

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA

CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

LUCIANE EFFTING

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO ADSORVENTE
HDL-Mg/Al MAGNÉTICO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO(V) DE ÁGUA.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2017

LUCIANE EFFTING

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO ADSORVENTE
HDL-Mg/Al MAGNÉTICO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO(V) DE ÁGUA.**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Licenciatura em Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Luis Pires.

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Renata Mello Giona.

Co-orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail.

MEDIANEIRA
2017

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO ADSORVENTE HDL-Mg/Al
MAGNÉTICO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO(V) DE ÁGUA.**

Por

LUCIANE EFFTING

Este Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2) foi apresentado em 27 de junho de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Emerson Luis Pires
Orientador

Profa Dra. Ana Cristina Trindade Cursino
Membro titular

Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior
Membro titular

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida, iluminando e protegendo meus caminhos e minhas escolhas.

A minha família, por todo o amor, paciência e auxílio em todos os momentos que precisei, sem vocês, eu não teria chegado até aqui.

Ao meu orientador, Emerson Pires, pelo auxílio na conclusão desse trabalho. Aos meus co-orientadores, Renata Mello Giona, Alesandro Bail, obrigado pela oportunidade de participação no projeto de pesquisa e apoio na execução do TCC, pela paciência, pelos ensinamentos transmitidos e pelos conselhos de vida.

A Fundação Araucária, a Sanepar e a UTFPR Campus Medianeira, pelo apoio na infraestrutura e financiamento do projeto.

Aos amigos, pelo apoio e incentivo sempre que precisei, em especial aos colegas de pesquisa e laboratório, Caroline, Larissa, Juliana, Ana e Nathieli, pela amizade e companheirismo no laboratório.

RESUMO

EFFTING, Luciane. Síntese, Caracterização e Avaliação do adsorvente HDL-Mg/Al magnético na remoção de arsênio(V). 59 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) - Curso Superior de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Medianeira, 2017.

No presente trabalho preparou-se e caracterizou-se Hidróxido Duplo Lamelar Magnésio/Alumínio magnético (HDL-Mg/Al magnético), visando avaliar a capacidade adsorviva para íons arseniato presentes em soluções aquosas. Para tanto, foram realizados dois tipos de experimentos: em batelada e em leito fixo. Para os experimentos em batelada variou-se a massa de adsorvente, o tempo de contato entre adsorvente e contaminante, o pH da solução do contaminante e a temperatura da solução contaminante. Já nos ensaios em leito fixo, empacotou-se uma determinada massa do adsorvente em uma coluna e, através dessa, eluiu-se a solução do contaminante, com concentração conhecida. Os dados obtidos nos experimentos de batelada e leito fixo foram ajustados através das equações dos modelos de isotermas e análise da cinética da reação de adsorção. Ainda, caracterizou-se o sólido adsorvente por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), difratometria de raios X (DRX), análise de fisiossorção de N_2 – BET e determinou-se o ponto de carga zero da partícula, avaliando-se a dependência da carga superficial do sólido com o pH da solução contaminante, fator importante para o processo de adsorção do ânion arseniato. Os resultados obtidos nos experimentos em batelada indicaram remoção de 98% dos íons arseniato do meio aquoso e, o ajuste da isoterma de Langmuir apontou que a capacidade máxima de adsorção do HDL-Mg/Al é de aproximadamente 17 mg de arsênio por grama de adsorvente. A reação de adsorção segue cinética de pseudo-segunda ordem, com constante de velocidade de $1,13 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Os ensaios em leito fixoapontou uma capacidade máxima de $2,79 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Palavras-chave: Adsorção. Arsênio. Água potável – Contaminação. Magnetita.

ABSTRACT

EFFTING, Luciane. Synthesis, Characterization and Evaluation of the adsorbent HDL-Mg / Al magnetic in the removal of arsenic (V). 59 pages Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) - Curso Superior de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Medianeira, 2017.

Magnetic magnesium/aluminum layered double hydroxide (Magnetic Mg/Al LDH) was prepared and characterized, aiming to evaluate its adsorptive capacity for the removal of arsenic ions present in aqueous solution. Two types of experiments were carried out: batch and continuous fixed-bed column. For the batch experiments adsorbent mass, contact time, pH of the contaminant solution and temperature of the contaminant solution. In the fixed-bed column, a certain adsorbent mass was packed in a column, through which the standard solution of the contaminant was eluted. The data obtained in the batch and continuous flow experiments were adjusted by the isotherms and kinetics models using adsorption reaction equations. Indeed, adsorbent solid was characterized by infrared vibrational spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), X ray diffractometry (XRD), N₂-BET physisorption analysis and point of zero charge of the material to evaluate the surface dependence of charge and pH of the contaminant solution, as an important factor for the adsorption process of the arsenic ions. The obtained results in the batch experiments indicated a 98% removal of the arsenic ions from the aqueous medium and the data was fitted using Langmuir isotherm model, with magnetic Mg/Al LDH maximum adsorption capacity of approximately 17 mg of arsenic per gram of adsorbent. The adsorption reaction follows pseudo-second order kinetics, with a rate constant of 1.13 mg.g⁻¹.min⁻¹. The experiments performed with continuous flow showed a maximum capacity of 2.79 mg.g⁻¹.min⁻¹.

Keywords: Adsorption. Arsenic. Drinking water – Contamination. Magnetite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do HDL Mg/Al.	16
Figura 2: Sistema core-shell.	18
Figura 3: Tipos de Isotermas de Adsorção.	20
Figura 4: Curvas de isotermas de adsorção para cada processo de adsorção.	21
Figura 5: Magnetismo das partículas de óxido de ferro recobertas por HDL-Mg/Al quando expostas a um campo magnético (magneto de neodímio). Em (a) as partículas estão em suspensão de água e em (b) e ausência de água.	37
Figura 6: Espectro obtido por FTIR para o HDL-Mg/Al magnético contendo carbonato.	38
Figura 7: Difractogramas de raios X de pó da (a) magnetita,	39
Figura 8: Curvas termogravimétricas para (a) HDL-Mg/Al não magnético e (b) HDL-Mg/Al magnético.	40
Figura 9: Isoterma de fisorção de N ₂ no HDL-Mg/Al magnético.	41
Figura 10: Determinação do pH do ponto de carga zero (pHPCZ) do HDL magnético.	42
Figura 11: Curva de calibração para arsênio.	43
Figura 12: Massa de As adsorvido em função da massa de adsorvente.	44
Figura 13: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função da concentração de As no equilíbrio.	45
Figura 14: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.	47
Figura 15: Dados experimentais ajustados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na forma linearizada.	48
Figura 16: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função da temperatura.	49
Figura 17: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função de pH da solução de adsorvato.	50
Figura 18: Concentração no equilíbrio/concentração inicial em função do volume eluído de solução de As com concentrações de 12 e 24 ppm.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre o valor de RL e a possibilidade de adsorção.....	23
Tabela 2: Relação dos reagentes utilizados durante a síntese dos materiais.	29
Tabela 3: Concentração das soluções de As(V) utilizadas.....	33
Tabela 4: Parâmetros para a variação de massa.	34
Tabela 5: Parâmetros para a variação de tempo.	34
Tabela 6: Parâmetros para a variação de pH.	35
Tabela 7: Parâmetros para a variação de temperatura	35
Tabela 8: Parâmetros de adsorção de As em HDL-Mg/Al magnético obtido através dos modelos de isothermas.....	46
Tabela 9: Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para a adsorção de As em HDL-Mg/Al magnético.	48
Tabela 10: Parâmetros cinéticos para a adsorção de As em HDL-Mg/Al magnético em leito fixo.	53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA E A CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO.....	13
3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E PARTÍCULAS MAGNÉTICAS	16
3.3 ADSORÇÃO	19
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	20
3.4.1 Modelo de Langmuir	22
3.4.2 Modelo de Freundlich.....	23
3.4.3 Modelo de BET	24
3.4.3 Modelo de Thomas	24
3.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	25
3.5.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	26
4 METODOLOGIA	28
4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS (Fe ₃ O ₄)	28
4.2 Síntese do HDL Mg/Al Magnético.....	29
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	30
4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	30
4.3.3 Análise de Fisiossorção de N ₂ - BET	30
4.3.4 Difratomia de Raios X.....	31
4.3.5 Ponto de Carga Zero	31
4.4 ANÁLISE DO CONTAMINANTE	31
4.4.1 Procedimento para Determinação de Íons As	31
4.4.1.1 Solução de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) 2 mol.L ⁻¹ (98%)	32
4.4.1.2 Solução de molibdato de amônio	32
4.4.1.3 Solução de hidrazina.....	32
4.4.1.4 Mistura das soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina	32
4.4.1.5 Soluções padrão de arsênio	32
4.5 TESTES DE REMOÇÃO DE AS(V) COM HDL-MG/AL MAGNÉTICO	33
4.5.1 Variação de Massa.....	34
4.5.2 Variação de Tempo.....	34
4.5.3 Variação de pH.....	35
4.5.4 Variação de Temperatura	35
4.5.5 Coluna em Leito Fixo.....	35
4.6. TRATAMENTO GRÁFICO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	37
5.1.1 Magnetismo	37
5.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	38
5.1.3 Difração de Raio-X.....	39
5.1.4 Análise Termogravimétrica	40
5.1.5 Análise de Fisiissorção de N ₂ – BET.....	41
5.1.6 Ponto de Carga Zero	42
5.2. TESTES DA CAPACIDADE ADSORÇÃO DO HDL-Mg/Al MAGNÉTICO	43
5.2.1 Curva de calibração	43
5.2.2 Testes de Adsorção do Íon Arseniato em Batelada	44
5.2.2.1 Variação de massa	44
5.2.2.2 Modelo de isoterma de adsorção	45
5.2.2.3 Variação de tempo	47
5.2.2.4 Modelos cinéticos	48
5.2.2.5 Variação de temperatura e pH	49
5.2.2.6 Comparativo dos resultados obtidos.....	50
5.2.3 Testes de Adsorção do Íon Arseniato em Coluna	52
6 CONCLUSÃO.....	55
7 REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

A superfície terrestre é coberta em sua maioria por água, sendo 97% água salgada, e 3% de água doce. A água salgada é inviável ao consumo humano e uma parte considerável da água doce apresenta-se na forma congelada (geleiras) ou, ainda, contaminada, inviabilizando seu consumo. A contaminação da água ocorre por diversos meios, os mais comuns são o esgoto doméstico, resíduos industriais, resíduos de mineração, agrotóxicos e ainda a contaminação natural (QU, ALVAREZ e LI, 2013).

A água doce, utilizada para o consumo humano está distribuída em rios, lagos, lagoas, córregos e aquíferos subterrâneos. As águas subterrâneas, correspondente a 30% do total de água doce do planeta, podem apresentar níveis elevados de elementos químicos prejudiciais à saúde humana. Arsênio, selênio, bário e chumbo são frequentemente encontrados em escavações de poços artesianos. Em muitas localidades, esses poços são a única alternativa para abastecimento de água. Essa contaminação pode ocorrer de forma natural, através do processo de lixiviação de rochas ou, ainda, decorrente do processo de mineralização e outras fontes de poluição (MANDAL E SUZUKI, 2002).

Em virtude dos problemas que a contaminação por elementos químicos pode causar e do consumo desenfreado de água potável, o desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção desse contaminante vem sendo estudado. O alvo dos estudos são métodos que conciliam baixo custo de implantação e uma capacidade de remoção considerável. Nesse sentido, materiais magnéticos com elevada área superficial mostram-se promissores (WU, HE, JIANG, 2008).

Neste trabalho, foi avaliada a capacidade do óxido de ferro magnético (Fe_3O_4), recoberto por hidróxido duplo lamelar magnésio/alumínio (HDL Mg/Al), em remover íons contaminantes de arsênio(V) do meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar sistemas com partículas de óxido de ferro magnético (magnetita, Fe_3O_4) recobertas com hidróxido duplo lamelar magnésio/ alumínio (HDL-Mg/Al) e avaliar sua capacidade em atuar como adsorvente na remoção do contaminante arsênio na forma iônica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar partículas de óxido de ferro recobertas por HDL-Mg/Al (hidróxido duplo lamelar de magnésio/alumínio).
- Caracterizar o HDL-Mg/Al magnético sintetizado, através de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), difratometria de raios X (DRX), análise de fisiossorção de N_2 – BET e ponto de carga zero (pH_{PCZ}).
- Avaliar a capacidade de adsorção do HDL magnético na remoção de arsênio(V) através de bateladas, tendo como variáveis massa do sólido, tempo de contato entre sólido e solução do contaminante, pH da solução de contaminante e temperatura da solução de contaminante.
- Avaliar a adsorção do HDL magnético em coluna de leito fixo sob fluxo contínuo de solução de íons arsênio(V).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA E A CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO

A água é a substância essencial para toda a vida no planeta Terra. É um recurso precioso para a humanidade, sendo o acesso à água limpa um dos desafios humanitários do século XXI (QU, ALVAREZ e LI, 2013), já que uma parcela considerável de população mundial já está sofrendo com a falta de água potável (BHATNAGAR, SILLANPAA, 2010).

A poluição da água é uma das principais causas da falta de água potável. O ritmo acelerado da industrialização, a urbanização não planejada e a expansão populacional contribuíram significativamente para a poluição não somente da água, mas também dos solos. As principais fontes contaminantes são os resíduos industriais, sanitários, tóxicos, agrícolas e o despejo de efluentes industriais (TOLEDO, et al., 2011). Estima-se que 70 a 80% de todas as doenças nos países em desenvolvimento estão relacionadas com contaminação da água, atingindo especialmente as crianças (BHATNAGAR, SILLANPAA, 2010).

Entre as fontes de contaminação da água, Toledo e colaboradores (2011) apontam que a contaminação por metais advém em sua maioria dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras, ou ainda, se encontram presente naturalmente em rochas.

Um destes elementos químicos prejudiciais, que ocorre em fontes naturais de água é o arsênio (As). Este, é classificado como não-metal, encontrado no grupo 15 da Tabela Periódica, com número atômico 33 e massa atômica aproximada de 74,92 u. Em abundância, é classificado como 20° na crosta terrestre, 14° na água do mar e 12° no corpo humano (MANDAL; SUZUKI, 2002).

Ainda, segundo Mandal e Suzuki (2002), o arsênio foi isolado no ano 1250 por Albertus Magnus, mas seus compostos já eram minerados por chineses, egípcios e gregos em tempos ancestrais. Seu uso é conhecido na medicina, agricultura, pecuária, eletrônica e metalúrgica, apesar de ser muito controverso. Atualmente sabe-se que o arsênio é carcinogênico, mesmo em pequenas concentrações e a exposição crônica ao arsênio pode causar sérios problemas metabólicos, incluindo hiperqueratose, câncer de pele, câncer pulmonar, distúrbios do sistema nervoso, aumento da frequência de abortos espontâneos e outras doenças graves (ABERNATHY et al., 1997). A Portaria n° 2914 do Ministério da

Saúde limita a concentração de As em água em $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, índice igual ao da Organização Mundial da Saúde (OMS) (BRASIL, 2011)

Segundo Pereira (2004), a extração de chumbo, zinco e prata gera rejeitos ricos em arsênio, fato antes observado por Wai e Mok (1985) no Distrito de Couer D'Alene, um dos maiores produtores desses metais dos Estados Unidos. A atividade de mineração desses metais fez com que as águas dos rios onde eram dispostos os resíduos se tornassem mais ácidas que o normal, mesmo resultado observado por Ashton e colaboradores (2001) em Zambezi, África do Sul.

