



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

KETLYN VOLLMANN

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DE CAULIM
PROVENIENTE DA REGIÃO DO JUAZEIRINHO (PARAÍBA) E
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS**

FLORIANÓPOLIS

AGOSTO/2016

Ketlyn Vollmann

**OBTENÇÃO DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DE CAULIM
PROVENIENTE DA REGIÃO DO JUAZEIRINHO (PARAÍBA) E
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE SOLUÇÕES
AQUOSAS**

Tese submetida ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para obtenção do
Grau de Doutor em Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Agenor Furigo
Junior

Coorientador: Prof. Dr. Humberto
Gracher Riella

Coorientador: Prof. Dr. Gilmar Sidney
Erzinger

Florianópolis

Agosto, 2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Vollmann, Ketlyn

Obtenção de Zeólita 4A a Partir de Caulim Proveniente da Região do Juazeirinho (Paraíba) e Aplicação na Remoção de Arsênio de Soluções Aquosas / Ketlyn Vollmann ; orientador, Agenor Furigo Junior, coorientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Gilmar Sidney Erzinger. - Florianópolis, SC, 2016. 138 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. caulim. 3. zeólita 4A. 4. Arsenato. 5. Daphnia magna. I. Furigo Junior, Agenor. II. Riella, Humberto Gracher. III. Erzinger, Gilmar Sidney. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Obtenção de Zeólita 4A a Partir de Caulim Proveniente da Região do Juazeirinho (Paraíba) e Aplicação na Remoção de Arsênio de Soluções Aquosas

Por

Ketlyn Vollmann

Tese julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de Concentração de 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. Dr. Agenor Furigo Junior
orientador

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
coorientador

Prof. Dr. Gilmar Sidnei Erzinger
coorientador

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
coordenadora
Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares

Prof. Dr. José Miguel Müller

Prof^a. Dr^a. Regina Maria Miranda Gern

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Dr^a. Janaína Nones
Florianópolis, 27 de julho de 2016.

AGRADECIMENTOS

Expresso os meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Agenor Furigo Junior, pela amizade, disponibilidade e orientação deste trabalho.

Da mesma forma, agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Humberto Gracher Riella por ter confiado a mim o estudo do tema proposto.

Agradeço também o meu coorientador Prof. Dr. Gilmar Sidney Erzinger por se fazer presente nesta jornada de aprendizado. Obrigado pela disponibilidade, pela parceria, pela compreensão, e acima de tudo pela valiosa amizade.

Aos professores membros da banca de avaliação, Cíntia Soares, Janaína Nones, José Miguel Müller, Márcio Antônio Fiori e Regina Maria Miranda Gern, o meu agradecimento pelas contribuições efetuadas.

Aos amigos Jarina Moreira e Willian Boneli de Almeida, o meu agradecimento pela ajuda na construção deste trabalho.

Ao secretário do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química Edevilson Silva, minha gratidão pela amizade, cordialidade e incansável disposição.

À minha mãe Vera, a minha gratidão pelo apoio e compreensão.

Ao meu querido Naninho, minha imensa gratidão por sua disposição, incentivo e carinho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento de Pesquisa Científica - CNPq agradeço pelo suporte financeiro concedido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática da estrutura organizacional do caulim, que consiste do empilhamento de tetraedros de silício e octaedros de gibsita na proporção 1:1.....	28
Figura 2 –	Representação esquemática da estrutura aniônica da zeólita. Onde X representa o cátion de compensação (metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos), que fornece neutralidade elétrica à estrutura.....	33
Figura 3 –	Representação esquemática da estrutura cristalina da zeólita. Onde (a) arranjo cúbico simples, (b) octaedro truncado formado por 24 tetraedros (cavidade β) e (c) representa a estrutura da zeólita 4 ^a	37
Figura 4 –	Representação da estrutura cristalina bidimensional da zeólita 4A. Onde (a) representa as posições das cavidades β e α ; (b) estrutura da cavidade α e (c) a cavidade β	38
Figura 5 –	Representação esquemática da localização dos poros da zeólita 4A. (a) corresponde à cavidade sodalita (cavidade β), (b) cavidade α , (c) sistema de canais tridimensionais e (d) anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm. A representação menor situada ao lado direito da figura corresponde às posições relativas e dimensões das cavidades α e β	39
Figura 6 –	Representação esquemática da formação da zeólita A. (1) formação de complexos simples e polinucleares; (2) embrionação com um estado de agregação de complexos; (3) nucleação com formação de agregado com centro cristalino e formação de micelas e (4) agregação de partículas primárias em estruturas grandes através de uma agregação cristalina orientada....	41

Figura 7 –	Representação esquemática do processo de metacaulinização, onde os átomos da caulinita passam de uma geometria octaédrica para uma tetraédrica.....	43
Figura 8 –	<i>Daphnia similis</i> vista ao microscópio (Fonte: Knie e Lopes, 2004).....	65
Figura 9 –	Difratograma de raios X do caulim, da fase metacaulim e da zeólita 4 ^a	80
Figura 10 –	Análise de Infravermelho: caulim (a), metacaulim (b) e zeólita 4A (c).....	83
Figura 11 –	Microscopia eletrônica de varredura do caulim (a – aumento de 20.000X) e do metacaulim (b – aumento de 5.000X).....	85
Figura 12 –	Microscopia eletrônica de varredura da zeólita A (a – aumento de 8.000X) e (b – aumento de 6.500X).....	86
Figura 13 –	Análise termogravimétrica da zeólita 4A produzida a partir do caulim proveniente de Juazeirinho (PB).....	87
Figura 14 –	Efeito do pH na adsorção de arsenato (As ⁵⁺) pela zeólita 4A. Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 250, 500 e 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h.....	88
Figura 15 –	Quantidade de arsenato removido (%) de uma solução aquosa pela zeólita 4A. Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h.....	90
Figura 16 –	Modelo cinético de remoção de arsenato de sódio empregando zeólita 4A segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h, temperatura de 21°C e pH= 6,0.....	91

Figura 17 –	Modelo cinético de remoção de arsenato de sódio empregando zeólita 4A segundo o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1998). Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h, temperatura de 21°C e pH= 6,0.....	92
Figura 18 –	Modelo de isoterma de Langmuir para os dados experimentais obtidos na remoção de arsenato de sódio (55,68 mg/L) a 21°C e pH= 6,0 em zeólita 4A.....	95
Figura 19 –	Modelo de isoterma de Freundlich para os dados experimentais obtidos na remoção de arsenato de sódio (55,68 mg/L) a 21°C e pH= 6,0 em zeólita 4A.....	96
Figura 20 –	Imagem de <i>Daphnia magna</i> captada no microscópio óptico após 48h.....	98
Figura 21 –	Percentual de imobilidade/mortalidade de <i>D. magna</i> durante o teste de toxicidade aguda empregando As ⁵⁺ (mg/L).....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição química (% óxidos) do caulim e da zeólita 4A sintetizada obtida pela técnica de FRX...	81
Tabela 2 –	Parâmetros obtidos do emprego dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsenato de sódio pela zeólita 4 ^a	94
Tabela 3 –	Parâmetros obtidos do emprego dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção de arsenato de sódio pela zeólita 4A.....	96

RESUMO

O presente estudo propôs o emprego de um caulim proveniente de Juazeirinho, no Estado da Paraíba, como fonte de alumínio e silício para a produção de zeólita 4A a partir de reação hidrotérmica, onde o procedimento de síntese consistiu na ativação térmica do caulim, que foi submetido, em mufla, a uma temperatura de 850°C por 2 horas, para tornar-se metacaulim; 3g deste metacaulim obtido foi adicionada a um recipiente de teflon/alumínio juntamente com 30mL de uma solução de NaOH 1,25 mols/L, e este sistema foi colocado em estufa, a 150°C, por 4 horas à pressão autógena, para ocorrer a reação hidrotérmica de formação de zeólita 4A. O material resultante foi centrifugado e lavado com água deionizada e até pH próximo a 7,0, e em seguida seco em estufa a 100°C por aproximadamente 15 horas. O caulim e a zeólita 4A produzida foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X (FRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX mostraram que o caulim de Juazeirinho é constituído principalmente por caulinita, com baixos níveis de impurezas. Os dados dos ensaios de remoção determinados por ICP-OES sugerem que a zeólita 4A apresenta boa capacidade adsortiva atingindo eficiência de 82,7% para concentrações de 50 mg/L de As⁵⁺. Os resultados revelaram que o modelo de Langmuir é mais apropriado que o de Freundlich no ajuste dos dados experimentais. O máximo de remoção de íons arsenato (82,7%) ocorre em pH 5,0 empregando 1000 mg de zeólita 4A. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados para a remoção de íons arsenato. No equilíbrio, a isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais. Para o organismo *D. magna* foram observados efeitos tóxicos com um valor de LC₅₀ (48h) de 2,02 mg/L para o arsenato. Durante os ensaios empregando zeólita 4A, foi observado um acúmulo de matéria no trato digestivo e na carapaça dos organismos, que é reversível com a remoção da zeólita do meio de ensaio.

Palavras-chave: caulim, zeólita 4A, arsenato, *Daphnia magna*

ABSTRACT

The present study proposed the employment of a kaolin from Juazeirinho, in the State of Paraíba, such as aluminum and silicon for the production of 4A zeolite from hydrothermal reaction, where the synthesis procedure consisted of thermal kaolin activation, which was submitted, in mulfla, at 850°C for 2 hours, to become metakaolin; 3g of this obtained metakaolin was added to a teflon/aluminium container along with 30mL of a 1,25 mol/L NaOH solution, and this system was placed in an oven at 150°C for 4 hours at autogenous pressure, to occur 4A formation hydrothermal reaction. The resulting material was centrifuged and washed with deionized water until pH around 7.0, and then dried in oven at 100°C for about 15 hours. Kaolin and produced 4A zeolite were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), X-ray fluorescence (XRF), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results showed that Juazeirinho's kaolin is mainly composed of kaolinite with low impurity levels. Adsorption data determined by ICP-OES suggest that 4A zeolite has good adsorptive capacity, achieving the efficiency of 82.7% at 50 mg/L As⁵⁺ concentrations. The results revealed that the Langmuir model is more appropriate than Freundlich in the fit of the experimental data. The maximum removal of arsenate ions (82.7%) occurs at pH 5.0 employing 1000 mg of 4A zeolite. The pseudo-second order kinetic model was the model that best described the experimental data for the remotion of ions arsenate. For the equilibrium, the Langmuir isotherm was the one that best represented the experimental data. For *D. magna* organism, toxic effects were observed with LC₅₀(48h) value of 2.02 mg/L of arsenate. During the tests employing 4A zeolite, it was observed its accumulation in the digestive tract and carapace of the organisms, which is reversible upon removal of 4A zeolite.

Key-words: kaolin, 4A zeolite, arsenate, *Daphnia magna*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

As	Arsênio
FRX	Fluorescência de Raios X
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
TG	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ICP-OES	Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma
SBU	Secondary Building Unity

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	26
1.1.1 OBJETIVO GERAL	26
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 Caulim.....	27
2.2 Zeólitas.....	31
2.2.1 Zeólitas Naturais	35
2.2.2 Zeólitas Sintéticas	35
2.3 Síntese de zeólitas a partir do caulim	42
2.4 Métodos instrumentais de caracterização de zeólitas	44
2.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	44
2.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	45
2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.4.4 Análises Térmicas	47
2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV).....	48

2.4.6 Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-OES).....	48
2.5 Arsênio.....	49
2.5.1 Ocorrência, distribuição e aplicações	49
2.5.2 Aspectos toxicológicos	51
2.5.3 Estudos visando a remoção de arsênio da água	56
2.6 Testes ecotoxicológicos empregando <i>Daphnia magna</i>	61
2.7 Modelos cinéticos de adsorção.....	67
2.7.1 Equação de Lagergren (pseudo-primeira ordem).....	67
2.7.2 Modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem)	68
2.8 Teste de equilíbrio de adsorção (Isotermas de adsorção).....	69
2.8.1 Modelo de Langmuir	69
2.8.2 Modelo de Freundlich.....	70
3 METODOLOGIA.....	71
3.1 Síntese de zeólita 4A a partir de caulim.....	71
3.2 Caracterização química e mineralógica dos materiais.....	71
3.2.1 Difração de raios X (DRX).....	72
3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	72

3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX).....	73
3.2.4 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC).....	73
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva (MEV).....	73
3.2.6 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma (ICP – OES).....	73
3.3 Ensaio de remoção de arsênio.....	74
3.3.1 Cinética de remoção de arsenato de soluções aquosas empregando a zeólita 4A produzida.....	74
3.3.2 Estudo das isothermas de adsorção de íons arsenato em zeólita 4 ^a	75
3.3.3 Ensaio ecotoxicológico	76
4 RESULTADOS	79
4.1 Caracterização química e mineralógica.....	79
4.2 Efeito do pH e quantidade de zeólita 4A na remoção de As ⁵⁺ de soluções aquosas	87
4.3 Estudo cinético de remoção.....	90
4.3.1 Isothermas de adsorção	94
4.3.2 Ensaio de toxicidade de As ⁵⁺ e zeólita 4A a <i>Daphnia magna</i>	97
5 CONCLUSÃO.....	103

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
--	------------

1 INTRODUÇÃO

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa que estabelece padrões de concentração cada vez menores para poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a incessantemente ajustar os processos existentes por meio da adoção de procedimentos que visam menor geração ou remoção de elementos tóxicos. A poluição decorrente de despejos residenciais e industriais é atualmente um dos problemas ambientais mais relevantes nas esferas internacional e nacional, em função da sua complexidade e, principalmente, devido às implicações sobre a saúde da população.

O arsênio (As) tem recebido grande atenção das autoridades governamentais e da sociedade civil em geral, em virtude do seu potencial tóxico para a saúde humana. Na maioria dos países latino-americanos a contaminação de arsênio constitui um problema vinculado, principalmente, a regiões próximas de áreas de mineração ou a localidades afastadas, onde a vontade política de disponibilizar os recursos econômicos para remediar o problema ainda é deficiente. Dentre os processos empregados atualmente para a remoção de arsênio, muitas das opções são financeiramente inviáveis em países em desenvolvimento e matérias primas naturais surgem nesse contexto como soluções sustentáveis, versáteis e com uma boa relação custo-benefício. Os critérios para a seleção de uma boa metodologia incluem a fácil disponibilidade, operação livre de “descartes”, processo operacional de baixo custo e com pouco gasto de energia.

As aplicações de zeólitas no controle da poluição industrial são importantes e o nível de esforços técnicos está em crescente expansão; sua produção partir de matérias primas naturais se apresenta como uma tecnologia limpa e com grande relevância no que diz respeito às questões econômicas e ambientais, devido à sua elevada eficiência, baixo custo e simplicidade de processo, além da possibilidade do uso de resíduos de outros processos como matéria-prima contribuindo, desta forma, para a preservação do meio ambiente. Há muitos tipos de zeólitas naturais e sintéticas disponíveis; os tamanhos de poro de zeólitas comercialmente disponíveis varia de $\sim 3\text{\AA}$ a $\sim 10\text{\AA}$. Uma zeólita sintética que é barata e amplamente utilizada é a zeólita A (LTA).

Sendo o caulim um material com propriedades adequadas ao uso ambiental e que atendem às exigentes legislações de muitos países, julgou-se oportuno estudar neste trabalho a produção de zeólita a partir de um caulim calcinado proveniente da região de Juazeirinho, Paraíba. Isso porque ele é composto essencialmente por caulinita, que naturalmente já possui uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de sílica e estruturas relacionadas. Ainda que a síntese de zeólita a partir do caulim seja amplamente conhecida, o Brasil possui grande incidência de depósitos de caulins de alta qualidade, o que torna o processo autossuficiente e economicamente viável. Há de se notar ainda que o rendimento e o grau de ordem estrutural do produto final podem ser afetados pelas diferentes características de caulins provenientes de diferentes regiões.

Considerando a necessidade de soluções para o impacto na saúde pública gerado pela poluição por arsênio, este trabalho foi desenvolvido com o intuito de obter a zeólita 4A a partir de síntese hidrotérmica, empregando caulim proveniente de Juazeirinho (Paraíba) como fonte alternativa de silício e alumínio, e testar o possível emprego deste material para a remoção de arsênio de soluções aquosas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Produzir a zeólita 4A empregando um caulim proveniente de Juazeirinho, na Paraíba, como fonte natural de alumínio e silício.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar química e fisicamente o caulim empregado
- Otimizar o pH da solução e a quantidade de zeólita 4A empregada para uma máxima remoção de arsênio de soluções aquosas
- Determinar a ecotoxicidade do arsênio e da zeólita 4A produzida ao bioindicador *Daphnia magna*

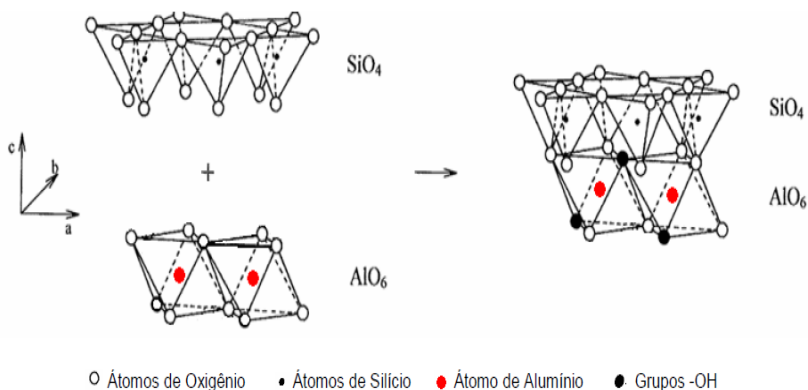
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caulim

O nome caulim deriva da expressão chinesa “kauling”, que significa “alta crista”, denominação de uma colina da China central perto da qual se explorava este material, vários séculos atrás, para a fabricação de porcelana. O termo “caulim” também é usado como o nome de um grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita, diquita e haloisita. Muitos autores, no entanto, utilizam o termo “grupo da caulinita”. Com a exceção da forma hidratada da haloisita, todos esses minerais têm essencialmente a mesma composição química, diferindo apenas no arranjo estrutural (HILDENBRANDO, 2012).

O caulim (Figura 1) é um material argiloso constituído fundamentalmente pelo argilomineral caulinita, entretanto, na sua composição também podem estar presentes as espécies polimórficas haloisita, nacrita e dicrita. Em termos estruturais, o caulim é um filossilicato dioctaédrico de estrutura lamelar, formado a partir do empilhamento regular de camadas superpostas de tetraedros de silício e octaedros de gibsita na proporção 1:1, cuja fórmula mineralógica é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e a composição teórica é $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$, $\text{SiO}_2 = 46,5\%$, $\text{H}_2\text{O} = 14\%$ (LOIOLA, 2006; CRISCUOLO, 2008; DINIZ, 2010; ZATTA, 2010; CERCENÁ, 2013).

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura organizacional do caulim, que consiste do empilhamento de tetraedros de silício e octaedros de gibsita na proporção 1:1.



Fonte: Adaptado de Loiola (2006)

A folha tetraédrica consiste na organização espacial do cátion de Si^{4+} coordenado a quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica onde o átomo de silício se encontra no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio, ligados covalentemente ao átomo central, ocupam os vértices. Os cátions de silício presentes no centro das estruturas tetraédricas encontram-se equidistantes dos átomos de oxigênio. Estes tetraedros unem-se de tal forma que apenas três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados entre os centros de silício, fazendo com que a base dos tetraedros compartilhados esteja em um mesmo plano, resultando em um oxigênio livre na posição apical. Este compartilhamento une os átomos de silício proporcionando uma organização bidimensional na forma de rede, formando uma folha tetraédrica hexagonal contínua (ZATTA, 2010; HILDENBRANDO, 2012).

A folha octaédrica é composta do alumínio, um cátion metálico hexacoordenado, ligado covalentemente a átomos de oxigênio ou grupamentos hidroxila $Al_2(OH)_6$. Esses cátions se encontram no centro de um octaedro e ao redor deste centro metálico estão presentes seis ligantes ocupando os vértices. Os cátions de alumínio também se unem entre si pelo compartilhamento de átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila, formando a folha octaédrica, de forma análoga à folha de

silício. Os íons alumínio ocupam apenas 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis (estruturação dioctaédrica) para neutralizar a carga residual dos silicatos (ZATTA, 2010; HILDENBRANDO, 2012).

As ligações entre as folhas tetraédricas e octaédricas ocorrem através do oxigênio não compartilhado entre os átomos de silício, localizados na posição apical da folha tetraédrica. O oxigênio livre é a ponte para a união covalente entre os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício. A estrutura formada pela condensação das folhas tetraédrica e octaédrica forma a estrutura bidimensional chamada de lamela (ZATTA, 2010; HILDENBRANDO, 2012).

A carga superficial da caulinita resulta da existência de dois tipos de cargas: permanentes e não-permanentes. As cargas permanentes são produto da substituição isomórfica do Si^{4+} pelo Al^{3+} nas posições tetraédricas do cristal e que resultam, unicamente, em cargas negativas, enquanto as cargas não-permanentes são consequência de reações que ocorrem entre os grupamentos superficiais ionizáveis, localizados tanto nas laterais quanto na base das partículas, e os íons presentes na solução aquosa. Ao ser dissociada, a caulinita forma os complexos silanol ($>\text{SiOH}$) e aluminol ($>\text{AlOH}$). O grupamento silanol somente sofre deprotonação, contribuindo com a formação de complexos aniônicos (negativos); o grupamento aluminol é anfótero, isto é, sofre tanto protonação a baixos pHs, formando complexos catiônicos, quanto deprotonação em pHs altos, formando complexos aniônicos (CUNHA, TOREM e D'ABREU, 2007).

As ocorrências de caulim são comuns em diversos países do mundo, porém existem poucos depósitos de boa qualidade e comercialmente exploráveis. Os mais conhecidos estão localizados em três regiões do planeta: nos estados da Geórgia e da Carolina do Sul nos Estados Unidos, em Cornwall sudoeste da Inglaterra, e na região Amazônica no Brasil. Dentro do cenário nacional, o estado do Pará se destaca, por possuir um dos mais importantes depósitos de caulim de classe internacional e por ser o principal distrito brasileiro de produção de caulim de alta qualidade para indústria de papel (HILDENBRANDO, 2012).

De acordo com sua origem geológica, dois tipos de caulins costumam ser considerados tecnologicamente: caulins primários ou

residuais: são aqueles que se formam pela ação dos processos hidrotermal, intemperismo ou diagênese, e são constituídos geralmente por quartzo, mica muscovita e caulinita bem cristalizada; caulins secundários ou sedimentares são aqueles que se formam pela erosão, transporte e deposição de caulinitas já formadas, são geralmente constituídos de caulinita com baixo grau de cristalinidade e baixo teor de mica e quartzo, além de 1 a 2% de dióxido de titânio. Até o século XIX, o caulim foi utilizado quase exclusivamente na indústria de cerâmica. Atualmente tem uma grande variedade de aplicações industriais, inserido nos mais diversos tipos de materiais como papel, borracha, plásticos, produtos farmacêuticos e alimentícios, rações, fertilizantes, entre outros (GONÇALVES, 2003; SILVA, 2003; CRISCUOLO, 2008; DINIZ, 2010; HILDENBRANDO, 2012).

O caulim é uma argila extremamente versátil, muito empregada em processos industriais, em função de suas características tecnológicas. Por exemplo, é quimicamente inerte em uma grande faixa de pH (3,0 a 9,0), fornece baixa plasticidade e altas propriedades refratárias, possui alvura elevada devido à baixa concentração de ferro, queima na cor branca ou clara a 1250°C, é macio e pouco abrasivo, tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para as aplicações de carga, é de fácil dispersão, possui baixa condutividade térmica e elétrica, possui compatibilidade com praticamente todos os adesivos (proteína, caseína) devido à dispersão e inércia química, é um produto de preço competitivo em relação aos materiais alternativos, dentre outras características (ANJOS, 2011; HILDENBRANDO, 2012; HUBADILLAH et al., 2016).

Na engenharia civil, o caulim calcinado (metacaulinita) é utilizado no concreto de alto desempenho que surgiu no início da década de 1960, em razão da alta resistência mecânica e durabilidade requeridas para obras especiais da construção civil. Esse concreto está gradualmente substituindo o de resistência normal, principalmente em estruturas expostas a ambientes agressivos (ANJOS, 2011).

A adição do resíduo de caulim para uso como matéria-prima em argamassa, blocos e concreto vem sendo estudada por diversos pesquisadores. Gerotto e colaboradores, no ano de 2000, realizaram um trabalho para avaliar a utilização de caulim e metacaulim em substituição à microssilica em concretos refratários aluminosos auto-

escoantes. Barata e Molim (2002) verificaram que concretos com a metacaulinita incorporada possuem propriedades significativamente superiores às dos concretos de referência. Resende e Monte (2005) propuseram a introdução do resíduo de caulim em substituição da areia em blocos de areia e cimento. Menezes (2006) e Nóbrega (2007) determinaram em seus estudos a viabilidade e o potencial dos resíduos do beneficiamento do caulim para serem usados como pozolanas, plastificantes e agregados em argamassas destinadas ao assentamento de alvenarias, revestimentos de paredes e tetos em sua forma in natura. Rocha e colaboradores (2008) verificaram que o resíduo do beneficiamento do caulim pode ser utilizado para a produção de argamassas para chapisco, assentamento, emboço e revestimento, pois possui características similares às dos agregados miúdos utilizados e não degrada as propriedades mecânicas das argamassas produzidas.

O emprego de resíduos na construção civil pode se tornar uma atividade de extrema importância e mais frequente dada à diversidade e, principalmente, a quantidade disponível desses resíduos. É relevante que, quando se trata da utilização de subprodutos e resíduos (urbanos, metalúrgicos, industriais, agrícolas, etc.), necessariamente, verifica-se a possibilidade de minimização dos impactos ambientais (NÓBREGA, 2007).

Silva (2007) realizou um estudo de caracterização do caulim proveniente de Borborema-Seridó (RN) e verificou que este caulim é de origem primária, essencialmente caulínico, encontrado associado aos minerais quartzo, feldspato e muscovita. Suas principais impurezas são os óxidos de ferro, hematita e magnetita, e íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura cristalina da caulinita.

