



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO PELETIZADOS COMO
ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE ARSÊNIO
DISSOLVIDO EM ÁGUA**

PRISCILA DOS REIS MARTINS BARBOSA

**FLORIANÓPOLIS/SC
NOVEMBRO, 2013**

Priscila dos Reis Martins Barbosa

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO PELETIZADOS COMO
ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE ARSÊNIO
DISSOLVIDO EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis
Novembro, 2013

**APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO PELETIZADOS COMO
ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE ARSÊNIO
DISSOLVIDO EM ÁGUA**

Por

Priscila dos Reis Martins Barbosa

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof^a. Dr^a. Regina de F. P. M. Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Co-orientador

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Ticiane Sauer

Prof. Dr^a. Cíntia Soares

Prof. Dr. Everton Skoronski

Florianópolis, Novembro 2013.

Por tudo...

*Com carinho e gratidão ao meu marido, Janderson
e a minha filha Thaila, amores da minha vida, pelo
apoio, incentivo em todos os momentos.*

*Em especial a minha mãe “quero ser tão forte
quanto você”...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde, proteção, benção e por ter-me concedido mais esta oportunidade de enriquecimento profissional e pessoal.

Aos meus pais Cirlene e Jair, irmãos Pauline e Roberto, pelo amor, apoio, incentivo incondicional e pela formação ética e moral que me propiciaram.

À Prof.^a Dra. Regina F.P.M. Moreira, por todo suporte, paciência, carinho, amizade, confiança e, sobretudo por entender e respeitar minhas limitações.

Ao Prof. Dr. Humberto Jorge José, pela co-orientação, confiança e colaboração.

À empresa Carbonífera Criciúma S.A, em especial ao Dr. Alfredo Flávio Gazzolla pelo tempo liberado para este trabalho, por ceder todo suporte físico necessário, pela compreensão, confiança e por viabilizar a realização deste estudo.

Ao Prof. M.Sc. Leonardo Casaril amigo especial, pelo aprendizado, paciência, respeito e colaboração fundamental em várias etapas deste trabalho.

Aos colegas de trabalho envolvidos nas atividades desenvolvidas em laboratório Daniel, Douglas, Anderson e Leandro, os quais foram muito prestativos e dedicados em todos os momentos.

À Prof.^a Dra. Vivian S. Madeira que teve participação importante no desenvolvimento deste trabalho.

A todos que me incentivaram e acreditaram em meu potencial.

BARBOSA, P. Aplicação de óxidos de ferro peletizados adsorvente para remoção de arsênio dissolvido em água. Florianópolis, 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação, em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina.

RESUMO

A remoção de arsênio em águas naturais tem sido estudada por diversas técnicas, dentre as quais processo de adsorção utilizando óxidos a base de ferro como meio adsorvente pode ser destacado pela sua eficiência. Entretanto, a dificuldade de aplicação de óxidos de ferro em pó, principalmente pela geração de lodo, dificulta sua aplicação em escala industrial. Este trabalho tem como objetivos produzir óxidos de ferro peletizados visando a sua aplicação na remoção de arsênio em efluentes líquidos da atividade de mineração do carvão.

O óxido de ferro peletizado foi preparado adicionando-se três diferentes aditivos ligantes (CMC, bentonita e carvão mineral) visando produzir um material adequado para seu uso em unidades de leito fixo. Sua preparação consistiu na adição de ligantes em diferentes proporções mássicas (de 0 a 7%) ligante, otimização da umidade de operação da máquina peletizadora, ajuste dos parâmetros operacionais e tratamento térmico a 300 °C. Os sólidos peletizados foram caracterizados pela determinação da friabilidade, teor de umidade residual, microscopia eletrônica de varredura e área BET. Os resultados de friabilidade mostraram que os adsorventes peletizados mais resistentes foram os de composição exclusiva de óxidos de ferro (H) e os de óxido de ferro e bentonita na composição de 7 % (H/Bentonita 7 %). Estes dois materiais peletizados, juntamente com o produto comercial similar (denominado GEH), foram submetidos à caracterização e testes comparativos de desempenho de remoção de arsênio em fase aquosa.

A caracterização da área superficial BET dos adsorventes resultou em 136,75 m²·g⁻¹ (H), 142,73 m²·g⁻¹ (H/Bentonita 7%) e 110,41 m²·g⁻¹ (GEH). As análises morfológicas mostraram que os adsorventes peletizados são materiais cristalinos conformados por partículas de geometria acicular. Por outro lado, o GEH tem morfologia irregular e desordenada característica de amostras aparentemente amorfas. A análise elementar confirmou a presença de ferro como maior constituinte para todos adsorventes (> 50 % m/m), acompanhado por traços de outros elementos típicos nas drenagens ácidas para os

adsorventes peletizados. O ponto de carga zero dos materiais peletizados resultou próximo da neutralidade. As análises de difração de raios X evidenciaram que o tratamento térmico conduziu à mudança das fases cristalinas, sendo hematita a forma predominante para as amostras peletizadas, e ferridrita a forma predominante no adsorvente comercial. A capacidade adsortiva foi determinada em ensaios em batelada e em coluna de leito fixo, avaliando a eficiência da remoção de arsênio em solução aquosa e efluente derivado da drenagem ácida de mina (DAM). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para os ajustes matemáticos das isotermas de adsorção, apresentando maiores capacidades adsortivas em pH 4,0 e capacidades adsortivas na monocamada de 9,0 mg.g⁻¹ (H); 7,25 mg.g⁻¹ (H/Bentonita 7 %) e 7,19 mg.g⁻¹ (GEH). Os resultados da adsorção em leito fixo mostraram capacidades 0,00125 mg.g⁻¹ (H); 0,00089 mg.g⁻¹ (H/Bentonita 7 %) e 0,01507 mg.g⁻¹ (GEH).

Palavras-chave: águas contaminadas, arsênio, hematita, pellets, adsorção.

BARBOSA, P. Application of iron oxide pellets adsorbent for the removal of dissolved arsenic in the water. Florianópolis, 2013. Dissertation (Master's Degree) - Graduate Program in Chemical Engineering. Federal University of Santa Catarina.

ABSTRACT

The removal of arsenic from natural waters has been successfully performed using iron oxides as adsorbent. However, this adsorbent is frequently used in batch system due to the small size of iron oxides particles. The main objective of this work is to produce iron oxide pelletized applied to removal of arsenic from a coal mine wastewater.

The iron oxide pellet was prepared by adding three different additives binder (CMC, bentonite and mineral coal) in order to produce a material suitable for use in fixed bed units. This preparation consisted in the addition binders in different mass proportions (0 - 7 %) binder, optimization of the operation moisture of the pelletizer machine, adjust operating parameters and heat treatment at 300 °C. The pelletized solids were characterized by determination of friability, moisture content residual, scanning electron microscopy and BET area. The results of friability showed the most resistant pelleted adsorbent were the unique composition of iron oxides (H) and the iron oxide and bentonite in the composition of 7 % (H/Bentonita 7 %). These two pellets, together with the commercial product GEH were subjected to comparative tests and characterization of arsenic removal performance in the aqueous phase.

The characterization of the BET surface area for adsorbing resulted in 136.75 m².g⁻¹ (H), 142.73 m².g⁻¹ (H/Bentonite 7 %) and 110.41 m².g⁻¹ (GEH). The morphological analysis showed that the adsorbents palleted are crystalline materials conformed by acicular geometry particles. On the other hand, GEH has irregular morphology and characteristic disordered of samples apparently amorphous. Elemental analysis confirmed the presence of iron as a major constituent for all the adsorbents (> 50 % w/w), followed by traces of other typical elements in the acid drainage for the pelletized adsorbents. The point of zero charge showed in the neutrality for all the adsorbent means in study. The diffraction analysis of X-ray showed that the heat treatment led to the change of crystalline phases, being hematite the predominant form for the palleted samples and ferrihydrite the predominant form in the commercial adsorbent. The adsorption capacity was determined in tests

in batch and fixed bed column, evaluating the removal efficiency of arsenic in aqueous solution and effluent derived from acid mine drainage. The Langmuir and Freundlich models were used for the mathematical adjustments of adsorption isotherms, with higher adsorptive capacity in pH 4.0 and the adsorptive capacity in the monolayer of $9.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (H); $7.25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (H/Bentonite 7 %) and $7.19 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (GEH). The results of the adsorption in fixed bed showed capacity $0,00125 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (H); $0,00089 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (H/Bentonite 7 %) and $0,01507 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (GEH).

Keywords: contaminated water, arsenic, hematite, pellets, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Especiação do As (III) e o (b) do As (V) em função do pH – força iônica de aproximadamente $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ (adaptado de SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).....	28
Figura 2: Diagrama Eh - pH das espécies aquosas de As no sistema As- $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C e a uma pressão total de 1 bar (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).....	28
Figura 3: Representação esquemática de diferentes complexos que podem se formar na superfície de óxido de ferro. (a) bidentado mononucleares, (b) bidentado binucleares, (c) monodentada.	36
Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC.....	38
Figura 5: Classificação das isotermas (C, L, H, S) segundo GILES <i>et al.</i> (1960). C representa a concentração de soluto em solução e Γ representa a quantidade adsorvida de adsorvente.	39
Figura 6: Representação esquemática do movimento da ZTM de adsorção em coluna de leito fixo.	41
Figura 7: Fluxograma de obtenção da matéria-prima (lodo de óxido/hidróxido de ferro) utilizada na preparação dos pellets adsorventes.	44
Figura 8: Fluxograma do processo de peletização do lodo de óxido/hidróxido de ferro.....	47
Figura 9: Aparato experimental utilizado na adsorção em leito fixo. ..	53
Figura 10: Imagens do óxido/hidróxido de ferro peletizado sem adição de ligantes e diferentes conteúdos de umidade inicial, utilizando a matriz de 4,0 mm. Umidade inicial: (a) 25 %; (b) 30 %; (c) 36 %; (d) 38 %...	57

Figura 11: Imagens do óxido/hidróxido de ferro peletizado sem adição de ligantes e diferentes conteúdos de umidade ((a) 30 %; (b) 37 %) com a matriz de 2,0 mm.....	58
Figura 12: Imagens dos pellets produzidos. (a) H; (b) H/Bentonita 7 %; (c) GEH.....	61
Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	63
Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV):..	66
Figura 15: Difração de raios-X (DRX):.....	67
Figura 16: Análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos pellets H em atmosfera inerte.....	68
Figura 17: Análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos pellets H/Bentonita 7 % em atmosfera inerte.	69
Figura 18: Análise termogravimétrica (TGA/DTA) do GEH em atmosfera inerte.....	70
Figura 19: Isotermas de equilíbrio da adsorção de As sobre os três meios adsorventes em estudo (Temperatura = 25 °C).....	71
Figura 20: Remoção de As em coluna de leito fixo (tempo de residência 1 min.).....	74
Figura 21: Curva de ruptura em coluna de leito fixo (tempo de residência 1 min.).....	76
Figura 22: Curvas de ruptura $C/C_0 = 0,2$ para os meios adsorventes H, H/Bentonita 7 % e GEH.....	77
Figura 23: Curva de ruptura em coluna de leito fixo (tempo de residência 3 min.).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes óxidos de ferro e suas formas estruturais.	30
Tabela 2. Características físicas de óxidos de ferro.	31
Tabela 3. Intervenções entre as fases de óxidos de ferro.	32
Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química.	33
Tabela 5. Tipos de isotermas em relação aos valores de R_L	40
Tabela 6. Caracterização da DAM, matéria-prima para obtenção do lodo de ferro (MADEIRA, 2010).	43
Tabela 7. Caracterização dos aditivos incorporados na peletização do lodo de ferro.	45
Tabela 8. Especificação do produto comercial GEH 102.	46
Tabela 9. Diferentes umidades testadas para produção dos pellets com diâmetro de 2,0 e 4,0 mm.	47
Tabela 10. Métodos de análise dos parâmetros físico-químicos de qualidade da DAM.	51
Tabela 11. Condições de operação durante a remoção de As em coluna de leito fixo.	54
Tabela 12. Caracterização do lodo de óxido/hidróxido de ferro utilizado (FRX).	55
Tabela 13. Peletização do óxido/hidróxido de ferro utilizando diferentes umidades iniciais e diferentes matrizes.	56
Tabela 14. Friabilidade dos pellets produzidos com adição de diferentes ligantes e utilizando as matrizes de 2,0 ou 4,0 mm.	59
Tabela 15. Especificações dos materiais.	61
Tabela 16. Análise química dos meios adsorventes por FRX [% , m/m].	62

Tabela 17. Área superficial específica BET [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$] dos meios adsorventes.....	65
Tabela 18. Comparação da capacidade adsortiva dos óxidos de ferro em estudo para remoção de arsênio.	73
Tabela 19. Característica inicial da DAM utilizada a cada teste.	74
Tabela 20. Comparação da capacidade adsortiva no ponto de ruptura de 20% dos meios adsorventes em estudo.	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A_s	Área superficial específica
As	Arsênio
b	Parâmetro de afinidade de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)
bar	Unidade de Pressão atmosférica
BET	Área superficial
C	Concentração final ($mg \cdot L^{-1}$)
C_0	Concentração inicial ($mg \cdot L^{-1}$)
C_e	Concentração de Equilíbrio do Solute ($mg \cdot L^{-1}$)
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
cm	Centímetros
CMC	Carboximetilcelulose
°C	Graus Celsius
DAM	Drenagem ácida de mina
dp	Diâmetro da partícula
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
Eh	Potencial Redox
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
EUA	Estados Unidos da América
ε	Porosidade do meio (adimensional)
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTU	Unidade de turbidez
g	Unidade de massa em gramas
GLP	Gás liquefeito de petróleo
H	Hematita
ICOMI	Indústria e Comércio de Minérios S/A
K_f	Constante de Freundlich
K	Kelvin
kg	Quilogramas
L	Litros
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
M	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligramas
mL	Mililitros
m_s	Massa seca de adsorvente (g)

min.	Minutos
mm	Milímetros
mol	Moles
μg	Microgramas
μm	Micrometros
1/n	Parâmetro adimensional de Freundlich
N_2	Gás Nitrogênio (Inerte)
O	Oxigênio
O_2	Gás oxigênio
OH	Hidroxila
pcz	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
ρ_s	Densidade do leito (g.cm^{-3})
ρ_{ap}	Massa específica aparente (g.cm^{-3})
ρ_r	Massa específica real (g.cm^{-3})
Q	Vazão (L.min^{-1})
q_e	Capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1})
q_m	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente
(mg.g^{-1})	
R_L	Fator de separação adimensional
t	Tempo
t_{est}	Tempo estequiométrico
TEM	Microscopia de eletrônica de transmissão
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
USP	Universidade de São Paulo
V_L	Volume do leito (L)
W	Massa de sólido (g)
ZTM	Zona de Transferência de massa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	23
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1	Ocorrência do Arsênio	27
2.1.1	Toxicidade e fontes de contaminação.....	27
2.1.2	Mineração.....	29
2.2	Óxido de ferro.....	30
2.3	Processo de separação por adsorção	32
2.3.1	Óxidos de ferro como adsorventes de arsênio.....	34
2.3.2	Modelos teóricos de isothermas de adsorção.....	36
2.3.3	Adsorção em leito fixo	41
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	43
3.1	Materiais.....	43
3.1.1	Lodo de óxido/hidróxido de ferro.....	43
3.1.2	Aditivos ligantes.....	45
3.1.3	Produto comercial	46
3.2	Métodos.....	46
3.2.1	Processo de peletização	46
3.2.2	Caracterização dos meios adsorventes.....	47
3.2.3	Caracterização da DAM	50
3.2.4	Adsorção em batelada	52
3.2.5	Adsorção em leito fixo	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Caracterização da matéria prima	55
4.2	Caracterização do material peletizado	55

4.2.1	Efeito da umidade no processo de peletização do óxido/hidróxido de ferro.....	55
4.2.2	Peletização com adição de ligantes e resultados de friabilidade	58
4.3	Caracterizações dos pellets e produto comercial GEH ...	61
4.4	Adsorção de arsênio – equilíbrio e adsorção em leito fixo	70
5.	CONCLUSÕES.....	81
6.	REFERÊNCIAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida e indispensável para o desenvolvimento de atividades criadas pelo homem. Porém, apesar dessa importância vital para o planeta, o avanço industrial pelo qual a humanidade passa expõe a água à contaminação por diversas formas: desde resíduos industriais, resíduos da agricultura e esgotos domésticos.