Em águas naturais, o arsênio está presente principalmente na forma de compostos inorgânicos, onde possui as valências +3 e +5. A toxicidade das diversas espécies de arsênio decresce na seguinte ordem: compostos de As(III) inorgânico > compostos de As(V) inorgânico > compostos de As(III) orgânico > compostos de As(V) orgânico. Em termos de intensidade, o As(III) inorgânico é 60 vezes mais tóxico que o As(V) inorgânico (LI et al., 2015).

Além da forma química e do estado de oxidação, a toxicidade do As depende também de outros fatores, tais como o estado (gás, solução ou partícula de pó), a velocidade de absorção nas células, a taxa de eliminação e o estado de saúde da pessoa contaminada (MANDAL e SUZUKI, 2002; ZHANG et al., 2013).

Mandal e Suzuki (2002) fizeram uma revisão sobre os vários efeitos que o arsênio gera no organismo humano. Segundo os autores, a exposição prolongada às espécies químicas de arsênio causa problemas renais, hepáticos, cardiovasculares, neurológicos, imunológicos, reprodutivos e os mais variados tipos de cânceres.

Ainda, Mandal e Suzuki (2002) descreveram episódios de contaminação por arsênio no mundo, e destacaram alguns casos. Em Taiwan, a contaminação natural da água de poços por arsênio em aldeias afetou uma população de aproximadamente 140 mil pessoas no período de 1961 – 1985, sendo que casos de câncer de próstata, pele, fígado e pulmão foram constatados e atribuídos a essa contaminação. Na América Latina, casos de intoxicação por As ocorreram na Argentina e no Chile, sendo este último o mais grave, em que 130 mil pessoas consumiram água contaminada de um rio por 12 anos (1959 – 1970) e os primeiros sintomas foram observados em crianças, que passaram a apresentar problemas de pele. A contaminação do rio, nesse caso, foi proveniente de sedimentos vulcânicos.

Nos últimos anos, alguns estudos localizados foram realizados no Brasil, destacando-se a cidade de Paracatu (MG) e o Rio Doce após o rompimento de uma barragem de rejeitos de mineração (El País, 2015; ICMBio, 2016), expostos a seguir.

Segundo o jornal El País, edição de 26 de maio de 2015, a cidade de Paracatu abriga desde 1987 a maior mina de ouro a céu aberto do mundo, que hoje é operada por uma companhia canadense, que responde por 25% da produção nacional do minério. As análises realizadas nos solos e na água dos rios da região apontaram níveis acima do permitido de arsênio, sendo em alguns pontos o solo e a água impróprios para o cultivo, consumo animal e consumo humano.

Já no Rio Doce, um estudo do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio) após o rompimento de uma barragem com lama de rejeitos de mineração, apontou um aumento na concentração de elementos como cromo, cádmio, chumbo em amostras de água do rio. E as análises realizadas em três espécies de peixe (roncador, linguado e peroá) e duas de camarão (rosa e sete barbas) apresentaram níveis de elementos, como chumbo, cádmio e arsênio acima da legislação, sendo que em 75% das amostras de camarão rosa e 100% das amostras de peroá constataram níveis elevados de arsênio. O estudo ainda revelou o indicativo de bioacumulação desses elementos na cadeia trófica, impactos potenciais ao meio ambiente e riscos de eventual contaminação humana pelo consumo do pescado.

Considerando os riscos que a exposição ao arsênio causa, Shan e Tong (2013) afirmam que a adsorção é uma das abordagens mais promissoras na remoção desse elemento da água. Já Rahman e colaboradores (2016) apontam diversos outros métodos para remover metais pesados de águas residuais: precipitação, filtração por membrana, troca iônica, osmose reversa, extração por solvente, coagulação, floculação, redução eletroquímica, fitoextração, ultrafiltração, processo biológico e ionização. Porém, muitos desses processos são caros e têm várias limitações (por exemplo, produzindo poluentes ou processos complexos), e a adsorção atraiu grande atenção devido à sua rentabilidade, fácil operação, alta eficiência, simplicidade dos equipamentos e fácil regeneração de materiais.

Uma maior eficácia de adsorção é obtida com o As(V), sendo que para remover o As(III) emprega-se um tratamento de oxidação que converte o As(III) em As(V). Ainda, os sólidos adsorventes podem ter a estrutura modificada, combinando-se materiais com propriedades diferentes, para a remoção de metais específicos, como é o caso da associação dos materiais magnéticos com os hidróxidos duplos lamelares (HDLs).

Assim, materiais magnéticos de óxido de ferro (Fe_3O_4) recobertos por hidróxido duplo lamelar (HDL) apresentam-se como opção no tratamento de águas destinadas ao consumo humano (WU, HE, JIANG, 2008). A combinação dos materiais magnéticos com o HDL proporciona a separação do sólido do meio de reação pela aplicação de um campo magnético

e o HDL intercala em suas camadas íons com potencial de nocividade (KOVAČEVIĆ et al., 2013).

3.2 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES E PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

O uso de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) como adsorventes vem ganhando destaque nas últimas décadas, atraindo a atenção de pesquisadores e de indústrias. A estrutura do HDL baseia-se em compostos do tipo hidrocalcita, já que possui lamelas de hidróxido duplo carregadas positivamente, que se estabilizam com a intercalação de ânions hidratados (LI et al., 2016). Os HDLs possuem fraca ligação interlamelar e a consequência disso é a excelente capacidade de capturar ânions inorgânicos e orgânicos (GOH, LIM e DONG 2007). Apesar de não serem abundantes na natureza, sua síntese em laboratório é efetivada com facilidade e custo baixo. A Figura 1 ilustra a estrutura do HDL.

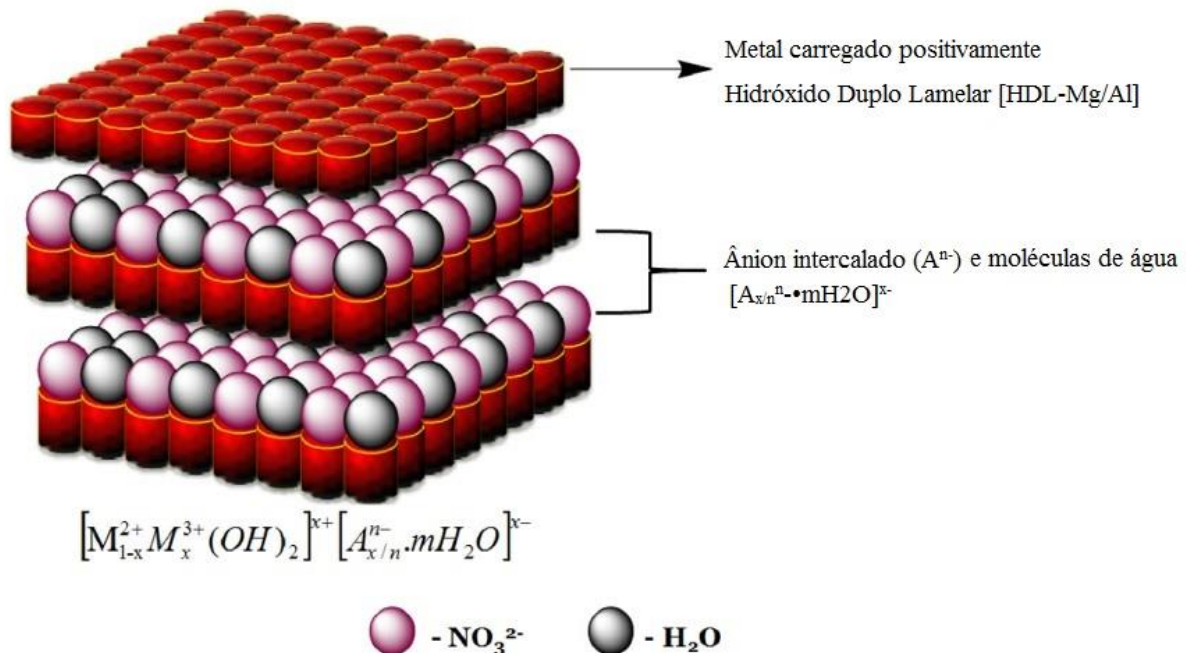
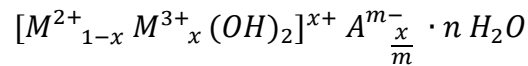


Figura 1: Estrutura do HDL Mg/Al.
Fonte: Elanchezhyan e Meenakshi, 2017.

São representados pela fórmula geral:



Em que:

M^{2+} representa um cátion metálico divalente;

M^{3+} representa um cátion metálico trivalente;

A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- .

Goh, Lim e Dong (2008), Rahman et al., (2016), Shou et al., (2015), afirmam que HDLs possuem grande área superficial, alta capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, baixo custo de tratamento e baixa produção de resíduos. Ainda, são altamente eficientes para a remoção de íons que possuem um potencial nocivo, tais como arseniato, arsenito, selenato, selenito, cromato, borato, fosfato e antinonato de soluções aquosas.

Hidróxidos duplos lamelares receberam atenção especial nos últimos anos devido à sua estrutura especial e aplicações únicas. No passado, HDLs exibiram aplicação promissora na adsorção de ânions e corantes, em função de sua estrutura em camadas, alta área de superfície e alta porosidade. Recentemente, foi relatado que esse adsorvente também apresentou alta capacidade de adsorção de íons de metais pesados, devido à existência de grande quantidade de grupos hidroxilas na superfície do HDL, facilitando a complexação de íons metálicos (SHOU et al., 2015).

O uso de HDL Mg/Al no tratamento da água foi descrito como adequado por Kovačević e colaboradores (2013), afirmando ainda, que os resultados obtidos no estudo podem ser úteis no tratamento de águas subterrâneas.

Rahman et al., (2016), apontou o HDL-Mg/Al intercalado por íons nitrato como um excelente adsorvente para remoção de arsênio(V).

Rosa (2011) concluiu em seu trabalho que o material HDL Mg/Al foi um ótimo adsorvente de arsênio(V), conforme as condições utilizadas nos experimentos. O adsorvente mostrou-se eficiente inclusive quando havia competição entre ânions de diversos elementos químicos.

Além de magnésio e alumínio, hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados a partir de outras combinações de cátions, como: zinco e alumínio (Zn/Al), lítio e alumínio (Li/Al), cobre e ferro (Co/Fe), níquel e ferro (Ni/Fe). Estudos utilizando o HDL Zn/Al

mostraram que este adsorvente também pode ser utilizado na remoção de arsênio (ARDAU, FRAU, LATTANZI, 2013).

Contudo, a separação dos hidróxidos duplos lamelares da fase aquosa é complexa por ser um sólido finamente particulado. A dificuldade para separar estes materiais da solução aquosa limita o seu potencial de aplicação na purificação da água. Entretanto, a tecnologia de separação magnética atraiu muita atenção por seu fácil procedimento de separação aplicando-se um campo magnético externo. Para facilitar a separação e uma possível recuperação do sólido adsorvente da solução, a incorporação de partículas magnéticas (Fe_3O_4) com HDL é um método promissor (SHOU, 2015).

O HDL pode ser associado à magnetita formando partículas descritas como *core-shell*. Esse tipo de partícula possui um núcleo (*core*), revestido de outro material (*shell*) (QU, ALVAREZ E LI, 2013; WU, HE, JIANG, 2008). No presente estudo, o material preparado foi formado pelo núcleo de magnetita (Fe_3O_4), que fornece propriedades magnéticas, e revestidas por hidróxido duplo lamelar magnésio e alumínio (HDL-Mg/Al), responsável pelo processo de adsorção. Uma ilustração desse sistema pode ser observada na figura a baixo.

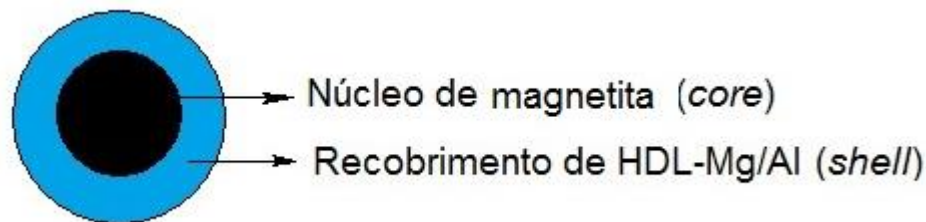


Figura 2: Ilustração representativa do sistema core-shell.

O uso desses materiais no tratamento de água é discutido em alguns trabalhos (QU, ALVAREZ E LI, 2013; WU, HE, JIANG, 2008). Segundo os autores desses trabalhos, as partículas de magnetita têm uma relação entre superfície e volume grande e, por esse motivo, possuem elevada energia superficial. Os óxidos de ferro sem revestimento tem alta atividade química, assim, quando expostos ao ar, são facilmente oxidados, resultando na perda de magnetismo. Portanto, o fornecimento de um revestimento superficial e o desenvolvimento de uma proteção eficaz, são algumas das estratégias para manter a estabilidade das partículas de óxido de ferro magnético. Esse revestimento pode ser realizado com moléculas orgânicas (surfactantes, polímeros ou biomoléculas) ou inorgânicas (sílica e substâncias não metálicas) (WU, HE, JIANG, 2008).

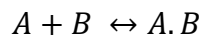
O procedimento de revestimento é vantajoso não somente por estabilizar o óxido de ferro magnético, mas também por ser usado para uma maior funcionalização das partículas.

Como é o caso da associação entre os hidróxidos duplos lamelares e as partículas de óxido de ferro, em que se preserva as propriedades de ambos os materiais (WU, HE, JIANG, 2008).

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que ocorre uma operação de transferência de massa do tipo sólido/fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo assim, separá-las dos demais componentes dessas soluções. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvato, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção (ANDIA, 2009).

A migração do adsorvato para o adsorvente tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio de fluido e a superfície do adsorvente. Letterman (1999) citado por Andia (2009) representou a adsorção de moléculas como uma reação química:



Em que:

A é o adsorvato, B é o adsorvente e $A.B$ é o composto adsorvido.

Um fator que merece destaque nos processos adsorptivos é o ponto de carga zero (PCZ). Segundo Azlam e colaboradores (2017), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar como o pH da solução pode tornar a adsorção mais eficiente.

O ponto de carga zero ou pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Em superfícies hidroxiladas, tal como nos óxidos de ferro ou silício, a carga

superficial é totalmente dependente do processo de protonação/desprotonação dos grupos hidroxila (AZLAM et al., 2017).

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo da adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes, costuma ser feito por isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de soluto que está adsorvido na superfície do adsorvente, em função da concentração do soluto no equilíbrio. Os dados da adsorção são gerados de forma simples, já que uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema que contém uma quantidade conhecida de adsorvente, admitindo-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente (MONARREZ-CORDEIRO, et al., 2016).

