54
Residência	0,09 ± 0,021	96,11
Fonte Lages	0,10 ± 0,086	95,65

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

4.5. Montagem da coluna de leito fixo e testes de adsorção

4.5.1. Determinação das curvas de ruptura com vazão 1,25 e 2,50 mL min⁻¹ e massas de adsorventes de 50,0, 100,0 e 150,0 mg

As curvas de ruptura consistem na avaliação do comportamento da adsorção em relação ao tempo, neste procedimento considera-se o efeito de dispersão e transferência de massa até a completa saturação do adsorvente (VASQUES, 2008).

Estudaram-se as curvas em diferentes massas de leito, sendo elas de 50, 100, 150 mg dos adsorventes Mg-Al-Cl e Mg-Al-C. Adotou-se um fluxo de 1,25 e 2,50 mL min⁻¹. As características das curvas de ruptura e os dados do

tempo de saturação e de quebra de eficiência do material Mg-Al-C estão, respectivamente, dispostos na Figura 17 e Tabela 16.

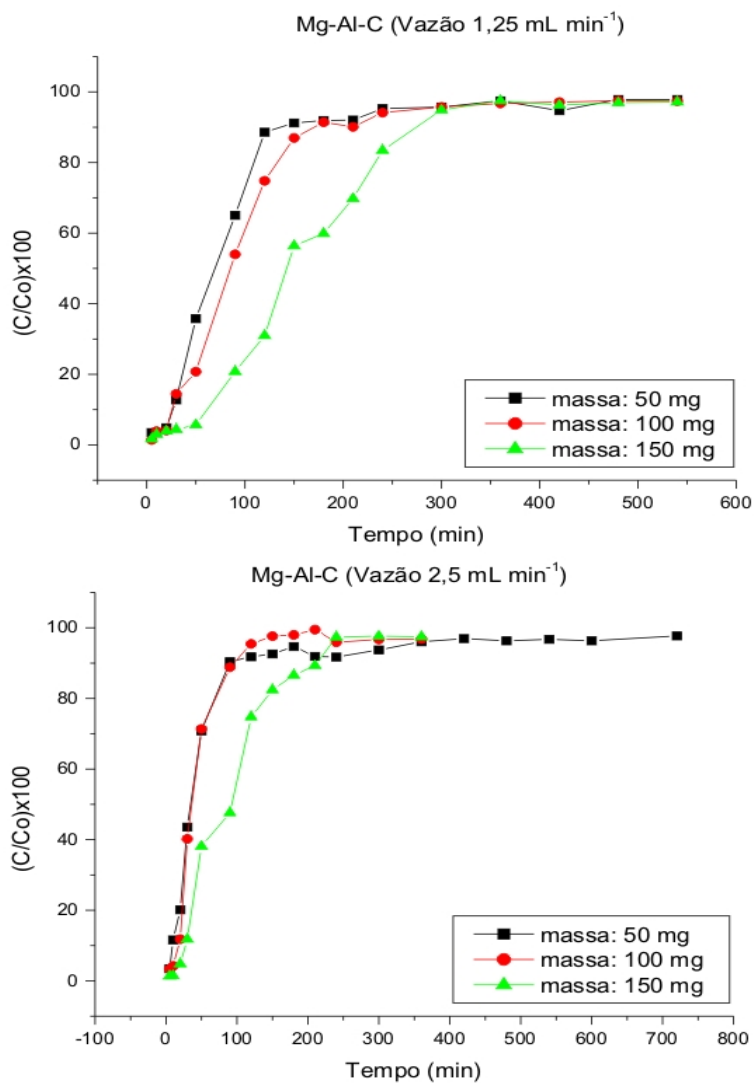


Figura 17. Avaliação da massa do leito na adsorção de As(V) em Mg-Al-C em fluxo contínuo: As(V) a 75 mg L⁻¹, vazão = 1,25 mL min⁻¹, pH = 7,0.

Tabela 16. Parâmetros das colunas recheadas com Mg-Al-C estudadas com a variação da massa do leito e vazão fixa, de 1,25 e 2,5 mL min⁻¹.

Parâmetros	1,25 mL min ⁻¹			2,50 mL min ⁻¹		
Massa adsorvente (mg)	50	100	150	50	100	150
Tempo de saturação (min)	240	300	360	90	150	240
Quebra de eficiência a 5% (min)	20	30	50	10	20	30

A Figura 18 e Tabela 17 apresentam, respectivamente, as características das curvas de ruptura e os dados do tempo de saturação e de quebra de eficiência do material Mg-Al-Cl.

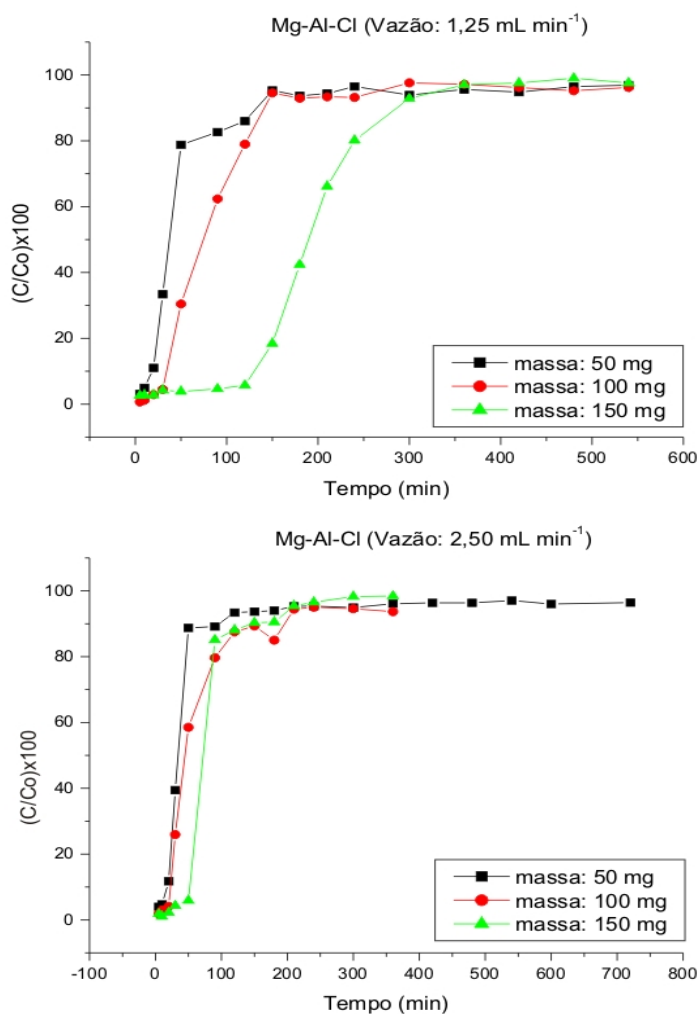


Figura 18. Avaliação da massa do leito na adsorção de As(V) em Mg-Al-Cl em fluxo contínuo: As(V) a 75 mg L⁻¹, pH = 7,0.

Tabela 17. Parâmetros das colunas recheadas com Mg-Al-Cl estudadas com a variação da massa do leito e vazão fixa, de 1,25 e 2,5 mL min⁻¹.

Parâmetros	1,25 mL min ⁻¹			2,50 mL min ⁻¹		
Massa adsorvente (mg)	50	100	150	50	100	150
Tempo de saturação (min)	300	360	420	210	240	300
Quebra de eficiência a 5% (min)	30	50	90	20	30	50

Pôde-se observar que o tempo de saturação da coluna e a quebra de eficiência a 5% aumentou com o aumento da massa de adsorvente, isso se deve ao aumento dos sítios disponíveis para adsorção. Observou-se também diminuição do tempo de saturação e da quebra de eficiência a 5% com o aumento da vazão do leito.

4.5.2. Determinação do tempo de contato

Em sistemas de leito fixo a capacidade de adsorção é dependente do contato entre a solução e o adsorvente e dos poros da coluna gerado pelo empacotamento do sólido.

Empty Bed Contact Time (EBCT) é definido como tempo necessário para que toda solução entre em contato com o material adsorvente durante a eluição das colunas de leito fixo (FAGUNDES, 2007). Os valores de EBCT foram obtidos pela equação 9. Os dados relativos ao tempo de contato para ambos os materiais testados, Mg-Al-C e Mg-Al-Cl, nas duas vazões, 1,25 e 1,50 mL min⁻¹, são apresentados na Tabela 18.

Pode-se notar que ocorre aumento no tempo de contato com o aumento da altura do leito, medida conforme a massa utilizada em cada experimento. Isso deve-se ao fato da maior distância a ser percorrida pela zona frontal do fluido até o final do leito. A vazão também exerce influência no tempo de

contato entre a solução e o adsorvente, a medida que se diminui o fluxo da solução pelo leito, aumenta-se o tempo de contato entre o fluido e o sólido adsorvente.

Tabela 18. Tempo de contato estimado segundo altura do leito utilizando os materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl nas vazões de 1,25 e 2,50 mL min⁻¹.

Mg-Al-C				
Vazão	1,25 mL min ⁻¹		2,50 mL min ⁻¹	
Massa de adsorvente (mg)	Altura da coluna (cm)	EBCT (min)	Altura da coluna (cm)	EBCT (min)
50	1,3	0,204	1,3	0,102
100	2,4	0,377	2,4	0,189
150	3,7	0,581	3,7	0,290

Mg-Al-Cl				
Vazão	1,25 mL min ⁻¹		2,50 mL min ⁻¹	
Massa de adsorvente (mg)	Altura da coluna (cm)	EBCT (min)	Altura da coluna (cm)	EBCT (min)
50	1,2	0,188	1,3	0,102
100	2,4	0,377	2,3	0,181
150	3,8	0,596	3,9	0,306

4.5.3. Determinação da capacidade de adsorção

Avaliou-se a dependência da capacidade máxima de adsorção (Q) em relação ao fluxo de solução e a massa de adsorvente no leito. Estudou-se as massas 50, 100 e 150 mg nas vazões 1,25 e 2,50 mL min⁻¹. Os parâmetros foram calculados utilizando a Equação 10, resolvendo-se a integral pelo método da integração numérica. Os resultados são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Capacidade de adsorção (Q) dos materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl utilizando massas de adsorvente de 50, 100 e 150 mg e vazões de 1,25 e 2,50 mL min⁻¹.

Mg-Al-C						
	Vazão 1,25 mL min ⁻¹			Vazão 2,5 mL min ⁻¹		
Massa (mg)	50	100	150	50	100	150
Q (mg/g)	313,73	470,59	941,18	136,75	205,13	516,45
Mg-Al-Cl						
	Vazão 1,25 mL min ⁻¹			Vazão 2,5 mL min ⁻¹		
Massa (mg)	50	100	150	50	100	150
Q (mg/g)	244,73	367,11	734,21	201,26	253,39	306,78

Verificou-se uma dependência entre os parâmetros capacidade de adsorção (Q) da coluna em relação às variáveis massa de adsorvente e vazão da solução. Ressalta-se que a massa do adsorvente está diretamente relacionada com a altura do leito, essa consideração é importante pois a variável utilizada na Equação para cálculo de Q é a altura do leito. Para tanto fez-se a medição da altura recheada nas colunas obtendo-se os valores apresentados na Tabela 18. Observa-se que a capacidade de adsorção aumenta com a altura do leito para uma mesma vazão, fato relacionado à maior massa de adsorvente na coluna.