A contaminação de águas por metais tóxicos tem sido reportada por muitos autores. Esse problema muitas vezes está associado à ação do homem no ambiente como, por exemplo, em atividades mineratórias onde os metais são expostos e por mudanças físico-químicas do meio, podendo contaminar águas superficiais e subterrâneas.

Águas subterrâneas enriquecidas com arsênio (As) podem conter espécies como: o arseniato (As (V)) e o arsenito (As (III)), onde o estado de oxidação do As depende de fatores como pH e Eh, sendo o As (V) a forma mais estável em condições aeróbias e o As (III) a forma quimicamente dominante em ambiente redutor. Assim, o As (III) é mais difícil de remover da água em pH neutro por meio da co-precipitação e adsorção devido à falta de atração eletrostática. No entanto, nas águas subterrâneas a presença de As (III) chega a totalizar até 96 % e é cerca de 60 vezes mais tóxico que o As (V). A remoção de As (III) e As (V) a partir da água potável tem recebido uma atenção significativa, sendo de grande preocupação para muitos serviços públicos de água e agências governamentais.

O arsênio total tem sido detectado na água para consumo humano em níveis superiores a $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ em diversos países, sendo que a concentração máxima permitida pelos órgãos governamentais é de $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (WHO, 2001). Neste cenário inclui-se a Argentina, Austrália, Bangladesh, Chile, China, Índia, México, Peru, Tailândia e EUA. Entretanto, dados referentes aos problemas ocasionados à saúde humana em consequência da exposição a este elemento raramente são disponibilizados.

Na região brasileira Amazônica, a Indústria de Comércio de Minérios S/A (ICOMI) explorou manganês no município Serra do Navio – AP (1957 e 1997), e os rejeitos gerados, contendo arsênio foram depositados inadequadamente, oferecendo riscos à saúde humana (SANTOS, 2004). Em algumas partes do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, a mineração de ouro, zinco, urânio e níquel têm sido associados à remobilização do arsênio. Segundo SILVA FERREIRA (2008), em Ouro Preto e Mariana foram encontradas concentrações de As (V) entre $2,0 - 2.980 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e de As (III), que é a forma mais tóxica,

entre 1,0 - 86 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (BORBA et al., 2004). Em Nova Lima, foram encontradas concentrações entre 0,4 - 350 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsênio em amostras de água e em amostras de urina de crianças foram detectadas variações entre 2,2 - 106 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de arsênio (MATSCHULLAT et al., 2000), sendo que 20 % deste grupo apresentaram concentrações superiores a 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Em condições naturais, as concentrações deste elemento estão em torno de 10 mg.kg^{-1} , mas variam consideravelmente em diferentes regiões do mundo. Nos EUA, por exemplo, esta concentração está em torno de 1,0 - 20 mg.kg^{-1} , em Bangladesh 9,0 - 20 mg.kg^{-1} , na Índia 10-196 mg.kg^{-1} e na China 0,01-626 mg.kg^{-1} (MANDAL e SUZUKI, 2002).

Por outro lado, estudos integrados de fonte não pontuais de arsênio, como formações geológicas ou grandes aquíferos rasos, descritos em outras partes do mundo (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002) ainda não foram realizados no Brasil.

Sabendo-se que este elemento é extremamente nocivo à saúde é importante garantir a qualidade da água e dos alimentos de consumo, para eliminar ou minimizar a exposição humana a este elemento.

Em contraste a diversos estudos, adsorventes à base de óxidos de ferro constituem uma alternativa muito atrativa para a remoção deste contaminante (MOHAN e PITTMAN, 2007). Minerais de óxido de ferro são muito abundantes na natureza, relativamente barato, bem como apresenta uma elevada afinidade de adsorção tanto para o arseniato quanto para o arsenito (AREDES et al., 2012).

OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é produzir adsorventes peletizados de óxidos/hidróxidos de ferro com resistência mecânica adequada, para aplicação na remoção de arsênio em efluentes líquidos.

1.2 Objetivos específicos

- Preparar adsorventes peletizados impregnados com ligantes e submetidos a tratamento térmico a 300 °C, a partir do óxido/hidróxido de ferro industrial obtido do tratamento ativo da drenagem ácida de mina (DAM).
- Avaliar a resistência mecânica dos pellets obtidos para aplicá-los como adsorventes em sistemas por meio de batelada e coluna de leito fixo.
- Caracterizar os adsorventes utilizando técnicas como: ensaio de friabilidade, determinação da área superficial BET; determinação do ponto de carga zero; difração de raios X; microscopia eletrônica de varredura; análise termogravimétrica e fluorescência de raios X.
- Avaliar a capacidade adsortiva dos pellets e do produto comercial na remoção de arsênio.
- Obter as isotermas de equilíbrio e propor modelos de equilíbrio.
- Comparar a capacidade adsortiva dos pellets produzidos neste trabalho com produto comercialmente disponível para mesma finalidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ocorrência do Arsênio

O arsênio é classificado como um metalóide devido as suas características tanto de metal como de não-metal. É um elemento presente naturalmente ou pela atividade humana (no solo, água, ar e nos alimentos). Na natureza existem mais de 200 espécies minerais onde o componente principal é o arsênio (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Ocorre no meio ambiente principalmente na forma de arsenito (As III), arsenato (As V), ácidos arsenosos (H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$) ácidos arsenicos (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$), formas metiladas mais simplificadas como, por exemplo, monometilarsenato, dimetilarsenato, arsenobetaina e arsenocolina, de acordo com os vários estados de oxidação deste elemento (-III, 0, III, V) (KUMARESAN e RIYAZUDDIN, 2001). Ele é frágil, cristalino, incolor, inodoro e, sob aquecimento oxida-se rapidamente para óxido arsenioso. Apresenta-se em duas formas alotrópicas: o cinza e o amarelo. Ocasionalmente pode ser encontrado na forma livre, porém é mais frequente encontrado sob a forma de mineral. O mineral mais comum e rico em arsênio é a arsenopirita ($FeAsS$).

2.1.1 Toxicidade e fontes de contaminação

O potencial tóxico e a disponibilidade de arsênio no meio ambiente dependem de vários fatores, incluindo o potencial redox e o pH. Em ambientes aquosos, o arsênio pode ser encontrado em suas formas trivalente As (III) e pentavalente As (V). Em condições anaeróbicas ou redutoras predominam as espécies de As (III) (H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$), enquanto as espécies de As (V) (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) prevalecem em condições aeróbicas ou oxidantes.

A Figura 1 mostra a distribuição das espécies inorgânicas em função do pH e a Figura 2 apresenta a especiação do arsênio em condições variáveis de pH e Eh.

Figura 1: (a) Especificação do As (III) e o (b) do As (V) em função do pH – força iônica de aproximadamente $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (adaptado de SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

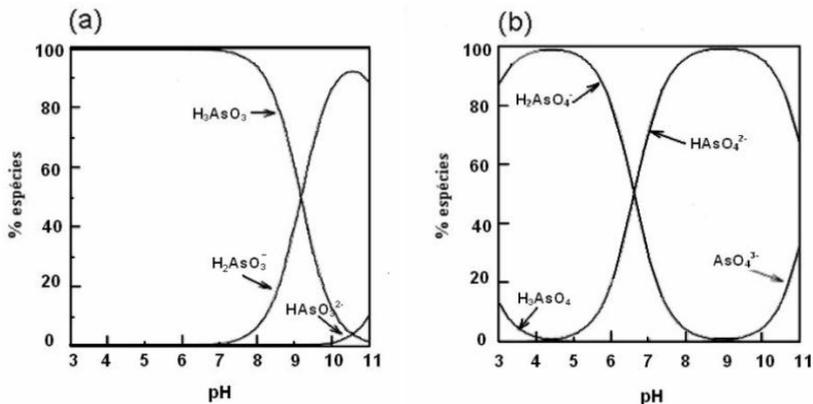
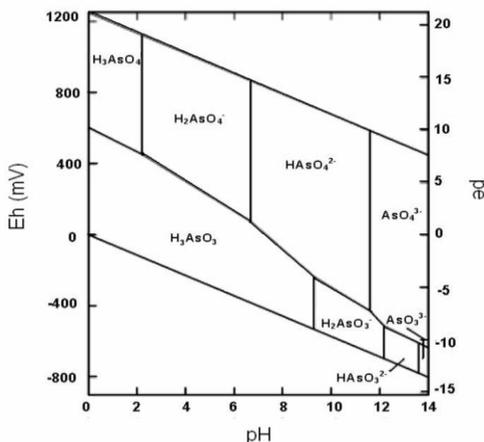


Figura 2: Diagrama Eh - pH das espécies aquosas de As no sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C e a uma pressão total de 1 bar (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).



O diagrama (Figura 2) mostra que na faixa de pH entre 2,0 e 7,0, a espécie dominante é o H_2AsO_4^- e em valores de pH maiores que 7,0 a espécie dominante é o HAsO_4^{2-} . Sob condições extremamente ácidas e alcalinas estão presentes as espécies H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} , respectivamente. Já, sob condições redutoras, a espécie neutra H_3AsO_3 predomina até o

pH em torno de 9,2 e as espécies aniônicas H_2AsO_3^- , HASO_3^{2-} e AsO_3^{3-} irão predominar em valores de pH maiores que 9,2 (SMEDLEY e KINNIBURGH, 2002).

Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos que as formas metiladas (BARRA *et al.*, 2000). O grau de toxicidade dos compostos de arsênio varia de acordo com sua forma química e diminui na seguinte ordem: arsina (-3) → derivados orgânicos da arsina → arsênio inorgânico (+3) → arsênio orgânico (+3) → arsênio inorgânico (+5) → compostos orgânicos pentavalentes → compostos de arsênio e, por último, o arsênio elementar (VIRARGHAVANT *et al.*, 1999).

Existem dois tipos de toxicidade que são conhecidas há muito tempo, aguda e subaguda. A intoxicação aguda requer um atendimento médico imediato e, usualmente, ocorre através de ingestão de comida ou bebida contaminada. A intoxicação subaguda pode estar relacionada à ingestão de alimentos contaminados de forma inadvertida ou propositalmente, a ingestão de água por ação geológica natural ou por ação industrial próxima.

SILVA (2008) ressalta que a inalação e a ingestão de arsênio podem causar manifestações crônicas cutâneas, doenças do aparelho respiratório, diabetes, distúrbios vasculares, neurológicos e câncer. A hierarquia de depósito de arsênio nos órgãos poderia ser definida na seguinte ordem: fígado → rins → músculos → coração → baço → pâncreas → pulmões → cérebro (cerebelo → tecido encefálico) → pele → sangue (BENRAMDANEL *et al.*, 1999).

2.1.2 Mineração

A mineração no Brasil é uma das atividades econômicas mais importantes e os minerais sulfetados são dominantes na maioria dos estados (MELLO *et al.*, 2006). Segundo CAMPANER e SILVA (2009) a drenagem ácida de mina (DAM) é gerada especialmente pela oxidação destes minerais sulfetados e tem alta capacidade de lixiviar elementos presentes nos minérios e nas rochas circundantes à área minerada. Estas drenagens são caracterizadas por pH baixo, alta condutividade e altas concentrações de alumínio, ferro, manganês, entre outros metais e metalóides, que auxiliam na acidez destas drenagens, uma vez que podem sofrer reações de hidrólise.

Os minerais presentes nas rochas explotadas, o tipo e a quantidade do sulfeto oxidado condicionam os níveis de contaminação por metais e metalóides associados com a DAM e são específicos de cada ambiente. Dentre os sulfetos frequentemente encontrados estão a

pirita (FeS_2), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2) e calcocita (Cu_2S), sendo a primeira a mais comum.

O reconhecimento dos riscos ambientais da DAM tem conduzido ao desenvolvimento de várias técnicas para minimizar o impacto destas correntes ácidas nos ecossistemas.

2.2 Óxido de ferro

Óxidos de ferro (subtende-se óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos) contêm Fe, O e/ou OH, onde as fases variam de acordo com suas estruturas cristalinas e estados de oxidação apresentando propriedades bem distintas entre si. Entre elas pode-se citar a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4). A Tabela 1 apresenta alguns óxidos de ferro (CORNEL e SCHWERTMANN, 2003).

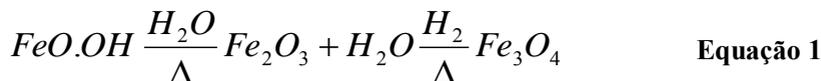
Tabela 1. Diferentes óxidos de ferro e suas formas estruturais.

Óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro	Óxidos
Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$)	Magnetita (Fe_3O_4 , ($\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$))
Akaganéita ($\beta\text{-FeOOH}$)	Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
Schwertmannita ($\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\delta\text{-FeOOH}$	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ferroxyhyta ($\delta'\text{-FeOOH}$)	Wustita (FeO)
Ferrihydrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	
Bernalita ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	
Green Rusts ($\text{Fe}^{+3}_x\text{Fe}^{+2}_y(\text{OH})_{3x+2y}(\text{A}^-)_z$; onde $\text{A}^- =$ Cl^- ou $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$)	

Fonte: Adaptada CORNEL e SCHWERTMANN, 1998 e 2003.

Observa-se pela Tabela 1 que na maioria dos compostos o ferro apresenta-se no estado de oxidação trivalente, porém são três os compostos onde o ferro encontra-se na forma divalente: FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 . (CORNEL e SCHWERTMANN, 2003).

Hematita, goetita e ferridrita são os óxidos mais comuns no meio ambiente. Goetita e hematita são os óxidos de ferro de maior estabilidade termodinâmica e os mais difundidos nos solos e sedimentos, Equação 1. A ferridrita, óxido amorfo, é considerada um precursor na formação de estados sólidos da goetita e hematita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).



As características físicas destes óxidos estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características físicas de óxidos de ferro.

Características	Ferridrita (Fe₅HO₈ .4H₂O)	Goetita (α-FeOOH)	Hematita (α-Fe₂O₃)
Estrutura	Amorfa	Cristalina	Cristalina
Fórmula da partícula	Esfera	Agulha	Laminar
Cor da partícula	Marrom-avermelhado	Marrom-amarelado	Vermelho
Massa específica (g.cm ⁻³)	3,89	4,26	5,11
pH _{pez}	8,9	7,5	5,4
Área específica (m ² .g ⁻¹)	190,33	39,52	9,15

Fonte: CORNELL e SCHWERTMANN, (2003).