Segundo Guelfi (2007), Reis (2013) e Teixeira, et al., (2001), existem seis tipos de isotermas possíveis, apresentadas na Figura 3:

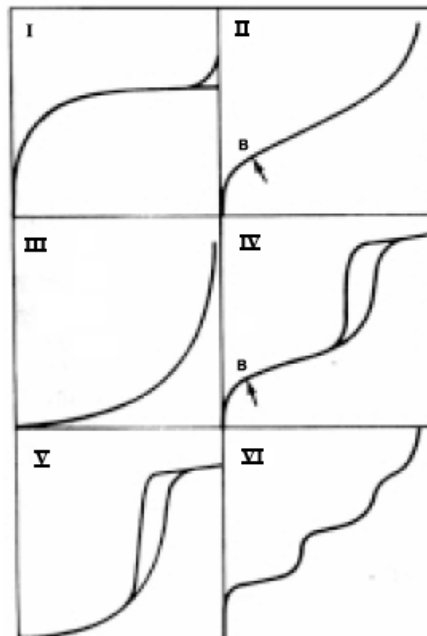


Figura 3: Tipos de Isotermas de Adsorção.
Fonte: GUELFÍ (2007); REIS (2013).

Conforme a Figura 3, a adsorção de materiais microporosos em monocamada, representa-se pela isoterma do tipo I. A adsorção sobre um material não poroso representa-se pela isoterma do tipo II. As isotermas dos tipos III e V são esperadas para materiais porosos e não porosos, quando as moléculas do meio possuírem uma força coesiva muito forte. Uma isoterma com histerese pode ser representada pela isoterma do tipo IV e quando ocorre uma adsorção com formação de multicamada, representa-se pela isoterma do tipo VI (SCHERR, 2002, apud, REIS, 2013).

Algumas formas comuns de isotermas são apresentadas na Figura 4, em que a concentração de equilíbrio da solução (C_e) é dada em mg.L^{-1} e a quantidade de material retido (q_e) é apresentada em mg/g (TEIXEIRA, COUTINHO E GOMES (2001)).

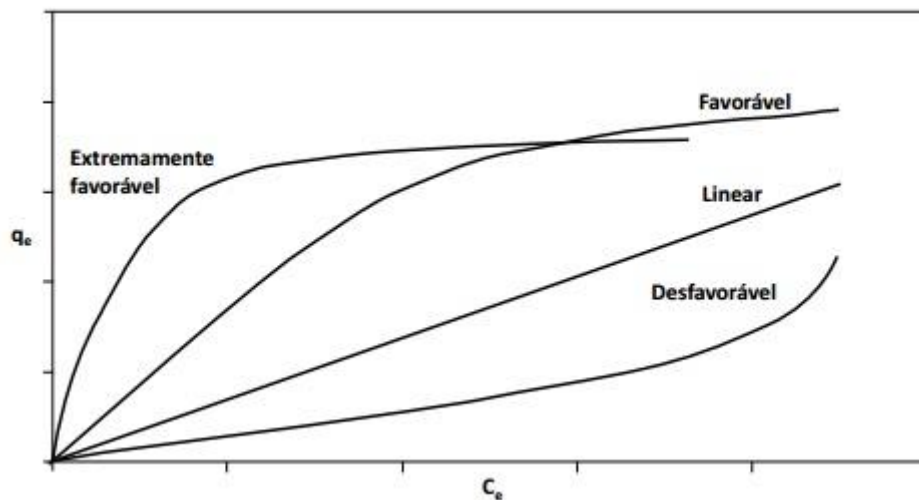


Figura 4: Curvas de isotermas de adsorção para cada processo de adsorção.
Fonte: TEIXEIRA, COUTINHO E GOMES (2001).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são consideradas favoráveis por remover quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. Já as isotermas convexas são consideradas desfavoráveis devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (MONARREZ-CORDEIRO, et al., 2016).

As isotermas podem frequentemente ser representadas por equações simples, que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração do adsorvato. Os modelos mais utilizados são o de Langmuir, o de Freundlich e BET (MONARREZ-CORDEIRO, et al., 2016).

3.4.1 Modelo de Langmuir

Dos vários modelos existentes, um dos mais utilizados é o modelo da isoterma de Langmuir (que representa isotermas do tipo I e II – Figura 3). A equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se em três suposições: (a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação entre as moléculas do soluto; (c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente (MONARREZ-CORDEIRO et al., 2016, DADA et al., 2012). Embora apenas alguns sistemas de adsorção satisfaçam estas condições, muitos processos foram descritos pela equação de Langmuir devido a sua conveniência para o ajuste de curva (WU et al., 2014). A forma mais comum da equação de Langmuir é apresentada na Equação 1:

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + Q_{max} \cdot C_{eq}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que, segundo (MONARREZ-CORDEIRO, et al., 2016):

$Q_e (mg \cdot g^{-1})$: Quantidade de contaminante adsorvida por grama de adsorvente;

$C_{eq} (mg \cdot L^{-1})$: Concentração de contaminante (adsorvato) no equilíbrio;

$K_L (mg \cdot L^{-1})$: Constante de adsorção de Langmuir, que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada;

$Q_{max} (mg \cdot g^{-1})$: Capacidade máxima de adsorção.

Transformando a equação de Langmuir (Equação 1) para a forma linear (Equação 2), os parâmetros de adsorção Q_m e K_L podem ser determinados (MONARREZ-CORDEIRO et al., 2016):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{K_L} \quad (\text{Equação 2})$$

O parâmetro de equilíbrio R_L , apresentado na Equação 3, permite verificar se a adsorção é favorável ou desfavorável. A Tabela 1 indica a relação entre o valor do parâmetro de equilíbrio R_L e o tipo de isoterma de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L \cdot Q_m)} \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 1: Relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Adaptado de MONARREZ-CORDEIRO et al., 2016.

3.4.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, apresentada na Equação 4, é um modelo empírico, em que a principal restrição é a não previsão da saturação dos sítios, podendo ser usado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (DADA et al., 2012).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que segundo Dada et al., 2012:

$Q_e (mg \cdot g^{-1})$: É a quantidade adsorvida na fase sólida;

$K_F (mg \cdot g^{-1})$: É a constante de Freundlich;

$C_e (mg \cdot L^{-1})$: É a concentração de equilíbrio na fase líquida;

n : É um parâmetro empírico de Freundlich.

A representação linear do modelo de Freundlich pode ser descrita como:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad \text{(Equação 5)}$$

Se: $1/n < 1$ a adsorção é considerada favorável; e $1/n = 1$ a isoterma é idêntica a forma linear.

A equação de Freundlich também é muito utilizada e se ajusta relativamente bem aos dados experimentais de diversos adsorventes (WU et al., 2014).

3.4.3 Modelo de BET

O modelo BET propõe o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir, mas admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção, gerando a deposição de uma camada sobre a outra (MONARREZ-CORDEIRO et al., 2016).

A equação que representa a teoria de BET é expressa pela Equação 6.

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{((C_s - C_e) \cdot [1 + (b - 1) \frac{C_e}{C_s}])} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde segundo Monarrez-Cordeiro et., al 2016:

$Q_e (mg \cdot g^{-1})$: É a quantidade de contaminante adsorvida por grama de adsorvente;

$Q_{max} (mg \cdot g^{-1})$: É a capacidade máxima de adsorção;

b : Está relacionado com a saturação em todas as camadas;

C_e : É a concentração de equilíbrio no fluido;

C_s : É a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

3.4.3 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é utilizado para descrever teoricamente o desempenho de adsorção em sistema de leito fixo, determinando a capacidade máxima de adsorção (AZIF e CHEN, 2015), podendo ser aplicado para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. O modelo de Thomas é expresso pela Equação 7.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{th}(q_{th} \cdot m - C_0 \cdot V_e)}{Fm}\right]} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que segundo Azif e Chen (2015):

C e C_0 ($mg.L^{-1}$): São as concentrações final e inicial dos analitos no eluente;

K_{th} ($m.min^{-1}.mg^{-1}$): Representa a constante de Thomas;

q_{th} ($mg.g^{-1}$): A máxima concentração do soluto adsorvido ou seja, a capacidade máxima de adsorção;

m (g): A massa de adsorvente;

F_m ($mL.min^{-1}$): É o fluxo volumétrico;

V_e (L): O volume eluído à coluna.

3.5 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção. São vários os modelos propostos na literatura, e entre os mais utilizados, avaliara-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Rahman et al, 2016).

3.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Um das primeiras equações para a adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, em 1898, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. Utilizada amplamente em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e esta baseada na capacidade de adsorção do sólido (AZIAN et al., 2017). Representa-se o modelo de pseudo-primeira ordem pela Equação 8:

$$Q_t = Q_e - Q_e^{-K_f.t} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

K_f ($L.min^{-1}$): Constante de velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem.

t (min): Tempo de adsorção;

Q_e ($mg.g^{-1}$): Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio;

Q_t ($mg.g^{-1}$): Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t .

A equação linearizada para esse modelo é representada por:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{Kf}{2,303} t \quad \text{Equação 9}$$

O modelo de pseudo-primeira ordem pode não se ajustar para todos os tempos de contato do adsorvente com o adsorvato, sendo este um fator limitante para esse modelo de cinética (Rahman et al., 2016).

3.5.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AZIAN et al., 2017), sendo descrito pela Equação 10:

$$Q_t = \frac{t.K_s.Q_e^2}{1+(t.k_s.Q_e)} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

K_s ($g.mg^{-1}.min^{-1}$): Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem;

t (min): Tempo de adsorção;

Q_e ($mg.g^{-1}$): Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio;

Q_t ($mg.g^{-1}$): Quantidade adsorvida no instante t .

A forma linear para o modelo de pseudo-segunda ordem é dado por:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_s.Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} . t \quad \text{Equação 11}$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico (t/Qt) versus t , deve mostrar uma relação linear, com coeficiente linear $(1/K_s.Q_e^2)$ e coeficiente angular $(1/Q_e)$. O valor da constante K é obtido através do coeficiente linear da reta (Rahman et al., 2016).

Considerando o que foi exposto até, no presente trabalho serão preparados materiais magnéticos de óxido de ferro (Fe_3O_4), recobertas com hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio. O desempenho desse sistema será avaliado em batelada e coluna na adsorção do contaminante arsênio(V), presente em meio aquoso na forma de íons de arsênio(V).

4 METODOLOGIA

Sintetizou-se materiais magnéticos de magnetita recobertos por hidróxidos duplos lamelares. A síntese dos materiais foi realizada pelo método de co-precipitação com algumas modificações necessárias para o preparo dos materiais desejados. Os métodos de síntese são descritos na literatura por Shao et al., 2012, Wang et al., 2010, Yuan et al., 2010; Zhao et. al., 2008.

4.1 SÍNTESE DA MAGNETITA (Fe_3O_4)

A síntese dos materiais magnéticos foi efetuada conforme método descrito por Wang et al., (2010) e Zhao et al., (2008). Foram adicionados 10,8 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ em um balão de reação contendo 25 mL de solução aquosa de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 50 mL de água ultrapura. Esse sistema foi mantido sob atmosfera de N_2 , aquecimento de 60°C , através de banho de óleo e agitação magnética durante toda a síntese.

Em outro balão, preparou-se a solução de Fe^{2+} adicionando-se 3,97 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 25 mL de água ultrapura fervida ao balão de reação, sob fluxo de N_2 e agitando-se até total dissolução. Essa solução foi transferida gota a gota para o balão de reação contendo o Fe^{3+} em solução ácida. Após a mistura dessas duas soluções, a proporção entre as duas espécies de ferro no balão era de 2:1 (mol) sendo 0,04 mols de Fe^{3+} e 0,02 mols de Fe^{2+} . Então se adicionou 250 mL de solução de NaOH $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, lentamente e, quando toda a solução básica foi adicionada, o sistema permaneceu mais 40 minutos sob agitação.

O sólido preto e magnético que se formou foi precipitado com a ajuda de um magneto e lavado exaustivamente, com água ultrapura até pH neutro. Após a lavagem, o material novamente foi suspenso em água ultrapura, sob atmosfera de nitrogênio, e então se determinou, gravimetricamente, a densidade média da suspensão. A etapa seguinte foi a de recobrimento das partículas magnéticas com HDL.

4.2 Síntese do HDL Mg/Al Magnético

O recobrimento das partículas de óxido de ferro foi efetuado com hidróxido duplo lamelar de magnésio/alumínio (HDL-Mg/Al) na proporção de 2:1 entre os nitratos de magnésio e alumínio, sendo 0,05 mols de nitrato de magnésio e 0,025 mols de nitrato de alumínio, para 1,93 g de óxido de ferro magnético. Assim, 12,82 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 9,87 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em uma pequena quantidade de água ultrapura previamente fervida e resfriada para, em seguida, serem adicionados ao balão de reação contendo o materiais magnético sob agitação. O sistema foi mantido sob atmosfera de N_2 e em constante agitação magnética e, aos poucos, a solução de NaOH 1 mol.L^{-1} foi adicionada, até atingir pH 10. Após a adição da solução básica, a reação permaneceu por 1 hora sob agitação magnética e atmosfera inerte. Em seguida, o sólido obtido foi lavado até atingir pH neutro, e posteriormente secado em estufa.

A Tabela 2 apresenta a relação de reagentes utilizados para a síntese das partículas de HDL-Mg/Al magnéticas.

Tabela 2: Relação dos reagentes utilizados durante a síntese dos materiais.

Reagentes	Fórmula molecular	Grau de pureza	Procedência
Ácido clorídrico P.A.	HCl	38%	Chemco
Cloreto de Ferro III hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Alphatec
Cloreto de Ferro II tetrahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99%	J,T. Baker
Gás nitrogênio	N_2	99,99%	Linde
Hidróxido de sódio	NaOH	97%	Anidrol
Nitrato de magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Biotec
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	98%	Neon

Com o sólido sintetizado, foi realizada sua caracterização e testes de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização de HDL magnético sintetizado foi realizada através de espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), difratometria de raios X (DRX), análise de fisiossorção de N_2 – BET e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os equipamentos necessários para as análises citadas estão disponíveis na UTFPR campus Medianeira e na Universidade Estadual de Maringá.

4.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

O infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado pelo método de pastilha de KBr na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans, no equipamento Perkin Elmer, modelo Frontier. Preparou-se pastilhas de magnetita pura e magnetita revestida por HDL-Mg/Al.

4.3.2. Análise Termogravimétrica (ATG)

As curvas de análise termogravimétrica foram obtidas utilizando-se equipamento Perkin Elmer, modelo STA 6000, em que se colocou aproximadamente 10 mg de amostra, em um cadinho de platina aberto e pré-aquecidos a 100° C , durante 5 minutos. As análises foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$, na faixa de $100-650^\circ \text{ C}$.