2.2 Zeólitas

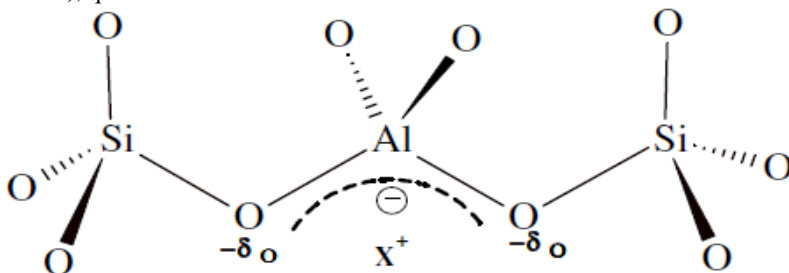
Zeólita é um termo de origem grega ($\zeta\epsilon\omega$ -*zeo* = ferver, $\lambda\iota\theta\omicron\zeta$ -*lithos* = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Crönstedt, para designar um tectossilicato (hoje conhecido como estibilita) encontrado na mina de cobre em Tornea, Suécia. Em 1756 ele publicou o artigo “observação e descrição de uma espécie desconhecida de rocha, chamada zeólita”, em uma revista sueca

onde explicou que este mineral liberava violentamente vapor de água quando aquecido por uma chama. Quando esfriada, a estrutura voltava a se hidratar, de maneira que poderia ser submetida a sucessivos ciclos de hidratação-desidratação (FOLETTTO; KUHNEN; JOSÉ, 2000; PETKOWICZ, 2009; SÁNCHEZ, 2011).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de cadeia aberta altamente cristalinos pertencentes à família dos tectossilicatos, cuja unidade estrutural básica (ou unidade primária) de construção são unidades tetraédricas de SiO_4^{-4} e AlO_4^{-5} ligados entre si através de átomos de oxigênio formando redes tridimensionais, e finalmente enormes redes constituídas por blocos idênticos (malhas elementares) (OLIVEIRA e RUBIO, 2006; SÁNCHEZ, 2011; ANTUNES, 2012; FIGUERÊDO, 2013). A composição das malhas elementares das zeólitas é: $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$, onde n é a valência do cátion M, $x+y$ é o número total de tetraedros (TO_4) por malha elementar, e y/x é a razão atômica Si:Al, que pode variar de 1 até infinito (regra de Loewenstein) (ANDRADE, 2009). Segundo a regra de Loewenstein, não existe Al-O-Al na rede cristalina, portanto apenas 50% dos átomos de silício da estrutura cristalina, podem ser substituídos por átomos de alumínio (PETKOWICZ, 2009).

O Si apresenta estado de oxidação 4+, e os tetraedros típicos $(\text{SiO}_2)_y$ são eletricamente neutros; o estado de oxidação do Al é 3+ e então o tetraedro $(\text{AlO}_2)_x$ forma centros que são eletricamente deficientes de um elétron, levando a uma estrutura negativamente carregada. Assim, as estruturas das zeólitas são basicamente aniônicas, e cátions de metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos, compensadores de cargas negativas, estão presentes nos poros, eletrostaticamente presos à estrutura da zeólita, para fornecer neutralidade elétrica (BALDANSUREN, 2009; PETKOWICZ, 2009; SOARES, 2010; SÁNCHEZ, 2011; IZIDORO, 2013), conforme o esquema apresentado na Figura 2. A boa capacidade de troca iônica é resultado do desequilíbrio das cargas elétricas que atraem o cátion mais próximo, mantendo a neutralidade (PETKOWICZ, 2009; MELO e RIELLA, 2010; SOUZA, 2011).

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura aniônica da zeólita. Onde X representa o cátion de compensação (metais de transição, alcalinos e alcalinos terrosos), que fornece neutralidade elétrica à estrutura



Fonte: Petkowicz, 2009

Resumidamente, o complexo processo de crescimento estrutural das zeólitas parte de sua unidade primária básica, um tetraedro (TO₄). Diferentes aluminossilicatos resultam a partir de diferenças no modo como os tetraedros se conectam no espaço em uma, duas ou três dimensões, formando canais e/ou cavidades regulares e uniformes de dimensões moleculares, cujas medidas (3-13 Å) são muito similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de moléculas (FOLETTI, KUHNEN e JOSÉ, 2000; IZIDORO, 2013).

A superfície externa das zeólitas contribui apenas com uma pequena fração de toda a área superficial disponível, ou seja, a grande parte da área superficial é determinada pelos microporos. As zeólitas possuem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada à sua superfície externa. Essa propriedade se deve aos arranjos conferidos pelos canais e cavidades presentes em sua estrutura microporosa; a ultraporosidade destes materiais permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, sendo que a transferência de carga é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura. O alto grau de hidratação, a baixa densidade, o grande volume de espaços vazios (quando desidratada), a alta estabilidade da estrutura cristalina e a presença de canais e cavidades nos cristais desidratados conferem às zeólitas propriedades catalíticas e adsorptivas (LOIOLA, 2006; ALVES, 2008a; MARTINS, 2008a; MELO e RIELLA, 2010; SOARES, 2010).

Zeólitas têm sido utilizadas com grande sucesso como peneiras moleculares em muitas aplicações industriais. Podem ser utilizadas em altas temperaturas e pressões e podem permanecer intactas e resistir às alterações estruturais em ambientes quimicamente agressivos, e são amplamente utilizadas em reações catalisadas por ácidos, como por exemplo, isomerização, alquilação, craqueamento térmico e reações de hidrocrackeamento em processos de refinamento de petróleo e petroquímicos (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; NIWA et al., 2013; SHAMS e AHI, 2013). As aplicações de zeólitas no controle da poluição industrial são importantes e o nível de esforços técnicos está em crescente expansão.

Existem várias formas de classificar as zeólitas, muitas na realidade são derivações dos trabalhos Breck (1974), que classificam as zeólitas minerais em sete grupos, distribuídos de acordo com as unidades fundamentais de construção secundária (Secondary Building Units, SBU), ou seja, estruturas geradas pelas ligações de tetraedros (SOARES, 2010). As SBU correspondem a estruturas obtidas a partir das ligações dos tetraedros, que são as unidades primárias, gerando anéis, cadeias e estruturas tridimensionais. O tamanho de abertura do poro, na estrutura das zeólitas, depende do número de átomos de oxigênio presente nas aberturas dos poros. Isto faz com que as zeólitas possam ser classificadas também em relação ao tamanho de seus poros (SHINZATO, 2007).

A grande quantidade de classificações abre o precedente para que o critério de escolha seja definido pela natureza do trabalho (cristalográfico, mineralógico, etc.). Uma definição atual e abrangente baseia-se na definição da *International Zeolite Association* (IZA), onde o termo zeólita é entendido em seu sentido mais amplo, considerando desta forma materiais naturais e sintéticos, peneiras moleculares e outros materiais porosos que possuam propriedades estruturais semelhantes (SOARES, 2010). Quanto à origem, zeólitas podem ser de origem natural ou sintética. Já foram identificadas quarenta espécies de zeólitas naturais e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas. As naturais são conhecidas há 200 anos e seu principal uso é no tratamento de efluentes, pois o fator pureza não é preponderante no processo, enquanto que as zeólitas sintéticas são fabricadas de acordo com o uso a que se destinam (SOUZA, 2011).

2.2.1 Zeólitas Naturais

A formação das estruturas zeolíticas na natureza é consequência de processos geológicos em rochas basálticas, vulcânicas e sedimentares. Fatores como temperatura, pressão, atividade de espécies iônicas, pressão da água e tipo de solo influenciam na sua formação (SOARES, 2010). Zeólitas naturais têm uma origem vulcânica e são formadas quando água corrente contendo sais e pH alto interagem com lava vulcânica, causando rápida cristalização. Muitos anos atrás, elas foram consideradas apenas peças de museu, admiradas pela sua beleza e usadas exclusivamente em joalheria (SÁNCHEZ, 2011), porém somente em 1920 sua estrutura, porosidade e seletividade foram estudadas (SILVA, 2013);

Desde que a primeira zeólita foi descoberta por Cronstedt, cerca de quarenta zeólitas naturais foram descobertas. As mais abundantes estruturas são: modernita, cliptilolita, erionita, chabazita, fillipsita, stibilita e analcima (SÁNCHEZ, 2011). Conforme mencionado por Müller (2013), dados de pesquisas do ano de 2005 mostraram que 56 zeólitas naturais já foram caracterizadas, sendo que na China estão os maiores depósitos. Suas maiores aplicações estão nas indústrias de materiais de construção, em caixas de dejetos de animais e também como material adsorvente de resíduos em efluentes (SILVA, 2013).

Por muitos anos as zeólitas naturais, encontradas em abundância na natureza, foram estudadas e consideradas atrativas para uso industrial. Entretanto, a baixa pureza desses sólidos, bem como sua ampla variedade de composições, tornou-os inviáveis para uma aplicação comercial em larga escala. Dessa forma, esforços consideráveis têm sido realizados para obter esses materiais em laboratório, através de metodologias que possam produzir materiais reproduzíveis em larga escala e com características pré-determinadas (LOIOLA, 2006; GRECCO, RANGEL e GONZÁLEZ, 2013)

2.2.2 Zeólitas Sintéticas

Zeólitas sintéticas são criadas em laboratório para imitar o comportamento e propriedades similares às condições naturais

(SÁNCHEZ, 2011). Há também a possibilidade de sintetizar estruturas desejáveis que não ocorrem na natureza, e a zeólita 4A é um exemplo muito bem conhecido (BALDANSUREN, 2009). A primeira vez que foi demonstrado que uma zeólita pode ser reversivelmente hidratada várias vezes sem nenhuma mudança ou perda na morfologia e aparência, similar ao observado por Cronstedt foi em 1840 por Damour. Depois, iniciaram-se os estudos com minerais, quando o processamento sintético de zeólitas tornou-se frequente (SÁNCHEZ, 2011).

Os tamanhos dos poros dos diferentes tipos de zeólitas são descontínuos e as propriedades de sorção e peneiração das zeólitas dependem em grande parte do tamanho de poro da zeólita utilizada. Como resultado, existe um grande interesse na melhoria da estrutura, do tamanho do cristal, granulação e morfologia das zeólitas sintéticas existentes. Devido à posição que ocupam os cátions na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Para a zeólita A, se o cátion é potássio, o diâmetro efetivo do poro é aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A, se é sódio é de 4Å e se chama zeólita 4A e se finalmente é cálcio é de 5Å e denomina-se zeólita 5A; todas possuem a mesma fórmula geral, porém diferentes tipos catiônicos (PETKOWICZ, 2009; UGAL et al., 2010; SHAMS e AHI, 2013).

A Zeólita beta, por exemplo, catalisadora, é muito empregada nas indústrias petroquímica e de química fina, sintetizada a partir de rectorita despolimerizada e diatomita termoativada (YUE et al., 2016). Uma das zeólitas de maior sucesso comercializadas e que não tem nenhuma contrapartida natural é a zeólita 4A ou Linde Type A (LTA), que contém 12 cátions de sódio por cavidade α e todas as arestas são ocupadas por um cátion, reduzindo o tamanho efetivo para 4A (SÁNCHEZ,2011).

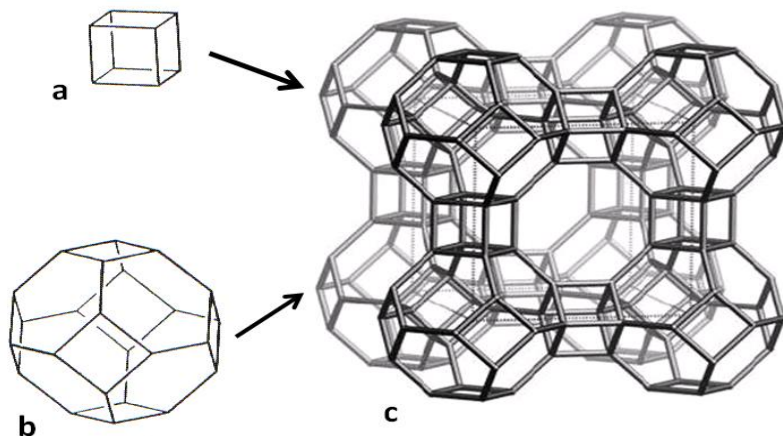
2.2.2.1 Zeólita A

A zeólita A (LTA – Linde Type A), cuja fórmula geral de sua estrutura é $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, foi primeiramente obtida e caracterizada por Breck e colaboradores, em 1956; é normalmente sintetizada na forma sódica e apresenta uma razão Si/Al igual a 1.

Pertencente ao sistema cúbico, quando está completamente hidratada e na forma sódica, a zeólita A tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å (MAIA et al., 2007; PETKOWICZ, 2009).

A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros: um deles é um arranjo cúbico simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros; o outro é o octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros (12 AlO_4 e 12 SiO_4), também conhecido como cavidade β ou unidade sodalita, conforme pode ser observado na Figura 3 (LOIOLA, 2006; RIGO et al., 2009). O arranjo formado a partir da união das cavidades quadradas da unidade sodalita, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual forma uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” (CARVALHO, 2011; SOUZA, 2011).

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura cristalina da zeólita. Onde (a) arranjo cúbico simples, (b) octaedro truncado formado por 24 tetraedros (cavidade β) e (c) representa a estrutura da zeólita 4A

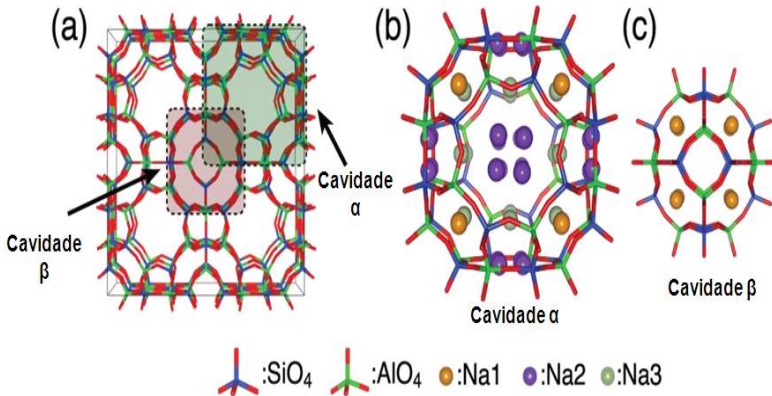


Adaptado de Petkowicz, 2009 e Hunt, 2010

Dos 192 íons Na^+ existentes nesta zeólita, 67% encontram-se localizados perto das posições axiais dos anéis de seis membros. Os íons restantes são encontrados dentro da supercavidade α , coordenados às

moléculas de água, as quais se unem entre si formando estruturas dodecaédricas pentagonais (Figura 4).

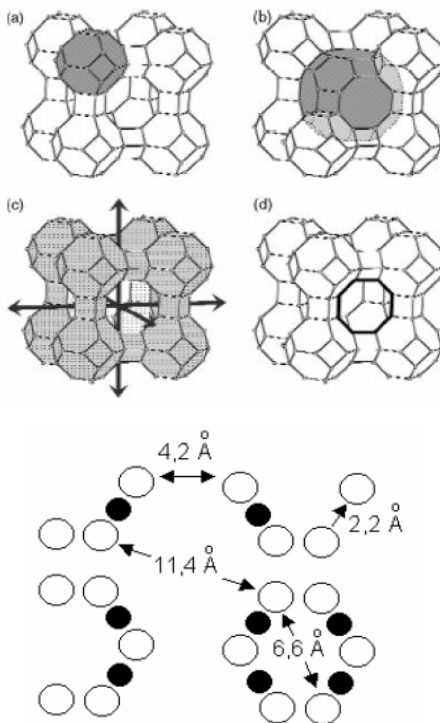
Figura 4 – Representação da estrutura cristalina bidimensional da zeólita 4A. Onde (a) representa as posições das cavidades β e α ; (b) estrutura da cavidade α e (c) a cavidade β



Fonte: Adaptado de Yoshida et al., 2013

A combinação destas supercavidades α entre si e com as caixas β origina a estrutura final da zeólita, a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união das supercavidades α , que apresenta diâmetro interno de livre de 11,4 Å, acessível através de aberturas circulares formadas por anéis de oito átomos de oxigênio de diâmetro igual a 4,2 Å; e um sistema de canais formado pela conexão alternada cavidades β e α , acessível por aberturas formadas por seis átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (Figura 5) (LOIOLA, 2006; COUDERT et al., 2009; BALDANSUREN, 2009; PETKOWICZ, 2009; RIGO et al., 2009).

Figura 5 – Representação esquemática da localização dos poros da zeólita 4A. (a) corresponde à cavidade sodalita (cavidade β), (b) cavidade α , (c) sistema de canais tridimensionais e (d) anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm. A representação menor situada ao lado direito da figura corresponde às posições relativas e dimensões das cavidades α e β



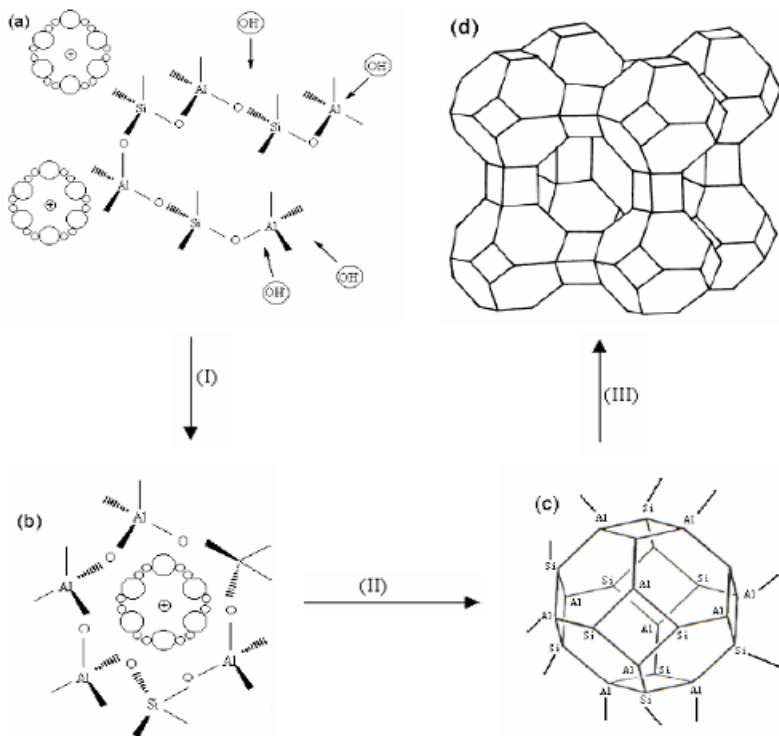
Fonte: Loiola, 2006

Devido ao seu diâmetro tão reduzido, esse segundo sistema de canais é inacessível a moléculas orgânicas e inorgânicas, já que as mesmas apresentam diâmetro cinético superior a $2,5 \text{ \AA}$. Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por anéis de oito átomos de oxigênio) está limitado a moléculas com diâmetro cinético inferior a $4,5 \text{ \AA}$, tais como alcanos lineares, água e dióxido de carbono (CO_2), por exemplo (LOIOLA, 2006; COUDERT et al., 2009; BALDANSUREN, 2009; PETKOWICZ, 2009; RIGO et al., 2009).

A zeólita 4A é fortemente hidrofílica. Uma célula unitária pode adsorver 27 moléculas de água. Além dessas 27 moléculas, algumas são comumente localizadas como moléculas adsorvidas na estrutura cristalina: 4 ou 5 em cada cavidade sodalita e 20-23 em cada supercavidade (FRANCES et al., 2015).

Uma versão esquematizada da formação da estrutura da zeólita A, baseada nas unidades de octaedros truncados, é apresentada na Figura 6. A estrutura do gel, representada em duas dimensões, é despolimerizada pelos íons hidróxidos os quais produzem espécies solúveis que podem se reagrupar para formar os núcleos da estrutura ordenada das zeólitas (LOIOLA, 2006; FREDERICO, 2008).

Figura 6 – Representação esquemática da formação da zeólita A. (1) formação de complexos simples e polinucleares; (2) embrionação com um estado de agregação de complexos; (3) nucleação com formação de agregado com centro cristalino e formação de micelas e (4) agregação de partículas primárias em estruturas grandes através de uma agregação cristalina orientada.



Fonte: Loiola 2006

A zeólita A não tem problemas de acessibilidade dos seus sítios ativos e o que governa o processo de adsorção de íons é a relação Si/Al, próxima a 1, o que acresce a concentração de sítios aluminol. Esses sítios desempenham papel fundamental e aceleram o processo de troca iônica durante a adsorção; o Al confere uma densidade de carga negativa sobre o oxigênio ligado, assim, há a necessidade de cátions compensadores para a neutralidade elétrica, que poderão ser posteriormente trocados. Portanto, uma baixa relação Si/Al resulta em

uma maior capacidade de troca catiônica (CHUTIA et al., 2009; SUTILI et al., 2009).

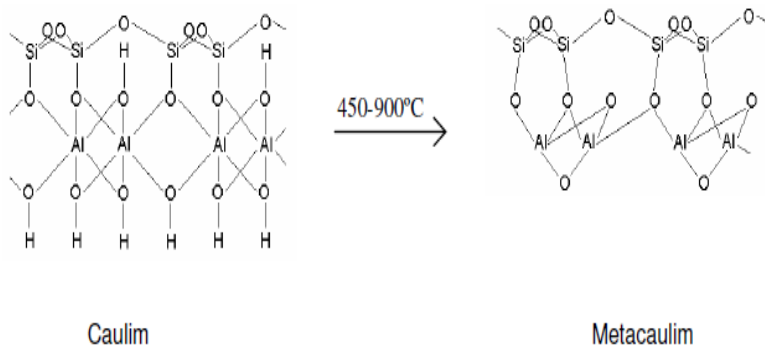
A zeólita A é de grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. Recentemente, vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico (MELO, 2009). Ismail e colaboradores (2013) produziram a zeólita A partir de um caulim proveniente da região do Sudão e a utilizaram para a adsorção de chumbo e zinco. Os autores verificaram que a maior adsorção dos metais ocorreu em 30 minutos de experimento.

2.3 Síntese de zeólitas a partir do caulim

O caulim é o material preferido para a síntese de zeólitas devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade, e seu uso para tal fim é relatado desde 1964. Quanto à composição química, o caulim tem geralmente proporções semelhantes de SiO_2 e Al_2O_3 , em massa. A caulinita, mineral que dá nome ao grupo de argilas caulínicas, apresenta uma composição química teórica de, aproximadamente, 39,8% de Al_2O_3 , 46,3% de SiO_2 e 13,9% de H_2O (CARMO e PORTELLA, 2008).

A chave para um bom rendimento do processo está em como ativar o caulim para em seguida submetê-lo à síntese hidrotermal. Isso porque as folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumínio são praticamente insensíveis a modificações sob condições moderadas. Na ativação térmica do caulim, as folhas tetraédricas de átomos de silício experimentam diferentes distorções próprias da desidroxilação. Os átomos de alumínio passam de uma geometria octaédrica para uma geometria tetraédrica, em uma completa amorfização. Esta transformação do caulim para metacaulim (Figura 7) deixa o silício e o alumínio mais livres, fazendo com que a fase metacaulinita apresente-se altamente reativa, sendo assim mais adequada para a síntese de zeólitas (MORAES, MACHADO e PERGHER, 2003; LOIOLA, 2006; MAIA et al., 2007; ZATTA, 2010; HILDENBRANDO, 2012; WANG et al., 2016).

Figura 7 – Representação esquemática do processo de metacaulinização, onde os átomos da caulinita passam de uma geometria octaédrica para uma tetraédrica



Fonte: Loiola (2006) e Frederico (2008)

A síntese de zeólitas a partir fontes alternativas tem sido muito estudada nos últimos anos. Moraes, Machado e Pergher (2003) e Petkowicz, Pergher e Machado (2004) empregaram um caulim natural proveniente de Tijucas do Sul (PR) para a síntese de zeólita analcima pura e com alta cristalinidade. No ano de 2009, Tounsi, Mseddi e Djemel propuseram a síntese de zeólita 4A a partir do emprego de areia da Tunísia como fonte de sílica. Petkowicz (2009) estudou a viabilidade da síntese de zeólita A a partir de fontes alternativas de silício (casca de arroz submetida à calcinação e lixiviação ácida, crisotila na forma natural e após lixívia ácida e sílica oriunda de rejeito) e de alumínio (papel alumínio). O autor verificou que destes, apenas a crisotila não se mostrou como fonte adequada de silício. Carvalho (2011) propôs o emprego de diatomita, um sedimento amorfo encontrado em abundância na região nordeste do Brasil, como fonte alternativa de silício e alumínio para a síntese de zeólita A. Neste estudo a zeólita A foi obtida, porém como etapa intermediária obteve-se a sodalita. Nascimento e colaboradores (2014) também propuseram a síntese de zeólita A empregando diatomita como fonte de silício e alumínio; os autores obtiveram zeólita A pura com 51% de cristalinidade após 2 horas de cristalização.

Heller-Kallai e Lapidés (2007) verificaram em seu estudo que, ao empregarem oito diferentes caulins, submetidos às mesmas condições de síntese, obtiveram diferenças na formação dos produtos e na taxa de formação de zeólita A para cada caulim de partida. Melo e Riella (2010) propuseram o emprego de caulim comercial para a síntese hidrotérmica de zeólita 4A e, por meio de trocas iônicas com cloreto de cálcio, a zeólita 5A. Reyes, Williams e Alarcón (2013) também verificaram a formação de zeólita A e sodalita após submeterem uma argila comercial rica em caulinita ao tratamento térmico.

Silva, Oliveira e Viana (2012) realizaram a síntese de zeólita A partir de um caulim proveniente de Bom Jardim de Goiás (GO). Os autores constataram que este caulim tem consistência essencialmente caulínica, com menores proporções de ilita e quartzo. Rigo et al. (2009) propuseram o uso de caulim proveniente da Mineração Tabatinga Ltda., situada no Estado do Paraná; Maia e colaboradores (2007) propuseram o emprego de um rejeito de caulim de uma indústria de mineração do município de Ipixuna no estado do Pará, enquanto que Maia et al. (2015) empregaram resíduos de caulim das regiões de Capim, e Jari, na Região Amazônica.

Na esfera internacional, Ugal, Hassan e Ali (2010) utilizaram o caulim do Iraque para a síntese de zeólita 4A. Holmes, Alomair e Kovo (2012) relataram a conversão direta de um caulim proveniente de Ahoko, no estado de Kogi, Nigéria sem qualquer pré-tratamento, à zeólita A pura. Já Gougazeh e Buhl (2014) empregaram o mesmo procedimento de síntese, utilizando caulim natural proveniente do sul da Jordânia, enquanto que Wang e colaboradores (2014) utilizaram um caulim natural proveniente de Fujian, China. Ayele et al (2015) empregaram caulim puro e mecanicamente purificado proveniente de Anso, localizada no sul da Etiópia, e Alejandra et al. (2016) estudaram a utilização de um caulim da região do Valle de Cauca, Colômbia.