A hematita caracteriza-se pela alta estabilidade, podendo ser produto final da transformação térmica de alguns óxidos de ferro, como no caso da transformação térmica da goetita. Algumas transformações que podem ocorrer entre os óxidos de ferro são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Intervenções entre as fases de óxidos de ferro.

Precursor	Produto	Tipo de Transformação
Goetita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
Goetita	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
Magnetita	Maghemita	Oxidação

Fonte: CORNEL e SCHWERTMANN, (1998).

Os óxidos de Fe^{3+} tem a estrutura básica de um octaedro no qual cada átomo de ferro está rodeado por seis átomos de O ou por combinações de O e OH que somam 6 átomos. Assim, os vários óxidos de Fe diferem principalmente no arranjo dos $Fe(O.OH)_6$ que pode ser empacotamento hexagonal compacto (hcp, pelas siglas em inglês) como na goetita e na hematita, ou empacotamento cúbico compacto (ccp, pelas siglas em inglês) como na lepidocrocita e na maghemita. As duas formas hcp (goetita e hematita) são conhecidas como as fases α , enquanto as formas ccp (lepidocrocita e maghemita) são as denominadas fases γ (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

MADEIRA (2010), apresentou em seu trabalho de pesquisa, o método inovador no Brasil e no mundo para produção da goetita (α - $FeO.OH$) a partir do rejeito líquido da mineração de carvão localizada no Sul de Santa Catarina que investiu valores vultuosos, da ordem de R\$ 20.000.000,00 na construção de uma planta industrial para a obtenção da goetita a partir da DAM. A goetita produzida trata-se de um óxido hidróxido de ferro que pode ser amplamente utilizado como um pigmento inorgânico de óxido de ferro, pigmento amarelo, além de ser utilizado como um adsorvente de íons metálicos e/ou como uma matéria-prima para a produção de catalisadores de óxido de ferro (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4).

Foi dessa planta que BERNAL (2012), estudou a hematita abordando a viabilidade técnica do aproveitamento do lodo químico do tratamento ativo da DAM como fonte do meio adsorvente de baixo custo capaz de remover manganês, cobre, cromo e fenol da água.

2.3 Processo de separação por adsorção

A adsorção pode ser definida como processo espontâneo em que há transferência de um determinado elemento ou substância de uma fase

líquida para a superfície de uma fase sólida. Em interfaces sólido/líquido a espécie que se acumula na interface do sólido é denominada adsorbato, enquanto que o adsorvente é a espécie sólida na qual o adsorbato se acumula (MOREIRA *et al.* 2004).

A adsorção pode ser física ou química e depende da força e do tipo de ligação que mantém o adsorbato aderido à fase sólida. Na maioria dos processos de separação por adsorção ocorre adsorção física (RUTHVEN, 1984). A Tabela 4 apresenta uma comparação entre as características gerais que diferenciam estes dois tipos de adsorção.

Segundo GOLDBERG (1995), os óxidos de ferro promovem dois mecanismos fundamentais para retenção de compostos sobre o sólido:

- Adsorção específica, que envolve a formação de complexos superficiais fortes através da ligação direta (iônica ou covalente) entre o adsorbato e os grupos hidroxila.
- Adsorção não específica, na qual pelo menos uma molécula de água se interpõe entre a superfície e o adsorbato, mantendo, neste caso, atrações eletrostáticas na superfície e originando complexos menos estáveis.

Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química.

(continua)

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura

Tabela 4. Diferenças entre adsorção física e química.

(conclusão)

Adsorção Física	Adsorção Química
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons	Transferência de elétrons com
Polarização do adsorbato pode ocorrer	formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

Fonte: RUTHVEN, (1984).

2.3.1 Óxidos de ferro como adsorventes de arsênio

A propriedade que os óxidos de ferro têm de serem bons adsorventes de arsênio tem sido explorada em diversos materiais (REED *et al.* (2000), AREDES *et al.* (2012), NETO 2010). Como os óxidos de ferro são disponíveis, geralmente, na forma de um pó fino, suas aplicações em larga escala, sem uma preparação especial, são limitadas. Areia, zeólita natural (STANIĆ *et al.*, 2009), hidróxido de alumina (HLAVAY e POLYÁK, 2005), carvão ativado (MOHAN e PITTMAN, 2007) e quitosana reticulada (FAGUNDES *et al.*, 2008) foram reportados como suportes adequados para os óxidos de ferro. Óxidos de ferro na forma de pellets ou suportados em sólidos porosos têm maior interesse para aplicação em larga escala, devido à facilidade de operação em colunas de adsorção em leito fixo (BERNAL, 2012).

Para a formação de depósitos de óxidos de ferro em um meio suporte, o pH da água, a concentração de ferro e a temperatura são parâmetros importantes, sendo que as propriedades adsorptivas dos sólidos granulares recobertos com óxido de ferro são fortemente dependentes do método de preparação. A temperatura de secagem e o envelhecimento dos óxidos de ferro depositados nos sólidos granulares são igualmente importantes (FLORES, 2012).

Óxidos de ferro frequentemente têm alta área superficial e boa capacidade de adsorção. Nestes casos, a adsorção é dependente do pH, de forma que os contaminantes que são adsorvidos a um pH podem ser desorvidos pelo ajuste do pH da solução, sendo, portanto a adsorção física um processo reversível. Em geral, ânions são adsorvidos em pH baixo e desorvidos em pH alto, enquanto que os cátions têm comportamento oposto (FLORES, 2012). Esta dependência do pH é

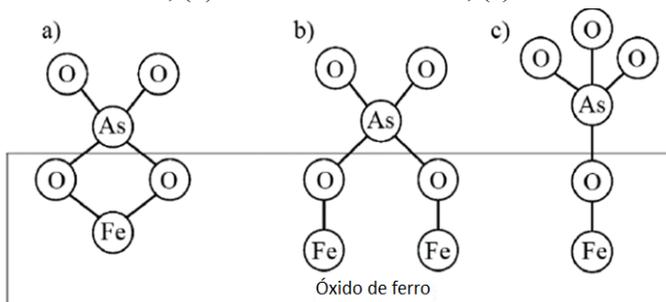
uma importante característica da interação superfície-contaminante dos óxidos de ferro, pois é através dela que, quando a superfície está saturada, o contaminante adsorvido pode ser facilmente dessorvido de forma a restituir sua capacidade adsortiva e estar disponível para um novo ciclo de adsorção.

A superfície química dos óxidos de ferro varia com o pH. Em pH baixo, os grupos hidroxilas na superfície do óxido de ferro são duplamente protonados ($\equiv \text{FeOH}_2^+$) e a carga de superfície do óxido de ferro é, assim, positiva. Num determinado pH, o grupo hidroxila é protonado com um único próton ($\equiv \text{FeOH}$) e, assim, a carga de superfície do óxido de ferro é neutra. Este pH é denominado pcz e para os óxidos varia entre 5,5 e 9,0 (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). A valores de pH acima do pcz, o grupo hidroxila é desprotonado ($\equiv \text{FeO}^-$) e, conseqüentemente, a superfície do óxido de ferro tem uma carga negativa. Um máximo de adsorção de As (V) foi observada a valores de pH ácido pH < 4,0 (GIMENEZ *et al.*, 2007; SHERMAN e RANDALL, 2003). Com estes valores de pH, a atração eletrostática favorece a adsorção (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Em pH inferior a 3,0, o As (V) está totalmente protonado (H_3AsO_4) em solução e a atração eletrostática não é mais possível, o que resulta numa redução da capacidade adsortiva. A valores de pH acima do pcz, o óxido de ferro é negativamente carregado e repele o As (V) carregado negativamente. Conseqüentemente, a adsorção é substancialmente reduzida a estes valores de pH.

A adsorção de As pelo óxido de ferro envolve interações entre o adsorbato e o grupo hidroxila. Este fenômeno foi claramente demonstrado quando foi estudada a adsorção do arsênio através da goetita utilizando espectroscopia de infravermelho (LUMSDON *et al.*, 1984).

CARABANTE (2012) cita em seu trabalho possíveis estruturas químicas que podem formar-se na adsorção química de As (V) sobre a superfície do óxido de ferro (Figura 3). As várias alternativas têm sido extensivamente estudadas usando metodologias como EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Entretanto, apesar dos esforços que visam elucidar a estrutura de complexos de As (V) adsorvidos em óxido de ferro, os resultados apresentados são contraditórios e ainda não há um consenso a respeito da estrutura do complexo (monodentado e/ou bidentado) formado na superfície de óxidos de ferro.

Figura 3: Representação esquemática de diferentes complexos que podem se formar na superfície de óxido de ferro. (a) bidentado mononucleares, (b) bidentado binucleares, (c) monodentada.



FRAU *et al.*, (2008) citam a influência de ânions como fosfato e carbonato na capacidade de adsorção de As (V) utilizando óxido de ferro como meio adsorvente, devido a semelhança e dependência da faixa de pH, mostrando maior capacidade de adsorção a baixo pH na faixa entre 3,0 e 6,0.

Ainda, de acordo com SU (2001), silicato pode também inibir a adsorção de As (V) sobre um adsorvente de óxido de ferro de forma mais eficaz a pH 10,0 do que a pH 7,0, enquanto o sulfato reduz esta capacidade de adsorção de As (V) em oxido/hidróxido de ferro a partir de pH 4,0 para pH 7,0.

SILVA (2008) relata diversos autores que utilizaram minérios de ferro como goethita, hematita, ferridrita, magnetita, biomassas pré-carregadas com ferro, resinas sintéticas, além de outros materiais recobertos com ferro para aplicar como meio adsorvente na remoção de arsênio em águas contaminadas. Resumidamente este autor comprovou que fatores como o pH, afinidade termodinâmica e tamanho das partículas influenciam na remoção do As (III) e As (V). Contudo, todos obtiveram resultados muito eficazes com taxas superiores a 77 %.

2.3.2 Modelos teóricos de isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é determinado através das isotermas de adsorção, que são modelos matemáticos utilizados para descrever os resultados obtidos experimentalmente. As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são comumente utilizadas para descrever os fenômenos de adsorção em fase líquida, enquanto que a isoterma de

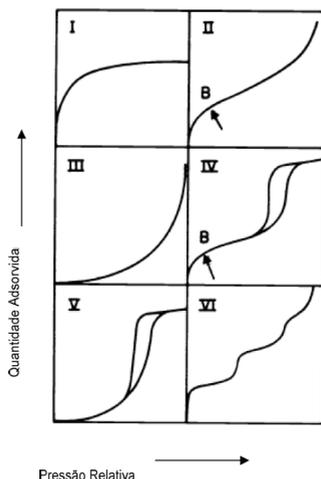
Brunauer, Emmett e Teller (BET) é, principalmente, aplicada na determinação da área superficial de catalisadores (CIOLA, 1981).

De acordo com as recomendações da IUPAC (1985) a maioria das isotermas de adsorção física para gases pode ser agrupada dentro de seis tipos, conforme Figura 4.

Isoterma de adsorção tipo I é típica de uma adsorção química. No entanto, certos processos de adsorção física podem também apresentar esse tipo de isoterma; por exemplo, adsorção em materiais microporosos. Em baixas concentrações, a quantidade adsorvida aumenta rapidamente com a concentração do adsorbato. Até certo ponto, o adsorbato cobre toda a superfície do adsorvente e qualquer aumento na concentração não conduz a um aumento na quantidade adsorvida, o que corresponde a uma monocamada cobrindo a superfície do adsorvente. Isoterma do tipo II, característica de sólidos não-porosos ou macroporosos, apresenta adsorção de monocamada e multicamada. O ponto B (Figura 4) indica o estágio em que a monocamada está completa e a adsorção multicamada inicia-se. Isoterma do tipo III representa um processo em que o adsorvido tem uma baixa afinidade para o adsorvente. Trata-se de uma isoterma não-favorável. Na Isoterma do tipo IV observa-se histerese, que é o fenômeno no qual as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Esse fenômeno está associado à condensação capilar nos mesoporos, em que há a formação de um menisco côncavo. Muitos adsorventes industriais mesoporosos apresentam esse tipo de isoterma. Isoterma do tipo V é incomum e está relacionada à isoterma do tipo III, pois as interações entre adsorbato e adsorvente são fracas. Isoterma do tipo VI apresenta uma configuração em degraus, em que cada degrau é uma camada adsorvida. Esse tipo de isoterma ocorre em superfícies uniformes não-porosas.

Quando a cobertura superficial é suficientemente pequena a isoterma é reduzida para a forma linear, que equivale à região da lei de Henry.

Figura 4: Tipos de isotermas de adsorção segundo a classificação da IUPAC.

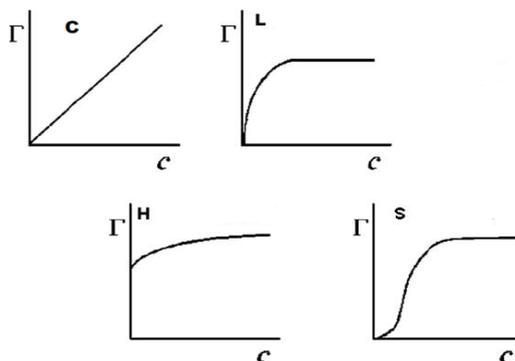


Fonte: IUPAC (1985).

GILES *et al.* (1960), propuseram um sistema de classificação de isotermas para adsorção em soluções (Figura 5).

A isoterma S é caracterizada por uma inclinação inicial que aumenta com a concentração do soluto em solução, o que sugere que a afinidade relativa entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente. A isoterma L (Langmuir) é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do soluto em solução, o que indica a alta afinidade relativa do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente. A isoterma H (*high affinity*) apresenta uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto. A isoterma tipo C (partição constante) exibe uma inclinação inicial que permanece constante. O tipo C ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente (GILES *et al.*, 1960; YARON *et al.* 1996).

Figura 5: Classificação das isotermas (C, L, H, S) segundo GILES *et al.* (1960). C representa a concentração de soluto em solução e Γ representa a quantidade adsorvida de adsorvente.



Para descrever as diferentes isotermas observadas experimentalmente, vários modelos diferentes têm sido desenvolvidos. Os modelos mais comuns são:

Modelo de Langmuir: assume que as forças atuantes na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- cada sítio pode acomodar uma entidade adsorvida;
- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença, ou ausência, de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

O modelo assume energia de adsorção sobre a superfície uniforme e nenhuma transmigração do adsorbato na superfície do sólido. A equação de Langmuir é representada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação 2}$$

Onde q_e é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_m é a capacidade máxima de cobertura da monocamada do

adsorvente (mg.g^{-1}); b representa a afinidade entre adsorbato e adsorvente e C_e é a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1}).

Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional R_L , determinado pela Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0} \quad \text{Equação 3}$$

Quando $b.C_0 \gg 1$ a isoterma é muito favorável e se $b.C_0 < 1$ esta é quase linear, neste caso C_0 refere-se à concentração mais alta utilizada na isoterma (BARROS 2001).

Tabela 5. Tipos de isotermas em relação aos valores de R_L .