4.3.3. Análise de Fisiossorção de N_2 - BET

A técnica de fisiossorção de N_2 foi usada para avaliar a partir das isotermas de adsorção/dessorção, as características de porosidade e distribuição do tamanho de poros do material a partir dos métodos BET e BJH, respectivamente. As análises foram realizadas em um equipamento analisador automático ASAP 2020 N da marca Micrometrics modelo ASAP 2020 N Automático a 77 K. As amostras foram previamente degaseificadas a 100° C até a pressão do sistema atingir $10 \text{ } \mu\text{mHg}$. Os dados de adsorção de N_2 foram obtidos com aproximadamente 0,1 g de amostra. Essas análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.3.4. Difractometria de Raios X

As medidas de difratometria de raios X de pó (DRX) foram realizadas em equipamento Shimadzu XRD-6000 operando a 30 kV e 40 mA, com fonte de radiação de cobre (Cu-K α) e comprimento de onda $\lambda = 0,15418$ nm. Os dados foram coletados de 10 a 70° a uma taxa de aquisição de 2°/min. As amostras foram dispersas homogêneas sobre um amostrador de vidro. As análises foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

4.3.5. Ponto de Carga Zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pela técnica de equilíbrio de várias bateladas (SUPONIK et al., 2015), utilizando um medidor de pH Hanna HI2210 com controle de temperatura. Diversas soluções aquosas de NaCl 0,01 mol.L⁻¹ tiveram seus pHs ajustados na faixa 2-12 usando solução aquosa de HCl ou NaOH a 0,01 mol.L⁻¹ (pH inicial). Então, 10,0 mL de cada uma dessas soluções foram transferidos para frascos de polietileno contendo aproximadamente 30,0 mg da amostra. As soluções com pH já ajustado permaneceram em contato com o sólido HDL-Mg/Al magnético por 24 horas em agitação constante de 180 rpm e temperatura de 30°C, através da incubadora *Shaker* (marca Solab, modelo SL 211), para obter-se o equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Decorrido o tempo de contato, separou-se a solução do sólido e mediu-se novamente o pH da solução e o pH_{PCZ} foi determinado através de um gráfico do pH inicial *versus* pH final.

4.4 ANÁLISE DO CONTAMINANTE

4.4.1 Procedimento para Determinação de Íons As(V)

A quantificação da concentração de arsênio foi feita pelo método heteropoliácido de arsenomolibdênio de cor azul, para posterior leitura no espectrofotômetro UV-Vis, duplo-feixe, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 25, na faixa de 400 a 850 nm, conforme foi proposto por Marczenko e Balcerzak (2000) e descrito a seguir:

4.4.1.1 Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 mol.L⁻¹ (98%)

Foi preparada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 mol.L⁻¹, pela adição de 5,34 mL de H_2SO_4 98% em balão volumétrico de 50 mL em banho de gelo e completando-se o volume com água ultrapura até o menisco.

4.4.1.2 Solução de molibdato de amônio

Foi preparada uma solução de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ em um balão de 50 mL, pesando-se 0,5 g do composto de molibdênio e solubilizando-se na solução de H_2SO_4 2 mol.L⁻¹, anteriormente preparada. Em seguida, a solução foi avolumada com H_2SO_4 2 mol.L⁻¹.

4.4.1.3 Solução de hidrazina

Foi preparada de uma solução de hidrazina, pesando-se 0,05 g de sulfato de hidrazina ($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) para solubilizar-se em um balão de 50 mL de água ultrapura, avolumando-se com água ultrapura.

4.4.1.4 Mistura das soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina

Após o preparo das soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina, e imediatamente antes do uso, 5 mL de cada uma das soluções foram adicionadas em um balão de 50 mL, avolumando-se com água ultrapura.

Em seguida, adicionou-se em um erlenmeyer, uma alíquota da solução que passou pelo processo de adsorção, juntamente a mistura das soluções já preparada e, levou-se para aquecimento em banho-maria em 60 °C por 10 minutos, obtendo-se o complexo de arsenomolibdênio, de coloração azul.

4.4.1.5 Soluções padrão de arsênio

Algumas soluções com concentração de arsênio(V) conhecida foram preparadas, conforme Tabela 3, a seguir:

Tabela 3: Concentração das soluções de As(V) utilizadas.

Concentração de As ($mg.L^{-1}$)	g de $Na_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$	Volume (L) da solução
12	0,0498	1
24	0,0996	1
48	0,1992	1

Para a curva de calibração, preparou-se uma solução de trabalho na concentração de 12 ppm de As, a partir do padrão certificado de 1000 ppm. Partindo-se dessa solução, sete alíquotas diferentes foram coletadas, em triplicata, a fim de obter-se uma curva de calibração com valores de concentração de arsênio entre 0,09 e 12 ppm. Cada alíquota foi levada a um erlenmeyer e complexada com a mistura das soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina, e aquecidas em banho-maria por 10 minutos, a 60°C. Mediu-se a absorbância das soluções no espectrofotômetro de UV-Vis com uma cubeta de quartzo, caminho ótico de 1 cm, em $\lambda = 840$ nm.

4.5. TESTES DE REMOÇÃO DE AS(V) COM HDL-MG/AL MAGNÉTICO

Foram realizados testes para verificar a eficiência do HDL Mg/Al magnético na remoção do íon arseniato em batelada e leito fixo.

Para os testes de batelada, foi utilizada uma incubadora do tipo *Shaker*, marca Láctea, e, em frascos de polietileno, pesou-se uma determinada massa do sólido e adicionou-se uma determinada quantidade de solução de arsênio com concentração conhecida. Esses frascos foram levados ao *shaker*, o qual possibilitou controlar o tempo, a temperatura e a velocidade de agitação. Foram analisados quatro parâmetros: massa de adsorvente, tempo de contato, temperatura da solução e pH da solução.

Após o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato, transferiu-se o sobrenadante para um recipiente limpo, com auxílio de uma seringa. Para a determinação da concentração de arsênio após o processo de adsorção, uma alíquota era coletada e levada para ser complexada, conforme método descrito acima.

Calculou-se a quantidade de As adsorvida na fase sólida por grama do material adsorvente (Q_e , expresso em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) através da concentração de equilíbrio do contaminante na fase aquosa, através da Equação 12:

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m_{\text{adsorvente}}} \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

$V(L)$: Volume da solução;

$C_i(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$: Concentração inicial do contaminante na solução;

$C_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$: Concentração de contaminante no equilíbrio;

$m_{\text{adsorvente}}(\text{mg})$: Massa do adsorvente.

Ainda, pode-se calcular a eficiência da adsorção por meio da equação:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 13}$$

4.5.1. Variação de Massa

Os parâmetros utilizados para a variação de massa são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 4: Parâmetros para a variação de massa.

Massa (mg) 1, 7, 15, 20, 30, 50, 70 e 100	
Tempo	60 minutos
pH	7,2
Temperatura	30°C
Concentração da solução de As	48 ppm
Rotação	180 rpm

4.5.2. Variação de Tempo

Os parâmetros utilizados para a variação de tempo são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: Parâmetros para a variação de tempo.

Tempo (min) 1, 5, 10, 30, 60 e 120	
Massa	30 mg
pH	7,2
Temperatura	30°C
Concentração da solução de As	48 ppm
Rotação	180 rpm

4.5.3. Variação de pH

Os parâmetros de avaliação da variação de pH da solução são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 6: Parâmetros para a variação de pH.

pH 4, 5,6 e 8	
Massa	30 mg
Tempo	60 min
Temperatura	30°C
Concentração da solução de As	48 ppm
Rotação	180 rpm

4.5.4. Variação de Temperatura

Os parâmetros da variação de temperatura são apresentados na Tabela 7:

Tabela 7: Parâmetros para a variação de temperatura

Temperatura (°C) 15, 30, 45 e 60	
Massa	30 mg
Tempo	60 min
pH	7,2
Concentração da solução de As	48 ppm
Rotação	180 rpm

4.5.5. Coluna de Leito Fixo

Já os testes de coluna em leito fixo foram realizados com auxílio de uma coluna e uma bomba peristáltica. Realizou-se dois ensaios de adsorção em leito fixo, ambos com a massa de adsorvente de 100 mg, que foi empacotada em uma coluna, pela qual passou a solução de arsênio com concentração de 12 ppm para o primeiro ensaio, e 24 ppm para o segundo ensaio, sempre em fluxo contínuo conhecido.

As alíquotas coletadas foram transferidas quantitativamente para recipientes contendo as soluções dos reagentes detalhados no item 4.4. Em seguida, foram medidas no espectrofotômetro de Uv-Vis em $\lambda=840$ nm e confrontadas com uma curva de calibração construída a partir de uma solução padrão de As(V) 1000 ppm a partir de sucessivas diluições, respeitando a lei de Lambert-Beer.

4.6 TRATAMENTO GRÁFICO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Os dados coletados foram tratados por meio do software no Origin 9.0, utilizando as equações das isotermas de Langmuir e Freudlich para os dados obtidos nas bateladas e a isoterma de Thomas para os dados obtidos por leito fixo. Através da isoterma com melhor ajuste dos dados de batelada, será possível indicar qual o tipo de adsorção ocorreu no sistema. As isotermas de Langmuir preconizam adsorção de monocamada homogênea. Já Freudlich aponta para a adsorção heterogênea.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente HDL-Mg/Al magnético foi sintetizado, caracterizado e avaliado quanto as suas propriedades.

5.1.1 Magnetismo

As propriedades magnéticas do sólido foram confirmadas através da aproximação de um magneto de neodímio, propriedade essa que pode ser vista nas Figuras 5a e 5b:

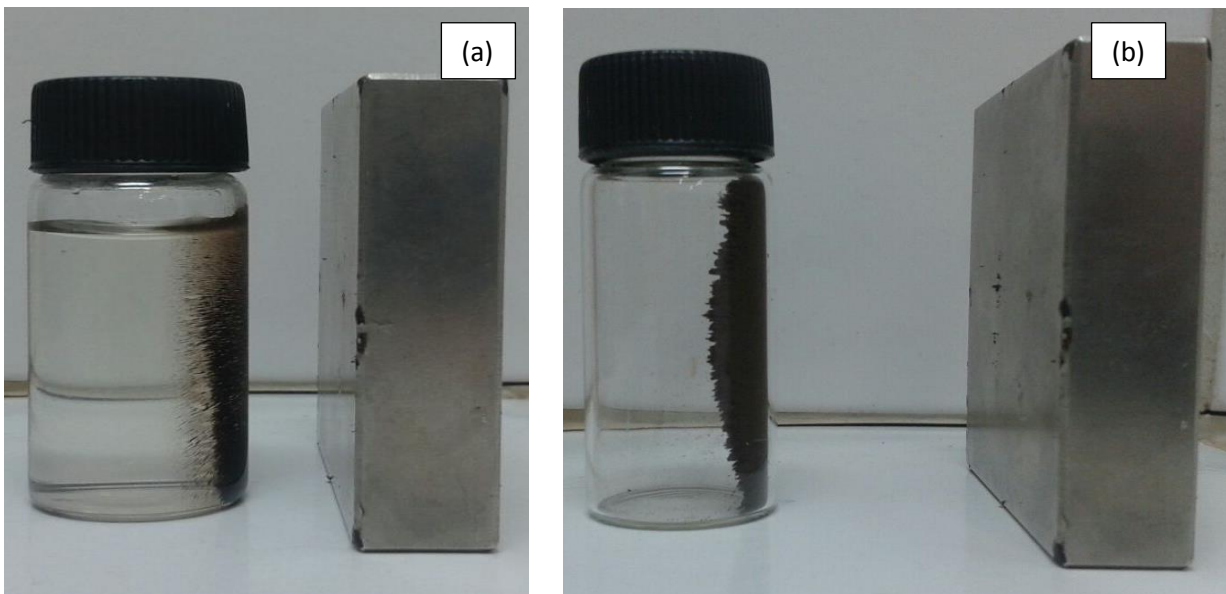


Figura 5: Magnetismo das partículas de óxido de ferro recobertas por HDL-Mg/Al quando expostas a um campo magnético (magneto de neodímio). Em (a) as partículas estão em suspensão de água e em (b) e ausência de água.

Essa propriedade foi explorada na retirada do sobrenadante após a reação de adsorção em batelada, em que o magneto de neodímio era aproximado do meio reacional, atraindo o adsorvente e, com auxílio de uma seringa, sugava-se a solução, que passava pela filtragem em um filtro de nylon de $0,45\ \mu\text{m}$ e era armazenada em um tubo *falcon* para posterior análise.

5.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia vibracional no infravermelho foi utilizada para monitorar os modos vibracionais do íon carbonato na estrutura do HDL preparado. A Fig. 6 apresenta o espectro obtido.

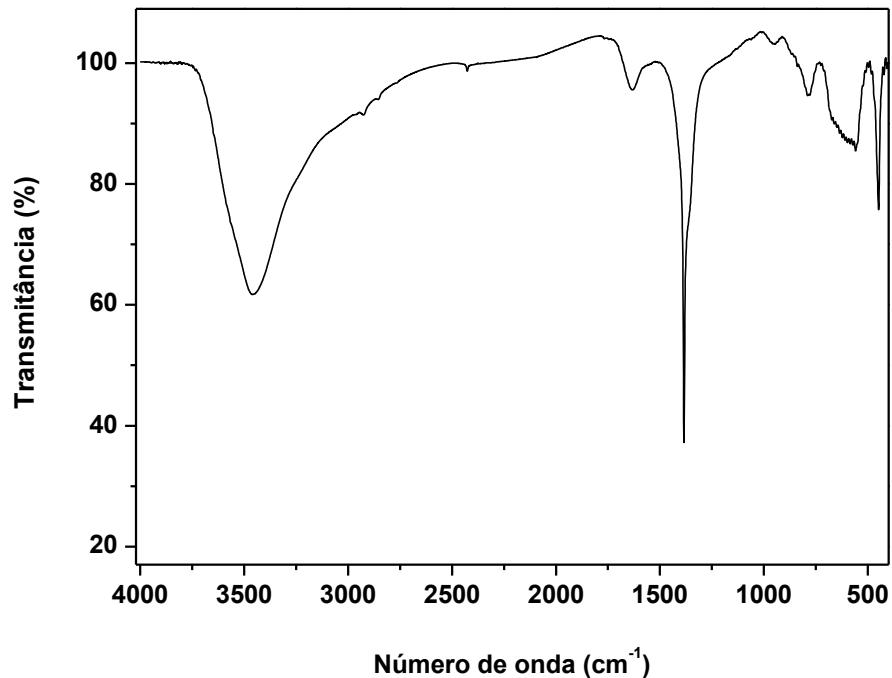


Figura 6: Espectro obtido por FTIR para o HDL-Mg/Al magnético contendo carbonato.

O espectro de infravermelho do HDL magnético mostrou os principais modos de vibração esperados para o material. As bandas de absorção na região de 3500 cm^{-1} são referentes ao estiramento vibracional dos grupos OH pertencentes às hidroxilas estruturais e às moléculas de água intercaladas. As bandas na região de $570\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ são referentes aos estiramentos vibracionais dos grupos OH das ligações de MgO_6 e AlO_6 , respectivamente. Essas bandas são suficientes para a caracterização do HDL (HALAJNIA et al., 2013). Além disso, a banda na região de $1700\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ é normalmente atribuída ao modo de deformação angular da molécula do H_2O adsorvidas superficialmente. A banda de absorção extremamente estreita em 1380 cm^{-1} indica a presença de uma grande quantidade de íons carbonato na região interlamelar (BENÍCIO et al., 2015).

5.1.3 Difração de Raio-X

A difratometria de raios-X de pó foi utilizada para a confirmação da obtenção da estrutura do HDL. A Fig. 7 mostra que o difratograma (a) apresenta os picos de difração mais intensos da magnetita, os quais, embora tenham sido relativamente pouco intensos em relação aos picos das amostras contendo HDL, são suficientes para caracterizar a formação do óxido de ferro magnético. O difratograma (b) mostra os principais picos de difração do HDL-Mg/Al 2:1 não magnético contendo carbonato intercalado. O pico de difração na região de $12,0^\circ$ (2θ) é referente ao plano de difração basal 003 da estrutura do HDL e corresponde à distância de $7,61 \text{ \AA}$, devido à presença do íon carbonato intercalado (CAVANI et al., 1991). O difratograma (c) mostra o perfil de difração do HDL magnético e pode-se perceber a relativa perda da cristalinidade, sendo que o perfil resultante é uma mistura de picos referentes ao HDL-Mg/Al e a magnetita. Contudo, o plano de difração 003 permanece, indicando que a estrutura do material estabiliza o íon carbonato intercalado mesmo que a sua síntese tenha sido realizada na presença de partículas de magnetita.