2.4 Métodos instrumentais de caracterização de zeólitas

2.4.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

Uma análise de espectroscopia de fluorescência de raios X consiste em bombardear a amostra a ser analisada com raios X

primários, procedentes de um anti-cátodo. Esse bombardeio provoca na amostra a emissão de raios X fluorescentes, ou secundários, os quais incidem sobre um cristal que atua como analisador e dispersa o espectro de fluorescência em suas linhas componentes, difratando cada comprimento de onda λ com um ângulo distinto θ , dado pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d \text{ sen } \theta$). O espectro de raios X difratado é registrado em uma placa fotográfica por meio de um detector ou um tubo contador. Assim, localizando as posições dos raios X difratados, podem-se determinar os ângulos de difração θ , cujos valores, substituídos na fórmula de Bragg, juntamente com a distância reticular d do cristal e o número de ordem da reflexão n , permitem obter os comprimentos de onda λ das linhas características. Esses comprimentos de onda servem de base para a identificação dos elementos presentes na amostra que emite os raios X. A quantificação de um determinado elemento é feita pela medida exata das intensidades de uma ou de várias linhas espectrais emitidas pelo elemento em questão (MELO, 2009; IZIDORO, 2013).

2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS et al., 2002).

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de ângstroms (Å). A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg ($n\lambda=2d \text{ sen } \theta$), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a

originaram (característicos para cada fase cristalina), sendo λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar, n é um número inteiro correspondente à ordem de difração e θ é o ângulo de difração. O método é simples e bastante útil para materiais com cristais de arranjos atômicos repetitivos ao longo de sua estrutura, caso em que serão facilmente identificados gerando uma impressão digital única. Deste modo, cada substância tem um padrão de difração único e próprio (ALBERS et al., 2002; SCAPIN, 2003; PORPHÍRIO, BARBOSA e BERTOLINO, 2010; ROSÁRIO 2010; MÜLLER, 2013; PELEGRINI, 2014).

2.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha é uma espécie de radiação eletromagnética caracterizada por um comprimento de onda compreendido entre cerca de 105 e 800 nm. Nas moléculas, os átomos e os grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares). Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações (radiação infravermelha), as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado. Os modos vibracionais podem ser de deformação e estiramento. Como não é possível uma molécula vibrar de qualquer modo, mas apenas de alguns modos, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, valores estes que são característicos das moléculas (ANDRADE, 2009; BORTOLATTO, 2014).

O método utilizado para obtenção de espectros no infravermelho dos materiais sólidos é o da pastilha com brometo de potássio prensada. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. Um interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier. Na maioria dos casos a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) mostra

bandas de absorção bem características da estrutura das argilas, como vibrações de deformações Si-O e Al-OH. As posições das bandas nos espectros na região do infravermelho são apresentadas em comprimento de onda, ou número de onda, cuja unidade é cm^{-1} (centímetro recíproco, centímetro inverso) que é diretamente proporcional à energia (LEITE, 2008; PEREIRA, 2008; PORPHÍRIO, BARBOSA e BERTOLINO, 2010; MÜLLER, 2013; TIRELI, 2011).

2.4.4 Análises Térmicas

2.4.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises térmicas termogravimetria (TG) e termodiferencial (DSC) podem ser úteis tanto para identificação de fases, como para a sua quantificação. Ambas são efetuadas com a amostra (entre poucos miligramas até gramas de amostra, dependendo do equipamento) sendo aquecida num forno com controle preciso, e monitorando mudanças em função da programação, em geral da temperatura (ALMEIDA NETO; VIEIRA e SILVA, 2012).

Na TG, monitora-se a massa da amostra durante o seu aquecimento rigorosamente controlado, por intermédio de uma micro balança de precisão, que registra e quantifica qualquer perda ou ganho de massa. A TG pode ser utilizada para avaliar tanto a decomposição e estabilidade térmica de materiais sob diferentes condições, como também a cinética dos processos (físico-químicos) que ocorrem na amostra. Em geral, somente com a TG é difícil elucidar claramente o mecanismo de degradação térmica de um material polimérico (ALMEIDA NETO; VIEIRA e SILVA, 2012; CERCENÁ, 2013).

2.4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é um método de análise térmica que determina a quantidade de calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) por uma substância quando algum evento térmico (mudança química ou física) ocorre dentro da amostra. Na DSC a diferença no fluxo de calor entre amostra e referência é registrada como

uma função de temperatura. A referência é um material inerte assim como a alumina ou somente um cadinho de alumínio vazio. Em um experimento, a temperatura de ambas, amostra e referência, são aumentadas em taxa constante (CERCENÁ, 2013).

2.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000X de resolução). As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. A microscopia eletrônica de varredura tem grande aplicação no estudo de zeólitas, por meio da caracterização morfológica das suas estruturas, tamanho de partículas e dos cristalitos, morfologia dos cristais, intercrescimento de fases e dimensões das cavidades são algumas das informações contidas nas micrografias obtidas nessa técnica. O EDS é um acessório complementar no estudo de caracterização microscópica de materiais. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada à liberação de energia dos elétrons no estado excitado ao retornarem ao nível inicial de energia. Como os elétrons dos átomos possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar o elemento que está sendo observado (GIANNETTO, 2000 apud MOREIRA, 2013).

2.4.6 Espectrômetro de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-OES)

A Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado (ICP-OES) é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação da concentração de metais em amostras líquidas. O equipamento de ICP-OES permite, com rapidez e eficiência, a análise em torno de setenta diferentes elementos químicos; além da sensibilidade adequada para a maioria dos metais comumente determinados. Nessa técnica, amostra é

convertida em um aerossol e transportada para a tocha por uma corrente de argônio, a uma temperatura de aproximadamente 1000K, onde os metais são excitados e emitem suas radiações características. Os dispositivos mais utilizados para a injeção da amostra são os nebulizadores. O comprimento de onda da radiação é utilizado para identificar o elemento e a intensidade do pico para determinar as concentrações dos mesmos (BATISTA, 2012; SALAROLI, 2013; VEDOLIN, 2014).

2.5 Arsênio

2.5.1 Ocorrência, distribuição e aplicações

O arsênio (As) é um elemento ubíquo no ambiente e apresenta-se em duas formas alotrópicas: o cinza metálico e o amarelo e, ocasionalmente, pode ser encontrado na forma livre, porém é mais frequente encontrá-lo sob a forma de mineral (FRAGA, 2013). Ele é frágil, cristalino, incolor, inodoro e, sob aquecimento, oxida-se rapidamente para óxido arsenioso (As_2O_3).

O arsênio tem número atômico 33 e massa atômica relativa de 74,92 g/mol (LABIK, 2012), e seu número de registro no Chemical Abstract Service (CAS) é 7440-38-2 (ALS ENVIRONMENTAL, 2016). É considerado um semi-metal (metalóide), pois possui características tanto de um metal como de um não-metal (SANTOS, 2004; HOANG, GALLAGHER e KLAINÉ, 2007; MELO, 2009; RHODES, 2010; CETESB, 2012); contudo, é frequentemente referido como um metal (ATSDR, 2007). Embora sua eletronegatividade seja maior que a do nitrogênio (N) e similar à do fósforo (P), o arsênio possui potencial de oxidação (capacidade de perder elétrons) maior que o N e o P, o que aumenta seu caráter catiônico. Ele possui apenas um isótopo estável (^{75}As) (ASSIS, 2010) e é considerado o 20º elemento-traço mais encontrado na crosta da terra, o 14º na água do mar e o 12º no corpo humano (SINGH et al., 2015).

A crosta terrestre possui uma concentração média de 2 mg/kg de arsênio (BARRA et al., 2009), sendo este o maior constituinte em mais de 200 minerais, incluindo o As elementar, sulfetos e óxidos como realgar (As_4S_4), orpimento (As_2S_3), arsenopirita ($FeAsS$), arsenolita

(As₂O₃) e escorodita (FeAsO₄.2H₂O) (KIM, YOO e BAEK, 2014). A arsenopirita é o mineral de arsênio mais abundante e ocorre associado a minerais de estanho e tungstênio, bem como à prata, ao cobre e ao ouro. Observam-se ainda associações com sulfetos de chumbo, zinco e ferro: galena-PbS, esfalerita-ZnS e pirita-FeS₂, respectivamente (TEIXEIRA, 2007).

A concentração de arsênio total dissolvida na água do mar é normalmente entre 1,0 e 2,0 µg/dm³ (MAHER e BUTLER, 1988) e a concentração de As em organismos marinhos pode variar de 1 µg/g a mais de 30 µg/g, os quais são caracterizados pela quantidade relativamente alta deste elemento (BARRA et al., 2009). No solo, pode variar na faixa de 0,1 até mais de 1000 partes por milhão (ppm) (TEIXEIRA, 2007); no ar, existe primariamente na forma de partículas (a maioria com menos de 2 µm de diâmetro) e é usualmente uma mistura de arsenito e arsenato. Estas partículas podem ser transportadas pelo vento e correntes de ar até serem trazidas de volta à terra pela deposição. O tempo de residência do arsênio ligado a partículas depende do tamanho de partícula e das condições meteorológicas; entretanto, um valor típico é de aproximadamente 9 dias (US EPA, 1998). Além disso, ele tende a acumular-se no solo por causa da sua baixa mobilidade neste meio (PEINADO et al., 2012).

O arsênio apresenta quatro formas químicas principais, com estados de oxidação 3-, 0 (metal), 3+ (arsenito) e 5+ (arsenato). As espécies solúveis geralmente ocorrem nos estados de oxidação 3+ e 5+ (PRADO, 2008). As espécies inorgânicas arsenato e arsenito são as formas predominantes de As em águas subterrâneas e superficiais (BHOWMICK et al., 2014). Em pH 7,0, o As³⁺ possui carga neutra, enquanto que o As⁵⁺ possui dois estados de oxidação coexistindo em solução, H₂AsO₄⁻ e HAsO₄²⁻ (XU, NAKAJIMA e OHKI, 2002; RHODES, 2010; KONG et al., 2014). O arsenato, ânion do ácido H₃AsO₄, é adsorvido efetivamente em pH entre 4,0 e 7,0. Os ânions AsO₂, AsO₄³⁻, HAsO₄²⁻ e H₂AsO₃⁻ são sorvidos em pH entre 7,0 e 10,0 (OLIVEIRA, 2012).

Sob condições oxidativas em ambientes aeróbicos, arsenatos (As⁵⁺) são as espécies estáveis e estão fortemente sorvidas em argilas, óxidos/hidróxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. Sob condições redutoras, os arsenitos (As³⁺) são os compostos dominantes.

Compostos inorgânicos de arsênio podem ser metilados por microrganismos, produzindo sob condições oxidativas, ácido monometilarsônico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) e óxido trimetilarseno (TMA₃O) (MANDAL e SUZUKI, 2002). As espécies orgânicas de arsênio mais comuns são os metabólitos metilados como o ácido metilarsênico (MMA) e o ácido dimetilarsênico (DMA), encontradas em águas superficiais; em águas marinhas, lagoas, lagos, e onde houver possibilidade de biometilação, arsenito e arsenato ocorrem junto com MMA e DMA (BARRA et al., 2009; CAUMETTE et al., 2012).

Alguns compostos arsenicais são relativamente voláteis e contribuem para a contaminação ambiental. Cerca de 73.540 toneladas de arsênio são liberadas anualmente para o meio ambiente, das quais 60% são emitidos naturalmente por reações geoquímicas e de várias fontes (erupções vulcânicas, incêndios florestais e erosão de depósitos minerais, por exemplo) (U.S. EPA, 1998; ATSDR, 2007; CHEN et al., 2013; FRAGA, 2013). As fontes antropogênicas de As decorrem da manufatura de certos vidros, materiais semicondutores e fotocondutores, entre outros, além do uso na mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel, produção de ferro e aço, em conservantes de madeira, geração de energia elétrica por queima de carvão, refinarias de petróleo, irrigação com água contaminada (RIBEIRO JUNIOR, 2002), e em herbicidas, inseticidas e desfolhantes. Também a flora e a fauna marinha contêm compostos de arsênio, pois nas vias metabólicas o nitrogênio e o fósforo podem ser facilmente trocados por ele (RAMPAZZO, 2008; BARRA et al., 2009; SANTOS et al., 2011). Uma das principais formas de mobilização do arsênio ocorre durante a exploração de metais ligados à pirita, e fluentes contendo arsênio são considerados um dos mais poluidores devido ao seu alto potencial de toxicidade e sua ampla utilização, o que possibilita assim, que este elemento seja drenado e atinja rios, lagos e águas subterrâneas (RUBIO e TESSELE, 2002; FARNESE, 2011; GUEDES, 2011).

2.5.2 Aspectos toxicológicos

O arsênio é considerado o xenobiótico mais tóxico para o ser humano, mesmo sob níveis muito baixos de exposição e está entre os elementos mais nocivos à saúde humana, juntamente com o mercúrio, o

chumbo e o cádmio, ocupando o número um da lista da Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos (ATSDR) desde 1997. Em 1988, foi considerado elemento carcinogênico do grupo A pela Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), conhecido por causar câncer de pele, bexiga e pulmão. A ocorrência natural de arsênio em concentrações anômalas, acima dos limites de potabilidade recomendados pela OMS (10 µg/L) vem sendo observada em águas subterrâneas nas mais diversas unidades aquíferas do mundo (GASTMANS et al., 2010). Em 2006, a fim de limitar a exposição ao arsênio, a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA) implementou uma nova regra para os níveis de As em água, onde o nível máximo de arsênio em água potável diminuiu de 50 para 10 µg/L (SUN et al., 2013). No Brasil, a legislação em vigor adota um limite máximo de tolerância deste elemento para alimentos de 1,0 mg/kg (BRASIL, 1998). No ano de 2005, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução nº 357, estabeleceu o limite máximo de 10 µg/L de As para águas de consumo humano. Esta resolução também regulamenta os padrões de lançamento de efluentes industriais em corpos d'água. Para o arsênio, o limite máximo permitido é de 0,5 mg/L.

Embora seja conhecido que o arsênio é essencial para a vida em pequenas quantidades, ele se torna tóxico para humanos quando ingerido em grandes quantidades (dose letal de 50-340mg) (AGUIAR e NOVAES, 2002; CHAMMUI et al., 2014). O arsênio é mediana a altamente tóxico para as plantas e altamente tóxico para mamíferos; sua toxicidade está diretamente relacionada com seu estado de oxidação e suas várias formas. Por exemplo, o As^{3+} é mais tóxico que o As^{5+} , e o arsênio orgânico é cerca de 100 vezes menos tóxico que as formas inorgânicas (DUARTE et al., 2006; CHAMMUI et al., 2014). A maior fonte de intoxicação humana por As é a água, porém a sua bioacumulação pode afetar diretamente a saúde humana através da alimentação. De todos os seres vivos afetados pela contaminação de metais e metais pesados no meio ambiente, os organismos aquáticos são os que estão mais expostos, uma vez que podem acumular, reter e transformar espécies de arsênio quando expostos, através de dieta e outras rotas/fontes como água, solo, partículas, etc., e isto afeta a sua toxicidade à biota (GUEDES, 2011; FIKİRDEŞİCİ et al., 2012; RAHMAN, HASEGAWA e LIM, 2012).

Nos últimos anos reconheceu-se que a contaminação por arsênio em reservas subterrâneas utilizadas para irrigação e consumo, particularmente em locais como Bangladesh e Bengala Ocidental, tem dado origem a problemas massivos de saúde pública. Neste caso, é a longa exposição a pequenas concentrações de arsênio dissolvido. A seriedade deste problema, o qual está afetando milhões de pessoas em alguns dos países mais pobres do mundo, levou a organização mundial de saúde a descrevê-lo como o “maior envenenamento em massa da história da humanidade”. A ameaça à saúde humana pela contaminação por arsênio em águas e solos não está confinada apenas nestas regiões, entretanto e lá que a escala do problema é mais alarmante. Extensivos envenenamentos por arsênio têm sido relatados na Argentina, Chile, México, China, Tailândia e Taiwan (CARABANTES e FERNICOLA, 2003; VAUGHAN, 2006). No Brasil são registrados casos de exposição humana ao arsênio em três regiões. No Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, onde uma grande quantidade de arsênio foi liberada para drenagens, solos e atmosfera como resultado de mineração de ouro; no Vale do Ribeira, entre os estados do Paraná e São Paulo, onde a liberação de arsênio para o ambiente ocorreu devido à atividade de mineração e refino de metais, e também naturalmente, a partir do intemperismo de rochas e na Serra do Navio, Amapá, onde o arsênio esteve associado ao minério de manganês que foi lavrado nos últimos 50 anos (GUEDES, 2011).

Diversos estudos têm demonstrado que a exposição crônica ao arsênio devido ao seu acúmulo em cadeias alimentares é associada a uma grande variedade de efeitos adversos, como toxicidade dérmica, desordens neurodegenerativas, doenças cardiovasculares, diabetes e diversos tipos de câncer (TAPIO e GROSCHE, 2006; BARRA et al., 2009; SANTOS et al., 2011; CHEN et al., 2013; JIANG et al., 2013), cujos tipos mais comuns são de pele, pulmão, bexiga, fígado e rins (CAMPOS et al., 2006; SAKUMA et al., 2010). Ainda, ele pode atravessar a barreira placentária, causando morte fetal e má formação em muitas espécies de animais, incluindo o homem (FRAGA, 2013).

A absorção do arsênio pelo organismo humano pode ocorrer principalmente por inalação e ingestão (DESESSO et al., 1998). Uma vez absorvidos, os compostos solúveis de As inorgânico são distribuídos para praticamente todos os tecidos do corpo (MATA, 2009; FRAGA, 2013). Inicialmente surgem os sintomas de náusea e irritação

gastrointestinal, dor abdominal intensa, vômitos e diarreia, que pode ser profusa (em água de arroz, como na cólera) e tornar-se sanguinolenta com a evolução (TEIXEIRA, 2007; NTES UFRJ, 2016).

Bioquimicamente, o As atua coagulando proteínas, formando complexos com coenzimas e inibindo a produção de adenosina trifosfato (ATP) e processos metabólicos que envolvam a produção de energia (FRAGA, 2013). Primeiro, o arsenato pode substituir o fosfato durante a fosforilação oxidativa; se isso ocorre, a glicólise pode continuar, mas as reações de formação de ATP não ocorrem, e a célula produz menos energia. Segundo, o arsenato pode desacoplar a fosforilação oxidativa pela substituição do fosfato na enzima ATP-sintase. Enquanto os elétrons são transferidos para o oxigênio, o complexo ADP-arsenato (em vez de ATP) é formado e rapidamente hidrolisa. A energia do elétron da cadeia de transporte é desperdiçada, e nenhuma forma útil de armazenamento de energia é gerada. Em adição, arsenato também pode exercer seu efeito tóxico indiretamente, via seu metabolismo redutor de arsenito (DESESSO et al., 1998).

O arsênio acumula-se lentamente nos ossos, já que possui propriedades químicas que se assemelham às do fósforo, podendo ocorrer a substituição do fósforo pelo arsênio, desencadeando os chamados “ciclos fúteis” que podem causar doenças crônicas como certas doenças de pele, anemia, doenças da tireoide, hipertensão, infarto do miocárdio, diabetes *mellitus* e diversos tipos de câncer. Ainda, a deficiência de vitamina D e estados fisiológicos como a gravidez e a menopausa aceleram a reabsorção óssea, que libera o arsênio acumulado ao longo dos anos no esqueleto (DANI, 2013).

O arsênio é excretado principalmente através do sistema renal (SAKUMA et al., 2010), apresentando uma meia vida de 30-60 h; é excretado de várias formas, incluindo o arsenito (As^{+3}), arsenato (As^{+5}), ácido metilarstênico (MAA), ácido dimetilarstênico (DMAA) e outras formas ligadas a compostos orgânicos. O As^{+3} tende a se acumular no corpo, sendo oxidado a As^{+5} e depois excretado. Tanto o As^{+3} como o As^{+5} sofrem metilação. Quando o As^{+3} é ingerido, uma pequena porção é excretada como (As^{+3}), aproximadamente 5h após a ingestão, mas a maior parte é metilada formando ácido metilarstênico e ácido dimetilarstênico. Assim como (As^{+3}) a excreção de arsênio metilado

começa em torno de 5h após a ingestão, mas alcança concentração máxima mais tardiamente (MATA, 2009).

O mecanismo pelo qual o arsênio inorgânico induz o câncer e outras desordens em humanos ainda é incerta. Stress oxidativo tem sido sugerido como um dos mecanismos da toxicidade induzida do arsênio inorgânico. Estudos de mecanismos de ação em células cultivadas de animais e humanos demonstraram que a exposição a vários componentes arsênicos resultou na geração de espécies de oxigênio reativo (ROS) (KOTYZOVÁ et al., 2013). Ao mesmo tempo o trióxido de arsênio é também conhecido como um medicamento para o tratamento de leucemia promielocítica aguda (LPA) (YOUSEFI et al., 2013), devido à sua capacidade de induzir apoptose, inibição de crescimento/proliferação celular e angiogênese (PRIMON et al., 2013), induzindo a remissão em mais de 90% dos casos (JÁCOMO, FIGUEIREDO-PONTES e REGO, 2008).

Ettinger e colaboradores (2009) verificaram que um acúmulo de evidências a partir de estudos epidemiológicos e experimentais demonstrou um aumento no risco de diabetes tipo 2 em populações altamente expostas ao arsênio. A diabetes induzida por arsênio pode ocorrer através da indução da resistência à insulina e disfunções de células beta pelo arsênio (ou seus metabólitos) via indução de stress oxidativo ou interferências na transdução de sinal ou expressão gênica. Fatores individuais como, por exemplo, estado nutricional, genes, podem também influenciar a toxicidade do arsênio.

Chung e colaboradores (2013) verificaram em seu estudo que a mortalidade decorrente de câncer de pulmão foi significativamente aumentada com a exposição à água potável contendo níveis de arsênio superiores a 0,35 mg/L, tanto para homens quanto mulheres. Em homens, porém, esta mortalidade também aumentou com níveis de arsênio entre 0,05 e 0,35 mg/L. Sharma e Sharma (2013) concluíram em seu trabalho que a toxicidade do arsênio em ratos induziu a um comprometimento da função endotelial, da aprendizagem e da memória. Guedes (2011) e Oliveira (2012) propuseram o emprego de samambaias e bactérias, respectivamente, para biorremediação de As.

Após analisar amostras de atum, pintado, corvina e sardinha frescos de 16 estabelecimentos de São Paulo, incluindo grandes redes de

supermercado, a Proteste (Associação Brasileira de Defesa do Consumidor) encontrou arsênio acima do nível aceitável em 72% das amostras. Quanto à corvina, 90% das amostras continham a substância acima da lei. Todas as amostras de atum e sardinha apresentavam níveis além do ideal. Somente o pintado estava livre de arsênio (VERSOLATO, 2013). Batista (2012) verificou em seu estudo que o arroz (*Oryza sativa* L.) apresentou média de concentração de arsênio de 222,8 ng/g. Em especial o arroz integral apresentou maiores concentrações, pois, em geral, o arsênio pode se acumular no farelo.

A fitotoxicidade do As ocorre devido à atuação do elemento na inibição do metabolismo das plantas. Mais especificamente, o arsenato pode prejudicar a fosforilação oxidativa e a produção de ATP, bem como competir com o fósforo em várias reações. Sob altas concentrações de As disponíveis no solo, a maioria das plantas apresenta sintomas de fitotoxicidade, que são: murchamento e necrose das folhas, crescimento lento de raízes e parte aérea cor arroxeadas, podendo chegar à morte (OLIVEIRA, 2012).

2.5.3 Estudos visando a remoção de arsênio da água

Diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos com o intuito de remover arsênio da água: Das et al. (2013), Gupta, Yunus e Sankararamakrishnan (2012), Mohora et al. (2012), Zhang e Sun (2013), Bulut et al. (2013), Mandal, Sahu e Patel (2013), Xu, Capito e Cath (2013), Xu et al. (2013), Mólgora et al. (2013), Aredes, Klein e Pawlik (2013) e Kwok et al. (2014), Medina et al. (2010) dentre outros. Estudos envolvendo especificamente o emprego de zeólita A foram desenvolvidos por Antunes (2012), Melo et al. (2012), Labik (2012) e Ismail et al. (2010).

Mulligan, Yong e Gibbs (2001) avaliaram tecnologias de remediação de solos contaminados com metais pesados e águas subterrâneas como isolamento de contaminantes, separações mecânicas e pirometalúrgicas, tratamento químico, paredes permeáveis de tratamento, eletrocinética, processos bioquímicos, fitorremediação e lavagem do solo (JANG et al, 2005). Outra linha de atuação é o uso de materiais sorventes tipo argilominerais, óxidos de ferro, dentre outros (RUBIO e TESSELE, 2002).

Devido às superfícies carregadas negativamente, os argilominerais geralmente possuem baixa capacidade de adsorção de As. Os sítios de adsorção de arsênio são positivamente carregados pelos grupos funcionais AlOH^{2+} expostos nas bordas dos cristais. Substituições isomórficas do Al pelo Fe em algumas argilas podem contribuir para a adsorção de As. Ainda, os grupos funcionais das zeólitas podem se dissociar em altos valores de pH deixando mais sítios aniônicos superficiais que podem fazer uma contribuição significativa para a remoção de metais. Entretanto, foi relatado que o ponto isoelétrico da zeólita 4A é em cerca de pH 8,0. Então, a superfície da zeólita é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que 8 e a remoção reduzida de íons metálicos conforme o pH diminui pode ser devida a este aumento de cargas positivas na superfície da zeólita (HUI, CHAO e KOT, 2005; ASSIS, 2010).

O processo de adsorção é considerado um dos métodos mais promissores para a remoção de arsênio, por ser mais barato e fácil de operar (MAHESHWARI, LAL e SHARMA, 2013). De acordo com Camacho, Parra e Deng (2011), o comportamento de pH sugere que mais de um processo pode ocorrer entre o material adsorvente e o arsênio, e estes são controlados pelas propriedades de pH específicas de cada material. O primeiro processo ocorre bem no começo da adsorção e pode ser resultado de reações de neutralização e da habilidade da zeólita de atuar como um material anfotérico. O segundo processo ocorre nas próximas 24h. Enquanto reações dependentes do pH podem ainda ocorrer na solução de arsênio contendo o adsorvente, reações de troca iônica entre o As^{5+} , na forma de HAsO_4^{2-} , a qual é prontamente disponível para sorção a pH 6,0 e ânions no interior do adsorvente, especificamente Cl^- , podem competir pelo processo de adsorção.

O pH inicial da solução é um parâmetro crítico no processo de adsorção. O efeito do pH pode ser explicado considerando as cargas da superfície do material adsorvente e a concentração de íons hidrogênio presente na solução. Em pH baixo, há forte competição de íons hidrogênio e íons de metais por sítios ativos na superfície do adsorvente, resultando em uma menor eficiência de adsorção. Com o aumento do pH, a repulsão eletrostática diminui devido à redução das cargas positivas nos sítios de adsorção, e mais superfícies negativamente carregadas se tornam disponíveis facilitando a captação de metais. Porém, em valores mais altos de pH, os íons OH^- passam a competir

com os metais pelos sítios ativos nas superfícies dos adsorventes (BHATTACHARYA, MANDAL e DASA, 2006; BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008; HANNACHI, SHAPOVALOV e HANNACHI, 2010).