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

Fonte: (CIOLA, 1981)

Modelo de Freundlich: baseia-se na adsorção em multicamadas e tem sido amplamente utilizada para descrever adsorção de metais em soluções aquosas. Este modelo de isoterma prevê a distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, sendo representado pela Equação 4:

$$q_e = K_f . C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde q_e é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}); K_f a constante experimental relacionada à capacidade de adsorção; C_e a concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1}) e $1/n$ a constante experimental que representa a intensidade de adsorção. 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.

A capacidade máxima de adsorção depende de vários fatores, tais como a estrutura física e química do adsorvente (área superficial,

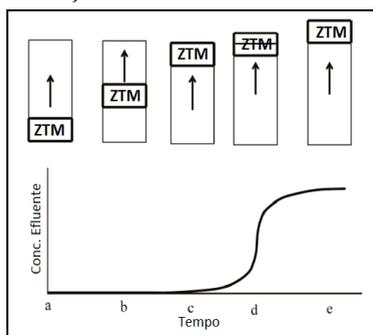
distribuição do tamanho de poros), a solubilidade do soluto, o pH do meio, a temperatura, dentre outros.

2.3.3 Adsorção em leito fixo

Adsorção em coluna de leito fixo é um método amplamente utilizado para a remoção de contaminantes, como, por exemplo, o arsênio em solução (KATSOYANIS e ZOUBOLIS, 2002). Este processo consiste na alimentação da solução contendo o contaminante por bombeamento passando através do leito de adsorvente. O contaminante é removido da solução por adsorção e, em consequência, a saída do efluente da coluna é praticamente livre do contaminante. A denominação de “leito fixo” é atribuída ao fato de a vazão ser suficientemente baixa para não permitir que as partículas do adsorvente se movimentem dentro da coluna, de modo que a força de gravidade é maior que a força de arraste do fluido sobre o sólido (KLEINUBING, 2006).

Numa experiência de adsorção em coluna, a zona de transferência de massa (ZTM) é a parte do leito onde ocorre a reação de adsorção. A transferência de massa acontece inicialmente na entrada do leito, onde uma primeira camada de sólido retira o soluto da fase fluida e os traços remanescentes na solução são removidos quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente seguintes. Uma vez que cada camada de adsorvente atinge a saturação a ZTM se desloca através do leito, gerando um gradiente de concentração conforme mostra a Figura 6.

Figura 6: Representação esquemática do movimento da ZTM de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: BARROS *et al.*, (2001).

O processo de adsorção em coluna de leito fixo é caracterizado pela curva de ruptura, que se apresenta na forma de uma curva sigmoïdal. Esta curva é representada graficamente (Figura 6) pela relação entre as variáveis C/C_0 versus t , onde C é a concentração final do adsorbato na coluna (efluente), C_0 é a concentração de entrada (afluente) e t é o tempo de coleta de cada amostra. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5 % da concentração inicial do soluto até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINUBING, 2006). Neste estágio, o processo é geralmente parado e o adsorvente regenerado ou substituído.

O cálculo da capacidade máxima de adsorção de soluto que pode ser adsorvido pelo leito fixo quando a saturação acontece (q_e) pode ser determinado conforme a Equação 5:

$$q_e = \frac{C_o Q t_{est}}{m_s} - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_s} \quad \text{Equação 5}$$

Onde, q_e é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}), C_0 é a concentração de entrada na fase fluida (mg.L^{-1}), m_s é a massa seca de adsorvente (g), Q é a vazão de solução líquida passando através do leito (L.min^{-1}), t_{est} é o tempo estequiométrico, V_L o volume do leito (L) e ε é a porosidade do leito.

A porosidade de colunas de leitos representa a fração de espaços vazios do leito, podendo ser calculada de acordo com a Equação 6 (CASSOL, 2005) onde m_s é a massa do adsorvente seca, ρ_s é a densidade do leito (g.cm^{-3}) e V_L é o volume do leito (cm^3).

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_s}{\rho_s \cdot V_L} \quad \text{Equação 6}$$

Em sistemas dinâmicos de adsorção através de colunas de leito fixo não se pode aplicar equações que envolvam estados de equilíbrio. Assim, a capacidade de adsorção determinada pela equação de Langmuir não pode ser aplicada nestes sistemas.

A obtenção de dados em laboratório pode ser extrapolada às condições de trabalho em escala industrial. Para tal é necessário aplicar modelos matemáticos dos fenômenos de transferência envolvidos no processo de adsorção em leito fixo.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os trabalhos experimentais desta dissertação foram realizados na Estação de Tratamento de Efluentes e no Laboratório da Divisão Química da Carbonífera Criciúma S.A; no Laboratório de Energia e Meio Ambiente - LEMA, situado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); no Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI, Laboratório de Materiais (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC); no Laboratório de Caracterização Tecnológica no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP e no Laboratório de Análises Químicas e Toxicológicas (Green lab).

3.1 Materiais

3.1.1 Lodo de óxido/hidróxido de ferro

Na preparação do meio adsorvente utilizou-se, como matéria-prima, o lodo de óxido/hidróxido de ferro lavado, resultante do tratamento da DAM da Carbonífera Criciúma S.A. A caracterização dos componentes majoritários deste efluente está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização da DAM, matéria-prima para obtenção do lodo de ferro (MADEIRA, 2010).

Constituintes	DAM
Ferro total, mg.L ⁻¹	3.000 a 3.500
Alumínio, mg.L ⁻¹	300 a 500
Sulfato, mg.L ⁻¹	12.000 a 16.000
Acidez total, mgCaCO ₃ .L ⁻¹	7.000 a 10.000

O tratamento é realizado em etapas consecutivas de precipitação com remoção de contaminantes específicos a cada etapa do processo.

O processo, demonstrado no fluxograma da Figura 7, tem como primeira etapa a remoção do alumínio, realizada na faixa de pH entre 4,0 e 4,5, utilizando-se solução de hidróxido de cálcio a 15 % (Ca(OH)₂) como agente precipitante. Ainda nesta faixa de pH, ocorre também a remoção de ferro férrico (Fe⁺³), sulfato (SO₄⁻²) e acidez presentes na DAM. Como resultados desta etapa obtêm-se um precipitado, composto principalmente de sulfato de cálcio e hidróxido de alumínio

(denominado gesso químico) e uma fase líquida sobrenadante (denominada sobrenadante 1).

Na segunda etapa o sobrenadante 1, rico em sulfato ferroso, foi neutralizado com a adição de soda cáustica diluída obtendo-se um lodo verde intermediário rico em hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), ao qual passa por decantação e espessamento para, enfim, ser submetido a velocidades de oxidação controladas sob aeração que garantem cristalinidade do lodo de ferro. Após a oxidação controlada, novamente duas fases foram obtidas: uma fase sólida, rica em Fe^{+3} , e uma fase líquida ainda ácida, porém com baixas concentrações de íons metálicos.

Como terceira etapa aplicam-se sucessivas lavagens na torta de lodo de óxido/hidróxido de ferro com o intuito de remover os sais coprecipitados e/ou adsorvidos que venham comprometer estabilidade e qualidade da matéria-prima obtida.

Figura 7: Fluxograma de obtenção da matéria-prima (lodo de óxido/hidróxido de ferro) utilizada na preparação dos pellets adsorventes.



3.1.2 Aditivos ligantes

Para a produção dos pellets incorporou-se diferentes aditivos ligantes, com o intuito de aumentar a resistência mecânica. Segue na Tabela 7 a especificação destes materiais.

Tabela 7. Caracterização dos aditivos incorporados na peletização do lodo de ferro.

Parâmetros	Carboximetilcelulose (CMC)⁽¹⁾	Bentonita⁽²⁾	Carvão⁽³⁾
Estado físico	Pó	Pó	Pó
Cor	Branco a levemente amarelado	Branco a levemente acinzentado	Preto
Odor	Inodoro	Inodoro	Inodoro
pH em solução aquosa a 1%	6,50	9,0	6,50
Massa específica aparente (g.cm ⁻³)	0,85	1,60	1,91
Ponto de fusão, °C	300	1400	800
Solubilidade	Solúvel em água. O CMC é higroscópico. Quando em contato com a água ele forma um gel. Insolúvel em solventes orgânicos.	Insolúvel em água.	Insolúvel em água.

⁽¹⁾ Especificação fornecida por Denver-Cotia Indústria e Comércio Ltda.

⁽²⁾ Especificação fornecida por Bentonit União Nordeste S.A.

⁽³⁾ Especificação fornecida pela Carbonífera Criciúma S.A.

3.1.3 Produto comercial

Para efeitos comparativos de desempenho, utilizou-se um produto comercial similar ao óxido/hidróxido de ferro em estudo, chamado GEH 102, o qual apresenta as seguintes especificações.

Tabela 8. Especificação do produto comercial GEH 102.

Parâmetros	Valor
Composição química	β -FeOOH e Fe(OH) ₃
% Ferro (base seca)	61 ± 10
Faixa granulométrica	0,2 a 2,0 mm
Fração retida	< 10 %
Fração passante	< 10 %
Massa específica aparente	1150 kg.m ⁻³
Área superficial (método BET)	Aprox. 300 m ² .g ⁻¹

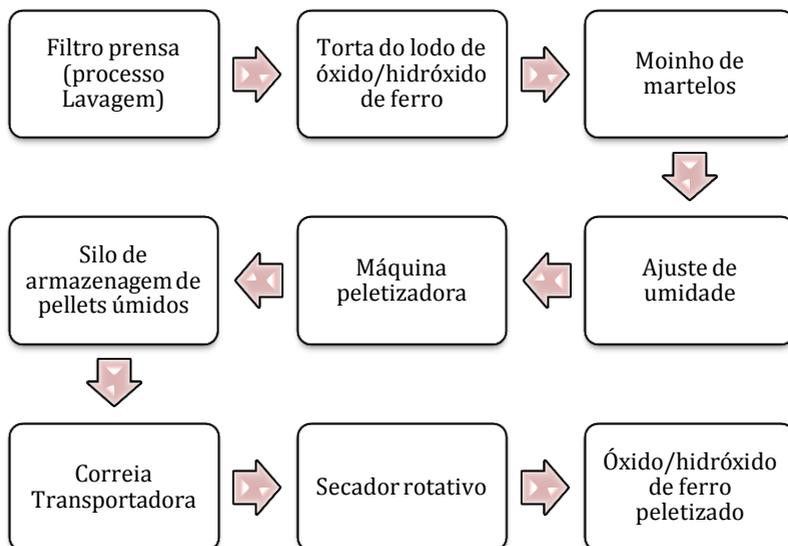
Especificação fornecida por GEH Wasserchemie GmbH & Co.KG.

3.2 Métodos

3.2.1 Processo de peletização

O processo de peletização, apresentado no fluxograma da Figura 8, foi realizado à temperatura ambiente utilizando-se de uma máquina peletizadora marca Incomac, modelo 15 C.V., disponível na Carbonífera Criciúma S.A. Este equipamento dispunha de duas matrizes para produção de pellets de 2,0 e 4,0 mm de diâmetro.

Figura 8: Fluxograma do processo de pelotização do lodo de óxido/hidróxido de ferro.



Para a produção dos pellets foi necessário testar diferentes umidades do lodo de óxido/hidróxido de ferro moído ($d_p < 1,0$ mm) objetivando a operação da pelotizadora com maior rendimento nas diferentes matrizes, conforme demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9. Diferentes umidades testadas para produção dos pellets com diâmetro de 2,0 e 4,0 mm.

Amostras	Umidade do lodo de ferro moído (%)	Matriz
T1	25	4,0 mm
T2	30	
T3	36	
T4	38	
T5	30	2,0 mm
T6	37	

3.2.2 Caracterização dos meios adsorventes

3.2.2 Caracterização dos meios adsorventes

A caracterização dos adsorventes foi realizada em diferentes laboratórios selecionados pelas metodologias mais adequadas a este estudo abrangendo os seguintes ensaios: friabilidade, massa específica aparente, difração de raios X; fluorescência de raios X; ponto de carga zero, área superficial BET; microscopia eletrônica de varredura; análise termogravimétrica.

A definição da temperatura de calcinação levou em consideração os resultados de estudos anteriores no LEMA, segundo os quais o tratamento térmico em temperaturas > 200 °C permite obter sólidos com áreas superficiais maiores às obtidas em outras temperaturas (BERNAL apud FLORES, 2012). Partindo deste princípio, todo o lodo de óxido/hidróxido de ferro utilizado neste trabalho foi tratado termicamente a 300 °C.

Friabilidade: Para determinar o grau de resistência do pellet empregou-se o ensaio de friabilidade, técnica utilizada para mensurar a resistência de materiais ao choque, atrito, rolamento, agitação e fricção. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), utilizando o equipamento friabilômetro da Nova Ética modelo 300/1. As pesagens dos pellets foram feitas em balança analítica Geaka, modelo AG 200 de 0,0001 g de precisão. Neste ensaio os pellets foram previamente pesados e posteriormente submetidos a uma agitação de 25 RPM durante 4 minutos. Depois de transcorrido o tempo, o material foi retirado e peneirado, sendo a quantidade passante na malha 1,18 mm considerada como finos.

Massa específica aparente e real: Parâmetros analisados conforme NBR 14.234.

Difratometria de Raios X (DRX): As identificações das fases cristalinas presentes nos sólidos foram feitas no Laboratório de Materiais (IDT), da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC). Para a realização do ensaio de DRX foi utilizado um Difratorômetro Shimadzu XRD-6000 no qual as amostras foram compactadas no porta amostra e as varreduras foram realizadas de 10° a 80° θ (theta) com velocidade de $2^\circ \theta \cdot \text{min}^{-1}$. As fases cristalinas foram identificadas por comparação das posições dos picos com os padrões do Joint Commiteeon Power Diffraction Standards – JCPDS, 1993 (Internacional Centre for Diffraction Data).

Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e Espectrometria de Absorção Atômica: Estas análises químicas foram realizadas no Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI (CTCmat) utilizando o espectrômetro de raios X, marca Philips, modelo PW 2400 por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).

Ponto de carga zero (pH_{pcz}): O pH_{pcz} foi avaliado pelo método estático. A metodologia empregada para sua determinação foi adaptada de FARIA *et al.* (2004) e GARCIA *et al.* (1998). Alíquotas de 50 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl 0,01 M) foram colocadas em erlenmeyers ajustando o pH inicial entre 2,5 e 11,0 com soluções de HCl (ácido clorídrico) 0,1 M ou NaOH (hidróxido de sódio) 0,1 M. Em seguida 0,1 g de sólido foram adicionados a cada erlenmeyer mantendo-os sob agitação e temperatura constante durante 24 horas. Após este tempo, filtrou-se a solução e o pH final foi medido. O pH_{pcz} foi determinado como aquele no qual o pH inicial coincidiu com o pH final. O mesmo procedimento foi realizado com (NaCl 0,1 M) para avaliar a influência da força iônica sobre o pH_{pcz} . O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando medidor de pH (Digimed DM-2P) previamente calibrado com solução tampão pH 4,0 e 7,0. Estas análises foram realizadas no Laboratório da Carbonífera Criciúma S.A.