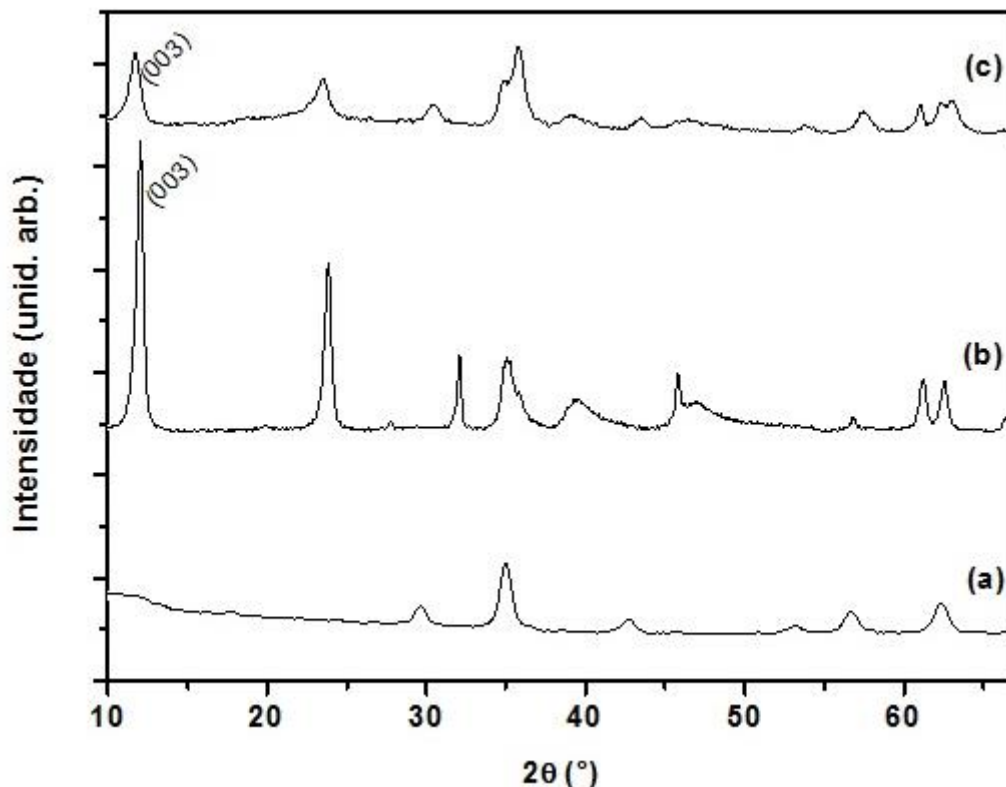


Figura 7: Difratogramas de raios X de pó da (a) magnetita, (b) HDL-Mg/Al não magnético e (c) HDL-Mg/Al magnético.

5.1.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) foi utilizada para verificar se a estabilidade do HDL magnético seria diferente da apresentada pelo HDL não magnético e, conhecer a composição relativa do material produzido, ou seja, qual o percentual em massa do sólido é efetivamente formado por HDL. A Fig. 8 mostra as curvas termogravimétricas dos dois materiais.

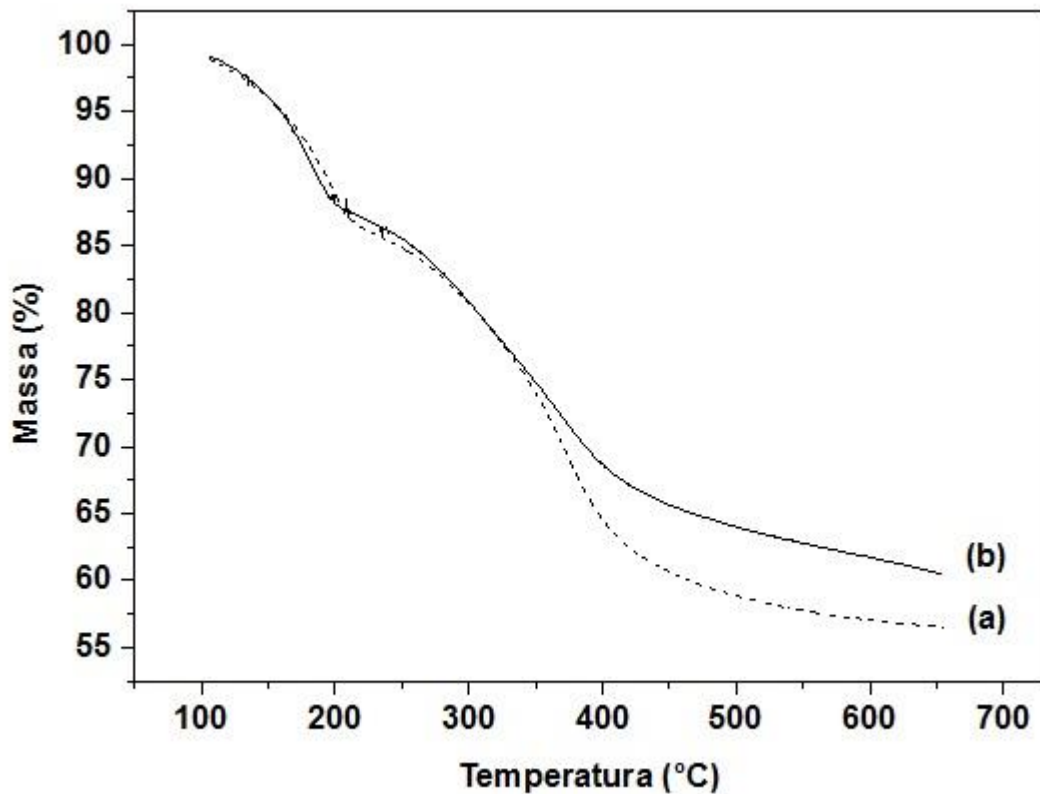


Figura 8: Curvas termogravimétricas para (a) HDL-Mg/Al não magnético e (b) HDL-Mg/Al magnético.

As análises termogravimétricas do HDL-Mg/Al e do HDL-Mg/Al magnético apresentaram duas perdas de massa, mostrando que a estabilidade é semelhante entre os sólidos. A única diferença é uma menor perda de massa por parte do HDL-Mg/Al magnético, devido a presença da magnetita, que não se decompõe nas temperaturas de análise. A primeira perda de massa, observada até 200° C, corresponde à perda de água que estava fracamente adsorvida na superfície dos sólidos. Já a segunda perda ocorre a temperaturas mais altas, até 600° C, que corresponde à perda de íons interlamelar e ao processo de desidroxilação das camadas do HDL. O HDL não magnético (Fig. 8a) indicou perda de massa 4% maior que o HDL magnético (Fig. 8b), podendo ser um resultado da composição mássica relativa do HDL

produzido. Dessa forma, o HDL magnético seria formado por, aproximadamente, 4% de magnetita e 96% de hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio.

5.1.5 Análise de Fisiossorção de N₂ – BET

As características texturais e de cristalinidade são muito importantes quando estuda-se processos de adsorção. O formato e o tamanho dos poros, associado com a uniformidade da estrutura dos poros, pode promover uma adsorção maior de algumas espécies. Já uma elevada área superficial pode facilitar a interação entre adsorvente e adsorvato. Até mesmo o processo de transferência de massa é dependente do tipo de porosidade (CARDOSO, 2006).

O perfil da isoterma de adsorção de N₂ obtida pelo método BET indicou área superficial de 112 m²/g. Segundo Vulic et al., 2012, o detalhe da Fig. 9 mostra a distribuição heterogênea do tamanho dos poros (5-45 nm), indicando um material mesoporoso, confirmado pelo formato da isoterma (tipo IV) contendo histerese do tipo H3. A histerese apareceu em condições elevadas de pressão relativa ($P/P_0 > 0,8$). Esse comportamento é devido ao fato do material apresentar distribuição de poros heterogênea e uma parcela significativa dos poros ter apresentado tamanho na faixa de 30 a 40 nm.

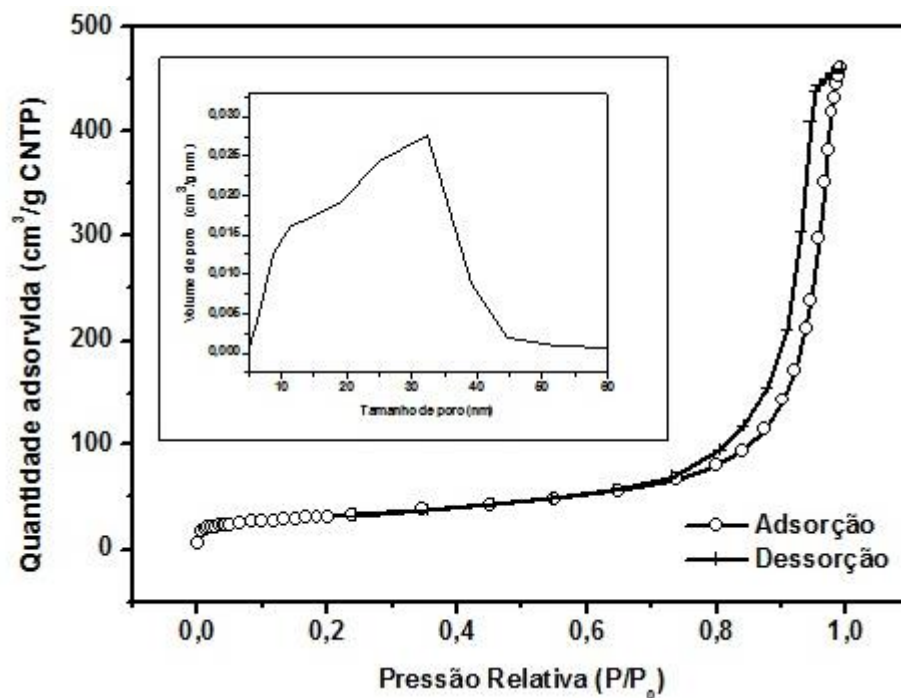


Figura 9: Isoterma de fisiossorção de N₂ no HDL-Mg/Al magnético. O detalhe mostra o perfil da distribuição do tamanho dos poros.

5.1.6 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero é o valor em que a curva experimental de pH final versus pH inicial encontra a reta correspondente ao pH final = pH inicial (AZIAN et al., 2017).

A determinação do ponto de carga zero do HDL Mg/Al magnético é apresentada na Figura 10. Obteve-se 8,1 como ponto de carga zero, pH em que a carga da partícula é neutra.

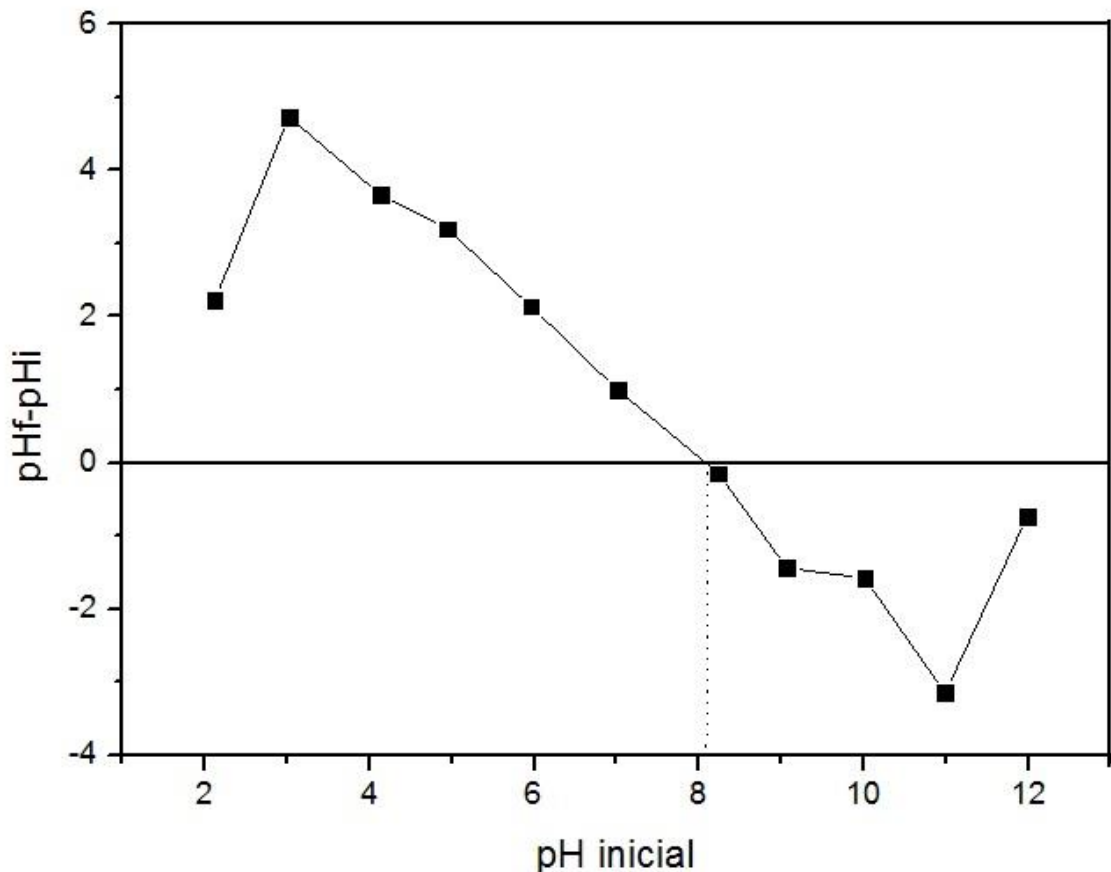


Figura 10: Determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do HDL magnético.

O valor de carga zero da partícula, 8,1, indicou que em soluções com pH mais alto, a superfície do sólido é carregada negativamente, e a tendência é a diminuição da adsorção, atribuída à competição crescente entre grupos hidroxilas (OH^-) e as espécies de As(V) pelos sítios de adsorção, pois à medida que se aumenta o valor de pH, aumenta-se a concentração de hidroxilas.

No entanto, quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do adsorvente se torna positivamente carregada, favorecendo a adsorção das espécies de As(V). Porém valores de pH baixos, como 2,0 e 3,0, pode ocorrer uma diminuição da porcentagem de As(V) removida, o que é devido à

perda de estabilidade dos HDLs e conseqüente danificação de suas estruturas, o que diminui significativamente a adsorção de oxiânions.

5.2 TESTES DA CAPACIDADE ADSORÇÃO DO HDL-Mg/Al MAGNÉTICO

5.2.1 Curva de calibração

Para a quantificação dos íons de arsênio(V), foi feita uma curva de calibração (Figura 11) preparando soluções de concentrações conhecidas e medindo-se suas absorbâncias em espectrofotômetro Uv-Vis, através da complexação do íons arseniato com as soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina. O ajuste foi considerado satisfatório, já que se obteve $R^2 = 0,9998$ e a equação obtida foi $y = 0,3375 x + 0,0609$.