Comparando-se a capacidade de adsorção para as massas estudadas nas vazões de 1,25 e 2,50 mL min⁻¹, observou-se que para menor vazão a capacidade de adsorção também é maior.

MARQUES NETO (2010) realizou estudos de adsorção de íons arseniato em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada e também observou a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da vazão do fluído e Q de 90,34 mg g⁻¹ para adsorção de As(V) em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada em colunas de 2 cm de altura, vazão de 2 mL min⁻¹ e pH 7,0. COSTODES-TATY et al (2005), realizaram estudos de adsorção de íons metálicos em coluna de leito fixo utilizando como adsorvente resíduos de *Pinus sylvestris* e observaram o mesmo fenômeno. Segundo estes autores, quando o processo é controlado

pela difusão intrapartícula, o aumento da taxa de fluxo conduz a uma baixa capacidade de sorção do leito. Quando a taxa de fluxo diminui, o tempo de contato na coluna é maior, e a difusão intrapartícula torna-se mais efetiva, pois os íons metálicos têm mais tempo para difundir entre as partículas do adsorvente e uma maior capacidade de adsorção é obtida.

4.5.4. Efeito da competição do ânion PO_4^{3-} na adsorção de As(V) pelo método dinâmico

Testou-se, no sistema em batelada, a influência de diversos ânions na adsorção de As(V). A capacidade de adsorção de As(V) pelos adsorventes Mg-Al-Cl e Mg-Al-C em coluna de leito fixo foi avaliada de acordo com os resultados obtidos em sistema de batelada, no qual observou-se maior interferência na adsorção de As(V) pelo íon fosfato, dessa forma realizaram-se os ensaios para as concentrações de 1,0; 10,0 e 30,0 mmol L^{-1} utilizando o sal KH_2PO_4 e As(V) na concentração de 75 mg L^{-1} (aproximadamente a 1 mmol L^{-1}).

O sistema foi mantido sob fluxo contínuo de 1,25 mL min^{-1} em uma coluna contendo 100 mg de adsorvente, a cada intervalo de tempo eram retiradas alíquotas da solução no final da coluna, durante 500 minutos de experimento.

Os perfis das curvas de rupturas são mostrados na Figura 19, observa-se o fosfato influenciando mais expressivamente o material Mg-Al-Cl, sendo que no material Mg-Al-C, nas condições do experimento, a competição foi menos significativa.

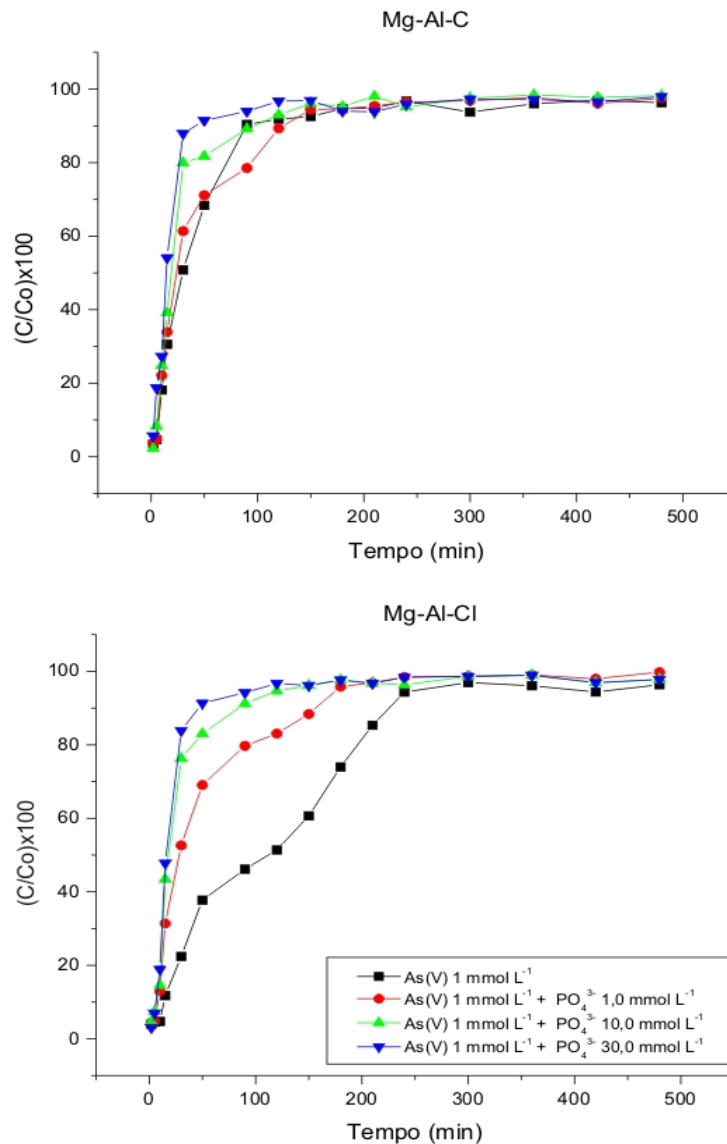


Figura 19. Perfis das curvas de ruptura na competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, vazão constante de 1,25 mL min⁻¹, massa 100,0 mg dos adsorventes Mg-Al-C e Mg-Al-Cl.

Na Tabela 20 são apresentados os valores de tempo de saturação e quebra de eficiência a 5% para as soluções de As(V) puro e As(V) mais concentrações de 1,0, 10,0 e 30,0 mmol L⁻¹ de fosfato. Observa-se que ocorre uma diminuição no tempo de quebra de eficiência calculado para 5% da concentração inicial, bem como para a saturação com o aumento da concentração do fosfato na solução, dessa forma fica evidente que o fosfato compete de forma significativa pelos sítios de adsorção com o As(V), o mesmo comportamento foi observado nos estudos pelo método em batelada.

Tabela 20. Competição do íon fosfato na adsorção de As(V) em coluna de leito fixo, As(V) a 75 mg L⁻¹, altura do leito 3 cm, vazão 2 mL min⁻¹.

	Mg-Al-C				Mg-Al-Cl			
	0	1	10	30	0	1	10	30
Concentração PO ₄ ³⁻ (mmol L ⁻¹)	0	1	10	30	0	1	10	30
Tempo de saturação (min)	240	210	150	120	300	240	150	120
Quebra de eficiência a 5% (min)	10	10	5	5	15	10	5	5

IOANNIS et al., 2002, estudaram a adsorção de arsênio em coluna de leito fixo por óxidos de ferro, avaliando a competição do ânion fosfato, observou-se que para concentrações acima de 50 µg L⁻¹ ocorreu inibição significativa na remoção de arsênio. Dessa forma, os adsorventes testados neste trabalho apresentam-se menos seletivos na remoção de arsênio de águas, sendo que para concentrações de fosfato acima de 1 mmol L⁻¹ verificou-se uma interferência significativa na remoção de arsênio.

4.5.5. Dessorção de As(V) de Mg-Al-C e Mg-Al-Cl em colunas de leito fixo

A fim de avaliar a reversibilidade do processo adsorvivo realizaram-se os estudos de dessorção de As(V) pelo método dinâmico. Inicialmente promoveu-se a saturação do leito constituído por 100,0 mg de adsorvente, com solução de As(V) na concentração de 75 mg L⁻¹. Em seguida os adsorventes Mg-Al-Cl e Mg-Al-C foram lavadas com água purificada (Milli-Q[®]) para retirar o excesso de arsênio não adsorvido, este procedimento foi realizado em seis colunas que tinham as mesmas características. Após a etapa de saturação do adsorvente com As(V), realizou-se a eluição da coluna com as soluções dessorvedoras constituídas de NaCl 10% (m/v) + NaOH 3% (m/v), NaCl 20% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e NaCl 30% (m/v) + NaOH 3% (m/v) aplicando-se uma vazão de 1,25 mL min⁻¹.

A Figura 20 indica os resultados de dessorção obtidos para as condições supracitadas, sendo que há na figura uma ampliação do intervalo de tempo 0 a 10 minutos da dessorção do material Mg-Al-Cl. A dessorção

completa da coluna Mg-Al-Cl ocorreu a partir dos 50 minutos para todas as soluções dessorvedoras. Já para coluna preenchida com Mg-Al-C a dessorção completa ocorreu em aproximadamente 350 minutos utilizando a solução NaCl 10% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e 250 minutos utilizando as soluções NaCl 20% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e NaCl 30% (m/v) + NaOH 3% (m/v).

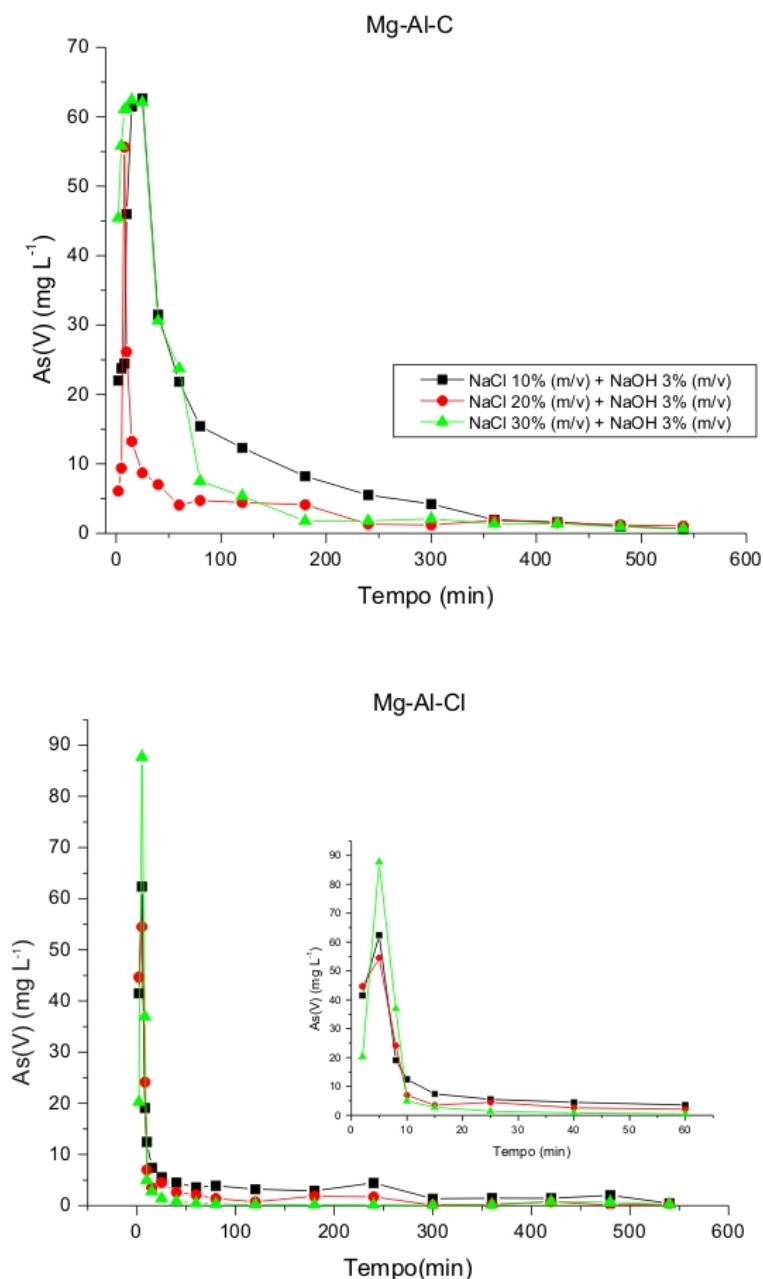


Figura 20. Perfis das curvas de dessorção de As(V) em coluna de leito fixo, utilizando soluções dessorvedoras NaCl 10% (m/v) + NaOH 3% (m/v), NaCl 20% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e NaCl 30% (m/v) + NaOH 3% (m/v) aplicando-se uma vazão de 1,25 mL min⁻¹, massa 100,0 mg dos adsorventes Mg-Al-C e Mg-Al-Cl. Ampliado o intervalo 0 a 10 minutos da curva de dessorção do material Mg-Al-Cl.