Área superficial (BET) e porosidade: As análises texturais foram determinadas usando o método de adsorção/dessorção de N_2 a temperatura de 77 K no equipamento Autosorb-1, Quantachrome disponível na Central de Análise de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC. Para a determinação da área BET, a região de pressão relativa foi limitada de 0,05 a 0,35.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): O tamanho e morfologia das partículas foram avaliados no Laboratório de Caracterização Tecnológica no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP mediante análises de MEV e TEM. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura com fonte tipo FEG (*Field Emission Gun*), marca FEI, modelo Quanta 600. Operado em modo HVac (*High vacuum* – alto vácuo) suas imagens são de elétrons secundários (utilizado detector tipo ETD - *Everhart-Thornley Detector*). As amostras foram fixadas em *stubs* próprios para MEV com fita de carbono dupla face e metalizadas

com platina utilizando-se equipamento Coating System, marca Bal-tec Leica, modelo MED-020.

Análise Térmica (TGA/DTA): baseia-se na identificação das mudanças de fases das amostras, ocasionadas pela evolução térmica, determinada através da curva termogravimétrica e sua derivada (TGA/DTA). Estes resultados foram obtidos no Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI (CTCmat) utilizando o equipamento marca Netzsch, modelo STA 409EP, em atmosfera de ar sintético. Foram utilizados cadinhos de platina, taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, massa de amostra de $60,0 \pm 0,5$ mg na faixa de temperatura entre 25 e $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 Caracterização da DAM

Os parâmetros físico-químicos de qualidade da DAM foram determinados em diferentes laboratórios selecionados pelas metodologias mais adequadas. Para caracterização foram analisados: pH, alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, condutividade elétrica, potencial redox, ferro total, manganês total, mercúrio, sulfato, turbidez e zinco.

As análises de arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio foram quantificadas pelo Laboratório de Análises Químicas e Toxicológicas (Green lab) através da metodologia de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), equipamento modelo iCAP6300 Duo de marca Thermo Scientific.

No laboratório da Carbonífera Criciúma S.A as metodologias de análise seguiram as orientações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 1998), com exceção do parâmetro ferro total, conforme Tabela 10.

Tabela 10. Métodos de análise dos parâmetros físico-químicos de qualidade da DAM.

Parâmetro	Método Equipamento
pH	4500 - H + B. - Método eletrométrico pHmetro modelo DM-22 marca Digimed.
Alumínio (mg.L ⁻¹)	3500 - Al B. - Método espectrofotométrico Espectrofotômetro digital GENESYS 10 UV
Condutividade (μ .cm ⁻¹)	2520 B. - Método eletrométrico Condutímetro modelo Q795M2 marca Quimis
Cobre (mg.L ⁻¹)	3500 - Cu B. - Método espectrofotométrico Espectrofotômetro digital GENESYS 10 UV
Eh (mV)	2580 B. - Método eletrométrico pHmetro modelo DM-22 marca Digimed.
Ferro total (mg.L ⁻¹)	Método Titulométrico com K ₂ Cr ₂ O ₇ Determinação de Fe ₂ O ₃
Manganês (mg.L ⁻¹)	3500 - Mn B. - Método espectrofotométrico Espectrofotômetro digital GENESYS 10 UV
Sulfato (mg.L ⁻¹)	4500 – SO ₄ ⁻² E. – Método espectrofotométrico Espectrofotômetro digital GENESYS 10 UV
Turbidez (FTU)	2130 B. - Método Nefelométrico Espectrofotômetro digital GENESYS 10 UV
Zinco (mg.L ⁻¹)	3500 - Zn B. - Método espectrofotométrico Espectrofotômetro digital GENESYS 10 UV

3.2.4 Adsorção em batelada

Segundo BERNAL (2012), os estudos cinéticos de adsorção de contaminantes sobre a superfície de óxidos de ferro na forma de pó e pellets mostraram que, para todos os casos testados, quase 90 % da remoção total ocorrem dentro dos primeiros 60 minutos e o tempo necessário para atingir a remoção máxima não excedeu 240 minutos. Estudos de VANDRESEN *et al.* (2012) também apontaram em sua cinética de equilíbrio que 65 % da concentração inicial de contaminantes sobre a superfície de óxido de ferro é adsorvida nos primeiros 30 minutos de reação. Baseados nestes resultados, os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada, à temperatura ambiente (25 °C) e sob agitação constante em banho termostatizado durante 24 horas para garantir que o equilíbrio da solução fosse atingido.

Em erlenmeyers adicionou-se uma quantidade conhecida de massa de adsorvente de 0,50 g juntamente com 100 mL de solução aquosa de arsenito de sódio com concentrações iniciais de até 20,0 mg.L⁻¹.

Nas isotermas em batelada foram estudados dois diferentes pH iniciais, 4,0 e 7,0, sendo ajustados conforme a necessidade com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Posteriormente, os erlenmeyers foram fechados com plástico filme para evitar a contaminação e as interferências por dissolução de gases (O₂, CO₂) e colocados sob agitação por 24 horas.

Após agitação, as amostras foram filtradas em membranas de 0,45 µm e a concentração de arsênio resultante medida em Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), equipamento modelo iCAP6300 Duo de marca Thermo Scientific. Esta técnica analítica consiste na excitação de átomos por uma fonte de plasma de argônio a uma temperatura de 7000 – 10000 K.

O cálculo utilizado para avaliar a capacidade adsorviva no equilíbrio considera a diferença entre o conteúdo inicial e final de cada poluente em solução, segundo o balanço de massa descrito na Equação 7.

$$q_e = \frac{V \cdot (C_o - C_e)}{W}$$

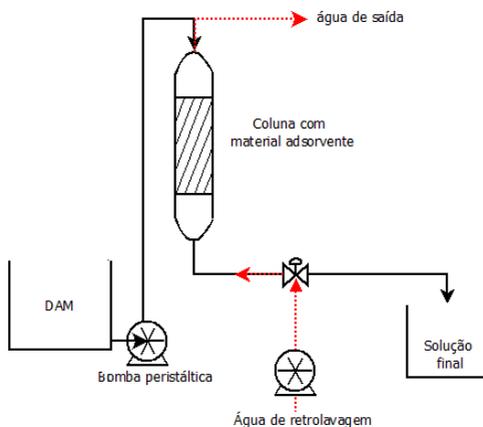
Equação 7

Sendo C_0 e C_e (mg.L^{-1}) as concentrações iniciais e finais de equilíbrio de arsenito de sódio na fase líquida, respectivamente, V (em litros) é o volume de solução e W (em gramas) é a massa de sólido.

3.2.5 Adsorção em leito fixo

Os testes de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados com a DAM sem ajuste do pH e à temperatura ambiente. As concentrações iniciais da DAM apresentaram pequenas oscilações para cada teste executado com os diferentes meios adsorventes, mas as condições de ensaio foram mantidas (Figura 9).

Figura 9: Aparato experimental utilizado na adsorção em leito fixo.



A cada teste, a coluna de 3,64 cm de diâmetro foi preenchida com massa conhecida do meio adsorvente e água potável foi passada no sentido ascendente para lavar o meio e expulsar (sob agitação manual) bolhas de gás criadas devido à interação exotérmica que ocorre entre a hematita e a água (BERNAL, 2012). A retirada destas bolhas é necessária para que não ocorra dentro da coluna a permanência de caminhos preferenciais.

Posteriormente à retrolavagem, os ensaios foram conduzidos em fluxo descendente, onde o efluente passava através de bombeamento peristáltico pelo leito. Na saída, coletas eram realizadas periodicamente para avaliar a concentração do metal em estudo e acompanhar o progresso da saturação do leito, com tempos de residência fixos de 1 e 3

minutos, os quais proporcionavam taxas de filtração tipicamente empregadas em sistemas de filtração.

Com os resultados obtidos foram plotadas as curvas de ruptura e calculada a quantidade adsorvida segundo a Equação 5.

A Tabela 11 resume as condições empregadas nos teste executados.

Tabela 11. Condições de operação durante a remoção de As em coluna de leito fixo.

	H	H/Bentonita 7 %	GEH
Diâmetro da coluna (cm)	3,64	3,64	3,64
Massa de adsorvente (g)	70,23	72,21	72,23
Altura do leito (cm)	8,70	8,50	6,00
ε_1	0,75	0,73	0,62
t_{res} (min)	1,0	1,0	1,0
C_0 ($mg \cdot L^{-1}$)	0,30	0,367	0,351

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da matéria prima

A caracterização do lodo de óxido/hidróxido de ferro via espectrometria de fluorescência de raios X está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12. Caracterização do lodo de óxido/hidróxido de ferro utilizado (FRX).

Constituintes	Teor (%)	Constituintes	Teor (%)
Al ₂ O ₃	0,69	TiO ₂	< 0,05
CaO	3,64	BaO	0,25
Fe ₂ O ₃	78,29	Co ₂ O ₃	< 0,1
K ₂ O	< 0,05	Cr ₂ O ₃	< 0,1
MgO	0,11	PbO	< 0,1
MnO	0,10	SrO	< 0,1
Na ₂ O	0,34	ZnO	0,31
P ₂ O ₅	< 0,05	ZrO ₂ + HfO ₂	< 0,1
SiO ₂	0,97	Perda ao fogo	13,53

4.2 Caracterização do material peletizado

4.2.1 Efeito da umidade no processo de peletização do óxido/hidróxido de ferro

Antes de incorporar qualquer aditivo ligante ao óxido/hidróxido de ferro, foram realizados testes prévios com diferentes conteúdos de umidades iniciais e matrizes da peletizadora, com o objetivo de determinar a produtividade e possíveis variações da umidade deste material peletizado devido ao aquecimento durante este processo. Os resultados estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Peletização do óxido/hidróxido de ferro utilizando diferentes umidades iniciais e diferentes matrizes.

Matriz	Umidade da matéria-prima (%)	Umidade do material peletizado (%)	Produção (kg.h ⁻¹)
4,0 mm	25	23	*
4,0 mm	30	28	112,30
4,0 mm	36	35	98,10
4,0 mm	38	37	65,00
2,0 mm	30	28	56,30
2,0 mm	37	34	52,88

* Não houve produção, devido à obstrução da matriz.

Esses testes preliminares indicaram produção satisfatória com a matriz de 4,0 mm para umidades superiores a 30 %, ocorrendo obstrução da matriz apenas para o ensaio com umidade de 25 %. Cabe ressaltar que a desobstrução da matriz foi realizada manualmente com o auxílio de uma furadeira.

Após a peletização, observou-se redução da umidade dos pellets resultante do atrito e aumento da temperatura entre a matriz e os rolos de compactação que proporcionaram um aquecimento alcançando temperaturas próximas a 90 °C dentro da câmara de peletização.

Esta perda de umidade foi vista como um fator positivo, já que qualquer perda de umidade resulta na economia de combustível (gás GLP neste caso) durante o processo de secagem/calцинаção subsequente.

Visivelmente (Figura 10), o resultado de maior compactidade e uniformidade dos pellets foi obtido para peletização do óxido/hidróxido de ferro com 30 % de umidade, enquanto que para maiores conteúdos de umidade (36 e 38 %) os pellets mostraram-se quebradiços com formação de finos e pellets incompletos, tanto quando se utilizou a matriz de 4,0 mm como de 2,0 mm (Figura 11). Ainda, observa-se na Tabela 13 o decréscimo da produção mássica para altos teores de umidade, sendo assim a umidade ideal de operação de peletização do óxido/hidróxido de ferro deve ser de 30 %.

Figura 10: Imagens do óxido/hidróxido de ferro peletizado sem adição de ligantes e diferentes conteúdos de umidade inicial, utilizando a matriz de 4,0 mm. Umidade inicial: (a) 25 %; (b) 30 %; (c) 36 %; (d) 38 %.



Salienta-se que não foram realizados testes de peletização com conteúdo de umidade inferior a 30 % com a matriz 2,0 mm de diâmetro sob o risco de entupimento o qual é, em função do diâmetro dos furos, de difícil desobstrução.

Figura 11: Imagens do óxido/hidróxido de ferro peletizado sem adição de ligantes e diferentes conteúdos de umidade ((a) 30 %; (b) 37 %) com a matriz de 2,0 mm.



Avaliando-se os resultados dos testes com as diferentes matrizes pode-se concluir que o conteúdo de umidade mais adequado é de 30 %, a qual proporcionou pellets mais compactos e menos quebradiços, além de maior produtividade com a matriz de 4,0 mm.

4.2.2 Peletização com adição de ligantes e resultados de friabilidade

Foi fixado o conteúdo de umidade inicial da matéria-prima ($dp < 1,0$ mm) de 30 %, e em seguida incorporou-se os ligantes CMC, bentonita ou carvão mineral. A mistura foi realizada através do quarteamento das amostragens a qual posteriormente, foi submetida à peletização, seguida do tratamento térmico em secador rotativo a 300 °C. Os ensaios de friabilidade foram realizados após o resfriamento dos pellets até a temperatura ambiente. Os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Friabilidade dos pellets produzidos com adição de diferentes ligantes e utilizando as matrizes de 2,0 ou 4,0 mm.

% Ligantes (m/m)	H		H/CMC		H/Bentonita		H/Carvão	
	2,0 mm	4,0 mm	2,0 mm	4,0 mm	2,0 mm	4,0 mm	2,0 mm	4,0 mm
0	0,96	3,88	-	-	-	-	-	-
1			1,72	5,71	0,95	4,79	4,87	7,78
3			4,83	12,44	0,92	5,19	2,34	7,65
5		-	6,78	14,29	1,32	3,07	6,03	4,19
7			3,76	16,73	0,41	0,72	1,17	13,27

H – material pelletizado a partir da matéria-prima com 30 % de umidade e tratado termicamente a 300 °C.

H/CMC – material pelletizado a partir da matéria-prima com 30 % de umidade e CMC em diferentes proporções mássicas e tratado termicamente a 300 °C.

H/Bentonita – material pelletizado a partir da matéria prima com 30 % de umidade e bentonita em diferentes proporções mássicas e tratado termicamente a 300 °C.

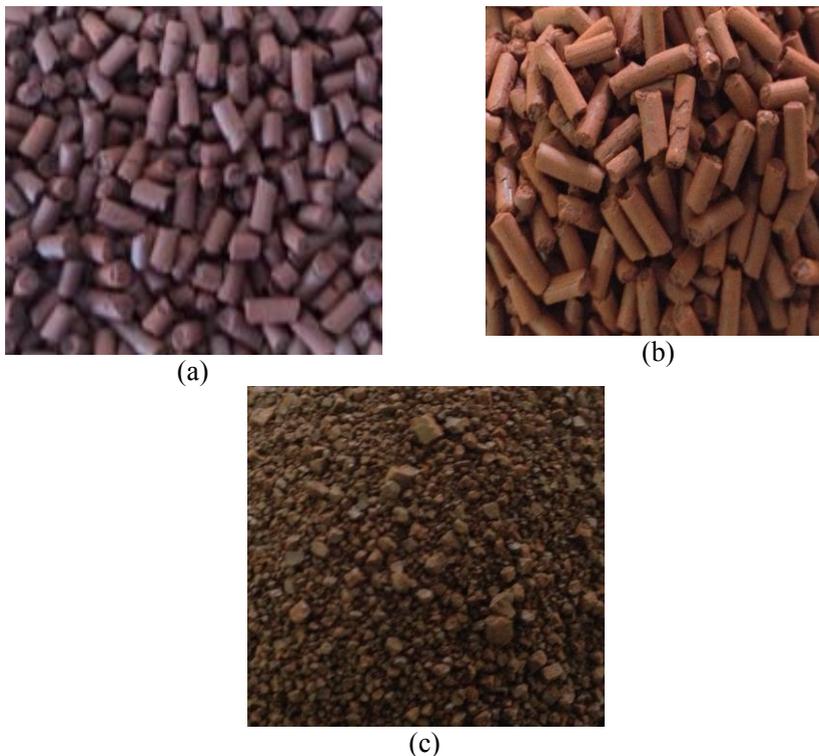
H/Carvão – material pelletizado a partir da matéria prima com 30 % de umidade e carvão mineral em diferentes proporções mássicas e tratado termicamente a 300 °C

De acordo com a Tabela 14, os resultados de resistência mecânica apontam uma formação substancial de finos para os pellets de 4,0 mm de diâmetro, comprovando que a compactação na matriz de menor diâmetro é mais eficiente. Isso pode ser percebido pela comparação da porcentagem de massa perdida pelo atrito, onde os pellets de menor diâmetro apresentaram-se mais uniformes e resistentes.