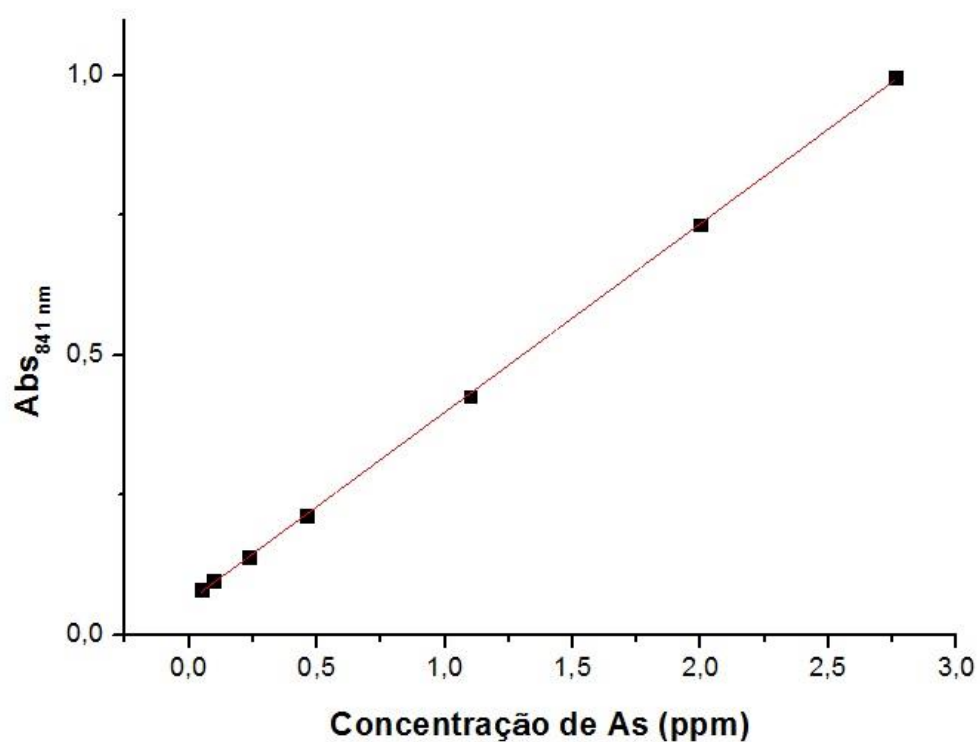


Figura 11: Curva de calibração para arsênio.

5.2.2 Testes de Adsorção do Íon Arseniato em Batelada

Os testes de batelada foram realizados variando-se a massa de adsorvente, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, a temperatura do meio reacional e o pH da solução de adsorvato.

5.2.2.1 Variação de massa

O teste de variação de massa foi realizado com valores de massa entre 1 e 100 mg de HDL-Mg/Al magnético, buscando-se encontrar a capacidade máxima de adsorção do sólido. Utilizou-se 5 mL da solução de arsênio com concentração 50 ppm. O experimento foi realizado a temperatura constante de 30°C, pH da solução em 7,2, agitação de 180 rpm, durante uma hora.

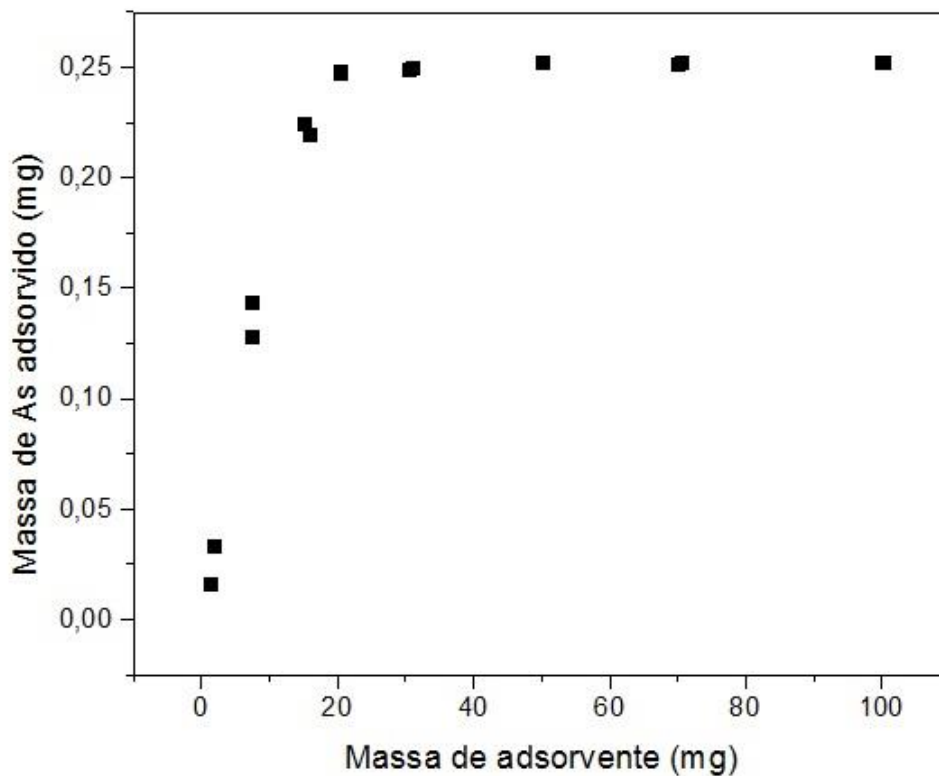


Figura 12: Massa de As adsorvido em função da massa de adsorvente.

Na figura 12 observou-se que quantidades a partir de 20 miligramas do sólido adsorvente removiam uma quantidade significativa do contaminante presente na solução. A

capacidade máxima de adsorção foi de 0,25 mg de arsênio, quando utilizou-se 30 mg de HDL Mg/Al magnético, obtendo-se um percentual de remoção de 98%.

5.2.2.2 Modelo de isoterma de adsorção

Os dados obtidos no experimento de massa foram plotados em um gráfico Q_e versus C_e (Figura 13), e ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, com auxílio do software OriginPro versão 9. O modelo BET não apresentou um ajustou satisfatório.

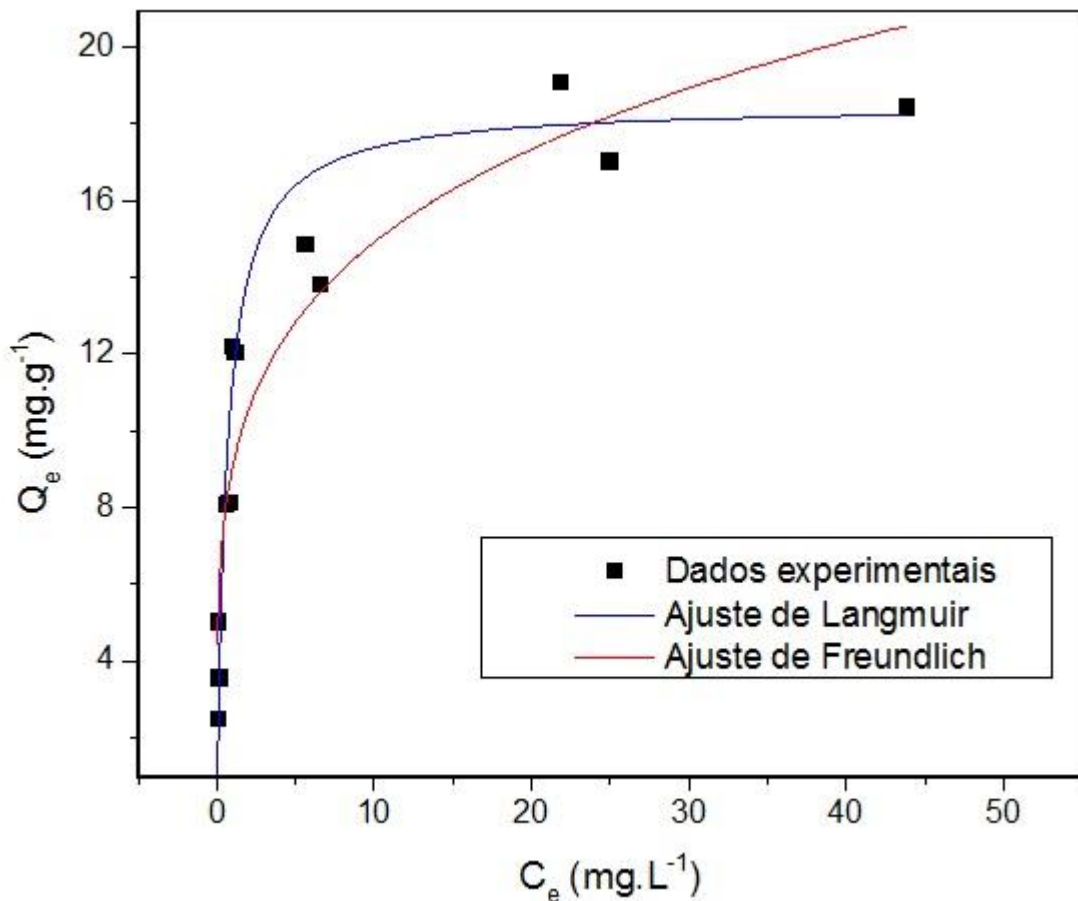


Figura 13: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função da concentração de As no equilíbrio.

Analisando-se as curvas obtidas nos dois modelos de ajustes, verificou-se que o modelo de Langmuir ajustou de maneira mais satisfatória quando comparado ao modelo de Freundlich.

Os parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich foram calculados utilizando-se as Equações 1 e 4. A Tabela 8 apresenta os parâmetros obtidos através dos ajustes e os respectivos coeficientes de correlação linear.

Tabela 8: Parâmetros de adsorção de As em HDL-Mg/Al magnético obtido através dos modelos de isothermas.

Parâmetros	
Langmuir	Freundlich
$Q_m = 18,49$	$K_f = 9,04$
$K_L = 1,55$	$n = 4,60$
$R^2 = 0,91$	$R^2 = 0,88$

$Q_{max} (mg.g^{-1})$: Capacidade máxima de adsorção; $K_L (mg.L^{-1})$: Constante de adsorção de Langmuir; K_f : Constante de Freundlich; n : parâmetro empírico; R^2 : Coeficiente de correlação.

Efetuuou-se o cálculo do parâmetro de equilíbrio (R_L), descrito na Equação 3, obtendo-se o valor de 0,03 que, segundo a Tabela 3, aponta que a adsorção do íon arseniato pelo HDL-Mg/Al magnético é favorável, já que $0 < R_L < 1$.

Também, calculou-se o parâmetro $1/n$, obtendo-se o valor de 0,21, sendo valores menores que 1 são descritos como favoráveis pelo modelo.

Analisando-se o valor teórico de Q_m (capacidade máxima de adsorção) obtido no ajuste de Langmuir, 18,49, observa-se que este ficou muito próximo ao Q_e observado experimentalmente (quantidade em miligrama de contaminante adsorvido por grama de adsorvente), de 16,98 mg/g. Dessa forma, pode-se dizer que aproximadamente 17 mg de arseniato foram adsorvidos por grama de HDL-Mg/Al magnético.

Os ajustes matemáticos de Langmuir e Freundlich também fornecem informações sobre o processo de adsorção. A isoterma de Langmuir preconiza adsorção de monocamada homogênea e a isoterma de Freundlich aponta para a adsorção heterogênea. Porém, devido ao ajuste de ambos os modelos apresentarem coeficiente de correlação (R^2) muito próximos, não é possível apontar qual processo de adsorção está ocorrendo no sistema.

Era esperado que o sólido em estudo atuasse como um adsorvente de íons a partir de processos físicos, ou seja, através da fisiossorção das espécies de arsênio. Embora os HDLs sejam amplamente conhecidos pela sua capacidade de trocar ânions existentes na região interlamelar, quando o íon intercalado é o carbonato a estabilidade é muito elevada e dificilmente outro íon pode ser inserido naquela região através de troca iônica (FORANO, 2004). Assim, uma vez que o adsorvente preparado neste trabalho contém o íon carbonato

intercalado, presume-se que a adsorção das espécies e arsênio ocorre na superfície do HDL-Mg/Al magnético.

5.2.2.3 Variação de tempo

O experimento de variação do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (Figura 14), mostrou que a adsorção máxima ocorria em aproximadamente em 30 minutos de batelada, em que 9,2 mg do contaminante arsênio eram adsorvidos por grama de adsorvente, uma eficiência de 98%. O teste realizado com um tempo maior de reação, 120 minutos, apresentou resultado semelhante, conforme pode ser visto pelo *plateau* do gráfico. Já os tempos de 1, 5 e 10 minutos apresentaram uma adsorção menor de arsênio, em torno de 8,5 mg.

Para esse experimento, a massa de adsorvente utilizada para cada amostra foi 30 mg. Utilizou-se 5 mL de solução de arsênio, que apresentava concentração inicial de 57 ppm, pH 7,2, e a temperatura foi ajustada em 30 °C e a agitação foi regulada em 180 rpm.

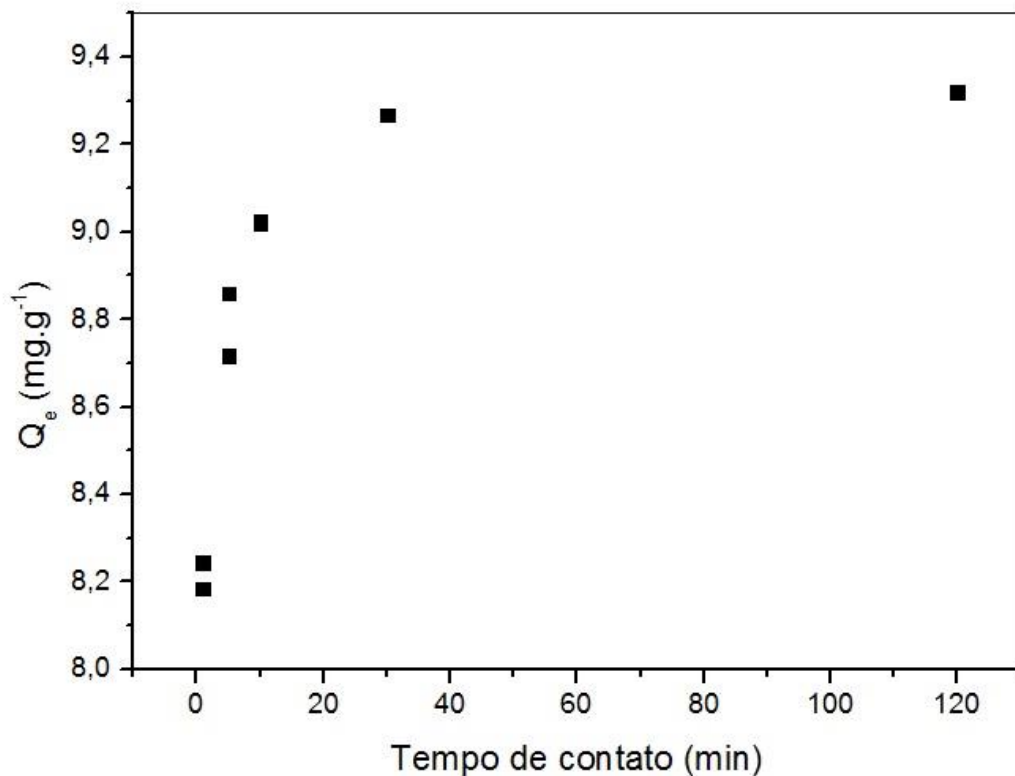


Figura 14: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

5.2.2.4 Modelos cinéticos

Os dados obtidos pelo experimento de variação de tempo foram ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na forma linearizada, utilizando-se as Equações 9 e 11, respectivamente.