5. RESUMO E CONCLUSÃO

- Processos adsorptivos envolvem a reação de partículas e a superfície de matrizes em geral. Nesse contexto as argilas aniônicas, particularmente os Hidróxidos Duplos Lamerados (HDLs), têm se mostrado ótimos adsorventes para os mais diversos materiais. HDLs são boas alternativas para a remoção de As de águas contaminadas. O processo envolve a adsorção de As na superfície e a substituição dos ânions interlamelares do Hidróxido. Uma grande variedade de HDLs pode ser facilmente sintetizada, alternando os metais constituintes das lamelas, os ânions interlamelares e a proporção de metais nas lamelas. Outro benefício desses materiais é a possibilidade da calcinação e a posterior hidratação e reconstituição lamelar, fenômeno conhecido como “efeito de memória”. O efeito de memória aumenta significativamente o poder adsorptivo dos HDLs.

- HDLs e HDLCs ($M^{II}-M^{III}-CO_3$: Co-Al- CO_3 , Co-Fe- CO_3 , Mg-Al- CO_3 , Mg-Fe- CO_3 , Ni-Al- CO_3 , Ni-Fe- CO_3 , Zn-Al- CO_3 , Zn-Fe- CO_3 ; $M^{II}-M^{III}-Cl$: Co-Al-Cl, Co-Fe-Cl, Mg-Al-Cl, Mg-Fe-Cl, Ni-Al-Cl, Ni-Fe-Cl, Zn-Al-Cl, Zn-Fe-Cl e $M^{II}-M^{III}-C$: Co-Al-C, Co-Fe-C, Mg-Al-C, Mg-Fe-C, Ni-Al-C, Ni-Fe-C, Zn-Al-C, Zn-Fe-C) foram sintetizados e caracterizados, utilizando difração de raios X e espectrometria no IV. Todos os materiais ajustaram-se ao padrão cristalográfico apresentado na literatura. Após digestão e devida análise por EAA verificou-se erro relativo inferior a 12% na quantidade dos metais nas lamelas dos materiais sintéticos. A espectrometria no IV confirmou a presença de água e dos ânions interlamelares na estrutura dos HDLs. Ocorreu a redução das bandas de absorção em torno de 3500 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} indicando efetiva calcinação dos materiais HDLCs. A similaridade entre os espectros dos materiais sintetizados a partir de sais de cloreto e materiais tratados com ácido sugere a eficiência da utilização do HCl diluído para obtenção dos produtos contendo Cl^- como ânion interlamelar.

- O efeito de diversos parâmetros (a) utilização de diferentes cátions di e trivalentes, (b) substituição de carbonato por cloreto como íon interlamelar, (c) razão dos íons metálicos di e trivalentes, (d) condições para remoção de

arseniato com o pH da solução, tempo, concentração de arseniato, quantidade de adsorvente e temperatura de remoção, (e) competição de ânions e (f) estudos de dessorção, foram estudados. Pode-se concluir que os materiais Mg-Al-Cl e Mg-Al-C são ótimos adsorventes de As(V) nas condições utilizadas nos experimentos. Dentre os vinte e quatro materiais testados apresentou melhor capacidade adsorvente Mg-Al-Cl e Mg-Al-C, com proporção metal di e trivalente de 2:1. Utilizando o modelo de Langmuir obteve-se Capacidade Máxima de Adsorção igual a 51,05 mg g⁻¹ para Mg-Al-Cl e 90,36 mg g⁻¹ para Mg-Al-C. Dentre os modelos cinéticos utilizados o da difusão intrapartícula apresentou melhor coeficiente de determinação. Parâmetros termodinâmicos foram medidos no sistema e foram obtidos valores negativos para entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, sendo portanto, o processo exotérmico para ambos os materiais testados. Testou-se a competição de ânions na adsorção de As(V), sendo o fosfato o que mais compete pelos sítios de adsorção dos materiais. Dentre as soluções dessorvedoras testadas as que mais eficientemente retiraram As(V) dos materiais testados foram as misturas NaCl 20% + NaOH 3% e NaCl 30% + NaOH 3%, sem prejuízos para a estrutura dos HDLs. Águas naturais foram coletadas na Região do Quadrilátero Ferrífero, MG (Ouro Preto). Encontraram-se valores de As total que variaram de 6,74 a 195,90 µg L⁻¹. Testou-se a capacidade adsorvente dos materiais Mg-Al-Cl e Mg-Al-C para As(V) e obteve-se percentuais de adsorção de até 96%, mostrando grande afinidade dos Hidróxidos Duplos pelo arsênio.

- Realizaram-se estudos de adsorção, em colunas de leito fixo, com diferentes massas de adsorventes, 50, 100 e 150 mg, e com vazão de 1,25 e 2,50 mL min⁻¹. Pela avaliação dos tempos de quebra de eficiência e tempo de saturação da coluna de leito fixo, pôde-se observar que eles aumentam de acordo com o tamanho do leito e diminuição da vazão. Calculou-se a capacidade máxima de adsorção utilizando-se os dados experimentais e equações apropriadas. Para o material Mg-Al-C a capacidade máxima de adsorção com massa 100 mg e vazão de 1,25 mL min⁻¹ foi de 470,59 mg g⁻¹ e com 2,50 mL min⁻¹ de 205,13 mg g⁻¹. Já para o material Mg-Al-Cl a capacidade máxima de adsorção com massa 100 mg e vazão de 1,25 mL min⁻¹ foi de 367,11 mg g⁻¹ e com 2,50 mL min⁻¹ de 153,39 mg g⁻¹. Tendo a capacidade de adsorção aumentado com o aumento da massa de adsorvente e a diminuição

da vazão do eluente. Verificou-se que a capacidade de adsorção de As(V) é influenciada pela presença do ânion fosfato nos ensaios propostos. Os estudos de dessorção apresentaram remoção de aproximadamente 100% para as soluções compostas por NaCl 20% (m/v) + NaOH 3% (m/v) e NaCl 30% (m/v) + NaOH 3% (m/v) em ensaios utilizando massas de 100,0 mg dos materiais Mg-Al-C e Mg-Al-Cl e vazão 1,25 mL min⁻¹.

- O trabalho foi conduzido a partir da escolha dos adsorvente Mg-Al-C e Mg-Al-Cl, sendo que ambos são capazes de reter grande quantidade de As (Mg-Al-C: 90,36 mg g⁻¹ e Mg-Al-Cl: 51,05 mg g⁻¹, valores obtidos utilizando isotermas de Langmuir). Apesar do primeiro reter quase o dobro do segundo deve-se atentar ao fato de que o adsorvente passou por um processo de calcinação e com isso houve, além dos gastos referentes a síntese, um adicional com a utilização de energia elétrica. Portanto a escolha do melhor material não deve ser feita apenas a partir do poder de adsorção deles, deve-se verificar onde e como serão aplicados esses materiais e a viabilidade financeira para tal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M. Especificação de arsênio: uma revisão. *Química Nova*, 23, 58, **2000**.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; FILHO, L. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SILVA, E. A. *Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica*. In: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 2000, Maringá. Resumo. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciência y tecnologia para el desarrollo, **2000**.

BARROS, M. A. S. D., ARROYO, P. A., SOUSA-AGUIAR, E. F., et al., "Problemas Ambientales cón Soluciones Catalíticas", CYTED – Ciência y Tecnologia para el Desarrollo, 1º Edicion, Madrid, Espanã, 185p., **2001**.

BHATTACHARYYA, K. G., SHARMA, A. *Kinetics and hermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (Azadirachta indica) leaf powder*. *Dyes and Pigments* 65, 51, **2005**.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil, 2006.

BORBA, R. P. Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em um área de mineração aurífera. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

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

BORTOLETO, G. G., CADORE, S. *Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Talanta, 67, 169, **2005**.

BOWELL, R.J. *Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils*. Appl. Geochem., 9, 279, **1994**.

BRASIL. Portaria nº 1469/GM, de 29 de dezembro de 2000. Aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano, que dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e à vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 2 jan. 2001. Seção 1, página 19.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B., AMACHER, M. C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I. K.; SELIM, H. M. *Correlation of Freundlich K_d and n retentions parameters with soils and elements*. Soil Science, 148, 370, **1989**.

CASSOL, D. J.. Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis de Soluções Aquosas Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2005.

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

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

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

COSTODES-TATY, V. C., FAUDUET, H., PORTE, C., HO, Y. S., *Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized Pinus sylvestris sawdust: Adsorption on a fixed bed column*. J. Hazardous Materials, 123, 135, **2005**.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. *Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides*. J. Braz. Chem. Soc., 11, 64, **2000**.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. *Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações*. Química Nova, 21, 300, **1998**.

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

DAHIYA, S., TRIPATHI, R. M., HEDGE, A. G., *Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass*, Bioresource Technology, 99, 179 – 187, **2008**.

DAMBIES, L., GUIBAL, E., ROZE, A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 170, 19, **2000**.

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

DIZGE, N.; AYDINER, C. ; E. DEMIRBAS, M.; KOBYA, S. *Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of Hazardous Materials 150, 737, **2008**.

DUTT, P.K., PURI, M. *Anion exchange in lithium aluminate hydroxide*. J. Phys. Chem. 93, 376–381, **1983**.

FAGUNDES, T.; BERNARDI, E. L.; RODRIGUES, C. A. *Phosphate adsorption on Chitosan - Fe(III) - Crosslinking: batch and column Studies*. Journal Liq. & Rel. Technol., 24, 1189, **2001**.

FAGUNDES, T. *Phosphate adsorption on Chitosan - Fe(III) - Crosslinking: batch and column Studies*. Dissertação de mestrado. Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí, Brasil, 81 p., **2007**.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S. *Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental*. Química Nova, 30, 464-467, **2007**.

GARCIA-SANCHEZ, A., ANTONA, J.F., GRACIA, A.S. *Contaminacion de suelos con arsenico y actividad minera*. Ind. Min. (Madrid) 312, 57–61, **1991**.