Quando comparados os resultados da matriz de 2,0 mm percebe-se que os pellets H e H/Bentonita 7 % mostraram-se muito resistentes ao atrito, perdendo apenas 0,96 e 0,41 % de massa, respectivamente.

Como as perdas de massa dos pellets de 2,0 mm foram menores em todos os ensaios, selecionou-se apenas os pellets H e H/Bentonita 7 % para serem submetidos aos demais ensaios de caracterização e avaliação da capacidade adsorptiva. A Figura 12 mostra as fotos desses dois materiais (H e H/Bentonita 7 %) e do produto comercial a ser utilizado.

Figura 12: Imagens dos pellets produzidos. (a) H; (b) H/Bentonita 7 %; (c) GEH.



4.3 Caracterizações dos pellets e produto comercial GEH

As massas específicas dos meios adsorventes estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Especificações dos materiais.

Amostra	$\rho_{ap} \text{ g.cm}^{-3}$	$\rho_r \text{ g.cm}^{-3}$	ε
H	1,02	3,05	0,67
H/Bentonita 7 %	0,93	2,78	0,67
GEH	1,15	2,43	0,53

A massa específica dos pellets H e H/Bentonita 7 % são elevados para processos que exijam procedimento de retrolavagem, já que se faz necessária expansão do leito para remoção das impurezas retidas durante a adsorção/filtração. Isto interfere diretamente no dimensionamento da bomba de retrolavagem do sistema, a qual deve ter sua potência aumentada para conseguir a expansão adequada do leito.

A análise elementar dos materiais feita mediante FRX (Tabela 16) confirmou a presença de Fe como constituinte majoritário em todos os sólidos, acompanhado de traços de outros elementos típicos em drenagens ácidas para as amostras de H e H/Bentonita 7 %. Na amostra de H/Bentonita 7 % observou-se o aumento nas concentrações de oxigênio, silício, alumínio e sódio característico do próprio ligante incorporado. Ainda, a diferença entre os meios adsorventes foi observada na concentração de ferro, onde o GEH mostrou-se 8,5 % e 16,32 % mais concentrados neste metal aos produzidos neste trabalho (H e H/Bentonita 7 %), respectivamente.

Tabela 16. Análise química dos meios adsorventes por FRX [% , m/m].

Constituintes	H	H/Bentonita 7 %	GEH
Fe	58,62	53,64	64,10
O	27,22	28,51	27,70
Ca	2,76	2,64	0,09
Si	0,45	2,96	-
Al	0,39	1,08	0,03
Na	0,22	0,39	0,10
Mn	0,08	0,08	0,22
Perda fogo	10,26	10,7	7,77

A perda ao fogo dos H e H/Bentonita 7 % mostrou-se superior ao GEH cerca de 24 %. Porém, este resultado era esperado devido à presença de sulfato na matéria-prima (lodo de óxido/hidróxido de ferro – processo proveniente do tratamento da DAM), que se decompõe termicamente e contribui para a perda de massa medida.

A área superficial (A_s) específica e a porosidade dos materiais foram estudadas por adsorção/dessorção de N_2 a 77 K sobre os pellets e GEH granular. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 .

(continua)

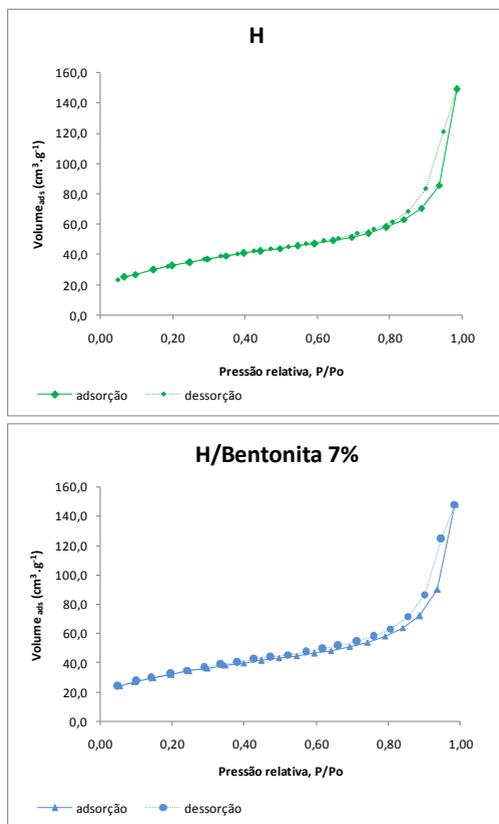
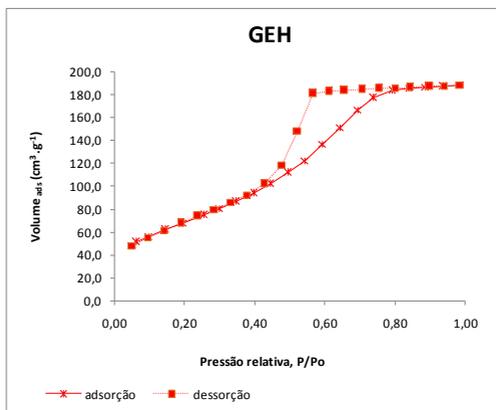


Figura 13: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

(conclusão)



Verifica-se que os materiais H e H/Bentonita 7 % praticamente não apresentam histerese, sendo este comportamento característico da ausência de mesoporos. As isotermas são do tipo II, em virtude dos sólidos serem não-porosos ou macroporosos. A ausência de porosidade nesse caso é consequência do processo mecânico de aglomeração das partículas de óxido de ferro e pelo próprio tratamento térmico a 300 °C em seu processo de preparação também modificam a área superficial. CORNELL e SCHWERTMANN (2003) reportam que inicialmente a área superficial aumenta com a expulsão de água, que conduz a formação progressiva de microporos. Com o aquecimento acima de 300 - 350 °C, esta área superficial reduz devido à transformação dos microporos em mesoporos.

A isoterma de adsorção N₂ do GEH é do tipo IV segundo a classificação IUPAC com a ocorrência do ciclo de histerese. Estas isotermas, na maioria dos casos, exibem uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Associado com o processo secundário de condensação capilar está o loop de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1,0 ($P/P_0 < 1,0$). O rápido aumento da quantidade adsorvida em baixas pressões relativas indica a presença de água, conduzindo à formação de

microporos que são preenchidos rapidamente até a formação definida em mesoporos. Os resultados dos parâmetros de adsorção/dessorção física do nitrogênio líquido sobre as amostras são sumarizados na Tabela 17.

Tabela 17. Área superficial específica BET [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] dos meios adsorventes.

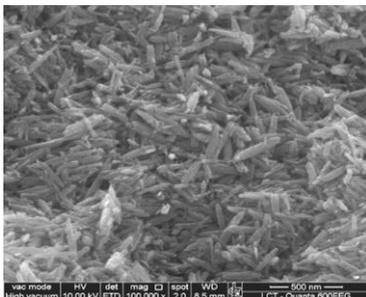
Amostras	A_s ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	pH_{pcz}
H	136,75	6,70
H/Bentonita 7 %	142,73	6,87
GEH	110,41	6,34

Estes resultados concordam com valores de área BET reportados na literatura para outros óxidos de ferro puros ou impuros, como de 2,0 e 315 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para nanopartículas preparadas por microemulsão (BUMAJDAD *et al.*, 2011). De acordo com CORNELL e SCHWERTMANN, (2003) a área superficial dos óxidos de ferro depende das condições químicas em que o crescimento dos cristais ocorrem, podem conferir áreas BET com valores muito diferentes como 25 a 72 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CHEN e LI, 2010; GALEOTTI *et al.*, 2011).

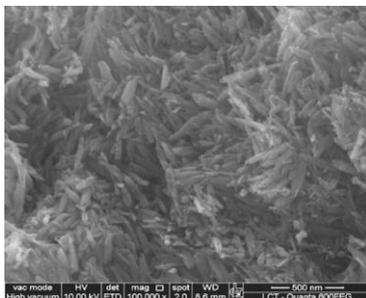
Para o GEH apesar do fabricante indicar que a área BET é 300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (vide Tabela 8), o valor medido foi de 110,41 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O pH_{pcz} também mostrado na Tabela 17 foi próximo da neutralidade para os três sólidos (H, H/Bentonita 7 % e GEH). Indicando que estes sólidos seriam adequados para remover compostos aniônicos em meio aquoso com $\text{pH} < 6,0$, uma vez que nessas condições a carga residual líquida no sólido será positiva.

Contudo, a elevada área superficial aliada à ausência de porosidade grandemente desenvolvida nos pellets sugere a presença de partículas de pequenas dimensões, o que foi confirmado pelas análises de microscopia. As análises morfológicas dos sólidos são mostradas na Figura 14.

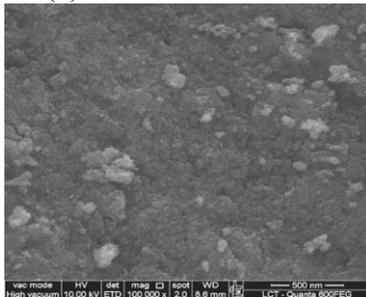
Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV):
a) H; b) H/Bentonita 7 %; c) GEH.



(a) H



(b) H/Bentonita 7 %

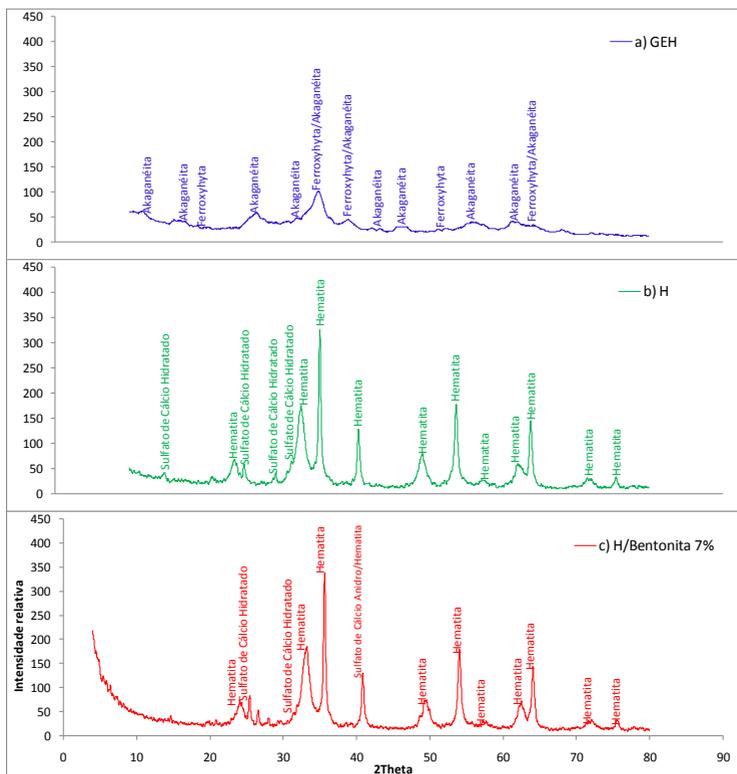


(c) GEH

A Figura 14 mostra que não foi possível observar diferenças morfológicas nos pellets H e H/Bentonita 7 %, sendo estes dois materiais aparentemente formados por partículas de geometria acicular, aglomeradas devido à peletização. Por outro lado, o GEH tem morfologia irregular e desordenada característica de amostras aparentemente amorfas.

As análises de DRX foram realizadas para determinação da cristalinidade dos materiais H, H/Bentonita 7 % e GEH (Figura 15).

Figura 15: Difração de raios X (DRX):
a) GEH; b) H; c) H/Bentonita 7 %.

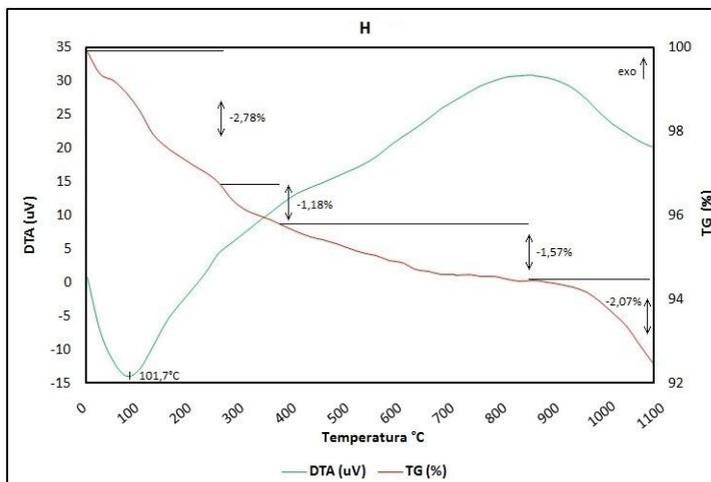


O resultado do difratograma de raios X (Figura 15.a) referente ao GEH indicou a presença de óxido/hidróxido de ferro nas formas de ferroxyhita e akaganéita. Porém, os picos demonstram baixas intensidades e estruturalmente o material é predominantemente amorfo.

As Figura 15.b e 15.c confirmaram a obtenção de hematita cristalina (fase termodinamicamente mais estável) a partir do tratamento térmico dos pellets de óxido/hidróxido de ferro, porém os pellets apresentaram também sulfato de cálcio nas formas anidro e hidratado como impurezas.

As análises térmicas (TGA/DTA) foram utilizadas na caracterização destes sólidos para determinação das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura. A Figura 16 apresenta a curva resultante desta análise para os pellets H.

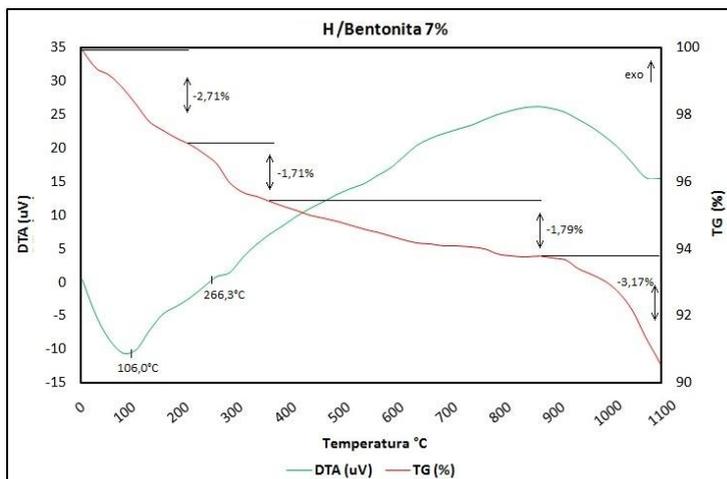
Figura 16: Análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos pellets H em atmosfera inerte.