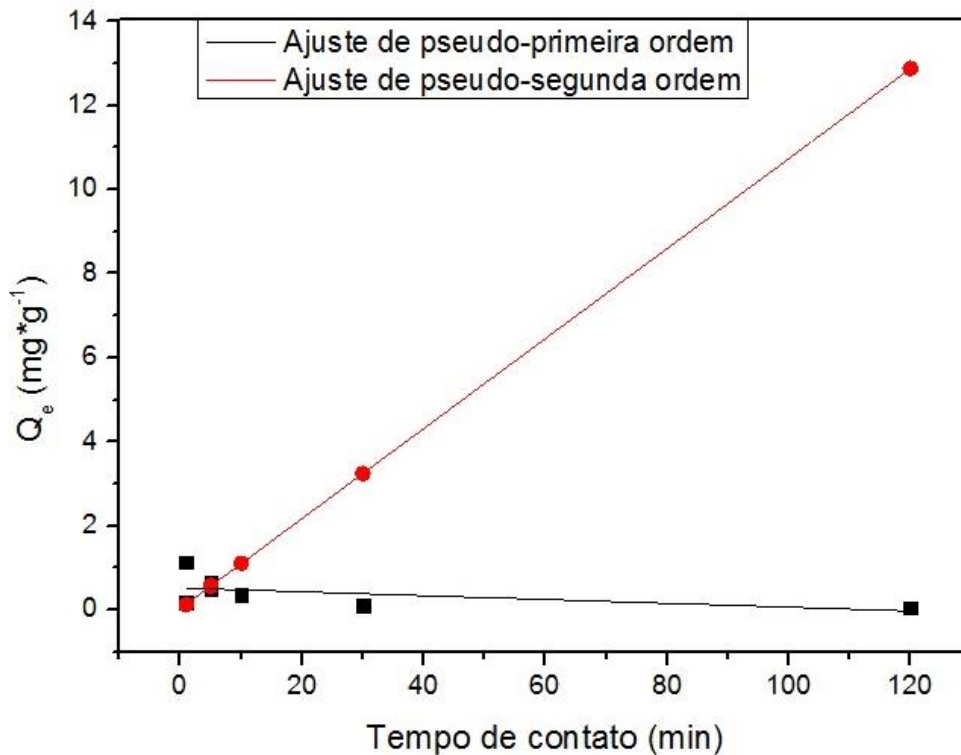


Figura 15: Dados experimentais ajustados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na forma linearizada.

Verificou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se maneira muito satisfatória os dados obtidos. A Tabela 9 apresenta os dados obtidos através dos ajustes:

Tabela 9: Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para a adsorção de As em HDL-Mg/Al magnético.

Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
$R^2 = 0,15$	$R^2 = 0,99$
$K_f = 2,39$	$K_s = 1,13$
$Q_e = 9,03$	$Q_e = 9,03$

K_f ($L\cdot\text{min}^{-1}$)- constante da velocidade de pseudo-primeira ordem; q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)- quantidade de arsênio, estimada pelos modelos cinéticos, adsorvida no equilíbrio; R^2 - coeficiente de correlação linear; K_s ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)- constante da velocidade de pseudo-segunda ordem.

Comparando-se o valor de Q_e experimental, $9,37 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, com o encontrado no ajuste de pseudo-segunda ordem, $9,03 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ percebe-se que os valores são próximos.

A velocidade de adsorção encontrada foi $1,13 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para o ajuste de pseudo-segunda ordem.

5.2.2.5 Variação de temperatura e pH

Os experimentos de variação da temperatura (Figura 16) e pH da solução (Figura 17) apresentaram resultados de adsorção máxima semelhantes aos encontrados na variação do tempo de batelada. Obteve-se uma adsorção média de $9,2 \text{ mg}$ de arsênio por grama de HDL Mg/Al magnético, representando 98% de eficiência.

Para a variação de temperatura, pesou-se 30 mg de HDL Mg/Al magnético para cada amostra e colocou-se em contato com $5,0 \text{ mL}$ de solução do contaminante com concentração de 57 ppm e $\text{pH } 7,2$, por 1 hora, com agitação de 180 rpm . As amostras foram avaliadas nas temperaturas de $15, 30, 45$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

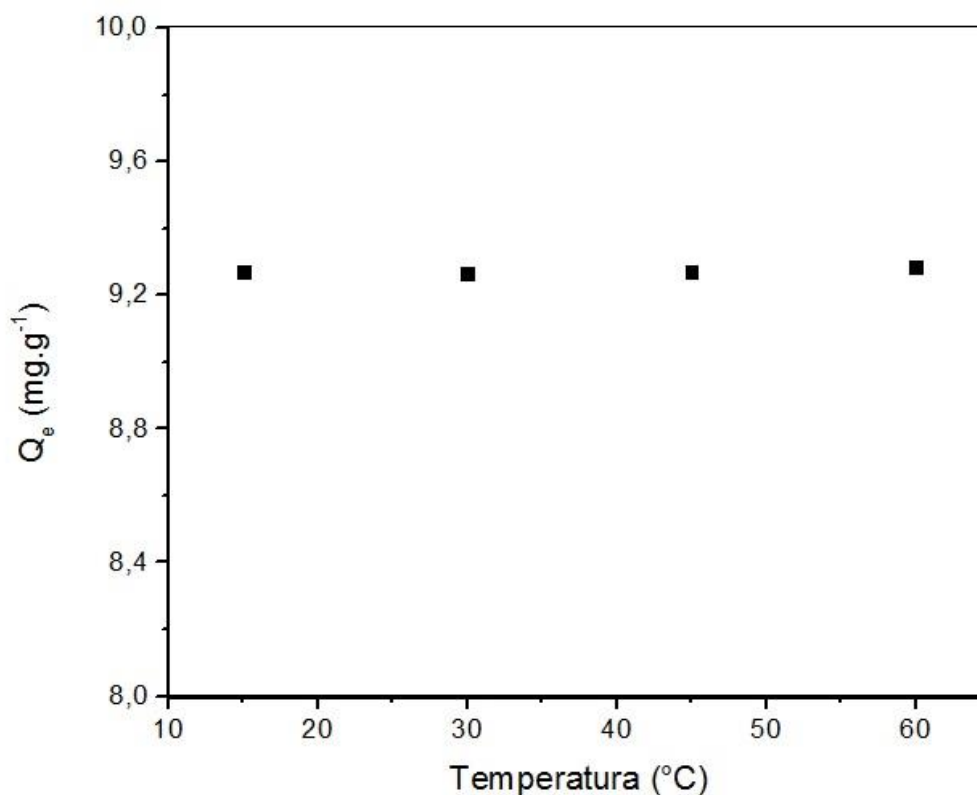


Figura 16: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função da temperatura.

Já para a variação de pH da solução de arseniato, utilizou-se 30 mg de sólido adsorvente e 5 mL de uma solução do contaminante com concentração de 57 ppm. A temperatura foi regulada em 30 °C e a agitação e 180 rpm. Avaliou-se a adsorção para os valores de pH aproximados em 4, 5, 6 e 8,5.

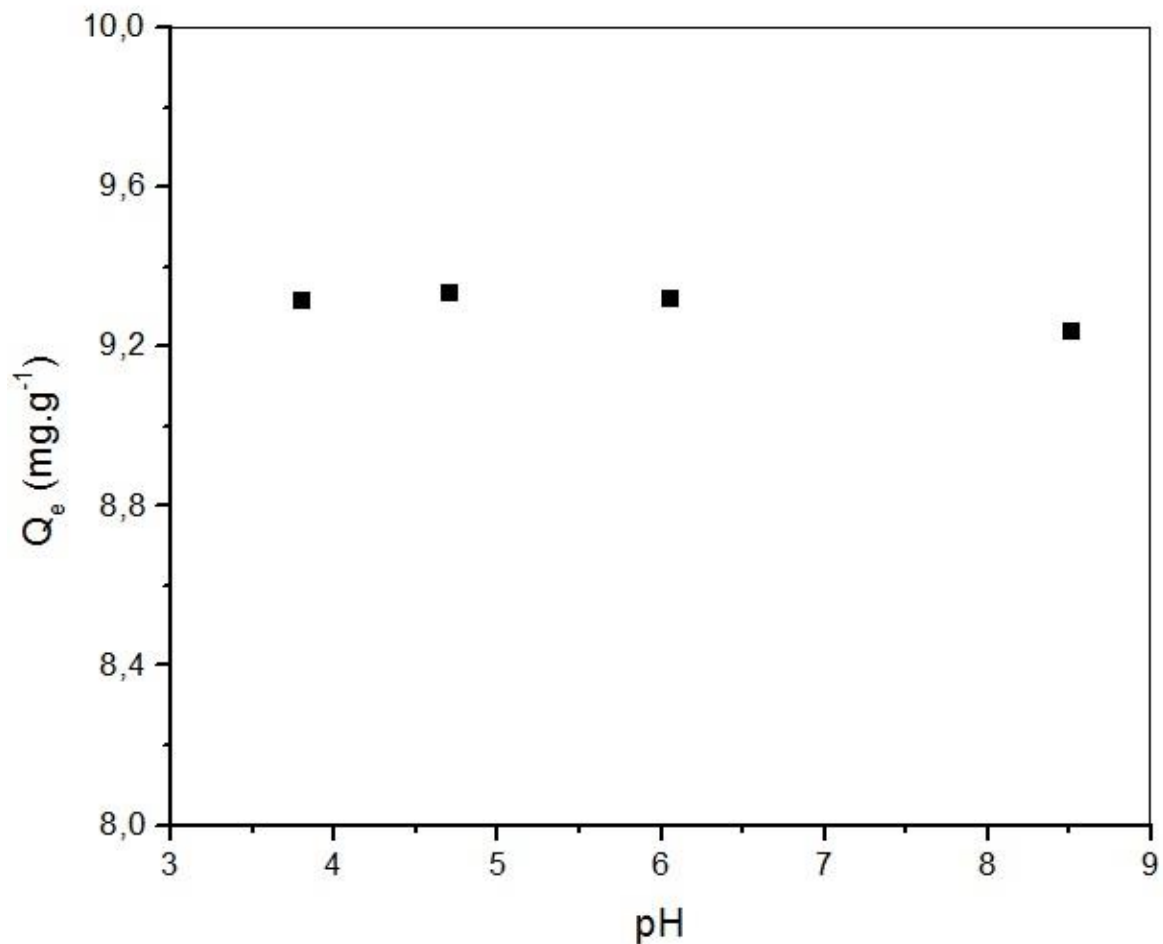


Figura 17: Quantidade de As removido por grama de adsorvente em função de pH da solução de adsorvato.

5.2.2.6 Comparativo dos resultados obtidos

Os resultados obtidos foram comparados a outros estudos de adsorção de íons com potencial contaminante por sólidos adsorventes, elaborados por Goh, Lim e Dong (2008), Rahman et al., (2016), Shen et al., (2017), sobre a aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção de ânions e são apresentados no quadro abaixo:

Quadro 1: Comparativo entre resultados obtidos nesse estudo com outros trabalhos.

Ânion	Tipo de HDL e Método de síntese	Capacidade adsortiva (mg/g) e isoterma de adsorção e modelo cinético	C ₀ ; pH e temperatura inicial	Autor
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Mg/Al magnético Co-precipitação	17; Langmuir; Pseudo-segunda ordem	50 mg.L ⁻¹ ; Natural; 30°C	Este estudo
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Mg/Al não calcinado Co-precipitação	32,6	10-70 mg.L ⁻¹ ; Natural; 30°C	Lazadiris et al., (2002), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Mg/Al calcinado (500°C) Co-precipitação	5,609; Freudlich	0,01 – 0,2mg.L ⁻¹ ; pH 4,2 – 5,4; 25°C	Yang et al., (2005), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Mg/Al calcinado (500°C) Co-precipitação condicionado	5,25	0,06 – 03mg.L ⁻¹ ; pH ~6,7; 25°C	Yang et al., (2006), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Mg/Fe-amino	23,6	24°C	Bagherifam et al., (2014), citado por Rahman et al (2016)
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Li/Al Cooprecipitação	24,2; Langmuir	3 – 150 mg.L ⁻¹ ; pH 5	Liu et al., (2006), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
Arseniato (AsO ₄ ⁻³)	HDL-Mg/Al-Cl	31,2	24 °C	Goover et al., (2009), citado por Shen et al., (2017)
Arsenito (AsO ₂ ⁻)	HDL-Mg/Al-Cl	14,6	24°C	Jiang et al., (2015), citado por Shen et al., (2017)
Cromato (CrO ₄ ⁻²)	HDL-Mg/Al não calcinado	23,2. Primeira ordem		Manju et al., (1999), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
Selenito (SeO ₃ ⁻²)	HDL-Mg/Al-Zr calcinado (450°) Co-precipitação	29; Langmuir	pH 6; 30°C	Das et al., (2004), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
Borato (BO ₃ ⁻³)	HDL-Mg/Al Co-precipitação	14; Langmuir	0-50 mg.L ⁻¹ pH 9; 25°C	Ferreira et al., (2008), citado por Goh, Lim e Dong (2008)

Fosfato (PO_4^{-3})	HDL-Ca/Fe Co-precipitação	28,8 Langmuir	1-1500 mg.L^{-1} pH 8,4	Seida e Nalcano (2002), citado por Goh, Lim e Dong (2008)
-----------------------------------	------------------------------	------------------	-------------------------------------	--

Observa-se que a capacidade adsorptiva obtida no presente estudo é semelhante aos obtidos em outros trabalhos. Deve-se considerar o fato de que o sólido preparado nesse trabalho apresentava composição diferente dos acima citados, HDL-Mg/Al recobrendo partículas de magnetita. Ainda, é preciso levar em conta as diferentes condições de síntese e análise, como massa do adsorvente, concentração do contaminante, pH da solução contaminante e temperatura de análise.

Quanto aos ajustes, alguns trabalhos não informaram qual foram os modelos de isoterma de adsorção ou modelo cinético. Para os estudos que trouxeram esses dados, percebe-se que as isotermas de Langmuir e Freudlich adaptam-se muito bem a esse tipo de estudo e descrevem a maior parte dos processos.

Observa-se ainda que os hidróxidos duplos lamelares adequam-se muito bem na remoção de diversos ânions com potencial nocivo, como foi discutido por Goh, Lim e Dong (2008), Rahman et al., (2016), Shen et al., (2017).

5.2.3 Testes de Adsorção do Íon Arseniato em Coluna

Os dados obtidos nos dois ensaios foram plotados em um gráfico de C/C_0 (concentração no equilíbrio/concentração inicial) em função do volume eluído (L) e são apresentados na Figura 19. Ainda, ajustou-se os dados com o modelo de Thomas a fim de obter-se o coeficiente de transferência de massa K e a capacidade máxima de adsorção para os dois ensaios q , apresentados na Tabela 10.