Partículas de silicatos como a caulinita são positivamente carregadas em valores de pH abaixo de 2,2 (ponto de carga zero) e, acima desse valor, essas possuem caráter negativo. Assim, provavelmente a carga negativa do mineral, na ausência de metais, é decorrente da presença de grupos silicatos e de aluminatos (SILVA e AMARAL, 2006). Os caulins, quando colocados em meio aquoso, interagem com as moléculas de água, permitindo que as mesmas entrem entre as camadas de sua estrutura cristalina, lhe fornecendo características importantes como a plasticidade e contração na secagem. A caulinita, devido à sua morfologia hexagonal, possui cargas negativas em sua face quando em contato com a água, onde as hidroxilas (OH⁻) fazem ligações secundárias com os átomos de silício da superfície da partícula. Já as arestas mudam sua carga em função do pH do meio, ou seja, em pH básico possuem cargas negativas, e em meio ácido, passam a ter carga positiva (GONÇALVES, 2003).

Frost e Griffin (1977) verificaram que a remoção máxima de arsenito ocorreu sob pH de 4,0 a 9,0 em caulinita e a pH 7,0 em montmorilonita. Singh e colaboradores (1988) em seu estudo empregando hematita para a adsorção de arsenito, verificaram que não houveram modificações significativas na quantidade de arsenito adsorvida na faixa de pH de 2,8 a 5,0, e que depois dessa faixa, a remoção aumenta abruptamente a atinge seu máximo a pH 7,0, seguida de um pequeno decréscimo na quantidade adsorvida até pH 11. Yadava, Tyagi e Singh (1988) realizaram um estudo onde obtiveram 92,5% de adsorção de arsenito empregando 1g de caulim, e 100% de adsorção empregando 1,5g de caulim, ambos em pH 8,0. Os autores também verificaram a influência da temperatura na adsorção de arsenito e verificaram que a maior adsorção ocorre à temperatura de 40 °C.

Manning e Goldberg (1996) e Lin e Puls (2000) verificaram em seus respectivos estudos que a adsorção de arsenato em caulinita é máxima entre pH 4,7 e 6,0, e decresce entre pH 6,3 e 7,5. Machado e Bigatão (2007) determinaram que a zeólita A comercial foi capaz de adsorver cerca de 82% de arsênio empregando o volume de 20 mL de

uma solução 70 mg/L. Wieland e Stumm (1992), concluíram que o declínio na adsorção do arsenito em caulinita em $\text{pH} \leq 5,0$ pode ser devido à dissolução da caulinita, a qual libera Al^{3+} em pH abaixo de 4,5; também pode ser devida à subsequente formação do complexo $\text{AlH}_2\text{AsO}_4^{2+}$ ou AlHAsO_4^+ ; ou ainda à adsorção preferencial das espécies H_2AsO_4^- , as quais predominam entre a faixa de pH 3,0 a 7,0.

Shevade e Ford (2004) empregaram 2g de zeólita NH_4^+/Y pura para a adsorção de 20 mL de soluções de 50 e 100 mg/L de arsenato e obtiveram uma remoção maior que 90% após 3 horas de reação. Podder e Majumder (2015) propuseram o emprego de um compósito de serragem/ MnFe_2O_4 (MSD) para a eliminação de As^{5+} de um efluente sintético contendo 50 mg/L de As^{5+} a pH 4,0 e a uma temperatura de 30 °C. Nesse estudo, com o emprego de 4 g/L de adsorvente, a remoção foi de 86,69%;

Fagundes e colaboradores (2008) observaram que a capacidade de adsorção aumenta com a quantidade de ferro presente no adsorvente. A escolha do íon Fe^{3+} está relacionada com o princípio de acidez e basicidade de Pearson, isto é, ácidos duros como o Fe^{3+} , têm grande afinidade por bases duras, como é o caso do As^{5+} . Uma ordem decrescente da capacidade máxima de adsorção de As pelos óxidos de ferro e alumínio seria: óxidos de Fe amorfo = óxidos de Al amorfo > óxidos de Fe > óxidos de Al > Ca (RIBEIRO JUNIOR, 2002).

Prado et al. (2008) propuseram o emprego de colunas de leito fixo contendo xisto retornado como recheio para a adsorção de arsenito (As^{3+}). O sistema proposto atingiu o ponto de ruptura para o arsênio após 3,5 horas de tratamento, com uma remoção de 90% do arsenito presente em solução. Wang e colaboradores (2014) verificaram em seu trabalho de nanopartículas magnéticas impregnadas com quitosana, que pH desempenha um papel significativo nos processos de tratamento de água baseados na adsorção, porque a especiação do arsênio e a carga da superfície do adsorvente são fortemente influenciados pelo valor de pH da água. Zamudio et al. (2009) empregaram em seu trabalho a zeólita chabazita pré-tratada com óxidos de magnésio e verificaram que esta foi capaz de adsorver uma quantidade superior a 90% de arsênio (As^{5+}) da amostra testada. Os autores afirmam ainda que o tempo de contato e o pH não têm efeitos na adsorção, pois consideram que sua cinética é muito rápida. De acordo com Ribeiro Junior (2002), solos oxidados e

distróficos parecem favorecer a oxidação do As^{3+} para As^{5+} . O pH em torno de 5,0 facilita a oxidação do As^{3+} sobre a superfície dos óxidos de Fe e Al, pois além da menor energia de ligação entre o As^{3+} e a superfície dos óxidos, a adsorção de As^{5+} é tanto maior quanto menor for o valor de pH até certos limites (em torno de 4,0). Outro fator importante que merece destaque é a baixa difusão intra-agregado de ambos, As^{3+} e As^{5+} , permitindo ou facilitando essa oxidação superficial.

Jacobs, Keeney e Walsh (1970) observaram que a adsorção de AsO_4 aumenta significativamente com o aumento do teor de óxidos de Fe e a remoção destes componentes reduzia o fenômeno. Fagundes e colaboradores (2008) também observaram que a capacidade de adsorção aumenta com a quantidade de ferro presente no adsorvente. A escolha do íon Fe^{3+} está relacionada com o princípio de acidez e basicidade de Pearson, isto é, ácidos duros como o Fe^{3+} , têm grande afinidade por bases duras, como é o caso do As^{5+} .

A remoção de As^{3+} de soluções aquosas é usualmente pobre quando comparada à do As^{5+} por quase todas as tecnologias utilizadas. Isto é devido ao fato que o componente principal do As^{3+} ser neutro em carga, enquanto que o As^{5+} é negativamente carregado na faixa de pH 4-10 (XU, NAKAJIMA e OHKI, 2002). Ainda, a superfície da zeólita 4A é protonada em condições ácidas extremas e tal condição não é favorável para a remoção de arsenito, apresentando quase que nenhuma diferença na remoção na faixa de pH de 3,0 a 8,0.

A remoção de As^{3+} de soluções aquosas é usualmente pobre quando comparada à do As^{5+} por quase todas as tecnologias utilizadas. Isto é devido ao fato que o componente principal do As^{3+} ser neutro em carga, enquanto que o As^{5+} é negativamente carregado na faixa de pH 4-10 (XU, NAKAJIMA e OHKI, 2002). Ainda, a superfície da zeólita 4A é protonada em condições ácidas extremas e tal condição não é favorável para a remoção de arsenito, apresentando quase que nenhuma diferença na remoção na faixa de pH de 3,0 a 8,0. Singh e colaboradores (1988) em seu estudo empregando hematita para a adsorção de arsenito, verificaram que não houve modificações significativas na quantidade de arsenito adsorvida na faixa de pH de 2,8 a 5,0, e que depois dessa faixa, a remoção aumenta abruptamente a atinge seu máximo a pH 7,0, seguida de um pequeno decréscimo na quantidade adsorvida até pH 11.

Machado e Bigatão (2007) empregaram as zeólitas A e faujasita sintetizadas a partir de xisto retornado para remoção de arsênio de águas contaminadas. Os autores verificaram que a zeólita A foi capaz de remover 84,8% de As de uma solução de concentração inicial de As de 70mg/L, enquanto que a faujasita removeu 82,2%. Neste trabalho os autores constataram ainda que a zeólita A, por apresentar maior quantidade de Al na sua estrutura que a faujasita, possui maior número de espécies aluminol, que conseqüentemente aumentam o número de hidroxilas superficiais trocáveis. Por outro lado, além da composição química, o diâmetro dos poros dos materiais zeolíticos também influenciou a remoção do arsênio. A abertura de poros da zeólita faujasita (7,8 Å) é bem maior que o diâmetro de poros da zeólita A (4,2 Å). Desta forma, na estrutura faujasita há mais espaço para a entrada e maior velocidade de difusão dos ânions arsenato. Analisando os dois fatores, concluiu-se que, para os materiais mistos, a composição química teve maior influência no processo de troca iônica que o efeito estérico.

2.6 Testes ecotoxicológicos empregando *Daphnia magna*

O despejo de resíduos devido ao crescimento urbano e industrial e a drenagem de pesticidas e fertilizantes de campos de cultivo são dois dos principais fatores responsáveis pelo aumento da quantidade e complexidade dos resíduos que são lançados no meio ambiente, os quais provocam sérios problemas ecológicos e toxicológicos para a maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. A maioria dos agentes químicos, principalmente os perigosos, são cumulativos no meio aquático, portanto a biota aquática pode estar sujeita aos efeitos dessas substâncias por prolongados períodos de tempo (RODRIGUES e PAWLOWSKY, 2007; RAMOS, 2008; AHMED e HÄDER, 2011).

Desde a antiguidade, as respostas dos organismos vivos a diferentes tipos de estresse têm sido utilizadas para avaliar a qualidade do meio em que vivem. Há relatos de que Aristóteles (384-322 a.C.), considerado o pai da biologia, submeteu peixes de água doce à água do mar para estudar suas reações. O primeiro teste de toxicidade com organismos aquáticos de que se tem notícia foi realizado em 1816 com insetos aquáticos (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008). O termo ecotoxicologia foi sugerido pela primeira vez em junho de 1969, durante

uma reunião do Committee Of The International Council Of Scientific Unions (ICSU), em Estocolmo, pelo toxicologista francês René Truhaut. A ecotoxicologia aquática é uma ciência que surgiu para dar suporte no enfrentamento dos problemas de contaminação dos corpos d'água por compostos tóxicos, e pode ser definida como um conjunto de procedimentos nos quais as respostas de organismos-teste são utilizadas para detectar ou avaliar os efeitos adversos (ou não) de uma ou mais substâncias sobre os sistemas biológicos a partir da obtenção de curvas concentração-efeito e concentração-resposta, bem como na detecção de ecotoxicidade em ambientes impactados (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008; LAITANO et al., 2006).

Os testes de toxicidade constituem um valioso instrumento de diagnóstico da qualidade ambiental, revelando, com frequência, informações não detectáveis por outros métodos analíticos. Por meio destes determina-se o tempo e a concentração em que o agente é potencialmente prejudicial. Para qualquer produto, o contato com a membrana celular ou sistema biológico pode não produzir um efeito adverso se a concentração do produto for baixa, ou o tempo de contato for insuficiente. Concentração e tempo de exposição estão diretamente relacionados e, portanto, altas concentrações poderão ter efeitos prejudiciais em tempos de exposição extremamente curtos (RAND, 1995; ROSA, 2008).

No Brasil, cada vez mais os testes de toxicidade estão se difundindo e ganhando importância, ao constituir uma análise indispensável no controle da poluição hídrica, pois se fundamentam na utilização de organismos vivos que são diretamente afetados pelos desequilíbrios que ocorrem nos ecossistemas aquáticos. O organismo-teste é selecionado seguindo alguns critérios, como disponibilidade e abundância no ambiente, facilidade de cultivo em laboratório e conhecimento da biologia da espécie. São espécies indicadoras, preferencialmente, espécies sensíveis e locais. Rand (1995) ratifica o critério de facilidade de manutenção e cultivo em laboratório e acrescenta a necessidade de representatividade do organismo em relação a um determinado grupo de importância ecológica, a estabilidade genética gerando populações uniformes e a pertinência como membro de uma família que pertença à cadeia alimentar do homem. Para a bioavaliação de substâncias tóxicas, muitos organismos pertencentes a diferentes grupos como algas, peixes e invertebrados são utilizados

(BRENTANO, 2006; FONTANELLA, 2007; AZIZULLAH, RICHTER e HÄDER, 2011).

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (AGUIAR e NOVAES, 2002).

A capacidade de captar e acumular íons metálicos depende do organismo propriamente dito e das espécies consideradas. Células vivas (microbianas ou humanas) são geralmente expostas ao arsênio sob a forma de arsenato ou arsenito. Arsenato, ou As^{5+} , é frequentemente escrito como AsO_4^{3-} , o qual é similar ao fosfato, e tem o pKa de 7,0, com HAsO_4^{2-} e $\text{H}_2\text{AsO}_4^{3-}$ sendo igualmente abundantes em pH 7,0. Embora o arsenato seja altamente solúvel, em muitos ambientes com cálcio ou componentes insolúveis, o arsenato é precipitado como o fosfato deve ser. Arsenito, ou As^{3+} , é frequentemente erroneamente escrito como AsO_2^- , embora com pKa 9,3, ele ocorre em pH neutro ou ácido como $\text{As}(\text{OH})_3$. Admite-se que o As^{5+} seja absorvido porque é um análogo do fosfato e encontra-se em muitos habitats aquáticos em concentrações semelhantes às de fosfato, que é essencial para as algas. Alguns autores acreditam que o arsênio é capturado do meio pelas algas por meio da cadeia alimentar, sendo transformado a arsenobetaína, MMA e DMA através da biometilação (FERREIRA, 2013). A toxicidade de íons metálicos é devida à sua força de ligação covalente a grupos funcionais ricos em elétrons da célula, particularmente sulfidril, imidazol ou carboxil (KHANGAROT e RAY, 1989; SILVER e PHUNG, 2005). A captação microbiana de arsênio tem sido bem documentada por vários autores: Turner (1949), Weeger et al. (1999), Edvantoro et al. (2003), Silver e Phung (2005), Liao et al. (2011), Xie, Su e Zhu (2014), dentre outros estudos. Em alguns estudos com algas e cianobactérias verifica-se que estas são capazes de acumular arsênio, além de apresentarem resistência ao metalóide (SUHENDRAYATNA, OHKI e MAEDA, 1999).

A inibição do crescimento decorrente da captação e incorporação do arsênio é devida à sua semelhança com o fosfato (IRGOLIC et al., 1977), o que interfere diretamente nos processos de geração de energia no interior da célula e, possivelmente, no processo de fotossíntese. De fato, a internalização do arsenato por organismos (plantas e anfíbios, por exemplo), é majoritariamente através de transportadores de fosfato. Segundo Sanders e Windom (1980), o fitoplâncton prontamente capta o As^{5+} , e incorpora uma pequena porcentagem no interior da célula. A maioria do As^{5+} é reduzido, metilado e relançado ao meio. Essa captação e subsequente liberação em uma forma reduzida ou metilada causa grandes mudanças na especiação de arsênio no meio de cultura; mais de 50% do As^{5+} pode ser reduzido. A adição geralmente causa um aumento na proporção de arsênio orgânico. Arsenato e fosfato competem em sítios de captação de células de algas.

Zhou e colaboradores (2010) verificaram um decréscimo na atividade celular de *Halobacillus* sp. Y35 exposta a As^{3+} . A principal razão atrás deste fenômeno é que as células têm que reduzir a atividade metabólica normal para aumentar a habilidade de detoxificação celular. Em outras palavras, a função de detoxificação vai substituir algumas funções fisiológicas convencionais para resistir ao envenenamento. Shaheen, Mahmud e Sem (2007), verificaram a sobrevivência das espécies *Phormidium* sp., *Nostoc* sp., *Anabaena* sp. e *Calothrix* sp. após adições de arsenato de sódio até 1000 mg/L no meio de cultivo. A mesma concentração de 1000 mg/L resultou na morte das células de *Aphanothece* sp., que são unicelulares, e *Cylindrospermum* sp., que são filamentosas. Por outro lado, na mesma concentração (1000 mg/L) Murray e colaboradores (2003) observaram que houve uma maior produção de biomassa de *Chlorella vulgaris* (FERREIRA, 2013). Já Suhendrayatna, Ohki e Maeda (1999) verificaram que *Chlorella vulgaris*, cultivada em meio aquoso, apresenta, após 24 horas de incubação, 0,610 mg/g de As^{3+} . Estas observações podem sugerir que a exposição ao arsênio pode ter um papel na seleção de espécies dominantes em ambientes contaminados.

Neste trabalho, como organismo-teste para avaliar os efeitos tóxicos do arsênio, foi selecionada a espécie de cladóceros internacionalmente padronizada *Daphnia magna*. Em geral, os cladóceros da família Daphnidae são os organismos-teste

preferencialmente utilizados em ensaios ecotoxicológicos, principalmente por constituírem um grupo amplamente distribuído em habitats dulcícolas; por ocuparem uma posição estratégica nas cadeias alimentares, comportando-se como herbívoros através da ingestão de algas e bactérias e constituindo uma fração significativa da dieta de numerosas espécies de peixes e outros predadores; por possuírem estabilidade genética, pois a reprodução assexuada do tipo partenogenética permite a maximização da taxa de crescimento populacional, uma vez que todos os descendentes são fêmeas, além da preservação das combinações genéticas, obtendo-se populações homogêneas e com sensibilidade constante; por apresentarem ciclos vitais relativamente curtos e pequena dimensão corpórea, requerendo pequenos volumes de água, o que facilita seu cultivo e manutenção em laboratório, e finalmente por possuírem sensibilidade a um amplo espectro de substâncias (MOREIRA, 2007; COELHO, 2008).

A *Daphnia* (Figura 8), também conhecida como “pulga d’água”, tem sido amplamente utilizada como indicador biológico em estudos e controle da qualidade da água, e em testes de toxicidade na avaliação de efluentes (LAITANO et al., 2006; TOUMI et al., 2014).

Figura 8 - *Daphnia similis* vista ao microscópio (Fonte: Knie e Lopes, 2004).



A daphnia é um microcrustáceo filtrador, alimenta-se de algas, bactérias, protozoários e detritos orgânicos presentes na água, facilmente encontrada em lagos, represas e lagoas de águas continentais e, como parte do zooplâncton, ocupa uma importante posição nas cadeias alimentares aquáticas. É classificada taxonomicamente no filo Arthropoda, subfilo Crustacea, classe Branchiopoda, ordem Diplostraca, subordem Cladocera, família Daphnidae (JACONETTI, 2005; BRENTANO, 2006; FORGIARINI, 2006; LAMEIRA, 2008). A ordem *Cladocera* contém 11 famílias e aproximadamente 600 espécies, popularmente conhecidas como pulgas d'água. A maioria vive em águas doces, pertencendo ao plâncton ou aos bentos, mas algumas são intersticiais e planctônicas de águas salgadas (RIBEIRO, 2011).

Ela mede cerca de 0,5 a 5,0 mm de comprimento. O corpo, exceto a cabeça e as antenas, é protegido por uma carapaça transparente, aparentemente bivalve, porém constituída por uma única peça dobrada, com uma abertura ventral. O olho composto, bem evidente na cabeça, é sensível à mudança da qualidade e quantidade de luz. O ocelo, pequeno, localizado junto ao olho, é sensível à luz violeta. O primeiro par de antenas (menores, daí serem denominadas de antênulas) situa-se na porção ventral da cabeça, próximo à boca, e sua principal função é a orientação através de cerdas sensitivas. Já as antenas do segundo par, inseridas lateralmente, são muito longas, bifurcadas e providas de um número variável de cerdas rígidas; funcionam como remos e são responsáveis pelo seu característico impulso natatório para frente (MARTINS, 2008b).

Os microcrustáceos, de uma forma geral, desempenham um papel importante na cadeia alimentar, pois se alimentam de produtores primários se representam a maior fonte de alimento para consumidores secundários, como peixes e outros vertebrados. Assim, podem atuar como vetores na transferência de toxinas, bem como mudanças na população e no comportamento destes organismos podem interferir nos outros níveis tróficos do ecossistema aquático (MARTINS, 2008b; SHAMS et al., 2014).

De acordo com Knie e Lopes (2004), é viável a utilização da *Daphnia magna* como um organismo teste, pelo fato de seus descendentes serem geneticamente idênticos, característica esta que confere uma uniformidade de respostas nos ensaios, além da fácil

reprodução destas em laboratórios, sob condições controladas. Em comparação com outros microcrustáceos, seu tamanho é relativamente grande, o que fornece maior facilidade ao manuseá-las.

2.7 Modelos cinéticos de adsorção

Os estudos cinéticos são de grande importância, pois é por meio dos modelos cinéticos que se obtêm informações sobre o comportamento do adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo de adsorção (ALVES, 2013). O estudo cinético descreve a velocidade de remoção das espécies de interesse, a qual determina o tempo de residência dessas espécies na interface sólido-líquido. Tendo como objetivo a utilização de um processo de adsorção na descontaminação de efluentes industriais, é importante avaliar a velocidade com que os contaminantes são removidos da solução para dimensionar adequadamente os sistemas de tratamento dos efluentes (MAGDALENA, 2015).

Vários modelos cinéticos são relatados na literatura e dentre estes, os que serão estudados neste trabalho são: modelo de Lagergreen (pseudo-primeira ordem) e modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem).

Devido às limitações do uso de equações linearizadas, por exemplo, o aumento do erro durante o processo de transformação dos dados, recomenda-se o uso não linearizado de equações cinéticas de adsorção, em função de sua vasta eficiência em relação às formas linearizadas (EL-KHAIARY, MALASH e HO, 2010).

2.7.1 Equação de Lagergren (pseudo-primeira ordem)

A primeira equação de taxa estabelecida para um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, também chamada de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e é baseada na capacidade de adsorção do sólido. O modelo de Lagergren assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em

qualquer tempo. Esse modelo assume ainda que a adsorção é um processo de “falsa” ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pela equação 1 proposta por Langergren (1898):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Sendo: k_1 a constante da velocidade de adsorção (min^{-1}); q_e e q_t representam as capacidades de adsorção (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo “ t ” (min). Os valores de k_1 e q_e são obtidos em um gráfico q_t versus t (ARRIBAS, 2009; MARQUES NETO, 2010).

2.7.2 Modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem)

Segundo Ho e McKay (1998), o modelo de pseudo-segunda ordem é baseado na sorção da fase sólida, sendo que a etapa limitante do processo é a adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento de elétrons devido a forças covalentes existentes entre o adsorvente e o adsorbato. O modelo de pseudo-segunda ordem é representado pela equação 2:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

Na qual k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as capacidades de adsorção de arsenato (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo “ t ” (min). A partir de um gráfico q_t versus t , pode ser obtido o valor de k_2 e q_e . De acordo com Bertolini e Fungaro (2011) a constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), para t_0 , como segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

2.8 Teste de equilíbrio de adsorção (Isotermas de adsorção)

O equilíbrio de adsorção é geralmente descrito por uma equação de isoterma, cujos parâmetros expressam as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente, em pH e temperatura fixos (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich (modelos com dois parâmetros) foram aplicados neste trabalho para avaliar os dados experimentais de equilíbrio e obter algumas informações importantes acerca das propriedades da superfície da zeólita e sua afinidade com o íon arsenato (As^{5+}).

2.8.1 Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido. O modelo da isoterma de Langmuir segue as seguintes hipóteses: as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados; cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada); a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende de outras espécies em sítios vizinhos. É o modelo mais simples das isotermas de adsorção e pode ser expressa pela equação 4:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Onde: q_e é a quantidade de arsênio adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e é a concentração de arsênio em solução no equilíbrio (mg.L^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de sorção do arsênio por unidade de massa zeólita a formar uma monocamada completa na superfície (mg.g^{-1}); K_L é a razão entre a constante cinética de sorção e a constante cinética de dessorção (L.mg^{-1}). Para verificar se a adsorção é ou não favorável na isoterma de Langmuir, determina-se o parâmetro de equilíbrio R_L (constante adimensional), segundo a equação abaixo, onde C_0 corresponde à concentração inicial mais alta do metal (Mg.L^{-1}) e K_L à

constante de Langmuir; se o valor de R_L ficar entre 0 e 1 a adsorção é favorável (SHINZATO, 2007; MELO, 2009; TOLEDO et al., 2011; GLITZ JUNIOR, SCHEUFELE e MÓDENES, 2013; SCHEUFELE et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_o)} \quad (5)$$

2.8.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich assume a existência de multicamadas, com uma distribuição exponencial de sítios de adsorção com energias diferentes. Os sistemas reais podem ser mais bem representados por este tipo de isoterma, que é expressa pela equação 6:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Onde: q_e é a quantidade de arsênio adsorvido por grama de adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) C_e é a concentração de arsênio em solução no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Os parâmetros K_F e n correspondem à constante de capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e constante de intensidade de adsorção (considerada favorável na faixa entre 2 e 10). São indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e a concentração, respectivamente (SHINZATO, 2007; MELO, 2009; GLITZ JUNIOR, SCHEUFELE e MÓDENES, 2013; SCHEUFELE et al., 2014).

3. METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram utilizados sem purificações adicionais. Uma solução salina de íons arsenato (As^{5+}) de 50 mg/L foi preparada a partir da solubilização do padrão analítico de arsenato de sódio heptahidratado ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, VETEC, 100%) em água deionizada. O caulim utilizado neste trabalho, proveniente da região de Juazeirinho (Paraíba) foi obtido pela empresa Rocha Minérios LTDA, situada em Campina Grande (PB), e fornecido pela empresa Colorminas – Colorifício e Mineração, situada em Içara no estado de Santa Catarina. A fonte de material alcalino empregado na síntese foi o hidróxido de sódio PA.

3.1 Síntese de zeólita 4A a partir de caulim

O procedimento de síntese de zeólita 4A a partir do caulim branco proveniente do estado da Paraíba foi baseado nos trabalhos de Melo (2009) e Moreira (2013), com algumas adaptações. Primeiramente é realizada a ativação térmica da caulinita, onde o caulim é submetido, em uma mulfla, a uma temperatura de 850°C por 2 horas, tornando-se metacaulim. Uma amostra de 3,0g deste metacaulim obtido foi adicionada a um recipiente de teflon/alumínio juntamente com 30 mL de uma solução de hidróxido de sódio 1,25 mols/L, sob agitação mecânica para homogeneização; este sistema foi colocado em estufa, a 150°C, por um período de 4 horas à pressão autógena, para que ocorresse a reação hidrotérmica de formação de zeólita 4A. O material resultante foi centrifugado e lavado com água e até pH próximo a 7, e em seguida seco em estufa a 100°C por aproximadamente 15 horas.

3.2 Caracterização química e mineralógica dos materiais

No presente estudo, o caulim e a zeólita produzida foram caracterizados pelas técnicas de Difração de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Energia Dispersiva (EDS) a fim de se

caracterizar o caulim e verificar seu potencial como matéria prima para a produção de zeólita A. A técnica de ICP-MS foi empregada para detectar as concentrações de arsenato de sódio das soluções padrão e as concentrações remanescentes em solução após o procedimento de remoção empregando zeólita 4A.