GOLDBERG, S. *Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals*. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 413-421, **2002**.

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

GONÇALVES, J.A.C., LENA, J.C., PAIVA, J.F., JR, H.A.N., PEREIRA, J.C. *Arsenic in the groundwater of Ouro Preto (Brazil): its temporal behavior as influenced by the hydric regime and hydrogeology*. Environmental Geology. 233, 876-881, **2007**.

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

GREENBERG, A.E., EATON, A.D. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20. ed, Washington: American Public Health Association, **1992**.

HSIA, T.; LO, S.; LIN, C.; LEE, D. *Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineer Aspects. 85, 1-7, **1994**.

IOANNIS, A.; KATSOYIANNIS, ANASTASIOS, I. Z. *Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials*. Water Research. 36, 5141, **2002**.

JAIN, A.; RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. *Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry*. Environ. Sci. Technol. 33, 1179 -1184, **1999**.

JUNIOR, A. C. G. Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de **quitosana** e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos. Tese Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, **2005**.

KLEINUBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo.. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

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*. Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 1211-1217, **2001**.

LADEIRA, A.C.Q.; CIMINELLI, V.S.T.; NEPOMUCENO, A.L. *Seleção de solos para a imobilização de arsênio*. R. Esc. Minas, 55, 215-221, **2002**.

LIMOUSIN, G., GAUDET, J. P., CHARLET, L., Szencnet, S., Barthe's, V., Krimissa, M. *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry. 22, 249–275, **2007**.

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

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. *Arsenic around the world: a review*. Talanta. 58, 210-235, **2002**.

MANNING, B.A.; GOLDBERG, S. *Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface*. Environ. Sci. Technol. 31, 2005-2011, **1997**.

MARQUES NETO, J. O. Remoção de esferas de água por adsorção em esferas de quitosana –ferro(III)-reticulada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2010.

MATIS, K.A.; ZOUBOULIS, A.I.; MALAMAS, F.B.; AFONSO, M.D.R.; HUDSON, M.J. *Flotation removal of As(V) onto goethite*. Environ. Pollut. 97, 239-245, **1997**.

MEZZARI, I. A., Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Florianópolis, Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC. Dissertação de Mestrado, 2002.

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

MOHAN, D., PITTMAN, C. U. Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents A critical review. Journal of Hazardous Materials, 142, 2007, 1-53.

MORENO-CASTILLA, C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon. 42, 83, **2004**.

MORETO, A.L. Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em um sistema de injeção em fluxo. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MORPURGO, S.; LOJACONO, M.; PORTA, P. *Copper–Zinc–Cobalt–Aluminium–Chromium Hydroxycarbonates and Mixed Oxides*. Journal of Solid State Chemistry, 122, 324-332, **1996**.

MIYATA, S. **Anion exchange properties of hydrotalcite-like compounds..** Clays Clay Miner. 31, 305, **1983**.

O'REILLY, S.E.; STRAWN, D.G.; SPARKS, D.L. *Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite*. Soil Sci. Soc. Am. J., 65, 67-77, **2001**.

PATAKA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. *Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva*. Química Nova, 28, 4, 579-582, **2005**.

QUINAIA, S. P. & ROLLEMBERG, M. C. E. *Selective reduction of arsenic species by hydride generation- atomic absorption spectrometry. Part 2 – sample storage and arsenic determination in natural waters*. Braz. Chem. Soc., 12, 37, **2001**.

RAVEN, K.P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R.H. *Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes*. Environ. Sci. Technol. 32, 344-349, **1998**.

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

RODRIGUES, J. C. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROSSIN, R. Especificação de arsênio inorgânico em águas por espectrometria de absorção atômica acoplada com gerador de hidretos. Tese de Mestrado em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 55 p., 2005.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. *A review of the source, behavior and distributions of arsenic in natural waters*. Appl. Geochem. 17, 517-568, **2002**.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford, 277p. **1984**.

TAKASE, I., PEREIRA, H. B., LUNA, A. S., GRINBERG, P., CAMPOS, R. *A geração química de vapor em espectrometria atômica*. Química nova, 25, 1132, **2002**.

USEPA. – United States Environmental Protection Agency. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Office of Water, EPA 815-R-00-028. Washington, DC., 2000. Disponível em <<http://www.epa.gov/safewater/arsenic.html>>. Acessado em 08 de dezembro de 2010.

VASQUES, A. R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIEIRA, R. S. Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VIOLANTE, A.; PIGNA, M. *Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils*. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 1788-1796, **2002**.

XU, H.; ALLARD, B.; GRIMVALL, A. *Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials*. Water Air Soil Pollut. 40, 293-305, **1988**.

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

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

WANG, S.C., BEKENDORFER, K.B., BURBA, J.L. Halide removal from fluid organic materials. 1985. US Patent 4511710.

WILKIE, J.A.; HERING, J.G. *Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes*. Colloids Surfaces A: Physicochem. Engineer. Aspects, 107, 97-110, **1996**.

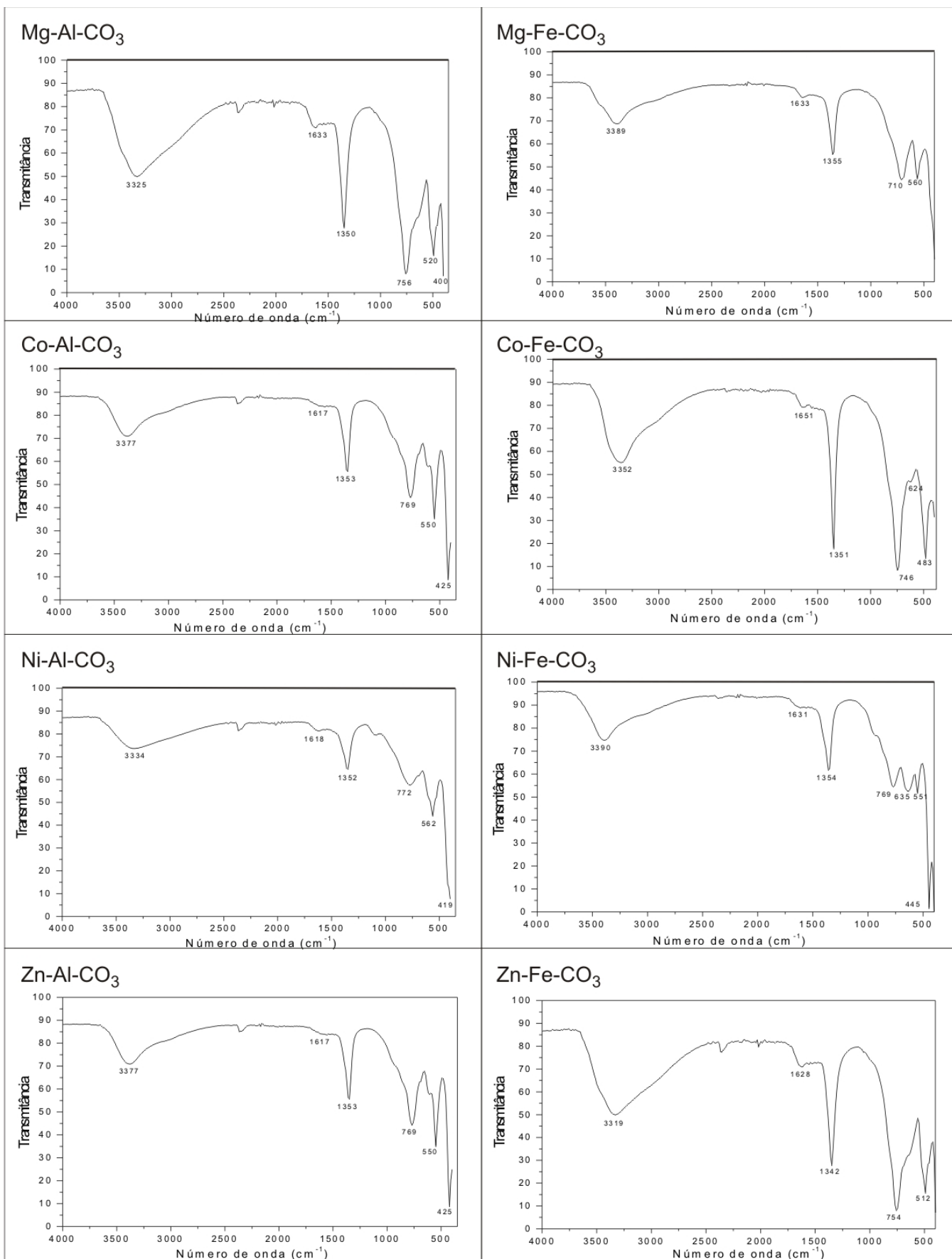
WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. J. Hazard. Mater. 81, 166, **2001**.

ANEXOS

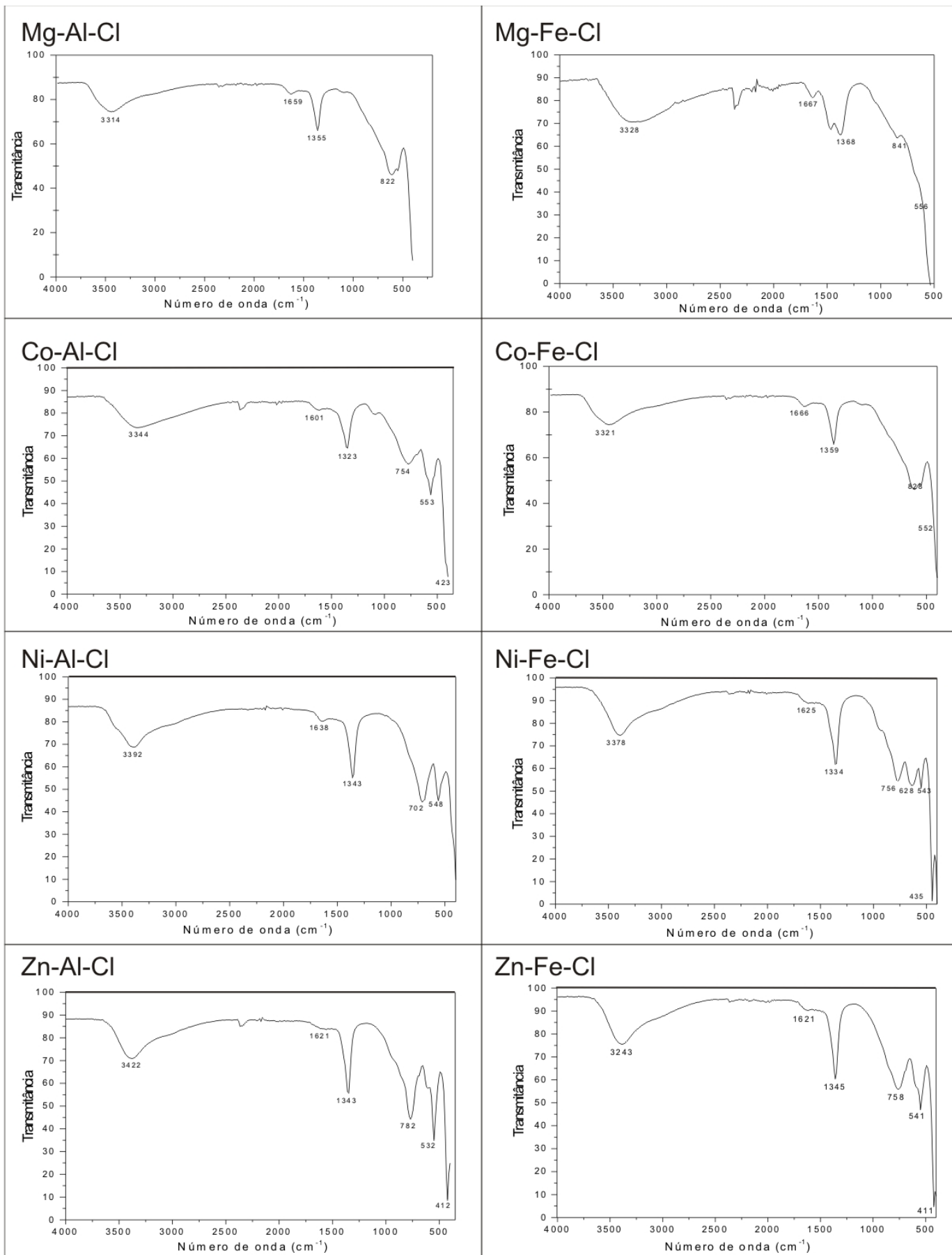
ANEXO 1 - Valores encontrados na medida da razão molar dos metais constituintes dos HDLs por EAA e o erro relativo calculado tomando como referência o valor medido.