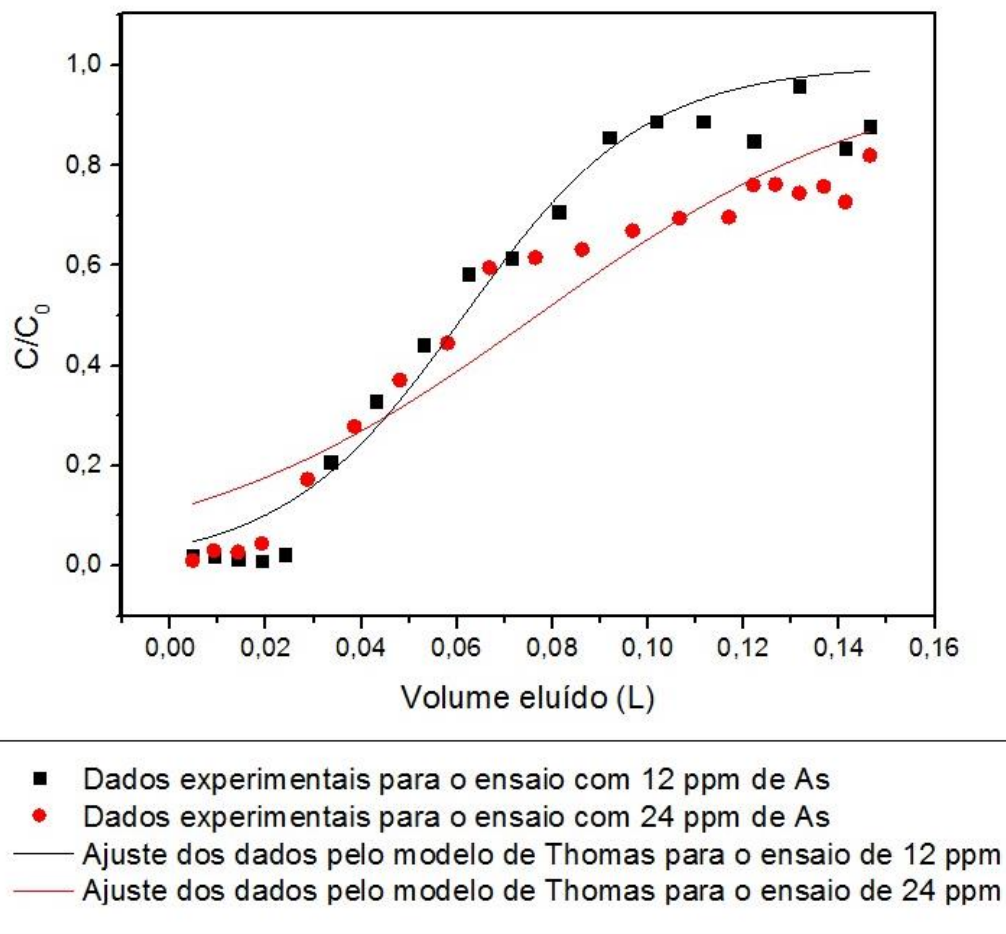


Figura 18: Concentração no equilíbrio/concentração inicial em função do volume eluído de solução de As com concentrações de 12 e 24 ppm.

Tabela 10: Parâmetros cinéticos para a adsorção de As em HDL-Mg/Al magnético em leito fixo.

Ensaio com 12 ppm	Ensaio com 24 ppm
$R^2 = 0,95$	$R^2 = 0,88$
$K_{th} = 1,53$	$K_{th} = 2,79$
$q_{th} = 2,23$	$q_{th} = 3,05$

K_{th} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$): representa a constante de Thomas; q_{th} ($mg.g^{-1}$): máxima concentração do soluto adsorvido ou seja, a capacidade máxima de adsorção; R^2 coeficiente de correlação linear.

O coeficiente de correlação R^2 apresenta melhor valor para a coluna com concentração de 12 ppm, indicando um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Thomas.

Comparando-se os dois ensaios, verifica-se que somente o ensaio para 12 ppm saturou a coluna (quando a concentração de entrada é igual a de saída, $C/C_0 = 1$). Para o ensaio de 24 ppm atingiu-se $C/C_0 = 0,8$. Em ambos os ensaios eluiu-se a coluna aproximadamente 0,15 L de solução de arseniato. O fato de a coluna de 12 ppm ter atingido a saturação pode explicar o

melhor ajuste do modelo de Thomas, quando comparados os valores obtidos nas duas colunas.

Observa-se que a constante de Thomas, relacionada com a velocidade de transferência de massa, e a capacidade de adsorção são maiores para o ensaio com 24 ppm, isso indica que a maior concentração de arsênio apresenta maior facilidade de se transferir da solução aos sítios de adsorção do HDL-Mg/Al magnético e por esse motivo, não houve saturação da coluna.

Pode ser observado que q_{th} (2,23 mg/g para 12 ppm e 3,05 mg/g para 24 ppm) é bastante inferior ao resultado de capacidade máxima de adsorção obtido nos experimentos em batelada. Nesses, a capacidade máxima chegou a aproximadamente 17 mg de As/g de adsorvente. Isso pode ser explicado pelo pequeno tempo de residência dos íons de As(V) no leito de adsorvente em coluna quando comparado com o tempo de contato utilizado em condições de equilíbrio nos testes em batelada.

6 CONCLUSÃO

Neste Trabalho de Conclusão de Curso, obteve-se um material adsorvente magnético recoberto com hidróxido duplo lamelar capaz de adsorver As(V) e removê-lo da água.

As técnicas utilizadas para a caracterização do sólido comprovaram a síntese do HDL magnético e apresentaram resultados satisfatórios. A fisiossorção de nitrogênio permitiu classificar o sólido como mesoporoso, como distribuição heterogênea do tamanho de poros. A espectroscopia de infravermelho e a difratometria de raios X revelaram a intercalação do íon carbonato e a identidade estrutural do HDL mesmo depois da formação da estrutura tipo *core-shell*. A análise termogravimétrica permitiu o monitoramento da estabilidade do sólido em relação ao aumento da temperatura e indicou a incorporação do HDL à estrutura da magnetita devido à diferença de perda de massa encontrada. O pH de ponto de carga zero (pH 8,1) favoreceu a adsorção de As(V).

Os testes de batelada, seguidos de leitura por espectroscopia de Uv-Vis, mostraram que o HDL magnético tem um alto poder adsorvente, sendo a capacidade máxima de adsorção 17 mg.g^{-1} . Os dados foram ajustados pelo modelo de isoterma de Langmuir, mas o modelo de Freundlich também ajustou-se bem aos dados, não sendo possível afirmar qual o tipo de adsorção ocorreu no sistema. Ainda, observou-se que o processo de adsorção segue cinética de pseudo-segunda ordem com constante de velocidade igual a $1,13 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Os testes em leito fixo apresentaram uma queda na capacidade máxima de adsorção (aproximadamente 3 mg.g^{-1} para o ensaio de 24 ppm) quando comparado ao valor obtido nas bateladas, possivelmente explicado pelo menor tempo de contato entre a solução de adsorvato e o adsorvente.

Espera-se, com esses resultados, poder colaborar com o objetivo do projeto de pesquisa desenvolvido na UTFPR campus Medianeira, em parceria com a Sanepar e Fundação Araucária, que é a aplicação desta tecnologia em um piloto que deverá ser instalado nas dependências da Sanepar.

7 REFERÊNCIAS

ABERNATHY, C.O.; CALDERON, R.L.; CHAPPELL, W.R. (Eds.). **Arsenic exposure and health effects**. [S.l.]:Chapman & Hall, 1997.

ALESSI, Gil. **Mineração em Paracatu contamina cidade e expõe população ao arsênio**. El País – 26 de maio de 2015.

Disponível em: http://brasil.elpais.com/brasil/2015/05/25/politica/1432561404_705347.html. Acesso em 30 de outubro de 2016.

ANDIA, Javier Paúl Montalvo. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 138 p. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Tese de doutorado – Rio de Janeiro. 2009.

AZIF, Zunaira; CHEN, Zhi. **Removal of arsenic from drinking water using rice husk**. Applied Water Science. V. 7.P. 1449–1458. 2015.

AZIAN, R. EDDAOUDI, H. SOUDANI A. ZERBET, M. SINAN, F. **Kinetic modeling, equilibrium isotherm and thermodynamic studies on a batch adsorption of anionic dye onto eco-friendly dried *Carpobrotus edulis* plant**. The European Physical Journal. V. 226. P. 977- 992. 2017.

BENÍCIO, LP.F.; Et al. **Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, V. 39. P. 1-13. 2015.

BHATNAGARA, Amit; SILLANPAA, Mika. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment — A review**. Chemical Engineering Journal. V. 157. P. 277–296. 2010.

BRASIL, **Portaria 2914/2011**. Ministério da Saúde.

Disponível em: <www.portal.saude.gov.br>

Acesso em 30 de outubro de 2016.

CARDOSO, Lucelena Patricio. **Estudo da aplicação de Hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas**. 162 p. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química-Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2006.

CAVANI, F.; TRIFIR, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications**. *Catalysis Today*. V. 11. P. 173-301. 1991.

DADA, O.A. Olalekan, A.P. Olatunya, A.M. DADA, O. **Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk**. *Journal of Applied Chemistry*. V. 3. P. 38-45. 2012.

ELANCHEZHIAN, S. SD; MEENAKSHI, Sankaran. **Synthesis and characterization of chitosan/Mg-Al layered doublehydroxide composite for the removal of oil particles from oil-in-wateremulsion**. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. No prelo.

GOH, Kok-Hui; LIM, Teik-Thye; DONG, Zhili. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review**. *Water research – V. 42* . P. 1343–1368. 2008.

HALAJNIA, A.; OUSTANA, S.; NAJAFIA, N.; KHATAEEB, A.R.; LAKZIAN, A. **Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide**. *Applied Clay Science*. V. 80-81. P. 305-312. 2013.

KOVAČEVIĆ, Davor. DŽAKULA, Branka. HASENAY, Njegić Damir. NEMET, Ivan. RONČEVIĆ, Sanda. DÉKÁNY, Imre. and PETRIDISE, Dimitris. **Adsorption of Arsenic on MgAl Layered Double Hydroxide**. *Croatica Chemica Acta Ccacia*. V. 86. P. 273-279. 2013

LI, Wei-Wei; KONG, Fen-Ying. WANG, Jing-Yi. CHEN, Zhi-Dong. FANG, Hai-Lin. WANG, Wei Wang. **Facile one-pot and rapid synthesis of surfactant-free Au-reduced graphene oxide nanocomposite for trace arsenic (III) detection**. *Electrochimica Acta*. V. 157. P. 183–190. 2015.

LI, Liang; LV, L. HE J. WEI. M. EVANS, DG. DUAN, X. **Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg – Al – CO – 3 layered double hydroxides**. *Jornal of Hazardou Materials*. V. 133. P. 119–128. 2006.

MANDAL, Badal Kumar; SUZUKI, Kazuo T. **Arsenic round the world: a review**. *Talanta*. V. 58. P. 201–235. 2002.

MARCZENKO, Zygmunt; BALCERZAK, Maria. **Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis**. *Analytical Spectroscopy Library*. V. 10, P. 3-521. 2000.

MONÁRREZ-CORDERO, Bianca Elizabeth; AMÉZAGA-MADRID, Patricia. LEYVA-PORRASA, César Cutberto. PIZÁ-RUIZA Pedro, MIKI-YOSHIDAA, Mario. **Study of the**

Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD. Materials Research. V. 19. P. 103–112. 2016.

PORTAL BRASIL, ICM Bio. **ICMBio conclui análise sobre contaminação no rio Doce.** Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2016/05/icmbio-conclui-analise-sobre-contaminacao-no-rio-doce>. Acesso em 30 de outubro de 2016.

PEREIRA, R. S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos.** Revista eletrônica de Recursos Hídricos. IPH – UFRGS. V. 1 P. 20-36. 2004.

QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro J.J; LI, Qilin. **Application of nanotechnology in water and wastewater treatment.** Department of Civil and Environmental Engineering, Rice University, Houston. V. 47. P. 3931-3946. 2013.

RAHMAN, Mir Tamzid; KAMEDA, Tomohito. KUMAGI, Shogo. YOSHIOKA, Toshiaki. **Adsorption isotherms and kinetics of arsenic removal from aqueous solution by Mg-Al layered double hydroxide intercalated with nitrate ions.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. V. 120. P. 703-714. 2016

REIS, D. C. N. S. P.; **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico.** 59 páginas. Monografia (Especialização). Pós-Graduação em Tecnologias Industriais Farmacêuticas – Instituto de Tecnologia em Fármacos-Farmanguinhos, Rio de Janeiro, RJ. 2013.

ROSA, Guilherme Fiurin. **Adsorção e dessorção de arsênio por hidróxidos duplos lamelares e sem emprego na remoção deste elemento de águas.** 117 páginas. Dissertação (mestre em agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – Minas Gerais – Brasil. 2011.

SHAN, Chao. TONG, Meiping. **Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe–Mn binary oxide.** Water Research. V. 47. P. 3411–3421. 2013.

SHEN, Liang. JIANG, Xiuli. CHEN, Zheng. FU, Dun. LI, Qingbiao. **Chemical reactive features of novel amino acids intercalated layered double hydroxides in As(III) and As(V) adsorption.** Chemosphere. V. 176. P. 57-66. 2017.

SHOU, Jianxin. JIANG, Chunfang. WANG, Fang. QIU, Muqing. XU, Qinggang. **Fabrication of Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide magnetic composites for the effective decontamination of Co(II) from synthetic wastewater.** Journal of Molecular Liquids. V. 207. P. 216–223. 2015.

SUPONIK, T.; WINIARSKI, A.; SZADE, J. **Processes of removing zinc from water using zero-valent iron.** Water, Air and Soil Pollution. V. 226. P. 360-371. 2015.

TEIXEIRA, Vivane Gomes. COUTINHO, Fernanda M.B. GOMES, Ailton. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química. Nova. V. 24. P 808-818. 2001.

TOLEDO, Thiago Vinícius; BELLATO, Carlos Roberto. ROSÁRIO, Rafael Henrique do. NETO, José de Oliveira Marques. **Adsorção de arsênio(v) pelo composto magnético hidrotalcita - óxido de ferro.** Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, Brasil – Química Nova. V. 34. P. 561-567. 2011.

VULIC, T.J.; REITZMANN, A.F.K.; LÁZÁR, K. **Thermally activated iron containing layered double hydroxides as potential catalyst for N₂O abatement.** Chemical Engineering Journal. V. 207-208. P. 913-922. 2012.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J.; XU, Z.; ZHU, D. J.; **Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal.** Journal of Colloid and Interface Science. V. 349. P. 293-299. 2010.

WU, Wei; HE, Quanguo; JIANG, Changzhong. **Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies.** Nanoscale Res Lett. V. 3. P. 3397–3415. 2008

WU, Feng-Ching, WU, Pin-Hsueh, TSENG, Ru-Ling. JUANG, Ruey-Shin. **Use of refuse-derived fuel waste for the adsorption of 4-chlorophenol and dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. V. 47. P. 2628–2639. 2014

ZHANG, Gaosheng; REN, Zongming. ZHANG, Xiwang. CHEN, Jing. **Nanostructured iron (III) – copper (II) binary oxide: A novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions.** Water Research. V. 47. P. 4022–4031. 2014