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A verificação das fases cristalográficas do caulim e da zeólita foi realizada mediante medidas de difração de raios-X realizadas no laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um difratômetro Pan Analytical (modelo X'pert Pro Multi-Purpose). Os ensaios foram conduzidos com irradiações variando de 5 a 25° 2 θ , com intervalo de 0,05° 2 θ para cada segundo, utilizando radiação proveniente de um tubo de cobre com K α de 1,5406 Å, operando a 40 kV e 30 mA. O tratamento de dados foi realizado utilizando o software Origin versão 6.0 como padrão para auxílio na análise quantitativa. Os difratogramas obtidos foram utilizados para a identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e para a determinação do percentual de cristalinidade.

3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho médio para o caulim e a zeólita foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR (modelo IR Prestige-21) situado no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A amostra foi macerada juntamente com brometo de potássio (KBr) contendo 2% (p/p) de amostra, e depois prensada no formato de pastilha. A análise foi realizada por transmitância, com uma velocidade de 0,2 cm/s e resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo de 4000-400 cm⁻¹ e os gráficos foram plotados no programa Matlab®.

3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

O ensaio foi realizado em um espectrofotômetro da marca Philips (modelo PW 2400) e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) com tubo de 3 kW e alvo de Ródio, localizados no Laboratório de Análises do Senai da Cidade de Criciúma-SC.

3.2.4 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DSC)

Através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram feitas investigações sobre a estabilidade termodinâmica do caulim. As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60 Shimadzu) pertencente ao laboratório de Energia e Meio Ambiente da UFSC, utilizando-se cadinho de platina, em atmosfera de ar sintético e razão de fluxo de 50mL.min⁻¹. A razão de aquecimento de 20 °C/min.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva (MEV)

As análises das amostras foram realizadas em um aparelho da marca Philips (modelo XL30) do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da UFSC, e em outro aparelho Jeol (modelo JSM-6390LV), do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram preparadas sob fita de carbono e recobertas com filme fino de ouro (da ordem de nanômetros), para serem observadas no MEV, utilizando-se os elétrons secundários emitidos pelas amostras.

3.2.6 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma (ICP – OES)

As amostras contendo arsenato foram quantificadas por meio da técnica de ICP-OES, procedimento 3120B descrito em *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (RICE et al., 2012). O equipamento utilizado foi o ICP-OES (Agilent Technologies)

Modelo 710, com tocha horizontal e injetor automático. Os resultados foram expressos em mg/L

3.3 Ensaios de remoção de arsênio

A metodologia do ensaio consiste basicamente na suspensão e agitação da mistura de uma determinada quantidade de massa conhecida do material sólido adsorvente com um volume conhecido de solução contendo arsenato, de concentração inicial conhecida, em um recipiente fechado, sob uma temperatura específica, por um tempo determinado, até que o equilíbrio físico-químico seja estabelecido. A quantidade adsorvida é determinada através da diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração do equilíbrio após o tempo de mistura com o adsorvente.

Os ensaios de adsorção foram realizados frascos Erlenmeyer de capacidade de 100 mL contendo 40 mL de solução estoque de arsenato de sódio 50 mg/L, mantidos à temperatura ambiente (22 °C) sob agitação a 110 min⁻¹ em Agitador B.Braun Certomat® HK BIO1-0008 por 12 horas. Foram feitos testes na faixa de pH de 3,0 a 8,0 empregando diferentes massas de zeólita (250, 500 e 1000 mg, mantidos em estufa Tecnal TE-393/2 a 50 °C por um período de 24 horas a 90°C). Posteriormente ao ensaio, o sistema foi centrifugado a 3000 rpm durante 10 minutos; alíquotas do sobrenadante foram filtradas através de filtros de seringa de 0,45 µm e a concentração de arsênio foi determinada por ICP-OES.

3.3.1 Cinética de remoção de arsenato de soluções aquosas empregando a zeólita 4A produzida

Nos ensaios de remoção, empregou-se o As na forma pentavalente, pois é a forma predominante em ambientes aquáticos. A metodologia empregada nos ensaios de cinética de adsorção foi realizada a partir de adaptações dos trabalhos dos seguintes autores: Zeng (2004), Zamudio et al. (2009), Medina et al. (2010), Toledo (2010), Chammui et al. (2014), Du et al. (2014) e Kwok et al. (2014). Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente (22 °C) sob agitação de 110 rotações min⁻¹ em Agitador B.Braun Certomat® HK

BIO1-0008 por 12 horas. Em frascos Erlenmeyer de capacidade de 100 mL contendo 1,0g de zeólita 4A foram adicionados 40 mL de solução estoque de arsenato de 50 mg/L. Dados cinéticos foram obtidos nos tempos 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 360, 540 e 720 minutos. Após, cada amostra de líquido foi analisada no ICP-MS para a determinação da concentração de arsenato restante e calculou-se a capacidade de adsorção q_t (mg.g⁻¹) da zeólita 4A conforme a equação 7:

$$q_t = V \frac{C_0 - C_f}{w} \quad (7)$$

Sendo: V o volume da solução de arsenato (L); C_0 a concentração inicial de arsenato na solução (mg.L⁻¹); C_f é a concentração final de arsênio na solução (mg.L⁻¹); w é massa do adsorvente (g). Com os dados da capacidade de adsorção devidamente calculados foram ajustados no software MATLAB utilizando o Toolbox Curve Fitting, com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho e McKay.

3.3.2 Estudo das isothermas de adsorção de íons arsenato em zeólita 4A

Previamente ao ensaio, amostras de zeólita foram mantidos em estufa Tecnal TE-393/2 a 50 °C por um período de 24 horas. As isothermas de adsorção do arsenato são avaliadas à temperatura controlada (22 °C) e a pH ≈ 6.0. Amostras de 100, 250, 500, 750, 1000 e 2000 mg de zeólita foram adicionados em frascos Erlenmeyer de capacidade de 100 mL juntamente com 40 mL de solução estoque de arsenato de 50 mg/L, e o sistema foi mantido em contato e sob agitação controlada de 110 rotações min⁻¹ em Agitador B.Braun Certomat® HK BIO1-0008 por 12 horas. Após, cada amostra de líquido foi analisada no ICP-MS para a determinação da concentração de arsenato remanescente.

3.3.3 Ensaios ecotoxicológicos

Para determinação do grau de ecotoxicidade da zeólita 4A e do arsenato de sódio a organismos do nível trófico dos consumidores primários foi utilizada a metodologia descrita na NBR 12.713 (ABNT, 2009) e no Manual de Implementação de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos (CETESB, 1990). Esta metodologia consistiu na exposição de indivíduos jovens de *Daphnia magna* a várias diluições da solução de arsenito de sódio utilizada.

No cultivo e testes com os indivíduos de *D. magna* foi utilizada água de diluição, com dureza total de 40 a 48 mg.L⁻¹ de CaCO₃ e pH entre 7,2 e 7,6. De acordo com a metodologia seguida, a água de diluição foi considerada aceitável desde que a morte dos indivíduos-testes durante 48 horas de contato, não excedesse a 10% do número inicial de indivíduos.

Para cultivo da alga alimentar, manteve-se uma cultura-estoque que serviu como inóculo, mantida de 4 a 10 °C, em meio líquido, por no máximo um mês, para obtenção de células viáveis para semeadura. Conforme o mencionado por Buratini e Aragão (2012), a qualidade nutricional do alimento fornecido às culturas de microcrustáceos da Família Daphniidae utilizados em ensaios ecotoxicológicos, pode determinar diferenças no seu desenvolvimento (especialmente sobre a longevidade e a reprodução) e na sua sensibilidade a agentes tóxicos. O recipiente foi coberto com tampa de vidro para evitar possíveis contaminações pelo ar.

Um dia antes de se iniciar o teste, dois lotes de fêmeas ovígeras foram separados das culturas, com auxílio de pipeta Pasteur de borda arredondada de 5 mm de diâmetro, e colocados em recipientes de vidro (Becker de 5000 mL) limpos, com 2 litros de água de diluição. Após este procedimento, os organismos foram alimentados com um volume de suspensão algácea de *Selenastrum* de forma que cada organismo recebesse cerca de 3,2x10⁶ células e 0,02 mL de ração para peixe solubilizada. Após 15 horas, as fêmeas adultas de *D. magna* foram retiradas com auxílio de pipeta Pasteur e recolocadas nas culturas de origem. Os organismos jovens obtidos (com 6 a 24 horas de idade) a serem testados foram previamente alimentados, pelo menos com uma

hora de antecedência, já que durante o período de teste não deve ser fornecido alimento.

Os ensaios de toxicidade com zeólita foram executados empregando 5 concentrações diferentes, de 2g, 1g, 0,5g, 0,250g e 0,125g. Para o controle foi utilizada água de diluição. Em tubos de ensaio, para cada concentração foram realizadas quatro réplicas com 5 organismos cada.

Para os ensaios com arsenato, foram realizadas 5 diluições, preparadas com precisão volumétrica, em progressão geométrica de razão 2. As soluções-estoque empregadas nos ensaios foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, onde foram adicionadas, com o auxílio de pipetas volumétricas, as amostras e água de diluição, de modo a se obter as concentrações desejadas. Para cada amostra foram realizadas quatro réplicas com 5 organismos cada.

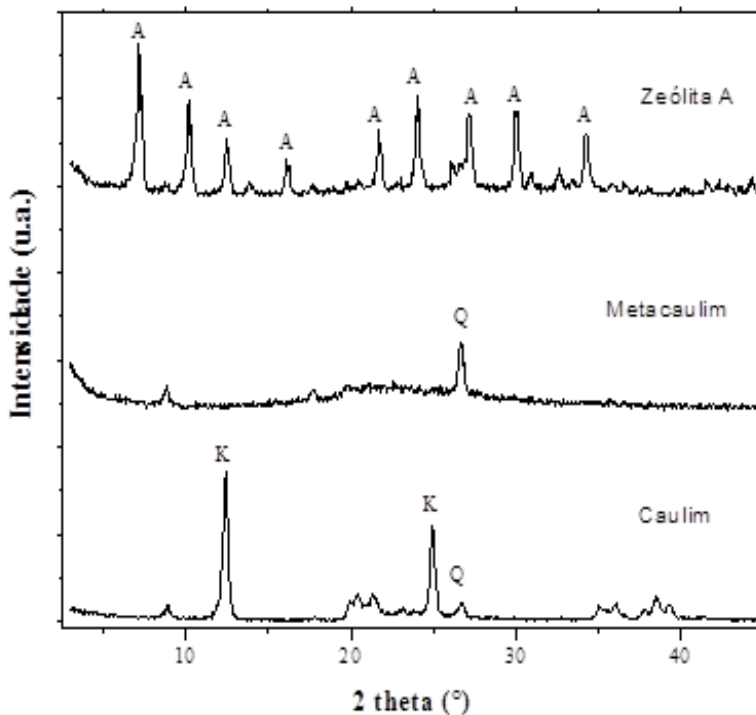
O ensaio foi conduzido a 20 ± 2 °C, durante 48 horas, em ambiente escuro e sem alimentação. Ao final deste período efetuou-se a contagem dos organismos imóveis, estabelecendo-se o intervalo de concentrações delimitado pela menor concentração que causa imobilidade a 100% dos organismos e a concentração mais elevada na qual não se observa imobilidade dos organismos. Os resultados foram analisados no programa estatístico *Probit* que forneceu a dose letal de ecotoxicidade para 50% dos indivíduos testados (CL_{50}).

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização química e mineralógica

De acordo com o difratograma de raios X disposto na Figura 9, o caulim estudado apresenta constituição essencialmente caulínica, com picos de difração em 2θ igual a 12,32 e 25,00. Este material também apresentou um pico de quartzo de menor intensidade quando comparado aos picos principais da caulinita, localizado em 2θ igual a 26,70. Ayele et al. (2015) verificaram que o caulim da Etiópia também possui consistência essencialmente caulínica. Após a metacaulinização, o difratograma do metacaulim exibiu uma significativa mudança em comparação ao caulim não calcinado, o qual é caracterizado pelo desaparecimento de reflexões fortes e agudas de caulinita, acompanhado pelo surgimento de uma banda larga caracterizada pela elevação do *background*, indicando assim a existência de material amorfo contendo sílica. Detecta-se também um pico referente ao quartzo, que já estava presente no material de partida (caulim) e por isso não é considerado produto de síntese. Segundo Moraes, Machado e Pergher (2003), o tratamento térmico a temperaturas elevadas destrói principalmente a estrutura da caulinita.

Figura 9 – Difratoograma de raios X do caulim, da fase metacaulim e da zeólita 4A



Já o difratograma referente à zeólita 4A produzida a partir do caulim apresenta padrão difratométrico representado por picos estreitos e bem delineados, conforme foi reportado por Treacy e Higgins (2001) e Gougazeh e Buhl (2014). Os resultados estão de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Maia e colaboradores (2007) e Santos e colaboradores (2013). Bertolino et al. (2009), ao estudarem o caulim proveniente da fazenda Gameleira, em Silvânia (GO), verificaram que este apresenta difratogramas de DRX com picos característicos de caulinita e quartzo, e secundariamente picos de muscovita, haloisita e sericita, demonstrando que este caulim é essencialmente caulínico.

Os resultados da análise de FRX (Tabela 1) confirmam que o caulim é principalmente composto por caulinita, com menores quantidades de quartzo e outras impurezas incluindo óxidos metálicos.

Tabela 1 – Composição química (% óxidos) do caulim e da zeólita 4A sintetizada obtida pela técnica de FRX

Constituintes	Metacaulim	Zeólita A
SiO ₂	53.49	41.85
Al ₂ O ₃	44.13	32.30
Na ₂ O	0.18	17.03
Fe ₂ O ₃	0.42	0.33
K ₂ O	0.93	0.70
P ₂ O ₅	0.07	0.05
CaO	0.06	0.05
TiO ₂	0.05	0.05
MnO	0.05	0.05
MgO	0.05	0.07
Perda ao fogo	0.35	7.77
Total	99.78	99.99
Razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.21	1.29

O caulim de Juazeirinho é composto predominantemente por SiO₂ e Al₂O₃, que juntos correspondem a 97,62% de sua composição química; a razão Si/Al deste material é de 1,2, bem próxima à unidade, que é a razão esperada para a síntese da zeólita 4A. De acordo com Novembre e colaboradores (2011), a relação molar de SiO₂/Al₂O₃ da zeólita 4A é a mesma do caulim e do metacaulim. Ayele et al. (2015), em seu estudo de caracterização do caulim proveniente da Etiópia, verificaram que este também é composto majoritariamente por SiO₂ e

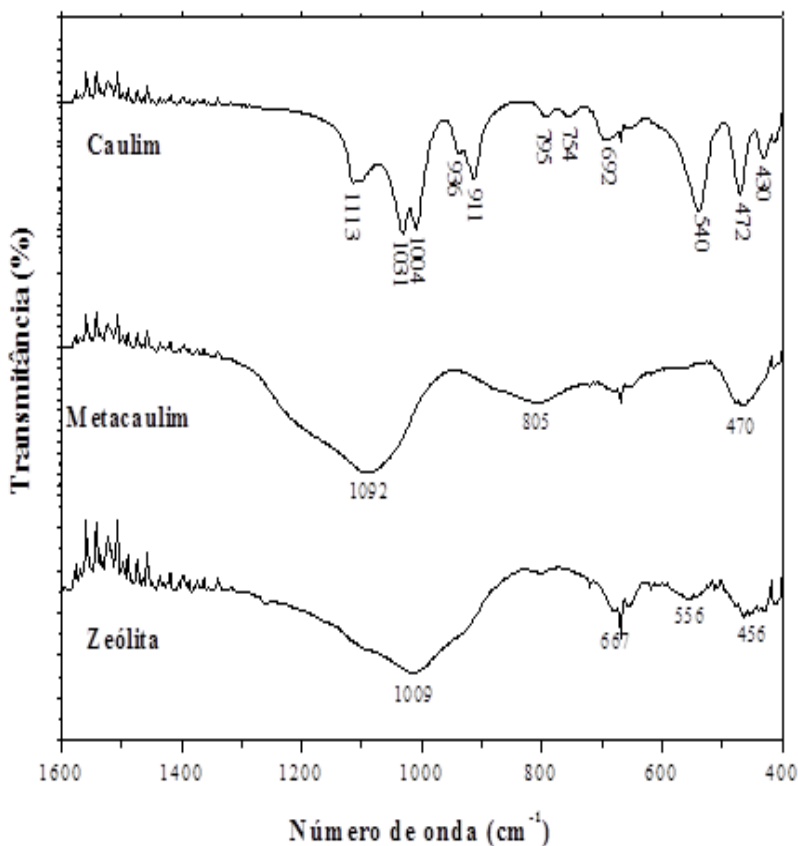
Al_2O_3 , com teores de 54,7% de SiO_2 e 34,0% de Al_2O_3 para o caulim puro (razão de $\text{Si}/\text{Al} = 1,4$); para o caulim purificado, estes valores foram de 42,2% para o SiO_2 e de 36,0% para o Al_2O_3 (razão de $\text{Si}/\text{Al} = 1,0$). Gougazeh e Buhl (2014), obtiveram teores de 53,86% de SiO_2 e 32,45% de Al_2O_3 para o caulim proveniente da Jordânia, enquanto que Bertolino et al. (2012) obtiveram valores de SiO_2 variando de 41,2 a 45,5% e o Al_2O_3 de 35,2 a 39,1% para as amostras de caulim localizadas no município de Prado no Sul da Bahia. Bouzerara et al., 2006 verificou a composição química do caulim da região de Guelma (Algeria) é de 43,69% de SiO_2 e 37,27% de Al_2O_3 . Carneiro et al. (2003) verificaram que o caulim branco da região de Rio Capim, possui teores de 43,16% de SiO_2 e 39,06% de Al_2O_3 , que se aproximam dos valores teóricos estabelecidos para a caulinita.

Ainda de acordo com a Tabela 1, Fe_2O_3 e Na_2O (fundentes) estão em menores proporções. Encontra-se em pequena fração de K_2O no caulim, oriunda de feldspatos, que, segundo Souza, Harima e Leite (2007), são agentes fundentes que influenciam diretamente nas transformações de fases durante o aquecimento. Bertolino et al. (2009), ao estudarem o caulim proveniente da fazenda Gameleira, em Silvânia (GO), verificaram que este possui uma elevada concentração relativa de óxido de ferro, o que reduz a alvura e compromete a aplicação do caulim beneficiado; ainda, obtiveram valores de SiO_2 variando de 62,59 a 72,65% e o Al_2O_3 de 16,99 a 22,47%. Os altos teores de SiO_2 obtidos indicam grande concentração de quartzo no caulim. Senoussi et al. (2016) estudaram um caulim extraído de uma montanha no leste da Argélia (Djebel Debagh) e verificaram que este apresenta uma grande quantidade de Al_2O_3 em sua estrutura, com na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,14. Em adição, foi evidenciada também a presença de grande quantidade de Fe (III), Mg, Na, Mn e Ca.

A espectrometria de infravermelho foi utilizada como técnica complementar à DRX. A Figura 10 ilustra o espectro de Infravermelho do caulim, do metacaulim e da zeólita 4A. Para o caulim é possível notar bandas bem definidas na região que vai de 4.000 a 700 cm^{-1} , de acordo com as já relatadas na literatura para o caulim (Maia et al. (2007), Saikia e Parthasarathy (2010), Silva, Oliveira e Viana (2012), Aroke, El-Nafaty e Osha (2013) e Teixeira (2015)). O espectro do caulim apresenta picos em números de onda entre 3700 e 3600 cm^{-1} relacionados aos grupos hidroxila, e definem a amostra com

predominância de caulinita em detrimento de outros argilominerais. Os picos cujos números de onda estão entre 1000 a 900 cm^{-1} , mais intensos, são devidos aos modos vibracionais de deformação Al-OH (PAZ, AGÉLICA e NEVES, 2010; GONÇALVES e VASCONCELOS, 2010. SANTOS et al., 2013).

Figura 10. Análise de Infravermelho: caulim (a), metacaulim (b) e zeólita 4A (c).

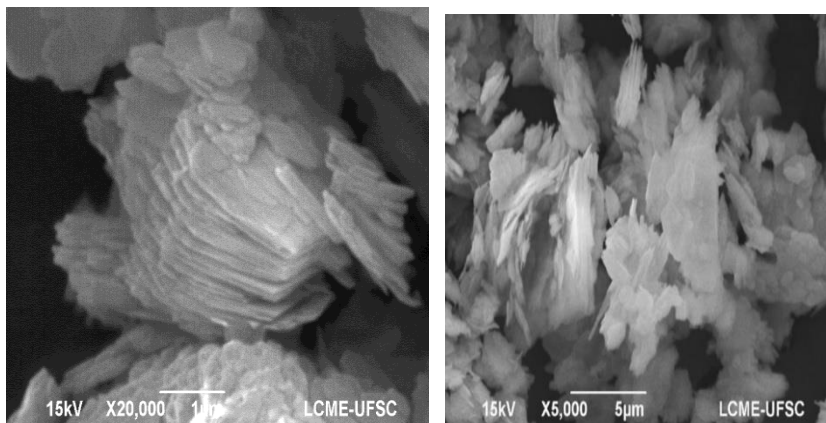


Pode-se verificar que conversão total para metacaulim remove as bandas características do caulim e deixa uma intensa larga banda assimétrica a $\approx 1063 \text{ cm}^{-1}$ como a característica principal. Este resultado está de acordo com o observado por Akolekar, Chaffee e Howe (1997), Gonçalves (2003) e Moraes e colaboradores (2013). A banda a 1092 cm^{-1} do metacaulim foi deslocada para 1040 e 1004 cm^{-1} , o que pode ser devido ao estiramento assimétrico das ligações T-O (T= Si, Al) em aluminossilicatos com estruturas zeolíticas; SiO_2 e Al_2O_3 são transformados em aluminossilicatos durante a reação entre metacaulim e hidróxido de sódio. Suas bandas vibracionais nos espectros de infravermelho são substituídas por uma única banda a cerca de 1000 cm^{-1} , característica de ligações Si-O-Al em tetraedros T-O₄. Ainda, a intensa banda localizada na faixa espectral que vai de cerca de 925 cm^{-1} a cerca de 690 cm^{-1} é devida às ligações Al-O no Al_2O_3 não aparece na zeólita 4A. Gougazeh e Buhl (2014) fizeram observações semelhantes em seu estudo empregando caulim da Jordânia para a síntese de zeólita 4A.

No espectro de infravermelho da zeólita 4A a banda a 467 cm^{-1} é referente às vibrações internas de flexão da ligação T-O₄, enquanto que a banda localizada a 555 cm^{-1} é devida às vibrações dos anéis duplos de quatro membros da zeólita 4A. Em 672 cm^{-1} , encontra-se uma banda atribuída às vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T-O (T= Si, Al); a banda a 1002 cm^{-1} refere-se às vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T-O. A intensa banda que surge em 3445 cm^{-1} e a mais fraca que aparece a 1651 cm^{-1} surgem das moléculas de água e do grupo hidroxila presentes na zeólita 4A. Este espectro é similar àqueles obtidos por Wang e colaboradores (2014) em seu trabalho de síntese de zeólita 4A a partir de caulim natural proveniente de Fujian, China. Estes resultados encontram-se de acordo com o observado por Loiola (2006) e Moreira (2013).

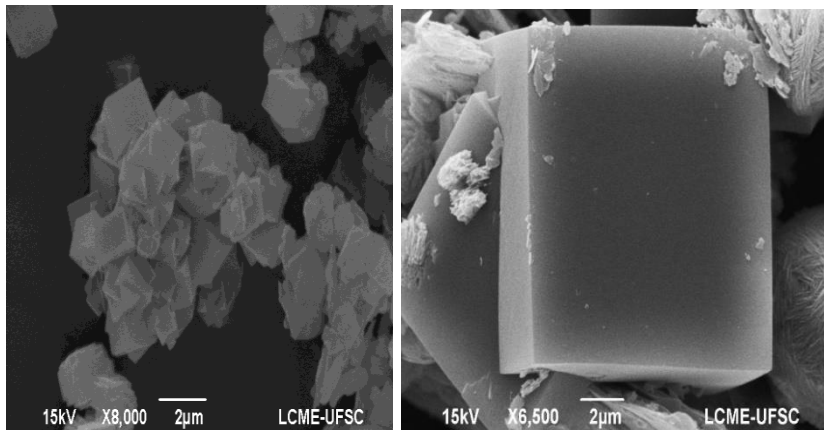
As informações obtidas através do difratograma de raios X para o caulim, metacaulim e a zeólita 4A são corroboradas pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura desses materiais, apresentadas nas Figuras 11 e 12.

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura do caulim (a – aumento de 20.000X) e do metacaulim (b – aumento de 5.000X)



Observa-se que o caulim sem tratamento térmico (Figura 11a) é constituído por lâminas delgadas empilhadas de morfologia pseudo-hexagonal, que é a geometria típica da caulinita. A metacaulinita (Figura 11b), resultante da calcinação do caulim a 850 °C por 2 horas, também apresentou grande aglomeração de partículas com a morfologia pseudo-hexagonal. Não se observou a presença de “bastonetes”, morfologia característica do mineral halóisita.

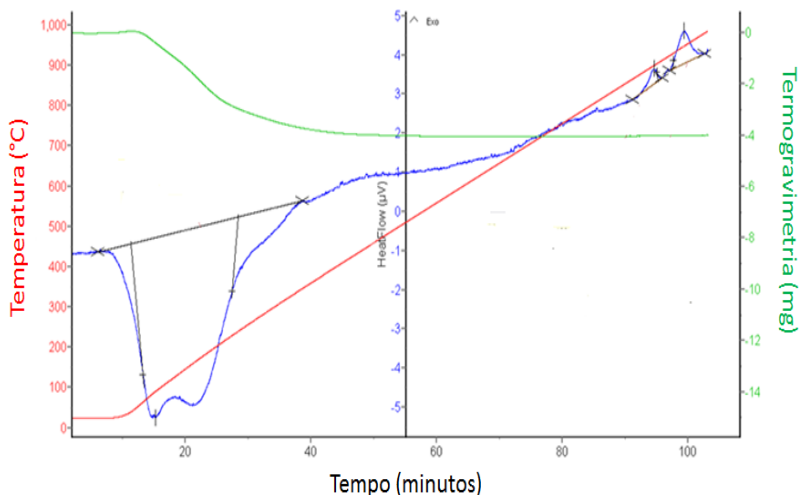
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura da zeólita A (a – aumento de 8.000X) e (b – aumento de 6.500X)



Na Figura 12 pode-se verificar que os cristais produzidos apresentam elevado grau de cristalização, morfologia cúbica e faces lisas, com uma ou outra incrustação, características típicas da zeólita A. Há a presença de uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente metacaulinita que não reagiu. É possível observar, ainda, que embora alguns cristais possuam tamanhos diferentes, eles estão na mesma ordem de grandeza. Maia et al. (2007) e Maia, Angélica e Neves (2008) observaram a mesma característica morfológica em uma zeólita 4A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia.