Material	Proporção M ^{II} /M ^{III} esperada	Proporção M ^{II} /M ^{III} obtida	Erro relativo (%)
Co-Al-CO ₃	2:1	2,23:1	10,3
Co-Al-Cl	2:1	2,14:1	6,5
Co-Al-C	2:1	2,19:1	8,8
Co-Fe-CO ₃	2:1	1,95:1	2,4
Co-Fe-Cl	2:1	1,93:1	3,6
Co-Fe-C	2:1	1,89:1	6,0
Mg-Al-CO ₃	2:1	1,90:1	5,5
Mg-Al-CO ₃	3:1	3,16:1	5,1
Mg-Al-CO ₃	4:1	3,89:1	2,8
Mg-Al-Cl	2:1	2,13:1	6,1
Mg-Al-Cl	3:1	2,97:1	1,0
Mg-Al-Cl	4:1	4,09:1	2,2
Mg-Al-C	2:1	1,86:1	7,5
Mg-Al-C	3:1	2,95:1	1,7
Mg-Al-C	4:1	3,87:1	3,4
Mg-Fe-CO ₃	2:1	1,98:1	1,0
Mg-Fe-Cl	2:1	1,98:1	1,0
Mg-Fe-C	2:1	1,97:1	1,3
Ni-Al-CO ₃	2:1	2,25:1	11,3
Ni-Al-CO ₃	3:1	2,97:1	1,0
Ni-Al-CO ₃	4:1	4,11:1	2,7
Ni-Al-Cl	2:1	1,89:1	5,8
Ni-Al-Cl	3:1	3,01:1	0,3
Ni-Al-Cl	4:1	3,87:1	3,4
Ni-Al-C	2:1	2,08:1	3,7
Ni-Al-C	3:1	2,88:1	4,2
Ni-Al-C	4:1	3,94:1	1,5
Ni-Fe-CO ₃	2:1	1,86:1	7,7
Ni-Fe-Cl	2:1	2,14:1	6,5
Ni-Fe-C	2:1	1,86:1	7,4
Zn-Al-CO ₃	2:1	1,96:1	2,1
Zn-Al-Cl	2:1	2,27:1	11,9
Zn-Al-C	2:1	2,11:1	5,2
Zn-Fe-CO ₃	2:1	2,09:1	4,3
Zn-Fe-Cl	2:1	1,97:1	1,5
Zn-Fe-C	2:1	1,92:1	4,3
Média			4,5

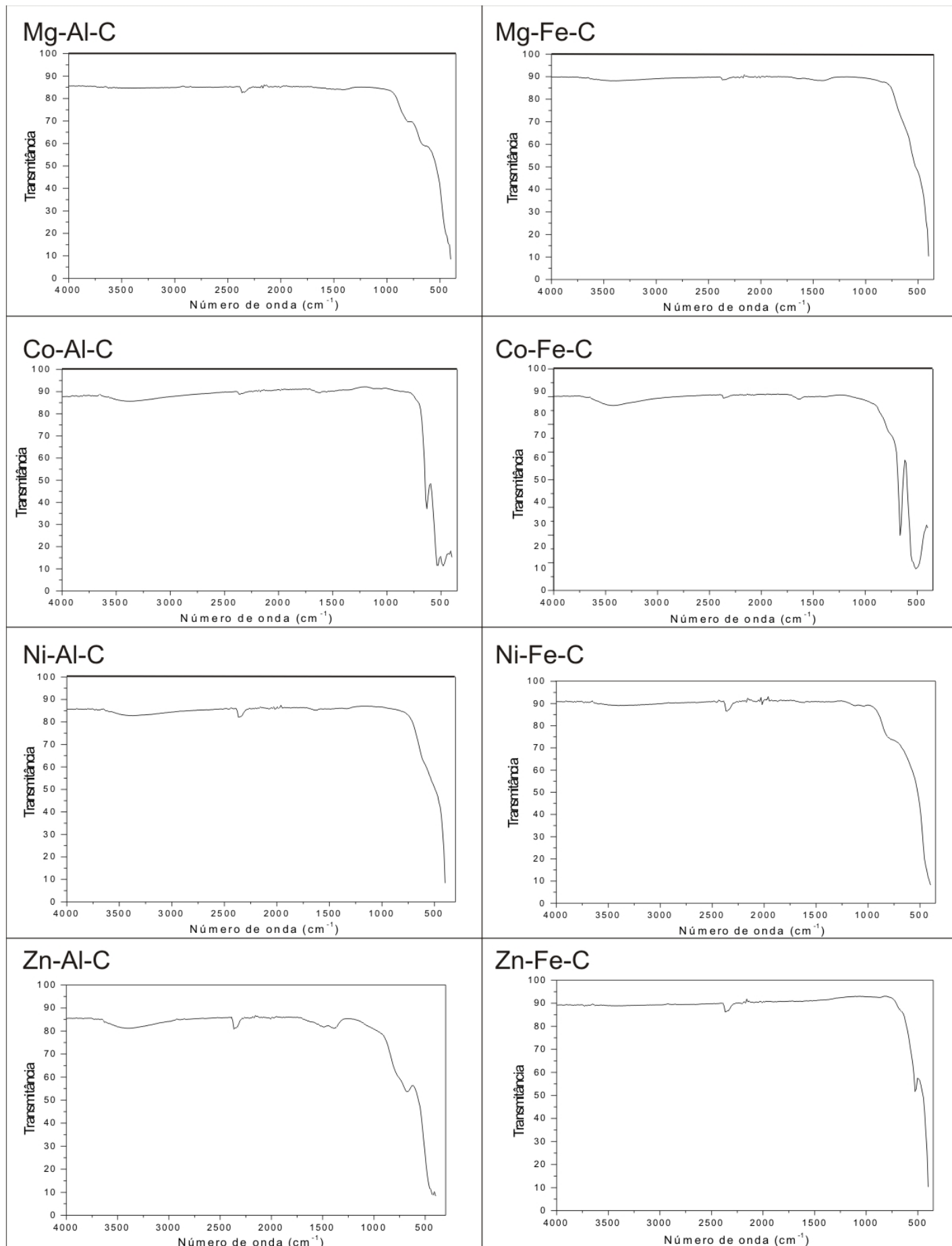
ANEXO 2 – Espectrometria no IV dos materiais sintéticos M^{II}-M^{III}-CO₃



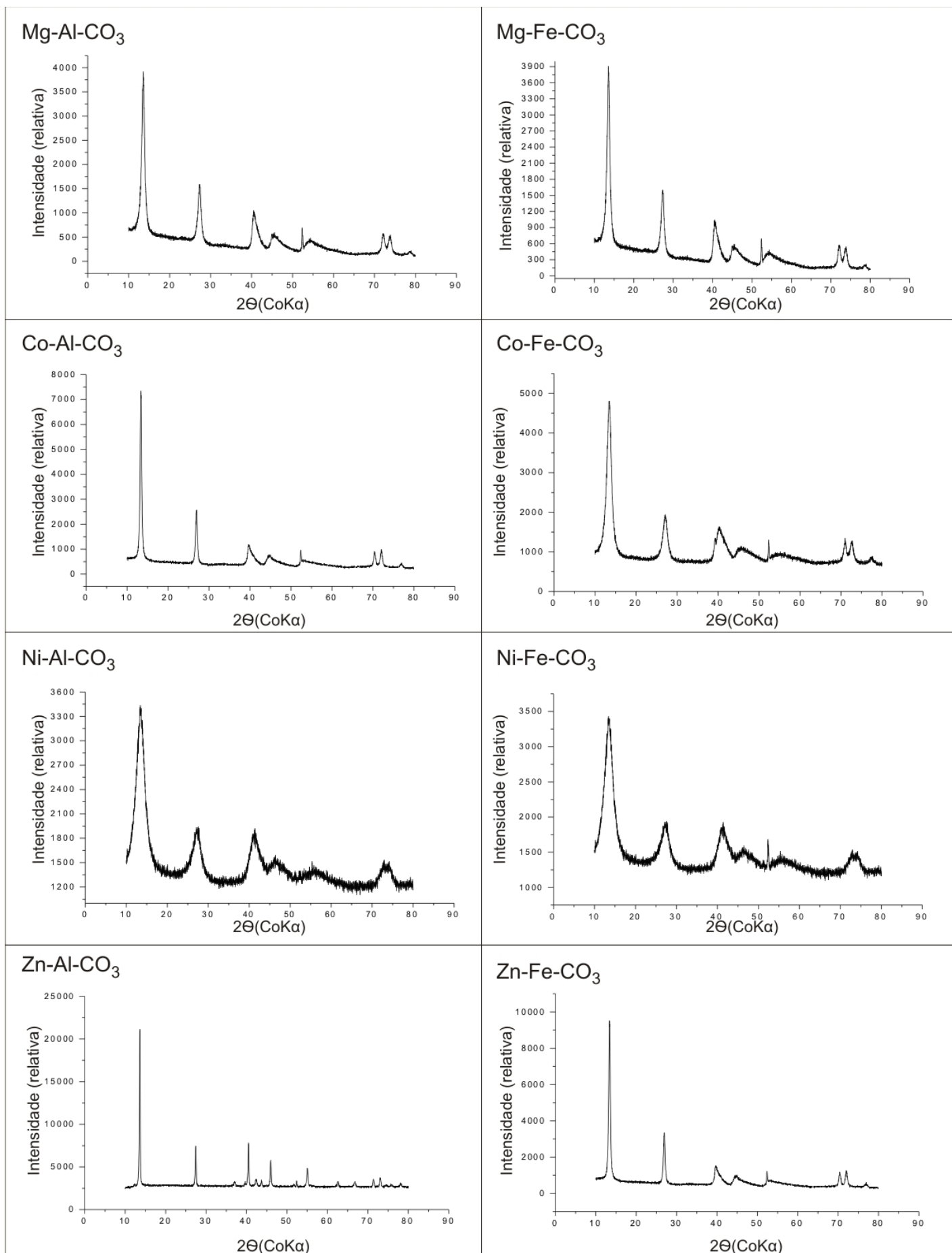
ANEXO 3 – Espectrometria no IV dos materiais sintéticos M^{II}-M^{III}-Cl