Observa-se na Figura 16 uma perda inicial de massa 2,78 % entre a faixa de temperatura de 0 a 210 °C, associada ao pico endotérmico em 101,7 °C correspondente a perda de água adsorvida. Na faixa de temperatura entre 219 a 345 °C ocorre outro pico endotérmico com perda de massa de 1,18 % referente às reações de desidroxilação, onde ocorre a liberação do OH estrutural, como já reportado por CORNELL e SCHWERTMANN (2003). Acima de 600 °C há uma terceira perda de massa (1,57 %) atribuída à eliminação de sulfato presente no sólido (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). A última perda de massa 2,07 % na faixa de temperatura acima de 857 °C está associada à mudança de fase de hematita para magnetita.

O comportamento térmico dos pellets H/Bentonita 7 % é mostrado na Figura 17, que mostra os picos de perda de massa semelhantes aos pellets H.

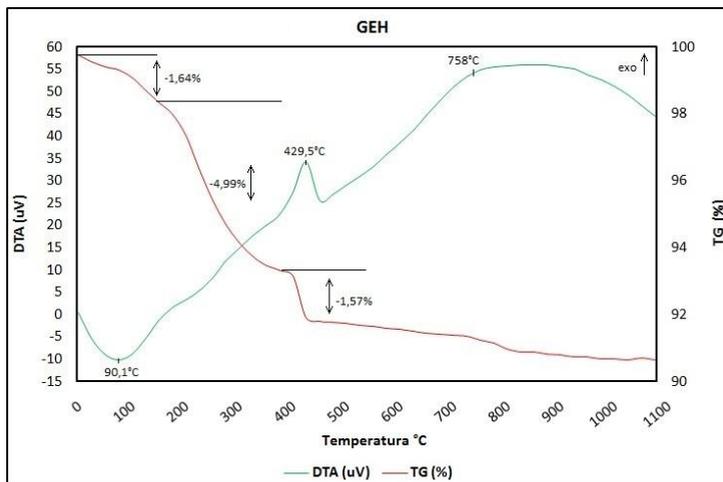
Figura 17: Análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos pellets H/Bentonita 7% em atmosfera inerte.



Primeiramente houve a perda de massa relacionada à umidade de 2,71 % (106 °C), seguida da perda de massa de 1,71 % relacionada à presença de um pequeno pico endotérmico a temperatura de 266,3 °C, o qual demonstra que após a calcinação dos pellets em secador rotativo ainda há presença de óxido de ferro na forma de goetita. Esta mudança de fase nesta temperatura deve-se à perda estrutural de quantidades de grupos hidroxilas e a transformação da goetita em hematita que ocorre na faixa de 200 - 300 °C (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A Figura 18 mostra o resultado da análise de TGA/DTA do GEH.

Figura 18: Análise termogravimétrica (TGA/DTA) do GEH em atmosfera inerte.



Na análise do produto comercial GEH, até a temperatura de 90,1 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,64 %, relativa à saída de água adsorvida. Entre 165,97 °C e 387,45 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 4,99 % atribuída à mudança de fase da ferridrita para hematita que ocorre até 600°C e justifica o pico exotérmico que ocorreu 429,5 °C com uma perda de massa de 1,57 %.

A perda de massa das amostras pelo TGA entre as temperaturas de 100 °C a 1100 °C foi de 7,60 % (H), 9,38 % (H/Bentonita 7 %) e 8,20 % (GEH).

4.4 Adsorção de arsênio – equilíbrio e adsorção em leito fixo

O critério para definição das amostras a serem testadas foi à avaliação da resistência ao atrito (vide Tabela 14), dentre os quais, as amostras pelotizadas com diâmetro de 2,0 mm nomeadas como H e H/Bentonita 7 % foram às amostragens selecionadas para prosseguir com os experimentos de adsorção, devido à baixa perda de massa. Ainda a amostra comercial GEH com $dp < 2,0$ mm foi testada para efeito comparativo.

As isotermas em batelada foram realizadas no pH 4,0 e 7,0, para avaliar a influência do pH e principalmente para submeter o mesmo pH da DAM o qual realizou-se a adsorção em leito fixo.

A Figura 19 ilustra o perfil das isotermas em batelada obtidas para cada meio adsorvente em função do pH utilizando como contaminante solução aquosa arsenito de sódio.

Figura 19: Isotermas de equilíbrio da adsorção de As sobre os três meios adsorventes em estudo (Temperatura = 25 °C).

(continua)

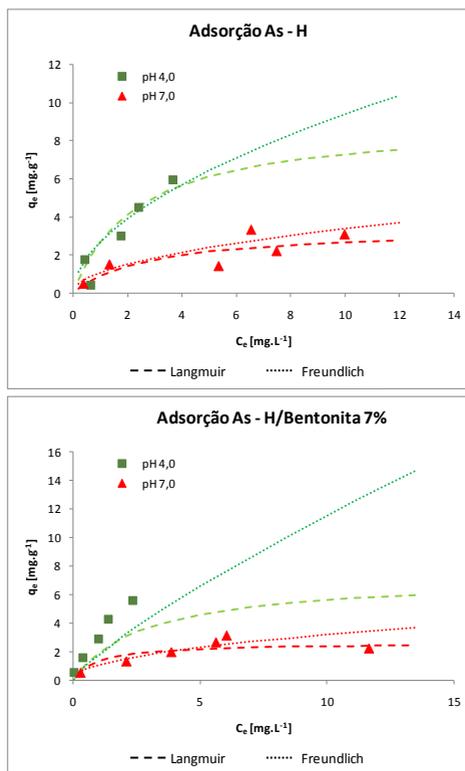
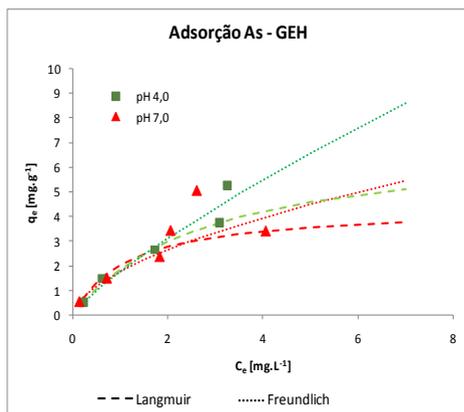


Figura 19: Isotermas de equilíbrio da adsorção de As sobre os três meios adsorventes em estudo (Temperatura = 25 °C).

(conclusão)



As isotermas apresentaram forma de L (Langmuir) caracterizadas por uma inclinação que não aumenta com a concentração do contaminante em solução, o que indica a alta afinidade do adsorvente pelo contaminante a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente de acordo com a classificação de GILES *et al.*, 1960; YARON *et al.*, 1996. Este tipo sugere adsorção favorável $0 < R_L < 1$ do As para os diferentes meios adsorventes H, H/Bentonita 7 % e GEH. Segundo NEVSKAIA *et al.* (1999) sua interpretação indica apenas um tipo de sítio superficial envolvido na adsorção, possivelmente os grupos hidroxila de coordenação simples. Os resultados mostram claramente a influência do pH sobre a quantidade de contaminante adsorvido em condições que variam entre levemente ácidas a levemente básicas, devido a perda de eficiência.

O favorecimento da remoção nos pH menores é consistente com o perfil de carga superficial do material H, sendo que na medida que o pH aumenta, a carga na superfície do sólido torna-se menos positiva desfavorecendo a atração eletrostática entre a superfície e os ânions em solução.

Os modelos de Langmuir e Freundlich usados para descrever o comportamento das isotermas e os parâmetros dos ajustes para a remoção do arsênio estão apresentados na Tabela 18.

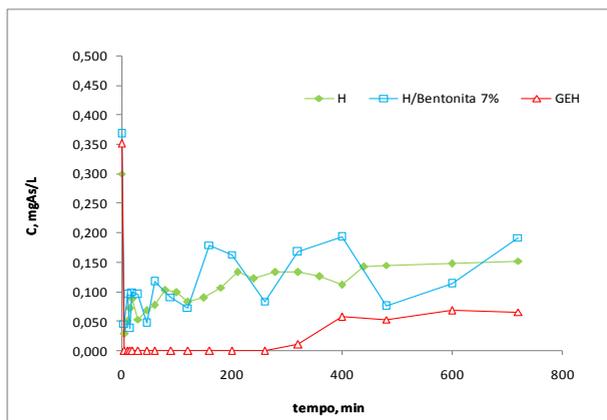
Tabela 18. Comparação da capacidade adsorptiva dos óxidos de ferro em estudo para remoção de arsênio.

Adsorvente	pH	Langmuir			Freundlich		
		q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	R^2	K_f	n_f	R^2
H	4,0	9,00	0,43	0,75	2,69	1,84	0,95
H/Bentonita 7 %		7,25	1,04	0,80	3,24	1,87	0,98
GEH		7,19	0,35	0,94	1,79	1,24	0,97
H	7,0	3,45	0,34	0,66	1,08	2,01	0,95
H/Bentonita 7 %		2,64	1,04	0,91	1,03	2,04	0,89
GEH		4,39	0,88	0,94	1,77	1,74	0,96

Os dados apresentados na Tabela 18 indicam uma boa capacidade de adsorção de arsênio utilizando os materiais produzidos neste trabalho, em comparação ao GEH.

A dinâmica de adsorção de As em leito fixo é mostrada na Figura 20. Observa-se, inicialmente, a variação da concentração de As na entrada a cada teste apresentando valores entre 0,30 a 0,37 mgAs/L. Porém, esta variação já era esperada uma vez que se trabalhou com efluentes derivados de atividades industriais (neste caso mineração, DAM). Ainda, salienta-se a presença de vários outros componentes contaminantes conforme suas variações são apresentadas na Tabela 19.

Figura 20: Remoção de As em coluna de leito fixo (tempo de residência 1 min.).



Analisando as concentrações obtidas com o decorrer da adsorção na Figura 20, constata-se que o GEH remove até 100 % da concentração inicial de As no tempo de 260 minutos, enquanto as amostras pelletizadas de H e H/Bentonita 7 % mostram-se adsorventes menos eficientes nessas condições.

Tabela 19. Característica inicial da DAM utilizada a cada teste.

(continua)

Parâmetros	DAM		
	H	H/Bentonita 7 %	GEH
pH	3,23	3,31	3,31
Alumínio, mg.L ⁻¹	185,70	224,00	261,00
Arsênio, mg.L ⁻¹	0,30	0,367	0,351
Cádmio, mg.L ⁻¹	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Chumbo, mg.L ⁻¹	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Cond., $\mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$	6.940	9.900	9.900
Cobre, mg.L ⁻¹	Ausente	Ausente	Ausente
Eh, mV	324	293	302

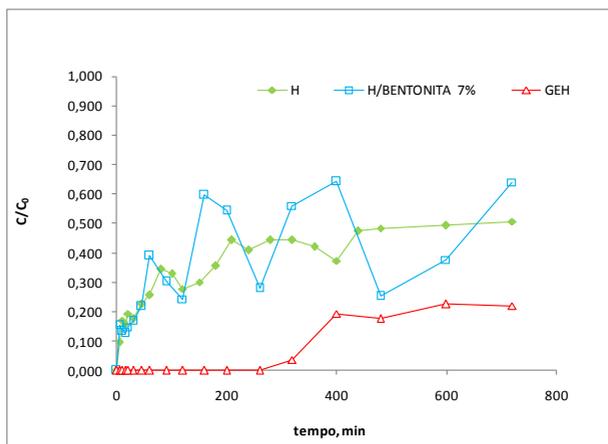
Tabela 19. Característica inicial da DAM utilizada a cada teste.
(conclusão)

Parâmetros	DAM		
	H	H/Bentonita 7 %	GEH
Ferro, mg.L ⁻¹	3.909,50	3.909,50	3.909,50
Manganês, mg.L ⁻¹	40,40	60,00	56,00
Mercúrio, mg.L ⁻¹	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Sulfato, mg.L ⁻¹	9.873,50	7.000,00	6.500,00
Turbidez, FTU	2,0	5,0	3,0
Zinco, mg.L ⁻¹	Ausente	Ausente	Ausente

É possível perceber nos parâmetros analisados (Tabela 19), que a DAM contém íons ferro, manganês e alumínio em proporções muito maiores do que arsênio. A turbidez do efluente inicial é relativamente baixa, porém justificada pela forma do ferro presente estar somente como ferro solúvel (Fe⁺²). Elevadas concentrações de sulfato e pH ácido são comuns neste tipo de efluente devido a lixiviação da pirita (FeS₂). O potencial redox reforça o estado de oxidação do As (III) nas formas de arsenito e ácidos arsenosos, conforme apresentado no diagrama da Figura 2.

A forma das curvas de ruptura experimentais permite extrair informações importantes sobre o mecanismo de remoção. Para melhor visualização, a Figura 21 apresenta o gráfico de remoção (C/C_0) no decorrer do tempo.

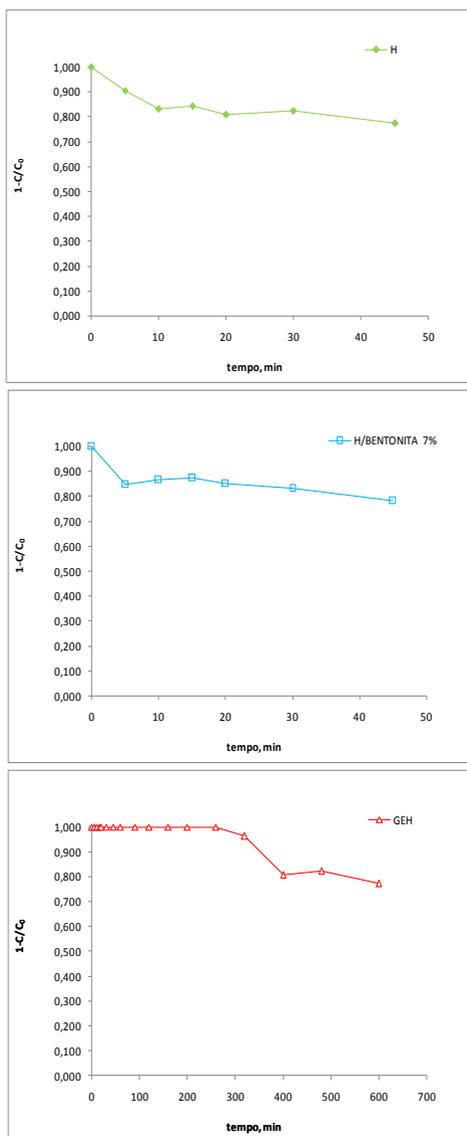
Figura 21: Curva de ruptura em coluna de leito fixo (tempo de residência 1 min.).



Os resultados obtidos (Figura 21) demonstram que, no decorrer de 720 minutos, nenhuma das amostras testadas atingiram o valor de $C/C_0 = 1,0$ após o ponto de ruptura. Isso significa que os meios adsorventes não perderam a totalidade da capacidade adsorptiva, mas atingiram uma situação de estado pseudo-estacionário, removendo uma quantidade constante do contaminante.

Assim, para comparar a capacidade de adsorção dos três meios adsorventes testados, utilizou-se como condição de ruptura $C/C_0 = 0,2$ (Figura 22) e a capacidade de adsorção em mg.g^{-1} está apresentado na Tabela 20.