A Figura 13 apresenta as curvas das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG) da zeólita 4A. A perda de massa é de aproximadamente 4mg.

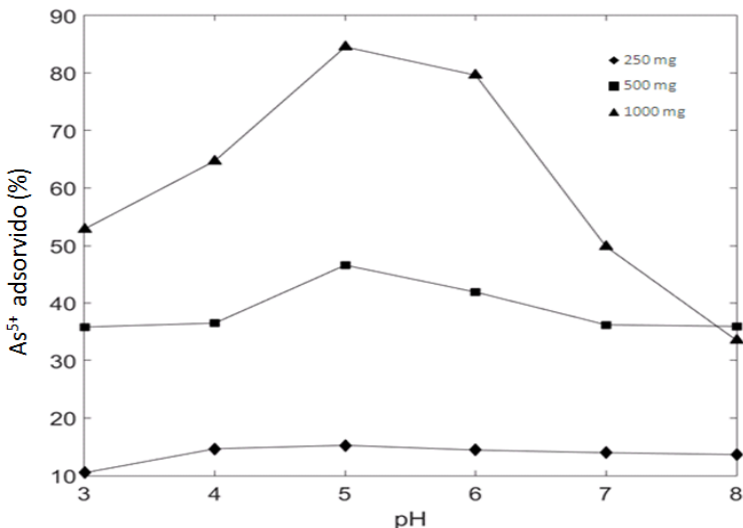
Figura 13 – Análise termogravimétrica da zeólita 4A produzida a partir do caulim proveniente de Juazeirinho (PB)



4.2 Efeito do pH e quantidade de zeólita 4A na remoção de As^{5+} de soluções aquosas

Neste trabalho priorizou-se o emprego do arsênio na forma pentavalente, pois, embora seja menos tóxica quando comparada à forma trivalente, é esta a forma predominante nas condições de pH estudadas. Ainda, em ensaios de remoção prévios a este trabalho, o arsênio na forma trivalente foi pouco removido pela zeólita 4A (a máxima remoção obtida foi de 33,58% de uma solução de arsenito 50 mg/L empregando 500 mg de zeólita).

Figura 14 – Efeito do pH na adsorção de arsenato (As^{5+}) pela zeólita 4A. Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 250, 500 e 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h.



Os dados apresentados na Figura 14 demonstram que a remoção do íon arsenato pela zeólita 4A é maior na faixa de pH de 5,0 a 6,0 (remoção de 82,70% e 79,62%, respectivamente); a partir do pH 6,0 a remoção é diminuída. Frost e Griffin (1977) verificaram em seu trabalho que a adsorção de arsenato em caulinita e montmorilonita revelou valor máximo pH entre 4,0 e 6,0; e que, à medida que o pH aumenta, há um incremento de adsorção de arsenato até um ponto máximo, a partir do qual a adsorção diminui consideravelmente. Hui, Chao e Kot (2005) relataram que o ponto isoelétrico da zeólita 4A é em cerca de pH 8,0. Então, a superfície da zeólita é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que 8 e a remoção reduzida de íons metálicos conforme o pH diminui pode ser devida a este aumento de cargas positivas na superfície da zeólita (HUI, CHAO e KOT, 2005).

Ainda, conforme o mencionado por Machado e Bigatão (2007), o mecanismo de remoção de arsênio dá-se via troca de ligantes. Esses

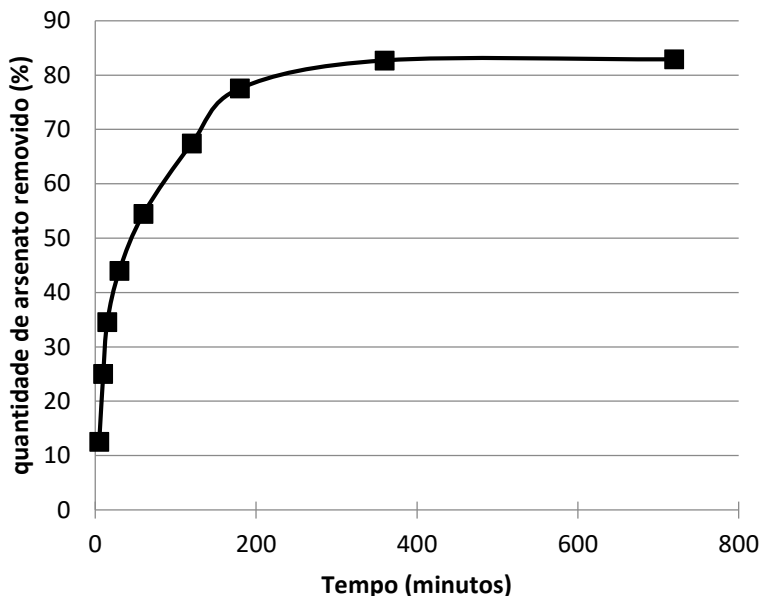
ligantes consistem em grupos aluminol terminais presentes na superfície das zeólitas, de acordo com a seguinte reação: $^{\circ}\text{Al}_T\text{-OH} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow ^{\circ}\text{Al}_T\text{-H}_2\text{AsO}_4 + \text{OH}^-$. Em pH elevado, há uma fraca sorção de H_2AsO_4^- devido à competição com os íons OH^- da solução, enquanto em pH baixo, o arsenato muda de H_2AsO_4^- para H_3AsO_4^0 devido à elevada concentração de H^+ na solução, reduzindo a sorção do arsênio. Por esse motivo o pH das soluções empregadas neste trabalho foi ajustado em 6,0.

Durante o processo de remoção foi verificado um aumento do pH da solução com o decorrer do processo. A remoção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes. O mesmo foi observado por Rida, Bouraoui e Hadnine (2013).

Camacho, Parra e Deng (2011) afirmam que o comportamento de pH sugere que mais de um processo pode ocorrer entre o material adsorvente e o arsênio, e estes são controlados pelas propriedades de pH específicas de cada material. O primeiro processo ocorre bem no começo da adsorção e pode ser resultado de reações de neutralização e da habilidade da zeólita de atuar como um material anfotérico. O segundo processo ocorre nas próximas 24h. Enquanto reações dependentes do pH podem ainda ocorrer na solução de arsênio contendo o adsorvente, reações de troca iônica entre o As^{5+} , na forma de HAsO_4^{2-} , a qual é prontamente disponível para sorção a pH 6,0 e ânions no interior do adsorvente, especificamente Cl^- , podem competir pelo processo de adsorção.

Nos ensaios experimentais, a quantidade de 1000mg de zeólita 4A demonstrou ser capaz de remover 82,7% de íons arsenato de uma solução de concentração 50 mg/L. A remoção é mais rápida nos estágios iniciais de reação (até 30 minutos) e com o decorrer do tempo há uma redução na remoção até o final do processo. Machado e Bigatão (2007) fizeram a mesma observação em seu trabalho empregando uma zeólita produzida a partir de xisto retornado, e verificaram que o equilíbrio foi atingido após aproximadamente 6h de contato.

Figura 15 – Quantidade de arsenato removido (%) de uma solução aquosa pela zeólita 4A. Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h.

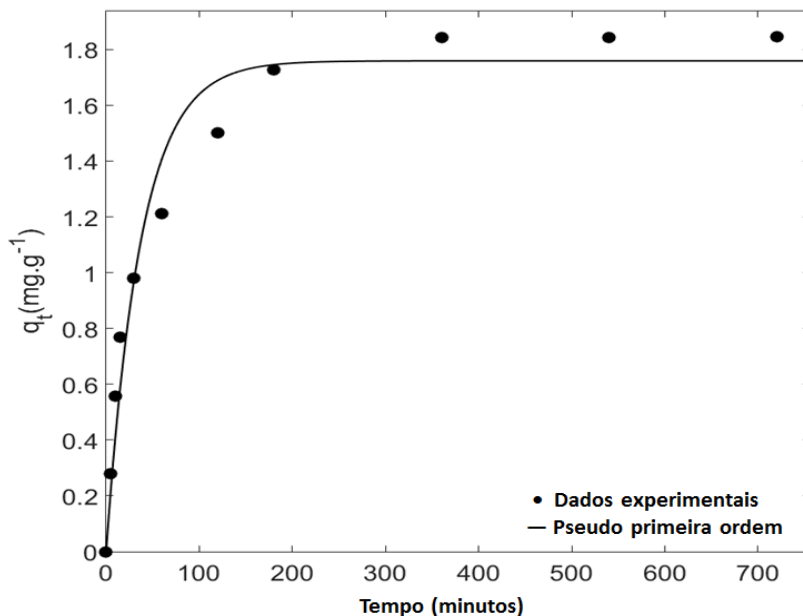


Medina et al. (2010) afirmam que um acréscimo no pH indica que os sítios da superfície estão sendo hidrolisados e as partículas de zeólita estão se tornando negativamente carregadas, o que reduz as taxas de adsorção de arsênio. Por outro lado, quando o pH é reduzido, as partículas se tornam positivamente carregadas e a adsorção de arsênio é favorecida. $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ é dominante em um pH abaixo de 6,9, enquanto que a pH elevado, HAsO_4^{2-} é dominante.

4.3 Estudo cinético de remoção

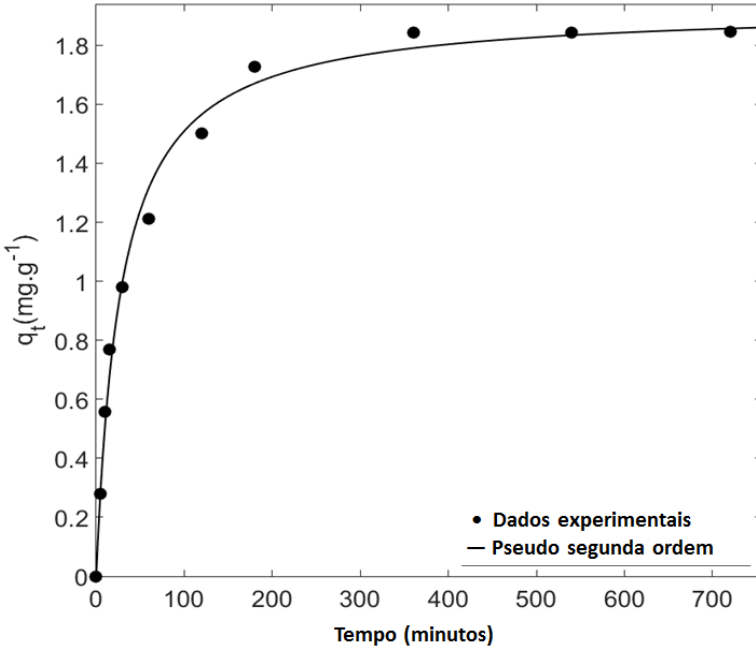
Da aplicação dos modelos matemáticos de Lagergreen (pseudo-primeira ordem) e de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem), os resultados são apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 16 – Modelo cinético de remoção de arsenato de sódio empregando zeólita 4A segundo o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren. Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h, temperatura de 21°C e pH= 6,0



Da aplicação do modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem para a zeólita 4A (Figura 22), obteve-se uma quantidade de arsenato adsorvida no equilíbrio (q_e) de 1,759 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, assim como uma constante cinética (k_1) de 0,02689 min^{-1} ; obteve-se também um coeficiente de correlação R^2 para a zeólita de 0,9659. Fagundes et al. (2008), em seu trabalho sobre a adsorção de As^{5+} pela quitosana ferro-III reticulada, obtiveram as seguintes constantes de velocidade empregando o modelo de Lagergren: a 15 °C, $k = 0,032 \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,982$; a 25 °C, $k = 0,028 \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,983$; a 35 °C, $k = 0,025 \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,969$.

Figura 17 - Modelo cinético de remoção de arsenato de sódio empregando zeólita 4A segundo o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1998). Condições experimentais: concentração de arsenato inicial: 55,68 mg/L, concentração de adsorvente empregada: 1000 mg, agitação de 120 rpm, tempo de reação: 12h, temperatura de 21°C e pH= 6,0



Com a aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1998) para a zeólita 4A (Figura 23) foram obtidos valores de q_e de 1,928 mg.g⁻¹, constante cinética k_2 de 0,01867 g.mg⁻¹.min⁻¹, R^2 de 0,9927. Com os dados de q_e e k_2 obtidos dos ajustes foi possível calcular a velocidade de adsorção para a zeólita 4A ($h= 0,06940$ mg.g⁻¹.min⁻¹). O valor da constante adimensional R_L obtido foi de 0,266, o que demonstra que a adsorção é favorável na isoterma de Langmuir.

Os resultados de q_t não são representativos à cinética de pseudo-primeira ordem, pois estes se afastaram nitidamente dos dados obtidos de q_e (mg.g⁻¹) experimental obtidos. Portanto, os resultados sugerem que o sistema adsortivo em estudo não obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é um

modelo empírico, ele não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e se ajustou muito bem aos dados experimentais obtidos para a zeólita 4A. Isso pode ser confirmado pelo coeficiente de correlação linear obtido, de 0,9927 para a zeólita 4A, e também devido ao valor de q_e (mg.g^{-1}) experimental se aproximar do valor de q_e (mg.g^{-1}) calculado (tabela 1). Comparando os coeficientes de correlação linear obtidos para o ajuste cinético de pseudo-primeira ordem com o resultado obtido para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é possível afirmar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor resultado de R^2 .

Toledo (2010), verificou que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve seu estudo sobre a adsorção e dessorção de $\text{As}^{(5+)}$ pelo compósito magnético hidrotalcita-ferro, cujos parâmetros cinéticos obtidos para a concentração de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ do compósito são $k_2 = 0,515$; $q_e = 0,248$ e $R^2 = 0,999$. Ramírez et al. (2013), em seu estudo da cinética e termodinâmica da adsorção de arsênio em zeólitas P e W modificadas, verificaram que os dados experimentais obtidos também foram melhor interpretados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Oliveira (2014), em seu estudo sobre as interações entre espécies de arsênio e matéria orgânica natural, verificou que o modelo cinético que melhor descreve os processos de adsorção de $\text{As}^{(5+)}$ em amostras de turfa é o de pseudo-segunda ordem. De acordo com Guerra, Airolti e Viana (2010), a cinética de adsorção do $\text{As}^{(5+)}$ em esmectita natural e modificada é complexo, mas parece que o efeito interativo é melhor expresso pelo processo de pseudo-segunda ordem. Baskan e Pala (2011) estudaram a remoção de arsênio de água para consumo pela adsorção em uma clinoptiolita natural e outra modificada. Os autores verificaram que a equação de pseudo-segunda ordem descreveu bem a cinética de adsorção do arsênio.

Adamczuk e Kolodyńska (2015) verificaram que os dados cinéticos obtidos para a remoção de íons de metais pesados de soluções aquosas empregando cinzas revestidas com quitosana foi bem descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem. De acordo com o observado por Yazdani et al. (2016) em seu trabalho sobre a remoção de arsênio de soluções aquosas por feldspatos, a reação de adsorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos do emprego dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a remoção de arsenato de sódio pela zeólita 4A

MODELO CINÉTICO	PARÂMETROS	ZEÓLITA 4A
pseudo-primeira ordem	q_e -experimental (mg.g ⁻¹)	1,843
	q_e -calculado (mg.g ⁻¹)	1,759
	k_1 (min ⁻¹)	0,02689
	R ²	0,9659
pseudo-segunda ordem	q_e -experimental (mg.g ⁻¹)	1,843
	q_e -calculado (mg.g ⁻¹)	1,928
	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,01867
	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,06940
	R ²	0,9927

4.3.1 Isotermas de adsorção

Os dados de remoção no equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich (figuras 24 e 25), os mais comuns citados na literatura para os processos de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir considera que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos idênticos, onde cada sítio retém apenas uma molécula do adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade do material adsorvido e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio e nem entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada. Já o modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (SODRÉ, LENZI e COSTA, 2001; ORTIZ et al., 2003; TOLEDO, 2010).

A isoterma de Langmuir (Figura 24) fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à Capacidade Máxima de Adsorção ($q_{máx}$), e um qualitativo, que expressa a Energia de Ligação (k_L). A isoterma de Freundlich (Figura 25) permite detectar a Capacidade da Zeólita em Reter o Solute (k_F) e obter a Constante de Intensidade da Adsorção (n), que indica a afinidade da zeólita pelo soluto (Tabela 3).

Figura 18 – Modelo de isoterma de Langmuir para os dados experimentais obtidos na remoção de arsenato de sódio (55,68 mg/L) a 21°C e pH= 6,0 em zeólita 4A.

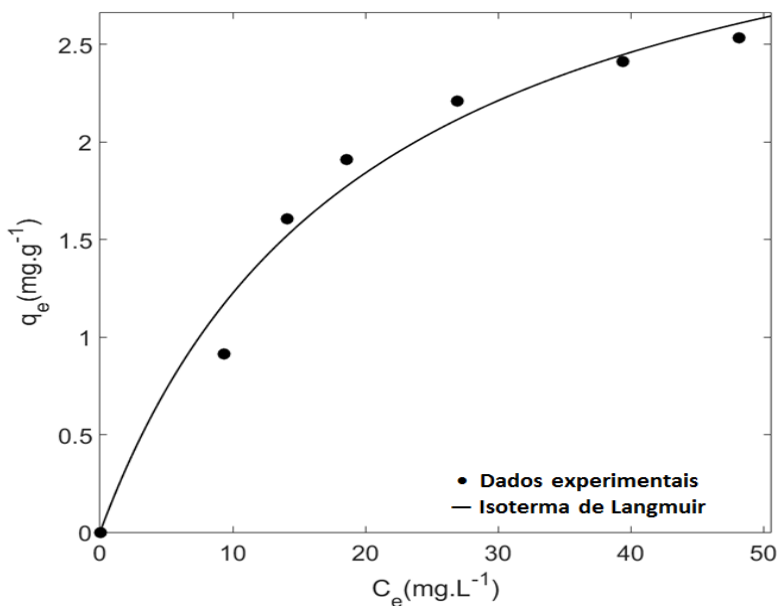
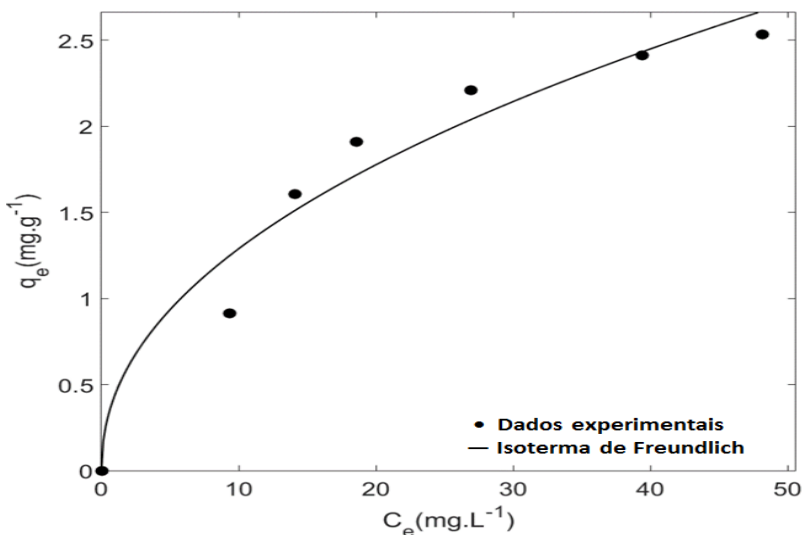


Figura 19 – Modelo de isoterma de Freundlich para os dados experimentais obtidos na remoção de arsenato de sódio (55,68 mg/L) a 21°C e pH= 6,0 em zeólita 4A.



Os parâmetros obtidos para a zeólita 4A aplicando os modelos supracitados para os dados experimentais estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos do emprego dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para a remoção de arsenato de sódio pela zeólita 4A.

ISOTERMA	PARÂMETROS	ZEÓLITA 4A
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	3,703
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,04941
	R_L	0,266
	R^2	0,9788
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)	0,4434
	n	2,158
	R^2	0,9592

Os resultados demonstram que o equilíbrio é mais bem descrito pelas isotermas de Langmuir, uma vez que o coeficiente é alto ($R^2 =$

0,9788). Pelo modelo da isoterma de Langmuir observa-se que o processo de remoção é favorável para a faixa de concentração estudada e que há uma tendência na formação de monocamada do arsenato na superfície da zeólita envolvendo energias uniformes de adsorção.

Toledo (2010) em seu trabalho empregando o compósito HT-Fe para a adsorção de arsênio(⁵⁺) obteve resultados bem descritos pelas isotermas de Langmuir, com coeficientes de correlação altos ($R^2 > 0,977$), e o valor de $q_{\text{máx}}$ de 24,09 mg.g⁻¹ em pH 4,0. Yazdani et al. (2016) em seu trabalho sobre a remoção de arsênio de soluções aquosas por feldspatos obtiveram dados de equilíbrio bem descritos pelo modelo da isoterma de Freundlich.

4.3.2 Ensaios de toxicidade de As⁵⁺ e zeólita 4A a *Daphnia magna*

No ensaio de toxicidade aguda com daphnias empregando amostras de zeólita 4A em suspensão proposto neste trabalho, foi possível observar a deposição deste material no fundo dos tubos de ensaio com o passar do tempo. Nas amostras previamente filtradas, a deposição no fundo dos tubos de ensaio é menor, mas ainda existente. Quanto à ingestão, com o uso do microscópio óptico (Figura 27), é possível verificar acúmulo de zeólita 4A na parte externa do corpo e no trato digestivo das daphnias.

Figura 20 – Imagem de *Daphnia magna* captada no microscópio óptico após 48h



O impacto de partículas suspensas para a biota aquática é dependente de uma série de fatores, incluindo concentração de partículas, duração de exposição, composição química e distribuição de tamanho de partícula. O aumento da concentração de partículas suspensas aumenta a turbidez e afeta a transmissão de luz na coluna d'água. Para invertebrados filtrantes, o efeito mais alarmante é o “entupimento” de seus sistemas filtrantes e órgãos digestivos, reduzindo a eficiência alimentar e, portanto, a redução das taxas de crescimento, causando stress ou até mesmo a morte. Outros impactos fisiológicos associados ao aumento de partículas suspensas incluem redução de fecundidade e tamanho da ninhada (KERR, 1995; VASCONCELOS, 2007; BILOTTA e BRAZIER, 2008; ZHANG et al., 2013).

Organismos aquáticos são propensos à abrasão por partículas ou podem ser enterrados por partículas no fluxo, que sob circunstâncias extremas, podem fazer com que os indivíduos fiquem desalojados ou provocar danos em suas partes do corpo. Os movimentos das daphnias desempenham um papel significativo nas relações tróficas aquáticas ao afetar a taxa de predação, uma vez que movimentos irregulares aumentam a visibilidade de daphnias aos predadores (LOVERN, STRICKLER e KLAPER, 2007; ZHANG et al., 2013).

Quanto maior a quantidade de partículas suspensas na amostra, mais pronunciado é o acúmulo de material suspenso no corpo das daphnias, a ponto de prejudicar sua habilidade de nadar; em alguns casos foi possível observar que a ingestão de material foi tão intensa a ponto de impedir o movimento das daphnias através da coluna d'água, fazendo com que elas afundassem e ficassem no fundo do tubo de ensaio. O mesmo efeito foi observado por Asghari e colaboradores (2012) em seu estudo sobre a toxicidade de várias nanopartículas de ferro em *D. magna*.

Herbrandson, Bradbury e Swackhamer (2003) defendem que a composição de sólidos suspensos pode afetar estoques de energia, uma vez que *D. magna* é um organismo filtrante não-seletivo, a presença de sólidos pode afetar a captação de energia destes organismos. Neste trabalho também foi proposto que o “peso extra” dos sólidos ingeridos pode fazer com que as daphnias afundem, como foi observado no presente trabalho. A equipe de pesquisadores de Robinson, Capper e Klaine (2010) observou que quando ingerida, a argila acumula-se no trato digestivo das daphnias prejudicando a captação de alimentos; os autores também observaram que a *D. magna* pode purgar a argila acumulada no trato digestivo após aproximadamente 30 minutos após ser transferida para um meio limpo, demonstrando que esse “entupimento” do trato digestivo das daphnias é reversível.

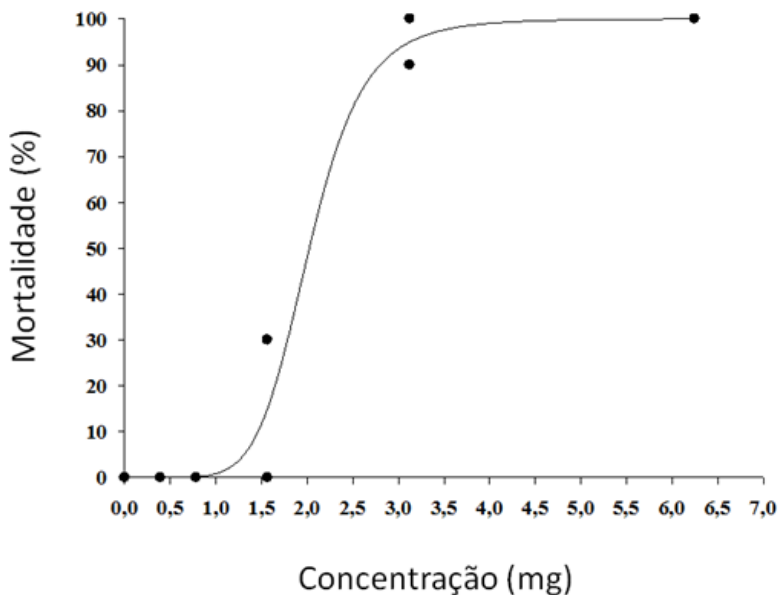
Partículas suspensas apresentam características ambíguas em ecossistemas aquáticos porque elas podem atuar tanto como sorventes de substâncias dissolvidas, como por exemplo partículas tóxicas, ou como agente estressor, inibindo a locomoção e alimentação, conforme já foi observado por Boenigk, Wiedroither e Pfandl (2005), Guerrero et al. (2003) e Ra et al. (2008).

Para a realização dos ensaios de toxicidade aguda empregando *D. magna*, utilizou-se a substância cloreto de potássio para verificar a viabilidade dos organismos testados, e obteve-se um valor de LC₅₀(48h) de 734,670 mg/L, valor este que se encontra dentro dos limites estabelecidos pela norma ABNT 12.713 (2009). Valores próximos (698,800 mg/L) foram encontrados Knapik e Andreatta (2013) e seu estudo empregando os mesmos organismos. Buratini e colaboradores realizaram um estudo no ano de 2004 com a finalidade de avaliar a sensibilidade do cloreto de potássio como substância de referência em

ensaios de ecotoxicidade aguda com *Daphnia similis*, em comparação ao dicromato de potássio e ao cloreto de potássio, em diferentes águas de diluição. Os resultados deste trabalho demonstram que o cloreto de potássio seria mais adequado como substância de referência, pois não sofre a interferência da qualidade da água na sua ecotoxicidade, além de ser mais seguro em relação à sua disposição no ambiente.