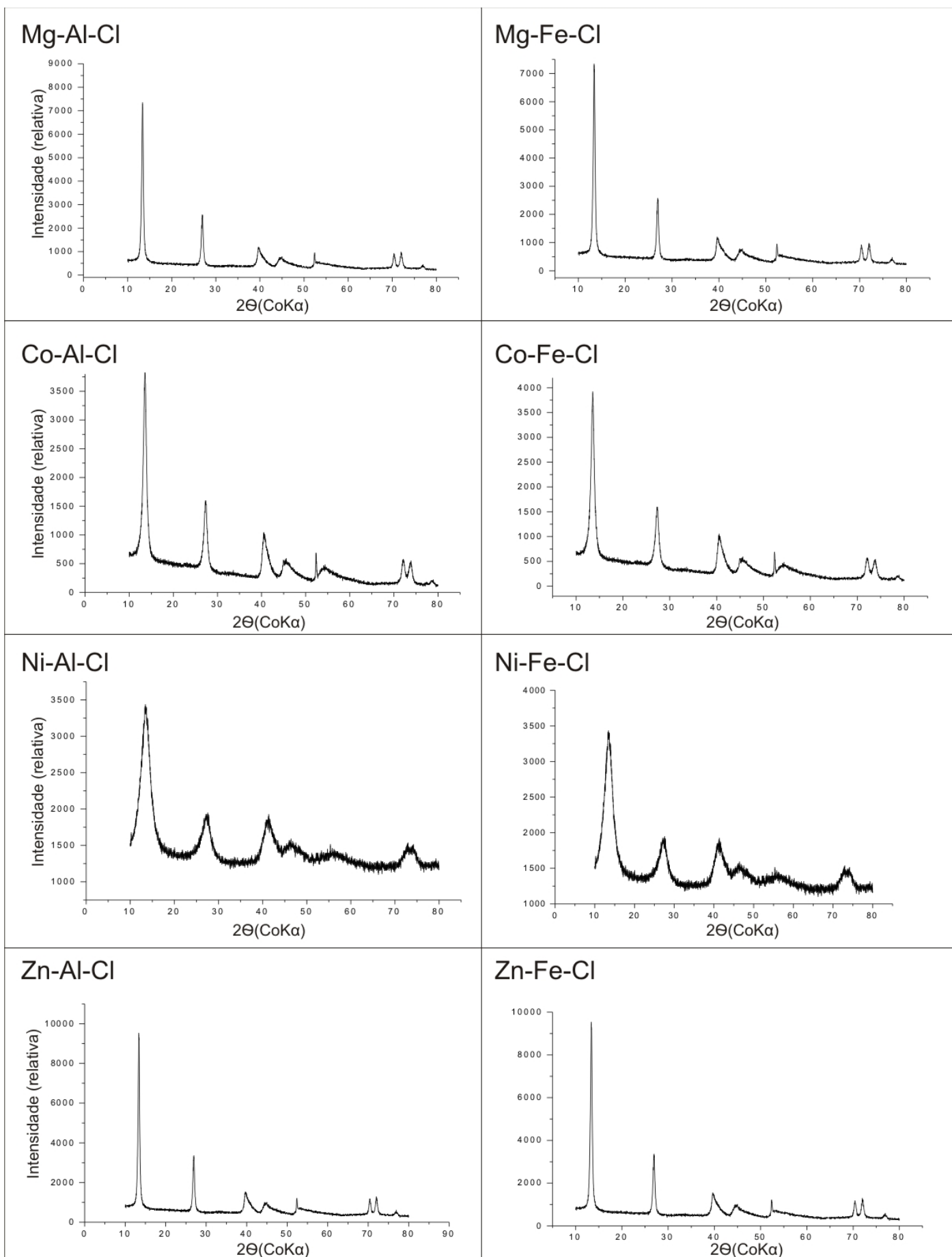
ANEXO 4 – Espectrometria no IV dos materiais sintéticos M^{II}-M^{III}-C



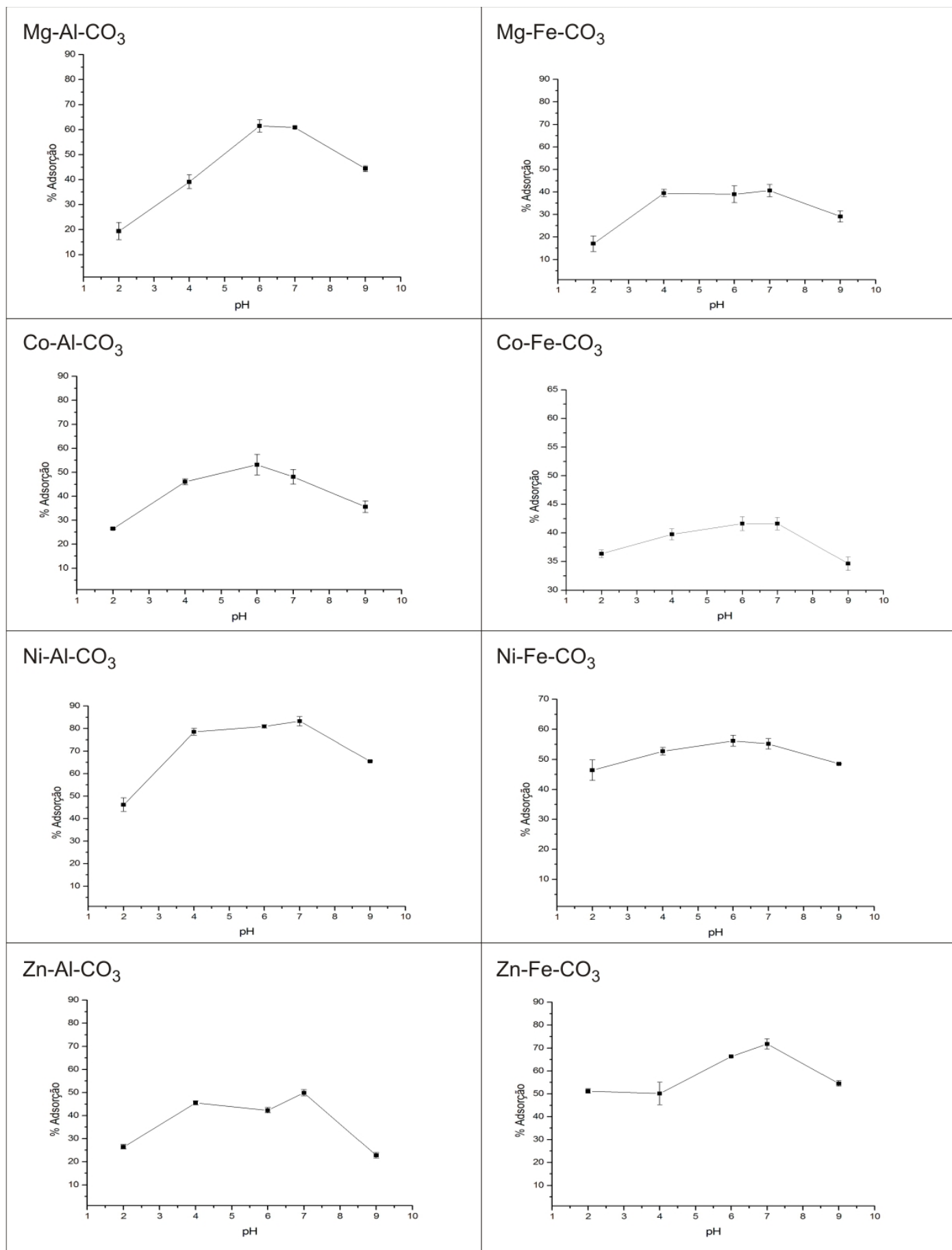
ANEXO 5 – Difractometria de Raios X dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-CO_3$



ANEXO 6 – Difratometria de Raios X dos materiais sintéticos $M^{II}-M^{III}-Cl$

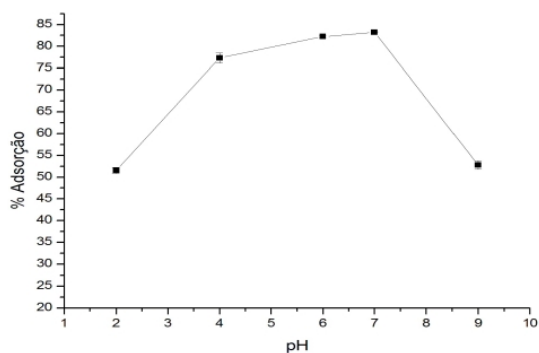


ANEXO 7 – Percentuais de Adsorção *versus* valores de pH para os materiais sintéticos M^{II}-M^{III}-CO₃

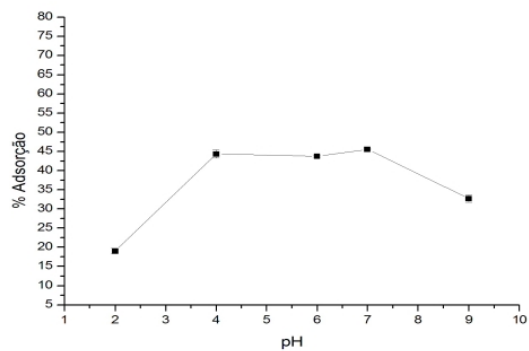


ANEXO 8 – Percentuais de Adsorção *versus* valores de pH para os materiais sintéticos M^{II}-M^{III}-Cl