Figura 22: Curvas de ruptura $C/C_0 = 0,2$ para os meios adsorventes H, H/Bentonita 7 % e GEH.



Verifica-se na Figura 22 que o tempo de ruptura de 20 % de saturação do leito mostrou-se muito melhor para o GEH ao qual obteve esta saturação em 600 minutos de adsorção, enquanto H e H/Bentonita 7 % apresentaram a saturação de 20 % do leito em um tempo de 45 minutos, indicando que a capacidade de adsorção do GEH em leito fixo é muito maior do que os pellets H e H/Bentonita 7 % (Tabela 20).

Tabela 20. Comparação da capacidade adsorptiva no ponto de ruptura de 20% dos meios adsorventes em estudo.

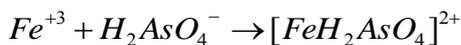
Adsorvente	H	H/Bentonita 7 %	GEH
t' , min. ⁽¹⁾	37,51	38,08	505,65
Fe, %	58,62	53,64	64,1
q' , mg.g ⁻¹	0,00125	0,00089	0,01507
Taxa, cm ³ .cm ⁻² .min ⁻¹	6,5	6,2	3,7
t_{res} , min. ⁽²⁾	1,0	1,0	1,0

⁽¹⁾ t' , refere-se ao tempo de ruptura de 20% utilizado no cálculo da capacidade adsorptiva.

⁽²⁾ t_{res} , refere-se ao tempo de residência dos testes de adsorção.

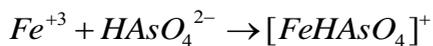
O GEH apresentou capacidade adsorptiva 12 vezes superior aos demais, indicando ser um adsorvente mais eficiente em relação ao H e H/Bentonita 7 % na remoção do As. Percebe-se, pela Tabela 20, que a capacidade de adsorção pode estar associada à porcentagem de ferro presente no adsorvente já que a área superficial não demonstrou ser o parâmetro determinante no processo de adsorção (vide Tabela 17). Estudos apresentados por FAGUNDES *et al.*, (2008) corroboram com esta hipótese de que a quantidade de ferro está diretamente associada a capacidade de remoção de arsênio.

O processo de adsorção entre As (V) e o Fe (III), conforme afirmam FAGUNDES *et al.* (2008), está baseado na formação de um complexo onde os equilíbrios responsáveis pela adsorção podem ser representados pelas Equações 8 e 9.



em pH 4,0-6,0

Equação 8



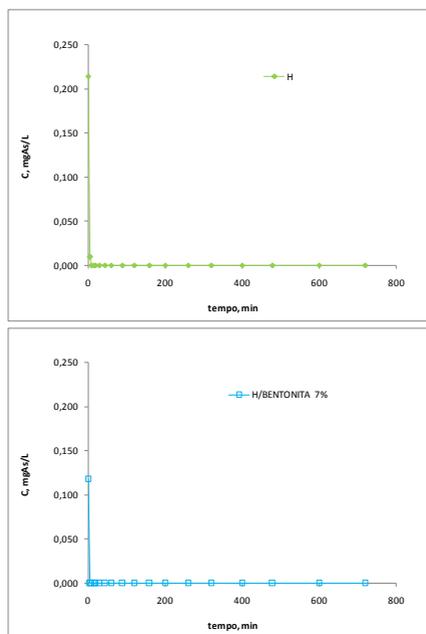
$$7,0 > pH > 10,0$$

Equação 9

Outro fator importante a ser considerado é o tamanho de partícula dos adsorventes que, no GEH é menor, proporcionando uma menor porosidade e, possivelmente, promovendo o efeito de filtração mais acentuado do que nos adsorventes estudados. A menor capacidade de remoção dos pellets pode estar associada, ainda, com a maior taxa de percolação utilizada nos experimentos. Estas taxas são distintas em função das diferentes massas específicas real de cada adsorvente.

Para constatar se os adsorventes peletizados seriam capazes de adsorver 100 % da concentração de contaminante (As) foram realizados mais dois testes em leito fixo, com tempo de residência de 3 minutos. A Figura 23 apresenta estes resultados.

Figura 23: Curva de ruptura em coluna de leito fixo (tempo de residência 3 min.).



Os resultados obtidos mostraram que os produtos peletizados são capazes de remover 100 % da concentração contaminante. No entanto, o adsorvente peletizado em estudo necessita de maior tempo em contato (tempo de residência de 3 min.).

5. CONCLUSÕES

A idéia de utilizar ligantes ao óxido/hidróxido de ferro para aumentar a resistência não mostrou grandes mudanças nas características morfológicas, na cristalinidade das amostras e suas respectivas áreas superficiais, quando comparadas a amostra peletizada sem ligante. Contudo, o processo de peletização empregado resultou em meios adsorventes de fácil aplicação em futura escala industrial e muito resistentes ao atrito gerado neste manuseio.

As análises de caracterização mostraram que os pellets de H e H/Bentonita 7% são sólidos não porosos devido ao tratamento térmico, os quais apresentaram, após a peletização, áreas superficiais entre 136-142 m².g⁻¹ enquanto o produto comercial GEH apresentou resultado da ordem de 110 m².g⁻¹. O pH_{pcz} para os três meios adsorventes em estudo (H, H/Bentonita 7 % e GEH) apresentou-se próximo da neutralidade indicando que estes sólidos são adequados para remover compostos aniônicos em meio aquoso com pH < 6,0, uma vez que nessas condições a carga residual líquida no sólido será positiva.

O MEV mostrou que os adsorventes peletizados (H e H/Bentonita 7%) são constituídos por nanopartículas cristalinas de geometria acicular onde o principal constituinte é o ferro (~50 % m/m) na forma de hematita (DRX). Para o produto comercial, a análise de MEV não mostrou cristalinidade da amostra e o ferro apresentou-se na forma de ferridrita conforme DRX com picos de baixa intensidade.

As isotermas em batelada apresentaram curvas na forma de Langmuir caracterizadas por uma inclinação que não aumenta com a concentração do contaminante em solução, o que indica a alta afinidade do adsorvente pelo contaminante a baixas concentrações e a diminuição da superfície livre do adsorvente.

A capacidade adsortiva dos sólidos na forma de pellets e do produto comercial na forma granular, para o arsênio, foi determinada apenas como método comparativo, uma vez que não foi possível obter a capacidade máxima por não ocorrer a saturação completa do leito. Neste caso em todos os testes observou-se uma influência importante do tempo de contato sobre o desempenho adsortivo da hematita testada, sendo as maiores remoções observadas pelo produto comercial ao qual estava na forma granular. Essa variação certamente esta associada ao tamanho de partícula do GEH que proporciona uma menor porosidade e promove, além da adsorção, o efeito de filtração mais acentuado do que nos adsorventes estudados.

Os estudos de adsorção em leito fixo mostraram a viabilidade técnica da remoção de arsênio com todos os adsorventes, os quais mantiveram as concentrações do efluente menores que $0,5 \text{ mgAs.L}^{-1}$, limite este estipulado para descarte segundo as Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, favorecendo a possibilidade de aplicação da hematita peletizada em larga escala.

6. REFERÊNCIAS

AREDES S.; KLEIN B.; PAWLIK M. **The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals.** J. Cle. Prod. 29-30, p.208-213, 2012.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.M. **Gerenciamento da toxicidade,** Rio de Janeiro: Atheneu, p. 203, 2003.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; GUARDIA, M. **Especiação de arsênio – uma revisão.** Química Nova, 23(1), p. 58-70, 2000.

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

BENRAMDANE, L.; ACCOMINOTTI, M.; MALICIER, D.; VALLON, J.J. **Arsenic speciation in human organs foolowing fatal arsenic triodioxide poisoning: a casa report.** ClinicalChemistry, 45(2), p. 310-306, 1999.

BERNAL, P.A.M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2012.

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; CAVALCANTI, J. A. **Arsênio na água subterrânea em ouro Preto e Mariana, QuadrilateroFerrifero (MG).** Revista Escola de Minas, 57(1), p. 45-51, 2004.

BUMAJDAD, A.; ALI, S.; MATHEW, A. **Characterization of iron hidroxide/oxide nanoparticles prepared in microemulsions stabilized with cationic/non-ionic surfactant mixtures.** Journal of Colloid and Interdace Science, v.355, n. 2, p. 282-292, 2011.

CAMPANER, V.P.; SILVA, W.L. **Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil.** Revista Química Nova SP, 32(1), 2009.

CARABANTE, I. **Arsenic (V) Adsorption on Iron Oxide. Implications for Soil Remediation and Water Purification.** Thesis Doctoral, Luleå University of Technology – Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Luleå, 2012.

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.

CHEN, Y.-H.; LI, F.-A. **Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts.** Journal of Colloid and Interface Science, v.347, n. 2, p.277-281, 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** Ed 1.: Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CONAMA, **Resolução CONAMA nº 357**, 17 de março de 2005.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.** VCH, Weinheim. 1998.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.** Second ed. VCH, Weinheim. 2003.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A.W.L.; TOMAZ, H.S.O.; RODRIGUES, C.A. **Adsorção de Arsênio (V) pela quitosana ferro-reticulada.** Química Nova, V.31, n.6, p.1305-1309, 2008.

FARIA, P.C.C.; ORFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries.** Water Research, v.38, n.8, p. 2043-52, 2004.

FLORES, R.G. **Catalisadores e adsorventes a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2012.

FRAU, F.; BIDDAU, R.; FANFANI, L. **Effect of major anions on arsenate desorption from ferrihydrite-bearing natural samples.** Appl. Geochem., 23(6), p.1451-1466, 2008.

GALEOTTI, F.; BERTINI, F.; SCAVIA, G.; BOLOGNESI, A. **A controlled approach to iron oxide nanoparticles functionalization for magnetic polymer brushes.** Journal of Colloid and Interface Science, v.360, n.2, p. 540-547, 2011.

GARCIA, A.E.; SILVA, J.L.; ILHARCO, L.M. **Chemical adsorption of acetic acid and deuterated acetic acid on Ru(0001), by RAIRS.** Surface Science, v.415, p. 183-193, 1998.

GILES, C.H.; MACEWANS, T.H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. **Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** Journal of the Chemical Society. P. 3963, 1960.

GIMENEZ, J.; MARTINEZ, M.; DE PABLO, J.; ROVIRA, M.; DURO, L. **Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite.** J. Hazard. Mater. 141(3), p. 575-580, 2007.

GOLDBERG, S. **Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models.** In: LOEPPERT, R.; SCHWAB, A.; GOLDBERG, S. **Chemical equilibrium and reaction models.** [S.1]: Soil Science Society of America, v.42, Cap. 5, p.75- 93, 1995.

HLAVAY, J.; POLYÁK, K. **Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water.** J. Coll. Interf. Sci. (284), p.71-77, 2005.

IUPAC. **Recommendations. Pure and Applied. Chemistry**, 4 (57), p. 603-619, 1985.

KATSOYIANNIS, I.A., ZOUBOULIS, A.I. **Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-oxide-coated Polymeric Materials**. Water Research 36 p. 5141-5155, 2002.

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

KUMARESAN, M.; RIYAZUDDIN, P. **Overview of speciation chemistry of arsenic**. Current Science, 80(7), p. 837-846, 2001.

LUMSDON, D.G.; FRASER, A.R.; RUSSEL, J.D.; LIVESSEY, N.T. **New infrared bands assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (-FeOOH)**, Soil Sci. (35), p. 381-386, 1984.

MADEIRA, V.S. **Aproveitamento de resíduos da mineração de carvão para a fabricação de produtos com elevado valor agregado**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis-SC, 2010.

MANDAL, B.K; SUZUKI, K.T. **Arsenic round the world: a review**. Talanta, 58(1), p. 201-235, 2002.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. **Human and environmental contamination the iron quadrangle, Brazil**. Applied Geochemistry, 15(1), p. 181-190, 2000.

MELLO, J.W.V.; DIAS, L. E.; DANIEL, A.M.; ABRAHÃO, W.A.P.; DESCHAMPS, E.; SHAEFER, C.E.G.R. **Avaliação preliminar de drenagem ácida no estado de Minas Gerais, Brasil**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 30(2), p. 365-375, 2006.

MOHAN D.; PITTMAN C.U. **Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review.** J. Hazard. Mater. 142(1-2), p. 1-53, 2007.

MOREIRA, R.F.P.M.; MADEIRA, V.S.; JOSÉ, H.J. *et al.* **Compósito granular para remoção de contaminantes em águas e processos para a produção dos mesmos.** Patente Depósito, 2004.

NBR 14234/1998. **Produtos químicos para tratamento de água de abastecimento – Carvão antracitoso – Especificação e métodos de ensaio.** 16 pg. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Comitê Brasileiro de Construção Civil, Rio de Janeiro, Setembro 1999.

NETO, J.O.M. **Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III) - reticulada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Minas Gerais - Brasil, 2010.

NEVSKAIA, D. *et al.* **Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study.** Carbon, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, 1999.

PARK, H.; MYUNG, N. V.; JUNG, H.; CHOI, H. **Journal of Nanoparticle Research.** (11): p.1981–1989, 2009.

REED, B.E.; VAUGHAN, R.; JIANG, L. **As (II), As (V), Hg, and Pb Removal by Fe-Oxide Impregnated Activated Carbon.** Journal of Environmental Engineering, September, 2000.

RUTHVEN, D. **Principles of adsorption & adsorption processes.** 1st edition, John Wiley and Sons Inc., p.464, 1984.

SANTOS, L.M.G. **Avaliação e otimização de metodologias de determinação do Arsênio total, As(III) e As(V) em atmosferas de água e alimentos e a relevância dos riscos por ingestão.** Dissertação de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de

Controle de Qualidade em Saúde Fundação Oswaldo, Rio de Janeiro - Brasil, 2004.

SILVA, C.G. **Mecanismo de acumulação de ferro e arsênio em biomassa vegetal fibrosa**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica de Minas. Universidade Federal Minas Gerais – Brasil, 2008.

SILVA FERREIRA, L.K. **Avaliação de biomarcadores anatômicos e fisiológicos em plantas expostas ao arsênio**. Tese (Doutorado em Botânica). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais – Brasil, 2008.

SHERMAN, D.M.; RANDALL, S.R. **Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (22), p.575-580, 2003.

SMEDLEY, P. L., KINNIBURGH, D. G. **A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters**. *Applied Geochemistry*, Oxford, 17(5), p.517-568, 2002.

STANIĆ, T.; DAKOVIĆ, A.; ŽIVANOVIĆ, A.; TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ, M.; DONDUR, V.; MILIĆEVIĆ, S. **Adsorption of arsenic (V) by iron (III)-modified natural zeolite tuff**. *Environ. Chem. Lett.* P.161-166, 2009.

SU, C. Puls, R.W.; **Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molbdate, and Nitrate, relative to Chloride**. *Environ. Sci. Environ.* 35, p.4562-4568, 2001.

VANDRESEN, S.; LUIZ, D.B.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; **Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids on acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage**. Under revision. 2012.

VIRARGHAVANT, T.; SUBRAMANIAN, K.S.; ARULDOSS, J.A. **Arsenic in drink water – problems and solutions**. Water Science and Technology, 40(2), p.69-76, 1999.

WHO – World Health Organization, 2001. **Arsenic in drinking water**. Disponível em <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en>. Acesso em 12 de julho 2013.

YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. **Soil pollution: processes and dynamics**. Berlin: Springer, 1996.