Nos testes de toxicidade aguda para o organismo *Daphnia magna* realizados neste trabalho foi observado um valor de $LC_{50}(48h)$ de 1,98 mg/L ($p < 0,0001$) para o As^{3+} (figura 28) e 2,02 mg/L ($p < 0,0001$) para o As^{5+} .

Figura 21 - Percentual de imobilidade/mortalidade de *D. magna* durante o teste de toxicidade aguda empregando As^{5+} (mg/L).



Biesinger e Christensen (1972) encontraram um valor de LC_{50} de 1,4 mg/L de As^{5+} . Lima e colaboradores (1984) obtiveram o valor de LC_{50} de As^{3+} para *D. magna* de 1,5 mg/L, enquanto que Tišler e Zagorc-Končan (2003) obtiveram um valor de LC_{50} (48h) de 2,5 mg/L. Testes

crônicos de toxicidade realizados com daphnídeos por Theegala, Suleiman e Carriere (2007) indicaram que o valor de LC₅₀ (48h) foi de 3,400 mg/L. Shaw e colaboradores (2007) utilizaram *Daphnia pulex* em ensaios de toxicidade e obtiveram valores de LC₅₀ para As³⁺ e As⁵⁺ de, respectivamente, 2,566 e 3,933 mg/L. Suhendrayatna, Oki e Maeda (1999) estimaram que este valor é de 1,7 mg/L para o As³⁺ e 5,0 mg/L para o As⁵⁺.

Miao e colaboradores (2012) relataram que a assimilação de arsênio por daphnias é independente de seu status de fósforo, mas é menor quando a dieta é fosforo-limitada e contém uma alta proporção de arsenito, devido à biotransformação aumentada. Irgolic et al. (1977) realizaram experimentos de crescimento de *Tetraselmis chunii* (alga marinha) e *Daphnia magna* na presença de arsenato inorgânico e verificaram que a alga incorpora o arsênio eficientemente e forma um componente arsênico inorgânico solúvel.

5 CONCLUSÃO

O caulim branco proveniente de Juazeirinho, no estado da Paraíba demonstrou ser um material de constituição essencialmente caulínica, com menores quantidades de quartzo e outras impurezas incluindo óxidos metálicos, demonstrando ser um bom material de partida para a produção de zeólita A.

Foi verificado que o máximo de remoção de íons arsenato pela zeólita 4A ocorreu na faixa de pH que vai de 5,0 a 6,0, e que com o aumento do pH a remoção é prejudicada devido ao fato que os íons OH^- passam a competir com o As^{5+} pelos sítios ativos nas superfícies dos adsorventes. Os resultados obtidos demonstram que a zeólita 4A produzida mostrou ser um bom material para a remoção de As^{5+} de soluções aquosas, sendo que a dose de 1000 mg de zeólita 4A é capaz de remover 82,70% de As^{5+} do meio a pH 6,5. Observou-se que a remoção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados para a remoção de íons arsenato. No equilíbrio, a isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais.

Em relação aos ensaios de toxicidade, para o organismo *D. magna* foram observados efeitos tóxicos com um valor de LC_{50} (48h) de 2,02 mg/L para o arsenato. Durante os ensaios empregando zeólita 4A, foi observado um acúmulo de matéria no trato digestivo e na carapaça dos organismos, que é reversível com a remoção da zeólita do meio de ensaio.

Como sugestões para trabalhos futuros fica o estudo estrutural da zeólita 4A com o intuito de “aperfeiçoar” seu potencial para a adsorção de íons arsenito e arsenato e estudar a adsorção que efluentes “reais” que contenham compostos contendo arsênio ao invés apenas de soluções sintéticas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12713: **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade Aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp.* (Cladocera, Crustacea)**. Rio de Janeiro, 2009. 23p.

ADAMCZUK, A.; KOLODYŃSKA, D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, cooper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 200-212, aug. 2015.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por alumnossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145-1154, nov-dez. 2002.

AHMED, H.; HÄDER, D. P. Monitoring of waste water samples using the ECOTOX biosystem and the flagellate alga *Euglena gracilis*. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, i. 1-4, p.547-560, mar. 2011.

AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, v. 19, i. 5-6, p. 359-365, nov-dec. 1997.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 38, n. 305, p. 34-37, jan-mar. 2002.

ALEJANDRA, V. C. M.; RUBY, M. G.; MARISOL, G. S.; NIDIA, C. G.; Producción de zeolitas de baja sílice a partir de caolín colombiano. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, v. 17, n. 1, p. 109-118, jan-mar. 2016.

ALMEIDA NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Caracterização térmica de argilas bentoníticas destinadas à remoção de metais. In: **VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico**, 17 a 20 de junho de 2012, Atibaia, São Paulo, p. 1-12, 2012.

ALVES, D. N. B. **Remoção de ferro em água de irrigação através de filtragem em areia e zeólita.** 2008. 129p. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Lavras – UFL, Lavras. 2008a.

ALVES, F. C. **Estudo do processo de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita.** 2008. 107p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2013.

ALS Environmental. Chemical search. test method arsenic. Disponível em: <http://www.caslab.com/Arsenic_CAS_7440-38-2/>. Acesso em 01/07/2016.

ANDRADE, J. C. R. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de milho (*Zea mays L.*).** 2009. 77p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará – UFC. Fortaleza, 2009.

ANJOS, C. M. **Utilização de resíduos de caulim em tijolos de solo-cal.** 2011. 78p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Campina Grande, 2011.

ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A.** 2012. 100p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Criciúma, 2012.

ARAGÃO, M. A.; ARAÚJO, R. P. A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.). **Ecotoxicologia aquática** – princípios e aplicações. São Carlos: Rima, 2006. p. 117-152.

AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, v. 60, p. 71-76, dez. 2013.

AROKE, U. O.; EL-NAFATY, U. A.; OSHA, O. A. Properties and characterization of kaolin clay from Alkaleri, North-Eastern

Nigeria. **International Journal of Emerging Technology and advanced Engineering**, v. 3, i. 11, p. 387-392, nov. 2013.

ARRIBAS, D. M. A. **Tratamento de águas contaminadas com arsênio por adsorção em algas**. 2009. 62p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade de Porto. Porto, 2009.

ASSIS, I. R. **Adsorção e disponibilidade de arsênio em solos com diferentes composições mineralógicas**. 2010. 64p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, aug. 2007. 559p.

AYELE, L.; PARIENTE, J. P.; CHEBUDE, Y.; DIAZ, I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 29-36, may 2015.

AZIZULLAH, A.; RICHTER, P.; HÄDER, D. P. Toxicity assessment of a common laundry detergent using the freshwater flagellate *Euglena gracilis*. **Chemosphere**, v. 84, i. 10, p. 1392-1400, set. 2011.

BALDANSUREN, A. **Small Ag clusters supported on an LTA zeolite investigated by CW and pulse EPR spectroscopy, XAS and SQUID magnetometry**. 2009. 157p. Dissertation (Doctor) – Institute of Physical Chemistry, University of Stuttgart, 2009.

BARATA, M. S.; MOLIN, D. C. C D. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulina altamente reativa. **Ambiente Construído - ANTAC**, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M. I. Especificação de arsênio: uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.58-70, fev. 2009.

BASKAN, M. B.; PALA, A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. **Desalination**, v. 281, p. 396-403, oct. 2011.

BATISTA, B. L. **Desenvolvimento de métodos rápidos de preparo de amostras para especiação de arsênio em alimentos por LC-ICP-MS e avaliação das concentrações e do metabolismo em arroz**. 2012. 205p. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Toxicologia, Universidade de São Paulo- USP. Ribeirão Preto, 2012.

BERTOLINI, T. C. R. FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. In: **Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World**, 18 a 20 de maio de 2011. São Paulo, 2011. 10p.

BERTOLINO, L. C.; MENDONÇA, B. C.; OLIVEIRA, S. B.; LUZ, A. B.; FREIRE, F. R. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim de Silvânia, estado de Goiás. **Anuário do Instituto de Geociências**. v. 32, n. 2, p. 26-32, dez. 2009.

BERTOLINO, L. C.; TOREM, M. L.; SCORZELLI, R. B.; ROSSI, A. M. Caracterização mineralógica e beneficiamento do caulim de Prado (BA). **HOLOS**. v. 5, p. 83-92, 2012.

BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DASA, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, i. 1-2, p.43–51, oct. 2006.

BHATTACHARYYA, K. G; GUPTA, S. S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v.136, i. 1, p.1–13, feb. 2008

BHOWMICK, S.; CHAKRABORTY, S.; MONDAL, P.; RENTERGHEM, W. V.; BERGHE, S. V.; ROSS, G. R.; CHATTERJEE, D.; IGLESIAS, M. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution. kinetics and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 14-23, may 2014.

BIESINGER, K. E.; CHRISTENSEN, G. M. Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of *Daphnia magna*. **Journal of Fisheries Research Board of Canada**, v. 29, p. 1691-1700, 1972.

BILOTTA, G. S.; BRAZIER, R. E. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. **Water Research**, v. 42, i. 12, p. 2849-2861, jun. 2008.

BOENIGK, J.; WIEDLROITHER, A.; PFANDL, K. Heavy metal toxicity and bioavailability of dissolved nutrients to a bacterivorous flagellate are linked to suspended particle physical properties. **Aquatic Toxicology**, v. 71, i. 3, p. 249–259, feb. 2005

BORTOLATTO, L. B. **Síntese e caracterização de zeólita Y com fontes alternativas de silício e alumínio**. 2014. 100p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2014.

BOUZERARA, F.; HARABI, A.; ACHOUR, S.; LARBOT, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1663-1671, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos**. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=90>>. Acesso em 25/01/2016.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves. structure, chemistry, and use**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1974. 771p.

BRENTANO, D. M. **Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna*: avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário**. 2006. 145p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal De Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2006.

BULUT, G.; YENIAL, U.; EMIROĞLU, E.; SIRKECI, A. A. Arsenic removal from aqueous solution using pyrite. **Journal of Cleaner Production**, ago. 2013.

BURATINI, S. V.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. Evaluation of *Daphnia similis* as a test species in ecotoxicological assays. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 73, i. 5, p. 878-882, nov. 2004.

BURATINI, S. V.; ARAGÃO, M. A. Alimento complementar adicionado às culturas de *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*: efeitos da levedura e da digestão da ração. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 7, i. 1, p. 21-26, jan. 2012.

CAMACHO, L. M.; PARRA, R. R.; DENG, S. Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: effects of pH and initial feed concentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 286-293, may 2011.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; VISIOLLI, E.; ANTUNES, A. S.; CURI, N.; MARQUES, J. J.; SILVA, M. L. N. Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n.3, p.457-460, 2006.

CARABANTES, A. G.; FERNICOLA, N. A. G. G. Arsénico em el agua de bebida: un problema de salud pública. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 4, out-dez. 2003.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244, 2003.

CARVALHO, A. F. M. **Síntese de zeólita A a partir de diatomita como fonte de aluminossilicato**. 2011. 81p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, 2011.

CAUMETTE, G.; KOCH, I.; MORIARTY, M.; REIMER, K. J. Arsenic distribution and speciation in *Daphnia pulex*. **Science of The Total Environment**, v. 432, p. 243-250, aug. 2012.

CERCENÁ, R. **Preparação, caracterização, propriedades mecânicas e térmicas de sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim**. 2013. 208p. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2013.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo. Implementação de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos. Série manuais. 1990. 7p.

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental de São Paulo. Arsênio: Ficha de Informação Toxicológica – FIT. São Paulo, jul. 2012. 3p.

CHAMMUI, Y.; SOOKSAMITI, P.; NAKSATA, W.; THIANSEM, S.; ARQUEROPANYO, O. Removal of arsenic from aqueous solution by absorption on Leonardite. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 202-210, mar. 2014.

CHEN, M. L.; GU, C. B.; YANG, T.; SUN, Y.; WANG, J. H. A green sorbent of esterified egg-shell membrane for highly selective uptake of arsenate and speciation of inorganic arsenic. **Talanta**, v. 116, p. 688-694, nov. 2013.

CHUNG, Y. L.; LIAW, Y. P.; HWANG, B. F.; CHENG, Y. Y.; LIN, M. S.; KUO, Y. C. GUO, H. R. Arsenic in drinking and lung cancer mortality in Taiwan. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 77, p. 327-331, nov. 2013.

CHUTIA, P.; KATO, S. KOJIMA, T.; SATOKAWA, S. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, i.1, p. 440-447, feb. 2009.

COELHO, K. S. **Estudos ecotoxicológicos com ênfase na avaliação da toxicidade de surfactantes aniônicos aos cladóceros *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii***. 2008. 166p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR. São Carlos, 2008.

CONAMA – Ministério do Meio Ambiente. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de

água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. DOU Diário Oficial da União, 2005.

COUDERT, F. X.; CAILLIEZ, F.; VUILLEUMIER, R.; FUCHS, A. H.; BOUTIN, A. Water nanodroplets confined in zeolite pores. **Faraday Discussions.**, v. 141, p. 377-398, 2009.

CRISCUOLO, P. S. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos Rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva.** 2008. 113p. Dissertação (Mestrado). Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2008.

CUNHA, F. O.; TOREM, M. L.; D'ABREU, J. C. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 505-511, sep. 2007.

DAMIANI, R. A. **Estudo do efeito de parâmetros de processamento por injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida/fibra de vidro/montmorilonita.** 2013. 145p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Criciúma, 2013.

DAMOUR, A. Annales des mines, v. 17, p. 191-202, 1840. In: SÁNCHEZ, A. G. **Computational study of adsorption and diffusion in zeolites with cations.** 2011. 222p. Thesis (PhD) - Universidad Pablo de Olavide, Seville, 2011.

DANI, S. U. Osteoresorptive arsenic intoxication. **Bone**, v. 53, i. 2, p. 541-545, apr. 2013.

DAS, B.; DEVI, R. R.; UMLONG, I. M.; BORAH, K.; BANERJEE, S.; TALUKDAR, A. K. Arsenic (III) adsorption on iron acetate coated activated alumina: thermodynamic, kinetics and equilibrium approach. **Journal of Environment Health Science and Engineering**, v. 11, i. 1, p. 1-10, dez. 2013.

DESESSO, J. M.; JACOBSON, C. F.; SCIALLI, A. R.; FARR, C. H.; HOLSON, J. F. An assessment of the developmental toxicity of

inorganic arsenic. **Reproductive Toxicology**, v. 12, i. 4, p. 385-433, jul-ago. 1998.

DINIZ, M. A. **Concreto auto-adensável utilizando resíduos de caulim**. 2010. 124p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba – UFP. João Pessoa, 2010.

DOMINY, N. J.; DAVOUST, E.; MINEKUS, M. Adaptive function of soil consumption: an *in vitro* study modeling the human stomach and small intestine. **Journal of Experimental Biology**, v. 207, p. 319-324, 2004.

DU, J.; JING, C.; DUAN, J.; ZHANG, Y.; HU, S. Removal of arsenate with hydrous ferric oxide coprecipitation: effect of humic acid. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, i. 2, p. 240-247, feb. 2014.

DUARTE, F. A.; SCHOSSLER, S.; MESKO, M. F.; GERVASIO, A. P. G.; ZANELLA, R.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Análise de especiação de arsênio por CE-ICP-MS e IC-ICP-MS. In: **29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia – SP, 2006.

EDVANTORO, B. B.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M.; SINGLETON, I. Changes in microbial properties associated with long-term arsenic and DDT contaminated soils at disused cattle dip sites. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 55, i.3, p. 344-351, jul. 2003.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y. S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. **Desalination**, v. 257, p. 93-101, jul. 2010.

ETTINGER, A. S.; ZOTA, A. R.; AMARASIRIWARDENA, C. J.; HOPKINS, M. R.; SCHWARTZ, J.; HU, H.; WRIGHT, R. O. Maternal arsenic exposure and impaired glucose tolerance during pregnancy. **Environmental Health Perspective**, v. 117, i. 7, p. 1059-1064, jul. 2009.

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

FARNESE, F. S. **Efeito do óxido nítrico na atenuação do estresse desencadeado por arsênico em *Pistiastratiotes* L. (ARACEAE)**. 2011. 70p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Fisiologia Vegetal, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2011.

FERREIRA, F. A. G. **Toxicidade e remoção de arsênio pela cianobactéria *Microcystis novacekii***. 2013. 76p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Ecologia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2013.

FIGUERÊDO, E. S. **Estudo das propriedades estruturais, ácidas e catalíticas da zeólita ferrierita**. 2013. 94p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química. Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2013.

FİKİRDEŞİCİ, Ş.; ALTINDAĞ, A.; ÖZDEMİR, E. Investigation of acute toxicity of cadmium-arsenic mixtures to *Daphnia magna* with toxic units approach. **Turk Journal of Zoology**, v. 36, i. 4, p. 543-550, 2012.

FOLETTTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 210-213, 2000.

FONTANELLA, A. C. **Adaptação do teste A-D para sua aplicação em águas e sedimentos com alta poluição orgânica**. 2007. 167p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Ecologia, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2007.

FORGIARINI, E. **Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima *Horseradish* peroxidase (HRP)**. 2006. 121p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2006.

FRAGA, M. V. B. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para a especiação química de arsênio e determinação de elementos traço em arroz**. 2013. 104p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRG. Porto Alegre, 2013.

FRANCES, L.; GRIVET, M.; RENAULT, J. P.; GROETZ, J. E.; DUCRET, D. Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 110, p. 6-11, may 2015.

FREDERICO, C. W. **Avaliação de argilas regionais e obtenção de zeólita X para utilização em catálise**. 2008. 124p. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Química Inorgânica, Universidade do Ceará. Fortaleza, 2008.

FREIRE, F. R.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de Silvânia (GO), visando sua aplicação industrial. In: **Jornada de Iniciação Científica**, 17, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009.

FROST, R. R.; GRIFFIN, R. A. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, i. 1, p. 53-57, jan. 1977.

GASTMANS, D.; VEROSLAVSKY, G.; CHANG, H. K.; MARMISOLLE, J.; OLEAGA, A. Influência do arcabouço hidroestratigráfico nas ocorrências de arsênio em águas subterrâneas ao longo do corredor termal do rio Uruguai (Argentina – Brasil – Uruguai). **Geociências**, v. 29, n. 1, p. 105-120, 2010.

GEROTTO, M. V.; CABO, S. S.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 200-209, 2000.

GIANETTO, G. P. Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. 2.ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990. In: MOREIRA, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. 2013. 79p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis. 2013.

GLITZ JUNIOR, C. J.; SCHEUFELE, F. B.; MÓDENES, A. N. Cinética e equilíbrio da sorção de corante direto preto Krom KJR em

carvão ativado de ossos. In: **III Encontro Paraense de Engenharia e Ciência**, 28 a 30 de outubro de 2013. Toledo, 2013. 6p.

GONÇALVES, P. S. **Influência do caulim nas características reológicas de esmaltes cerâmicos**. 2003. 94p. Dissertação (Mestrado). Instituto Nacional de Pesquisas Energéticas – IPEN. São Paulo, 2003.

GONÇALVES, M. A.; VASCONCELOS, W. L. Análise estrutural de uma caulinita de Santa Bárbara, Minas Gerais. In: **Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 31 de maio a 4 de junho**. São Pedro, 2000. 12p.

GOUGAZEH, M.; BUHL, J. C. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 15, p. 35-42, apr. 2014.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; GONZÁLEZ, E. A. U. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GUEDES, K. A. **Prospecção de bactérias com potencial aplicação na biorremediação de efluentes industriais contendo arsênio**. 2011. 102p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Ouro Preto, 2011.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Performance of natural and modified smectite – kinetic and thermodynamics involving arsenic (V) adsorption. **Cerâmica**, v. 56, p. 49-56, 2010.

GUERRERO, N. R. V.; TAYLOR, M. G.; WIDER, E. A.; SIMKISS, K. Influence of particle characteristics and organic matter content on the bioavailability and bioaccumulation of pyrene by clams. **Environmental Pollution**, v. 121, i. 1, p. 115-122, jan. 2003.

GUPTA, A.; YUNUS, M.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Zerovalent iron encapsulated chitosan nanospheres – a novel adsorbent for the removal of total inorganic arsenic from aqueous systems. **Chemosphere**, v. 86, i. 2, p. 150-155, jan. 2012.

HANNACHI, Y.; SHAPOVALOV, N. A.; HANNACHI, A. Adsorption of nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, i. 1, p.152-158, 2010.

HELLER-KALLAI, L.; LAPIDES, I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH. comparison of different samples (Part 1). **Applied Clay Science**, v. 35, i. 1-2, p. 99-107, jan. 2007.

HERBRANDSON, C.; BRADBURY, S. P.; SWACKHAMER, D. L. Influence of suspended solids on acute toxicity of carbofuran to *Daphnia magna*: II. An evaluation of potential interactive mechanisms. **Aquatic Toxicology**, v. 63, i. 4, p. 343-355, may 2003.

HILDENBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 144p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, i. 2, p. 115-124, jun. 1998.

HOANG, T. C.; GALLAGHER, J. S.; KLAINE, S. J. Responses of *Daphnia magna* to pulsed exposures of arsenic. **Environmental Toxicology**, v. 22, i. 3, p. 308-317, jun. 2007.

HOLMES, S. M.; ALOMAIR, A. A.; KOVO, A. S. The direct synthesis of purê zeolite-A using “virgin” Kaolin. **RSC Advances**, v. 2, p. 11491-11494, 2012.

HUBADILLAH, S. K.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; SALLEH, W. N. W.; BASRI, H.; YUNOS, M. Z.; GANI, P. Preparation and characterization of low cost porous ceramic membrane support from kaolin using phase inversion/sintering technique for gas separation: effect of kaolin content and non-solvent coagulant bath. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 112, p. 24-35, aug. 2016.

HUI, K. S.; CHAO, C. Y. H.; KOT, S. C. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products

from recycled coal fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 89-101, 2005.

HUNT, H. K. **Hunt Research Laboratory**. 2010. Disponível em: <<http://web.missouri.edu/~hunthk/Research.html>>. Acesso em 23/01/2016.

IRGOLIC, K. J.; WOOLSON, E. A.; STOCKTON, R. A.; NEWMAN, R. D.; BOTTINO, N. R.; ZINGARO, R. A.; KEARNEY, P. C.; PYLES, R. A.; MAEDA, S.; McSHANE, W. J.; COX, E. R. Characterization of arsenic compounds formed by *Daphnia magna* and *Tetraselmis chuii* from inorganic arsenate. **Environmental and Health Perspectives**, v. 19, p. 61-66, 1977.

ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, I. A.; KINI, G.; KOOPMAN, B. Colloids and Surfaces A. **Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 366, i. 1-3, p. 80-87, ago. 2010.

ISMAIL, M. A.; ELTAYEB, M. A. Z.; MAGED, S. A. S. Elimination of heavy metals from aqueous solutions using zeolite LTA synthesized from Sudanese clay. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 3, i. 5, p. 93-98. May 2013.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2013.

JACOBS, L. W.; KEENEY, D. R.; WALSH, L. M. Arsenic residue toxicity to vegetable crops grown on plainfield sand. **Agronomical Journal**, v. 62, p. 588-591, 1970.

JÁCOMO, R. H.; FIGUEIREDO-PONTES, L. L.; REGO, E. M. Do paradigma molecular ao impacto no prognóstico. uma revisão da leucemia promielocítica aguda. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 54, n. 1, p. 82-89, 2008.

JACONETTI, P. C. M. **Validação de ensaios ecotoxicológicos com organismos autóctones *Daphnia laevis* e *Ceriodaphnia silvestrii***. 2005. 206p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2005.

JANG, M.; HWANG, J. S.; CHOI, S. I.; PARK, J. K. Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents. **Chemosphere**, v. 60, n. 3, p. 344-354, jul. 2005.

JIANG, X.; CHEN, C.; ZHAO, W.; ZHANG, Z. Sodium arsenite and arsenic trioxide differently affect the oxidative stress, genotoxicity and apoptosis in A549 cells: an implication for the paradoxical mechanism. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, i. 3, p. 891-902, nov. 2013.

KERR, S. J. **Silt, turbidity and suspended sediments in the aquatic environment: an annotated bibliography and literature review**. Ontario Ministry of Natural Resources, Southern Region Science and Technology Transfer Unit Technical Report. 1995. 279p.

KHANGAROT, B. S.; RAY, P. K. Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 18, p. 109-120, 1989.

KIM, E. J.; YOO, J. C.; BAEK, K. Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils. sequential extraction and mineralogical investigation. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 29-35, mar. 2014.

KNAPIK, L. F. O.; ANDREATTA, M. **Avaliação de toxicidade de três substâncias de referência ao microcrustáceo *Daphnia magna***. 2013. 69p. Trabalho de conclusão de curso – Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Curitiba, 2013.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA, 2004. 288p.

KONG, S.; WANG, Y.; HU, Q.; OLUSEGUN, A. K. Magnetic nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded zeolite for arsenic removal from synthetic groundwater. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 457, p. 220-227, sep. 2014.

KOTYZOVÁ, D.; BLUDOVSKÁ, M.; EYBL, V. Differential influences of various arsenic compounds on antioxidant defense system

in liver and kidney rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, i. 3, p. 1015-1021, nov. 2013.

KWOK, K. C. M.; KOONG, L. F.; CHEN, G.; McKAY, G. Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 416, i. 1, p. 1-20, feb. 2014.

LABIK, L. K. **Synthesis of zeolites and their applications to removal of arsenic and ammonia-nitrogen from samples of contaminated water**. 2012. 86p. Dissertation (Masters) – School of Graduate Studies, Kwame Nkrumah University of Science and Technology. Kumasi. 2012.

LAITANO, K. S.; MATIAS, W. G.; BELLI FILHO, P.; PINTO, R. O. Testes de toxicidade com *Daphnia magna*: uma ferramenta para avaliação de um reator experimental UASB. **AIDIS. Forjando el Ambiente que Compartimos**, p. 1-6, ago. 2006.

LAMEIRA, V. **Estudos dos efeitos letais e subletais (reprodução e teratogênese do fármaco triclosan para *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia*, *Ceriodaphnia silvestrii* (Cladocera, Crustacea)**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2008.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, i. 4, p. 1-39, 1898.

LEITE, J. C. **Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de micro espectroscopia confocal Raman à preservação do Patrimônio**. 2008. 76p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto. Porto, 2008.

LIAO, V. H.; CHU, Y. J.; SU, Y. C.; HSIAO, S. Y.; WEI, C. C.; LIU, C. W.; LIAO, C. M.; SHEN, W. C.; CHANG, F. J. Arsenite-oxidizing and arsenate-reducing bacteria associated with arsenic-rich groundwater in Taiwan. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 123, i. 1-2, p. 20-29, apr. 2011.