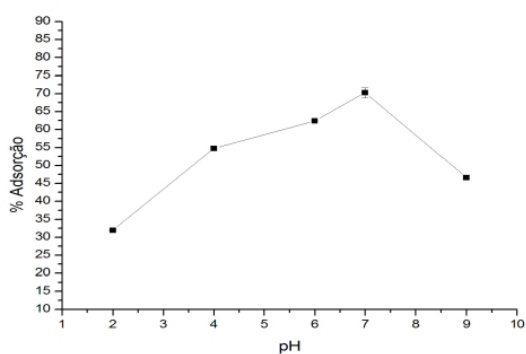
Mg-Al-Cl



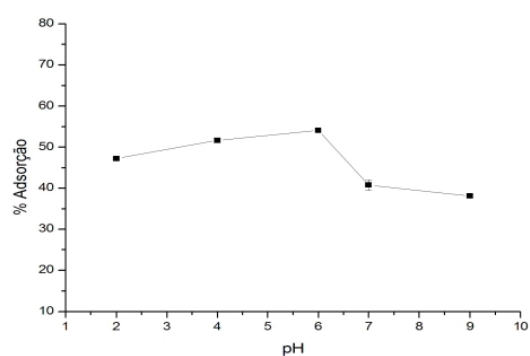
Mg-Fe-Cl



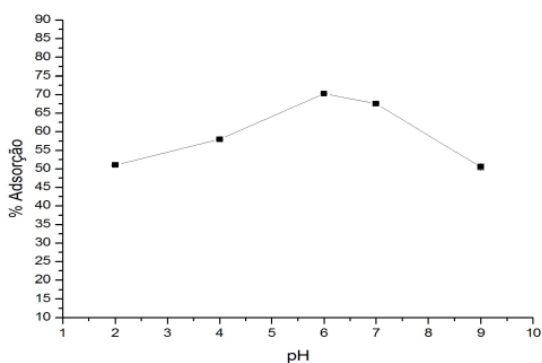
Co-Al-Cl



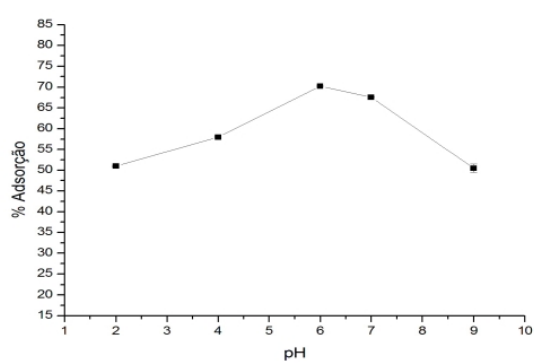
Co-Fe-Cl



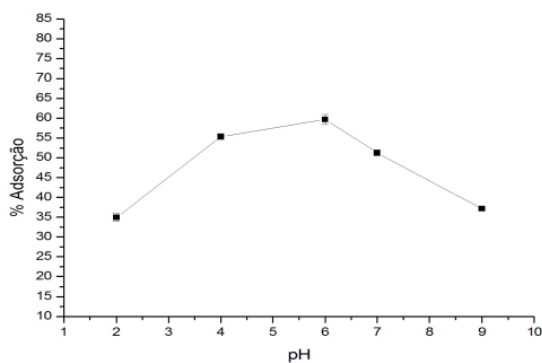
Ni-Al-Cl



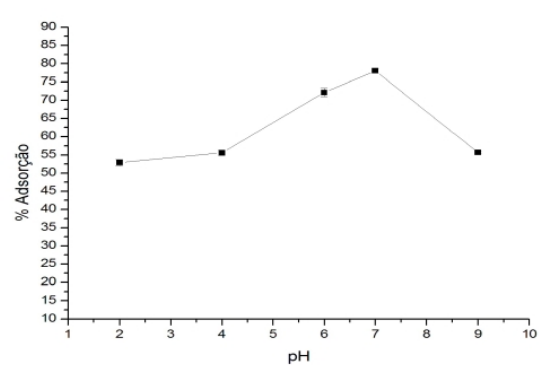
Ni-Fe-Cl



Zn-Al-Cl

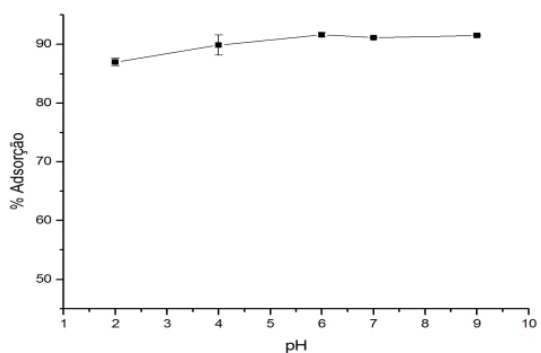


Zn-Fe-Cl

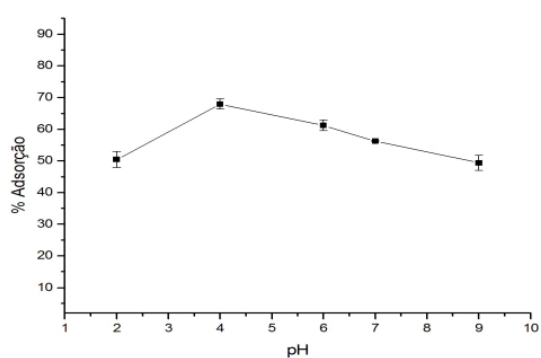


ANEXO 9 – Percentuais de Adsorção *versus* valores de pH para os materiais sintéticos M^{II}-M^{III}-C

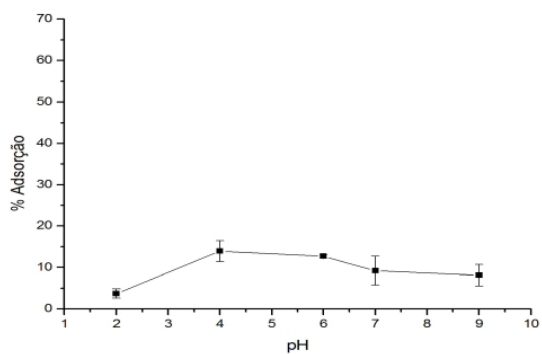
Mg-Al-C



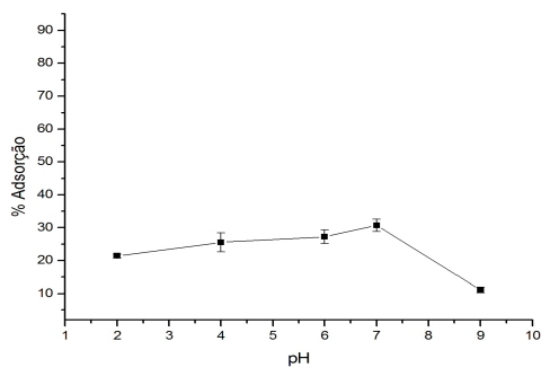
Mg-Fe-C



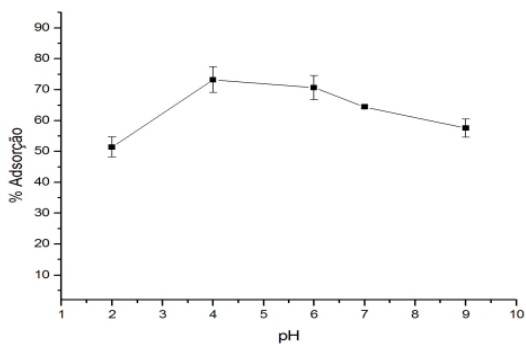
Co-Al-C



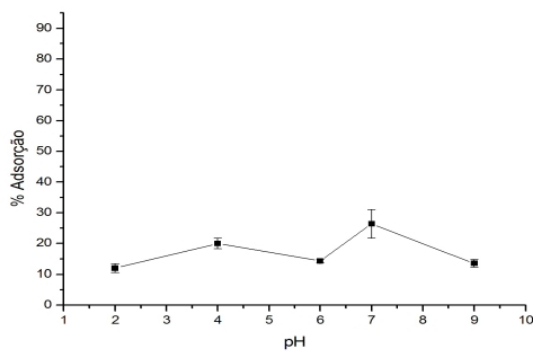
Co-Fe-C



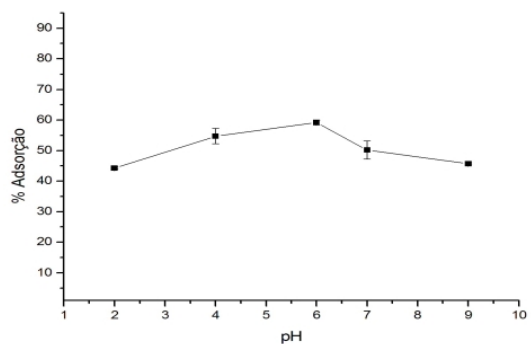
Ni-Al-C



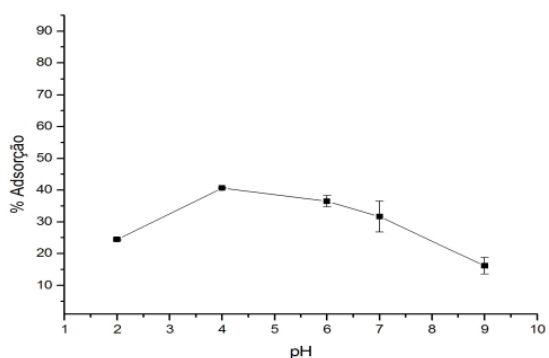
Ni-Fe-C



Zn-Al-C

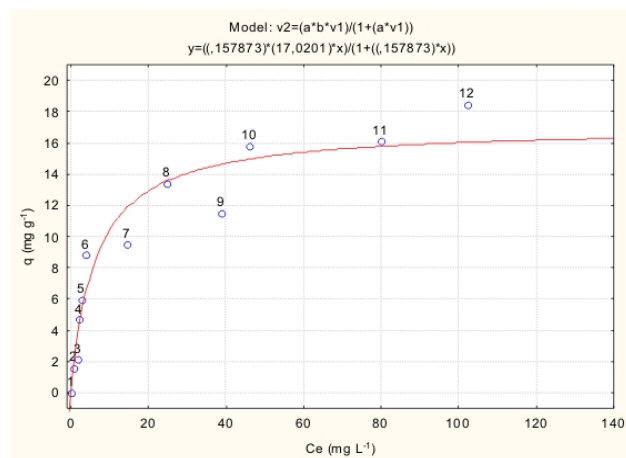


Zn-Fe-C

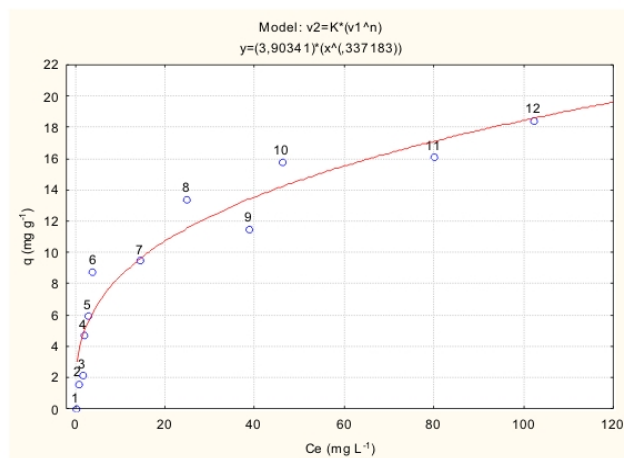


ANEXO 10 – Isotermas de adsorção dos materiais sintéticos Mg-Al-CO₃, Mg-Al-Cl e Mg-Al-C ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich

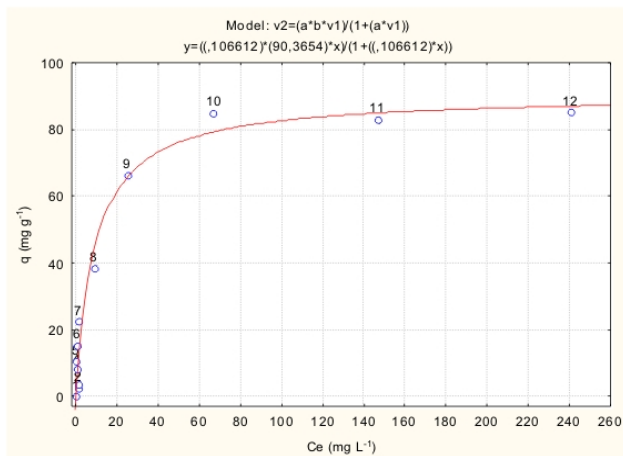
Mg-Al-CO₃ - Langmuir



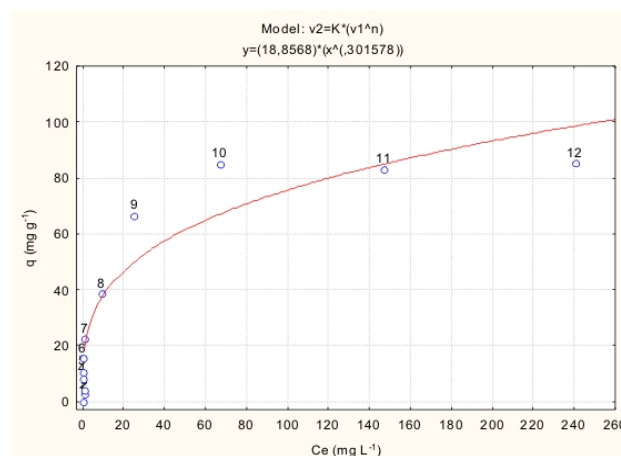
Mg-Al-CO₃ - Freundlich



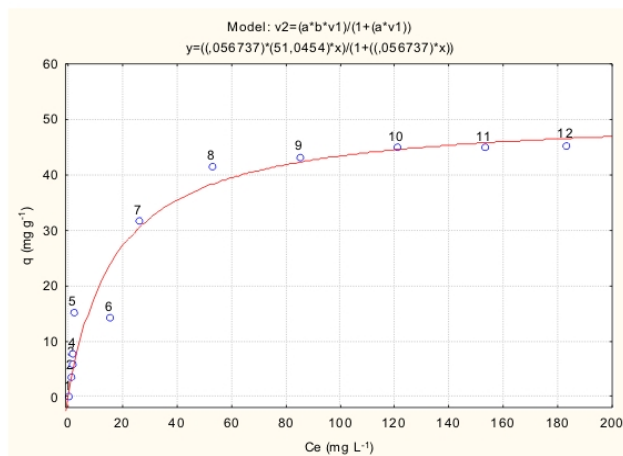
Mg-Al-C - Langmuir



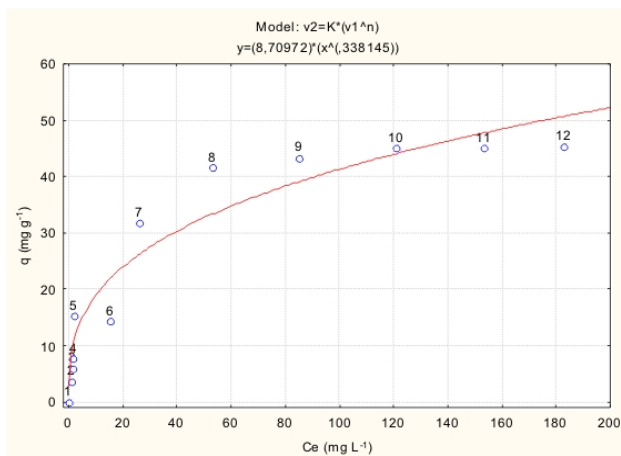
Mg-Al-C - Freundlich



Mg-Al-Cl - Langmuir

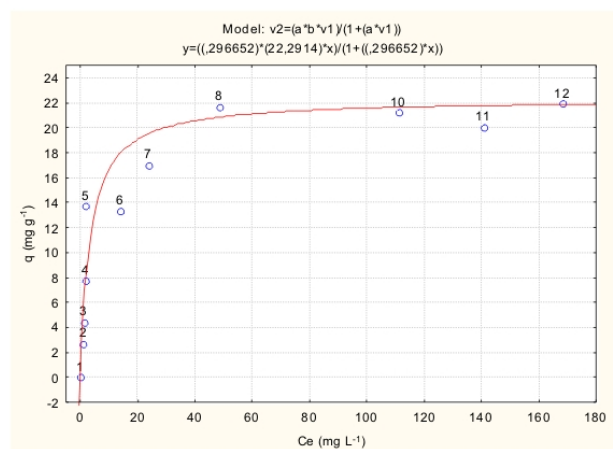


Mg-Al-Cl - Freundlich

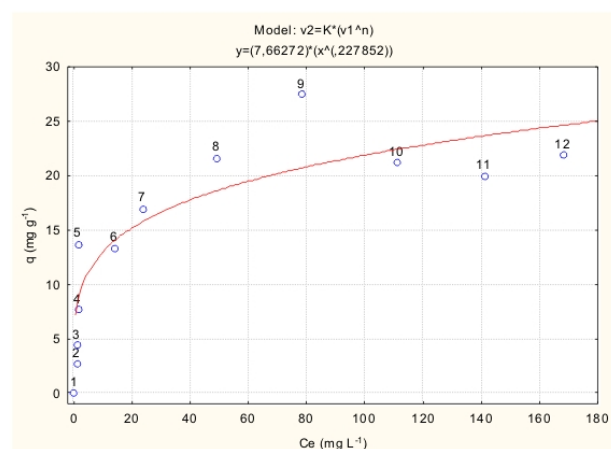


ANEXO 11 – Isotermas de adsorção dos materiais sintéticos Ni-Al-CO₃, Ni-Al-Cl e Zn-Fe-C ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich

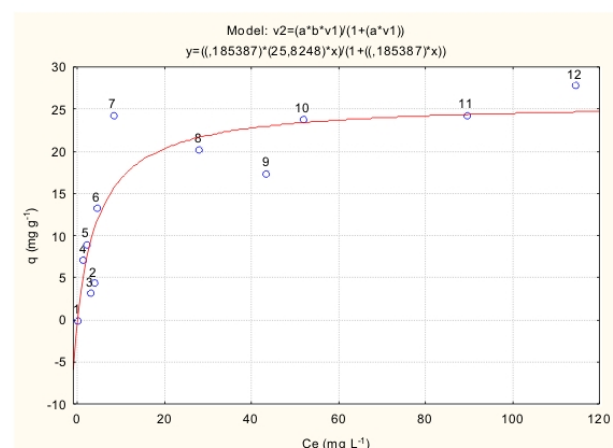
Ni-Al-CO₃ - Langmuir



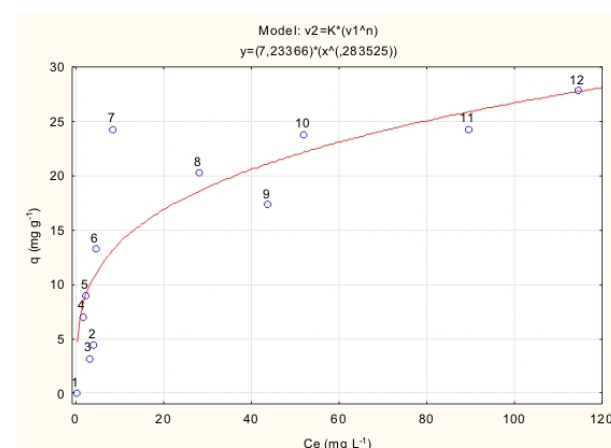
Ni-Al-CO₃ - Freundlich



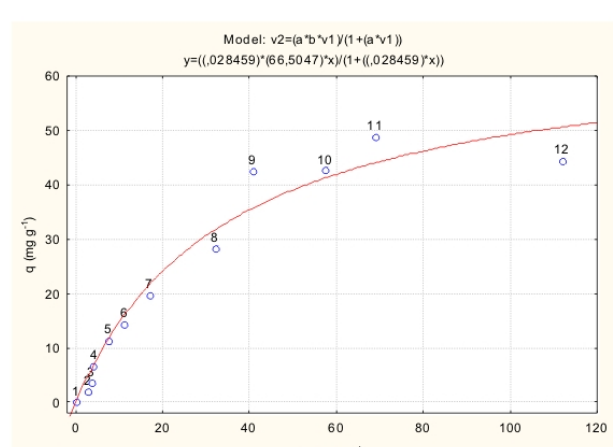
Ni-Al-Cl - Langmuir



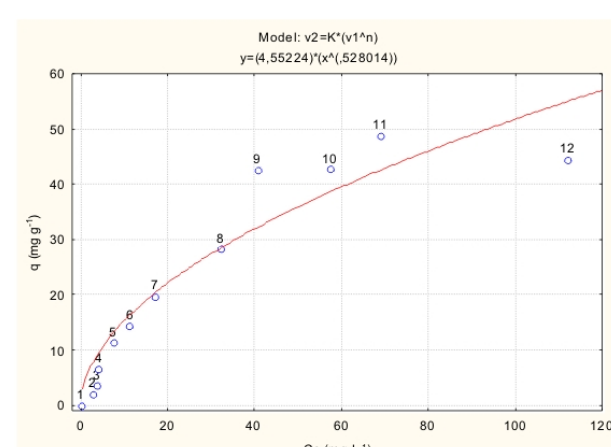
Ni-Al-Cl - Freundlich



Zn-Fe-C - Langmuir

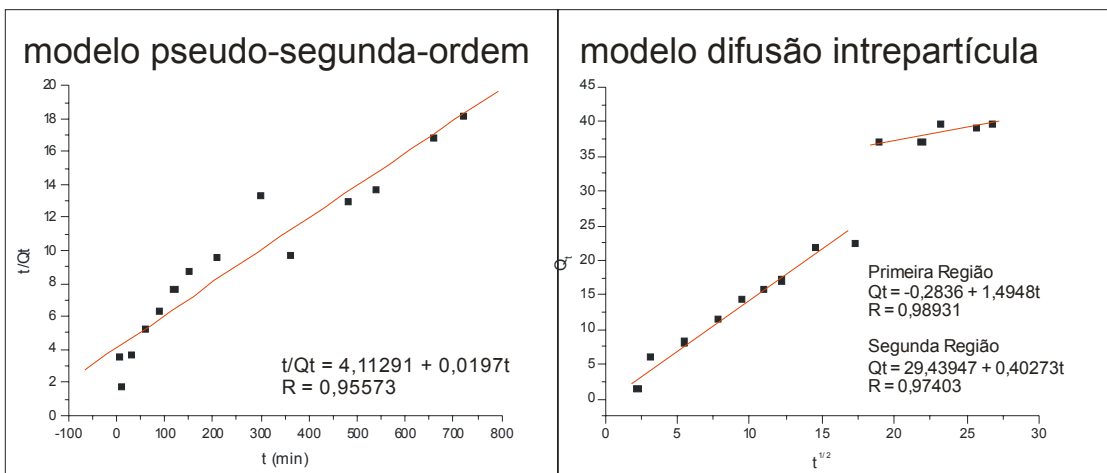


Zn-Fe-C - Freundlich



ANEXO 12 – Regressões lineares obtidas pela aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula aplicados à adsorção de As(V) por Mg-Al-Cl e Mg-Al-C

Mg-Al-Cl



Mg-Al-C