LIMA, A. R.; CURTIS, C.; HAMMERMEISTER, D. E.; MARKEE, T. P.; NORTHCOTT, C. E.; BROOKE, L. T. Acute and chronic toxicities of arsenic (III) to Fathead Minnows, Flagfish, Daphnids, and an Amphipod. **Archives of Environmental and Contaminants Toxicology**, i. 13, p. 595-601, 1984.

LIN, Z.; PULS, R. W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. **Environmental Geology**, v. 39, i. 7, p. 753-759, may 2000.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. 2006. 95p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará – UFC. Ceará, 2006.

LOVERN, S. B.; STRICKLER, J. R.; KLAPER, R. Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C₆₀ and C₆₀H_x7₀H_x). **Environmental Science and Technology**, v. 41, i. 12, p. 4465-4470, jun. 2007.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 885-892, 2001.

MACHADO, N. R. C. F.; BIGATÃO, D. M. M. M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1108-1114, set-out. 2007.

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n.3, p. 355-381, 2008.

MAGDALENA, C. P. **Síntese de zeólitas de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica**. 2015. 202p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2015.

MAHER, W.; BUTLER, E. Arsenic in the marine environment. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 2, i. 3, p. 191-214, 1988.

MAHESHWARI, R. K.; LAL, B.; SHARMA, R. A. A technique to decontaminate arsenic laced water. **Journal of Applied Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 9-14, jul-dec. 2013.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319-324, jul-set. 2007.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 345-350, jul-set., 2008.

MAIA, A. A. B.; NEVES, R. F.; ANGÉLICA, R. S.; PÖLLMANN, H. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of zeolites KA, MgA and CaA. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 55-60, may 2015.

MANDAL, B. K.; SUZUKI, K. T. Arsenic round the world. a review. **Talanta**, v. 58, i. 1, p. 201-235, aug. 2002.

MANDAL, S.; SAHU, M. K.; PATEL, R. K. Adsorption studies of arsenic (III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43). **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 51-67, sep. 2013.

MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, i. 5, p. 609-623, 1996.

MARQUES NETO, J. O. **Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada**. 2010. 132p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa, 2010.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica**. 2008a. 157p. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR. São Carlos, 2008a.

MARTINS, A. V. C. **Caracterização molecular e morfológica de isolados brasileiros do gênero *Euglena***. 2008b. 43p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Ciências Biomédicas, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2008b.

MATA, W. S. **Toxicidade do arsenato e efeito protetor do guaraná e da vitamina e no aparelho reprodutor de camundongos machos adultos**. 2009. 138p. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Biologia Celular e Estrutural, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa, 2009.

MEDINA, A.; GAMERO, P.; ALMANZA, J. M.; VARGAS, A.; MONTOYA, A.; VARGAS, G.; IZQUIERDO, M. Fly ash from a mexican mineral coal. II. source of W zeolite and its effectiveness in arsenic (V) adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, i. 1-3, p. 91-104, sep. 2010.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2009.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, p. 340-346, 2010.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; ANGIOLETTO, E.; MELO, A. R.; BERNARDIN, A. M.; ROCHA, M. R.; SILVA, L. Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. **Materials Science and Engineering: B**, v. 177, i. 4, p. 345-349, mar. 2012.

MENEZES, C. M. T. **Concreto auto-adensável utilizando metacaulim e pó de pedra como adições minerais**. 2006. 121p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco – UFP. Recife, 2006.

MIAO, A. J.; WANG, N. X.; YANG, L. Y.; WANG, W. X. Accumulation kinetics of arsenic in *Daphnia magna* under different phosphorus and food density regimes. **Environment and Toxicology Chemistry**, v. 31, i. 6, p. 1283-1291, jun. 2012.

MOHORA, E.; RONČEVIĆ, S.; DALMACIJA, B.; AGBABA, J.; WATSON, M.; KARLOVIĆ, E.; DALMACIJA, M. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 257-264, out. 2012.

MÓLGORA, C. C.; DOMÍNGUEZ, A. M.; AVILA, E. M.; DROGUI, P.; BUELNA, G. Removal of arsenic from drinking water: A comparative study between electrocoagulation-microfiltration and chemical coagulation-microfiltration processes. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 645-651, oct. 2013.

MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum Technology**, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.

MOREIRA, L. E. B. **Análise ecotoxicológica em viveiro de carcinicultura de água doce, utilizando o cladóceros *Ceriodaphnia dubia* como organismo-teste**. 2007. 85p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Aquicultura e Pesca, Instituto de Pesca – APTA – SAA. São Paulo, 2007.

MOREIRA, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. 2013. 79p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2013.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de alcoóis**. 2013. 128p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2013.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Geoenvironmental Engineering**, v. 160, i. 1-4, p. 193-207, jun. 2001.

MURRAY, A. L.; RAAB, A.; MARR, I. L.; FELDMANN, J. Biotransformation of arsenate to arsenosugars by *Chlorella vulgaris*. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 17, i. 9, p. 669–674, sep. 2003.

NAKAJIMA, S. Running induces nausea in rats: kaolin intake generated by voluntary and forced wheel running. **Appetite**, v. 105, p. 85-94, oct. 2016.

NASCIMENTO, C. R.; SOBRINHO, E. M. O.; ASSIS, R. B.; FAGUNDES, R. F.; BIESEKI, L.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio. **Cerâmica**, v. 60, p. 63-68, 2014.

NEUMANN, R.; LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. Caracterização tecnológica dos caulins de Morro do Felipe e Rio Capim. In: **XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral**, 23 a 26 de agosto de 1998, Águas de São Pedro. p. 405-418. 1998.

NIWA, K.; TANAKA, T.; HASEGAWA, M.; OKADA, T.; YAGI, T.; KIKEGAWA, T. Pressure-induced noble gas insertion into linde-type A zeolite and its incompressible behaviors at high pressure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 191-197, dec. 2013.

NÓBREGA, A. F. **Potencial de aproveitamento de resíduos de caulim paraibano para o desenvolvimento de argamassas de múltiplo uso**. 2007. 118p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba – UFP. João Pessoa, 2007.

NOVEMBRE, D.; SABATINO, B. D.; GIMENO, D.; PACE, C. Synthesis and characterization of Na-X, Na-A and Na-P zeolites and hydroxysodalite from metakaolinite. **Clay Minerals**, v. 46, i. 339-354, 2011.

NTES - Núcleo de Tecnologia Educacional para a Saúde. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. **Envenenamento por metais. arsênio**. Disponível em: <<http://ltc.nutes.ufrj.br/toxicologia/mX.arse.htm>>. Acesso em 24/01/2016.

OLIVEIRA, L. M. **Potencial de samambaias para fitorremediação de arsênio**. 2012. 105p. Tese (Doutorado) – Pós-

graduação em Ciências do Solo, Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2012.

OLIVEIRA, L. K. **Interações entre espécies de arsênio e matéria orgânica natural**. 2014. 112p. Tese (Doutorado). Pós-graduação em química, Universidade Estadual Paulista – UNESP. Araraquara, 2014.

OLIVEIRA, C. R.; RUBIO, J. Adsorção de íons em zeólita natural funcionalizada. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat**. 15 – 19 nov. 2006. Foz do Iguaçu – PR, 2006.

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

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.

PEINADO, F. J. M.; FREIRE, A. R.; LÁZARO, E. A.; ARAGÓN, M. S.; BERNAD, I. O.; ABBASLOU, H. Assessment of arsenic toxicity in spiked soils and water solutions by the use of bioassays. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 2, i. 3, p. 45-56, 2012.

PELEGRINI, S. **Efeito do dopante cloro nas propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de Cu₂O**. 2014. 105p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2014.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. 140p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2008.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. aplicação em fotocatalise**. 2009. 96p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Ciências dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS. Porto Alegre, 2009.

PETKOWICZ, D. I.; PERGHER, S. B. C.; MACHADO, N. R. C. F. Síntese de zeólita analcima partindo de um caulim natural. **Espaço Químico**, v. 1, n. 1, p. 9-12, 2004.

PODDER, M. S.; MAJUMBER, C. B. SD/MnFe₂O₄ composite, a biosorbent for As(II) and As(V) removal from wastewater: optimization and isotherm study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 382-404, dec. 2015.

PORPHÍRIO, N. H.; BARBOSA, M. I. M.; BERTOLINO, L. C. **Caracterização mineralógica de minérios**. Parte 1. Tratamento de Minérios. 5.ed. – Cap. 3 (Parte I). p. 57-84. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 2010.

PRADO, P. F. **Remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado**. 2008. 124p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

PRADO, P. F.; CUNHA, C. D.; LEITE, S. G. F.; OLIVEIRA, F. J. S. **Remoção de óleo e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 2008. 57p.

PRIMON, M.; HUSZTHY, P. C.; MOTALN, H.; TALASILA, K. M.; TORKAR, A.; BJERKVIG, R.; LAH TURNŠEK, T. Catherpsin L silencing enhances arsenic trioxide mediated in vitro cytotoxicity and apoptosis in glioblastoma U87MG spheroids. **Experimental Cell Research**, v. 319, i. 17, p. 2637-2648, oct. 2013.

RA, J. S.; OH, S. Y.; LEE, B. C.; KIM, S. D. The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. **Environment International**, v. 34, i, 2, p.184–192, feb. 2008.

RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H.; LIM, R. P. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. **Environmental Research**, v. 116, p. 118-135, 2012.

RAHMAN, M. A.; HOGAN, B.; DUNCAN, E.; DOYLE, C.; KRASSOI, R.; RAHMAN, M. M.; NAIDU, R.; LIM, R.; MAHER, W.; HASSLER, C. Toxicity of arsenic species to three freshwater organisms and biotransformation of inorganic arsenic by freshwater phytoplankton (*Chlorella* sp. CE-35). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 126-135, aug. 2014.

RAMÍREZ, A. M.; MELO, P. G.; ROBLES, J. M. A.; CASTRO, M. E.; KHAMKURE, S.; LEÓN, R. G. Kinetic and thermodynamic study of arsenic (V) adsorption on P and W aluminium functionalized zeolites and its regeneration. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, p. 58-67, aug. 2013.

RAMOS, F. R. **Avaliação a campo de uma estirpe de *Bacillus thuringiensis* tóxica à lepidópteros e seu possível efeito adverso sobre espécies não-alvo**. 2008. 97p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade De Brasília UNB. Brasília, 2008.

RAMPAZZO, R. T. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de arsênio em amostras de nafta, condensado de petróleo e outros derivados via GF AAS**. 2008. 44p. Relatório de Estágio Supervisionado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC-RS. Porto Alegre, 2008.

RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment**. 2nd edition. North Palm Beach, Florida: Taylor e Francis. 1995. 1125p.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M. **Zeólitas naturais. Rochas e minerais industriais**. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Ministério da Ciência e Tecnologia. p. 699-720, 2005.

REYES, C. A. R.; WILLIAMS, C.; ALARCÓN, O. M. C.; Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. **Materials Research**, v.16, i. 2, p. 424-438, feb. 2013.

RHODES, V. P. **Distribuição de mercúrio e arsênio nos sedimentos de área afetada por garimpo de ouro – Rio Gualaxo do Norte, Mariana– MG**. 2010. 113p. Dissertação (Mestrado) – Pós-

graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

RIBEIRO JUNIOR, E. S. **Adsorção e dessorção de arsênio em solos e substratos de mineração de ouro e práticas de mitigação de drenagem ácida em colunas de lixiviação.** 2002. 117p. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2002.

RIBEIRO, M. M. **O potencial de *Ceriodaphnia cornuta* Sars (1885) farigaudi como organismo-teste em estudos ecotoxicológicos: uma comparação congênere.** 2011. 111p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2011.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. **Standard Methods For Examination of Water and Wastewater.** 22.ed. American Public Health Association, 2012. 1496p.

RIDA, K.; BOURAOUI, S.; HADNINE, S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. **Appl. Clay Sci.**, v. 83-84, p. 99-105, oct. 2013.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

ROBINSON, S. E.; CAPPER, N. A.; KLAINE, S. J. The effects of continuous and pulsed exposures of suspended clay on the survival, growth and reproduction of *Daphnia magna*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, i. 1, p. 168-175, 2010.

ROCHA, A. K. A.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; MELO, W. A. Argamassas mistas para alvenaria utilizando resíduo de caulim – Parte I: comportamento mecânico. **REM: Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 4, out-dez., 2008.

RODRIGUES, N. L. V. B.; PAWLOWSKY, U. Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos classe IIA – não inertes e classe II B – inertes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 8-16, 2007.

ROSA, G. A. B. **Estudo dos efeitos do fármaco propranolol para Ceriodaphnia silvestrii (Cladocera, Crustacea) com ênfase em efeitos nas populações.** 2008. 161p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2008.

ROSÁRIO, J. A. **Obtenção de material antimicrobiano a partir de bentonita nacional tratada com prata.** 2010. 117p. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2010.

RUBIO, J.; TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. **Tratamento de Minérios - CETEM.** 3.ed. Capítulo 16. p. 637-697, 2002.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **International Journal of Modern Physics**, v. 1, p. 206-210, 2010.

SAKUMA, A. M.; CAPITANI, E. M.; FIGUEIREDO, B. R.; MAIO, F. D.; PAOLIELLO, M. M. B.; CUNHA, F. G.; DURAN, M. C. Arsenic exposure assessment of children living in a led mining área in Southeastern Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.26, n.2, p. 391-398, fev. 2010.

SALAROLI, A. B. **Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do Canal de Bertioga (SP).** 2013. 117p. Dissertação (Mestrado), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2013.

SÁNCHEZ, A. G. **Computational study of adsorption and diffusion in zeolites with cations.** 2011. 222p. Thesis (PhD) - Universidad Pablo de Olavide, Seville, 2011.

SANDERS, J. G.; WINDOM, H. L. The Uptake and reduction of arsenic species by marine algae. **Estuarine and Coastal Marine Science**, v. 10, i. 5, p. 555-567, 1980.

SANTOS, L. M. G. **Avaliação e otimização de metodologias de determinação do arsênio total, As(III) e As(V) em amostras de água e alimentos e a relevância dos riscos por ingestão.** 2004. 105p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Vigilância Sanitária,

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde - INCQS, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, H. H.; DEMARCHI, C. A.; RODRIGUES, C. A.; GRENECHE, J. M.; NEDELKO, N.; WANIEWSKA, A. S. Adsorption of As(III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe). **Chemosphere**, v. 82, i.1, p. 278-283, jan. 2011.

SANTOS, T. A.; BIESENKI, L.; PAIVA, M. M.; PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Síntese de zeólita A utilizando o caulim do nordeste do Pará. **67º Congresso ABM – Internacional**, 31 de julho a 3 de agosto, p. 1958-1968, 2012. Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, S. C. A.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SILVA, L. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. **Cerâmica**, v. 59, p. 431-441, 2013.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. 80p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2003.

SCHEUFELE, F. B.; RIBEIRO, C.; MÓDENES, A. N.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N. C. Aplicação do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente na remoção do corante reativo azul 5G. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ**, 19 a 22 de outubro de 2014. Florianópolis, 2014. 8p.

SENOUSSI, H.; OSMANI, H.; COURTOIS, C.; BOURAHLI, M. H. Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, i. 3, p. 121-126, may-jun. 2016.

SHAHEEN, R.; MAHMUD, R.; SEN, J. A study on arsenic decontaminating cyanobacteria of an arsenic affected soil. **Journal of Soil and Nature**, v. 1, i. 2, p. 23-29, jul. 2007.

SHAMS, K.; AHI, H. Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion-ultrasonic technique and study of its sorption using a known kerosene cut. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 61-70, nov. 2013.

SHAMS, S.; CERASINO, L.; SALMASO, N.; DIETRICH, D. R. Experimental models of microcystin accumulation in *Daphnia magna* grazing on *Planktothrix rubescens*: implications for water management. **Aquatic Toxicology**, v. 148, p. 9-15, mar. 2014.

SHARMA, B.; SHARMA, P. M. Arsenic toxicity induced endothelial dysfunction and dementia: pharmacological interdiction by histone deacetylase and inducible nitric oxide synthase inhibitors. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 273, i. 1, p. 180-188, nov. 2013.

SHAW, J. R.; GLAHOLT, S. P.; GREENBERG, N. S.; SIERRA-ALVAREZ, R.; FOLT, C. L. Acute toxicity of arsenic to *Daphnia pulex*: influence of organic functional groups and oxidation state. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, i. 7, p. 1532-1537, 2007.

SHEVADE, S.; FORD, R. G. Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. **Water Research**, v. 38, p. 3197-3204, 2004.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27-28, n. 1-2, p. 65-78, 2007.

SILVA, M. E. **O caulim do rio capim**. 2003. 113p. Dissertação (Mestrado) – Curso de Economia Empresarial, Universidade Candido Mendes. Rio de Janeiro, 2003.

SILVA, F. A. N. G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema-Seridó (RN)**. Dissertação de Mestrado. Pós-graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2007. 86p.

SILVA, C. M. **Estudo das zeólitas e sua aplicabilidade no ensino médio**. 2013. 43p. Trabalho de conclusão de curso - Instituto de Química, Universidade de Brasília Brasília, 2013.

SILVA, J. M. B. **Especiação química do arsênio por HPLC/ICP/MS em alimentos sem glúten derivados do arroz**. 2014. 77p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Vigilância Sanitária, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, F. R. A.; AMARAL, S. P. Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. **III CNEG**, 17,18 e 19 de agosto de 2006. 9p.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P.; VIANA, R. R. Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás – GO. **Scientia Plena**, v. 8, n. 11, p. 1-8, 2012.

SILVER, S.; PHUNG, L. T. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic. **Applied Environmental Microbiology**, v. 71, i. 2, p 599-608, feb. 2005.

SINGH, D. B.; PRASAD, G.; RUPAINWAR, D. C.; SINGH, V. N. As(III) removal from aqueous solution by adsorption. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 42, p. 373-386, 1988.

SINGH, R.; SINGH, S.; PARIHAR, P.; SINGH, V. P.; PRASAD, S. M. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. **Ecotoxicologic and Environmental Safety**, v. 112, p. 247-270, feb. 2015.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais**. 2010. 228p. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. São Carlos, 2010.

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

SOUZA, D. N. R. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAr. São Carlos, 2011.

SOUZA, L. D. A.; HARIMA, E.; LEITE, J. Y. P. Rejeito de caulim de APL pegmatito do RN/PB. uma fonte promissora para cerâmica branca. **Holos**, v. 3, p. 212-222, 2007.

SUHENDRAYATNA; OHKI, A.; MAEDA, S. Arsenic accumulation, transformation and tolerance on freshwater *Daphnia magna*. **Toxicology and Environmental Chemistry**, v. 72, i. 1-2, 1999.

SUN, Z.; YU, Y.; PANG, S.; DU, D. Manganese-modified activated carbon fiber (Mn-ACF): novel efficient adsorbent for arsenic. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 100-106, nov. 2013.

SUTILI, F. K.; MIOTTO, N.; RIGOTI, E.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. G. Aplicação de zeólitas sintéticas como coadjuvante em formulação detergente. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 879-833, 2009.

TAPIO, S.; GROSCHE, B. Review. arsenic in the aetiology of cancer. **Mutation Research**, v. 612, i. 3, p. 215-246, jun. 2006.

TEIXEIRA, M. C. **Mecanismo de biossorção seletiva de arsênio (III) em rejeitos ricos em proteínas fibrosas**. 2007. 266p. Tese (Doutorado) – Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2007.

TEIXEIRA, G. K. **Caracterização mineralógica do caulim: aplicação em perfis dos depósitos do Rio Capim (PA)**. 2014. 68. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Geociências, Universidade do Rio Grande do Sul – UFRS. Porto Alegre, 2015.

TEZAK, B. Coulombic and stereochemical factors of colloid stability of precipitating systems. **Discussions of the Faraday Society**, n. 42, p. 175-186, 1966.

THEEGALA, C. S.; SULEIMAN, A. A.; CARRIERE, P. A. Toxicity and biouptake of lead and arsenic by *Daphnia pulex*. **Journal of Environmental Science and Health. Part A. Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 42, i. 1, p. 27-31, jan. 2007.

TIRELI, A. A. **Preparação de novos materiais a base de argila natural para aplicação como adsorventes na remediação ambiental**. 2011. 100p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras – UFL. Lavras, 2011.

TIŠLER, T.; ZAGORC-KONČAN, J. Aquatic toxicity of selected chemicals as a basic criterion for environmental classification. **Arhiv za Higijenu rada i toksikologiju**, v. 54, i. 3, p. 207-213, sep. 2003.

TOLEDO, T. V. **Adsorção e dessorção de arsênio (V) pelo compósito magnético hidrotalcita-ferro e seu emprego na remoção deste elemento de águas da região do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais.** 2010. 104p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROSÁRIO, R. H.; MARQUES NETO, J. O. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrocalcita-óxido de ferro. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 561-567, 2011.

TOUMI, H.; BOUMAIZA, M.; IMMEL, F.; SOHM, B.; FELTEN, V.; FÉRARD, J. F. Effect of deltamethrin (pyrethroid insecticide) on two clones of *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera): a proteomic investigation. **Aquatic Toxicology**, v. 148, p. 40-47, mar. 2014.

TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S. Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. **Physics Procedia**, v. i. 3, p. 1065-1074, nov. 2009.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns.** Structure Commission of the International Zeolite Association. 4.ed. Elsevier, 2001. 586p.

TURNER, A. W. Bacterial oxidation of arsenite. **Nature**, v. 164, p. 76-77, jul. 1949.

UGAL, J. R.; HASSAN, K. H.; ALI, I. H. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: characterization and properties measurements. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 9, i. 1, p. 2-5, oct. 2010.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U.S. EPA. Locating and estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds. jun. 1998.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U.S. EPA. Locating and estimating air emissions from sources of arsenic and arsenic compounds. jun. 1998.

VASCONCELOS, M. C. **Efeito do sedimento fino de origem terrestre sobre a fauna de macroinvertebrados bentônicos em riachos**. 2007. 73p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS. Porto Alegre, 2007.

VAUGHAN, D. J. Arsenic. **Elements**, v. 2, i. 2, p. 71-75, 2006.

VEDOLIN, M. C. **Estudo da distribuição de metais em plásticos no litoral de São Paulo: avaliação da poluição por meio da análise de pellets**. 2014. 73p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo - USP. São Paulo, 2014.

VERSOLATO, M. Análise encontra arsênio em peixes vendidos em São Paulo. **Folha de São Paulo**, 27/02/2013. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/equilibrioesaude/1237442-analise-encontra-arsenio-em-peixes-vendidos-em-saopaulo.html>>. Acesso em 29/10/2013.

WANG, J. Q.; HUANG, Y. X.; PAN, Y.; MI, J. X. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 199, p. 50-56, nov. 2014.

WANG, J. Q.; HUANG, Y. X.; PAN, Y.; MI, J. X. New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 77-85, sep. 2016.

WEEGER, W.; LIÈVREMONT, D.; PERRET, M.; LAGARDE, F; HUBERT, J. C.; LEROY, M.; LETT, M. C. Oxidation of arsenite to arsenate by a bacterium isolated from an aquatic environment. **Biometals**, v. 12, p. 141-149, 1999.

WIELAND, E.; STUMM, W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 9, p. 3339-3355, sep. 1992.

WILSON, I. R. Kaolin and halloysite deposits of China. **Clay Minerals**, v. 39, p. 1-15, 2004.

XIE, W. Y.; SU, J. Q.; ZHU, Y. G. Arsenite oxidation by the phyllosphere bacterial community associated with *Wolffia australiana*. **Environmental and Science Technology**, v. 48, i. 16, p. 9668-9674, jul. 2014.

XU, Y. H.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminium-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, i. 3, p. 275-287, 2002.

XU, P.; CAPITO, M.; CATH, T. Y. Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 885-891, sep. 2013.

XU, W.; WANG, J.; WANG, L.; SHENG, G.; LIU, J.; YU, H.; HUANG, X. J. Enhanced arsenic removal from water by hierarchically porous CeO₂-ZrO₂ nanospheres: role of surface- and structure-dependent properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 498-507, sep. 2013.

YADAVA, K. P.; TYAGI, B. S.; SINGH, V. N. Removal of arsenic (III) from aqueous solution by china clay. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 11, p. 1233-1244, 1988.

YAZDANI, M. R.; TUUTIJÄRVI, T.; BHATNAGAR, A.; VAHALA, R. Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 149-156, feb. 2016.

YOSHIDA, K.; TOYOURA, K.; MATSUNAGA, K.; NAKAHIRA, A.; KURATA, H.; IKUHARA, Y. H.; SASAKI, Y. Atomic sites and stability of Cs⁺ captured within zeolitic nanocavities. **Scientific Reports**, v. 3, i. 2457, p. 1-5, aug. 2013.

YOUSEFI, M.; GHAFFARI, S. H.; ZEKRI, A.; GHANIZADEH-VESALI, S.; HOSSEINI, E.; ROSTAMI, M.; HASSANI, S.; ALIMOGHADDAM, K.; GHAVAMZADEH, A. Differential sensitivity of p44/p42-MAPK- and p13K/Akt-targeted neuroblastoma subtypes to arsenic trioxide. **Neurochemistry International**, v. 63, i. 8, p. 809-17, oct. 2013.

YUE, Y.; LIU, H.; ZHOU, Y.; BAI, Z.; BAO, X. Pure-phase zeolite beta synthesized from natural aluminosilicate minerals and its catalytic application for esterification. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 1-6, jun. 2016.

ZAMUDIO, F. M.; GARCIA, J. L. V.; SALINAS, S. A.; FIGUEROA, D. M. Adsorción de arsênico em zeolita natural pretratada com óxidos de magnésio. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v. 25, n. 4, p. 217-227, nov. 2009.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in natura” e atividades com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (M)etilica de ácidos graxos**. 2010. 99p. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba, 2010.

ZENG, L. Arsenic adsorption from aqueous solutions on an Fe(III)-Si binary oxide adsorbent. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 39, i. 3, p. 267-275, Canada, 2004.

ZHANG, T.; SUN, D. D. Removal of arsenic from water using multifunctional micro-/nano-structured MnO₂ spheres and microfiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 271-279, jun. 2013.

ZHANG, X.; GUO, P.; HUANG, J.; HOU, X. Effects of suspended common-scale nanoscale particles on the survival, growth and reproduction of *Daphnia magna*. **Chemosphere** v. 93, i. 10, p. 2644-2649, nov. 2013.

ZHOU, Y.; YAO, J.; HE, M.; CHOI, M. M. F.; FENG, L.; CHEN, H.; WANG, F.; CHEN, K.; ZHUANG, R.; MASKOW, T.; WANG, G.; ZARAY, G. Reduction in toxicity of arsenic (III) to *Halobacillus* sp. Y35 by kaolin and their related adsorption studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, i. 1-3, p. 487-494, apr. 2010.