



# Óxido de Ferro Peletizado como Adsorvente para a Remoção de Arsênio Dissolvido em Água

## Pelletized Adsorbent of Iron Oxide for Removal of Arsenic Dissolved in Water

Priscila R. Martins,<sup>a</sup> Julia S. Salla,<sup>a</sup> Humberto Jorge José,<sup>a</sup> Vivian Stumpf Madeira,<sup>b</sup> Regina F. P. M. Moreira<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Campus Universitário, CEP 88040-900, Florianópolis-SC, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia, CEP 58051-900, João Pessoa-PB, Brasil.

E-mail: [regina.moreira@ufsc.br](mailto:regina.moreira@ufsc.br)

Recebido em: 15 de Dezembro de 2021

Aceito em: 10 de Março de 2022

Publicado online: 5 de Abril de 2022

The removal of arsenic from natural water has been successfully performed using powdered iron oxides as adsorbent. However, low particle size adsorbents are not applicable in continuous large scale operation. In this sense, the goal of this work is to produce industrial-scale nanostructured hematite pelletized applied to the removal of arsenic from wastewater. Pellets were prepared with the addition of bentonite (7% in mass) to produce a material suitable for use in fixed bed units. The pelletized solids, as well as a similar commercial material (GEH), were characterized by determination of friability, X-ray fluorescence (FRX), pH in the point of zero charge ( $pH_{pzc}$ ), specific area and pore size distribution, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray powder diffraction (XRD). The adsorption capacity was determined in finite bath and fixed bed column, evaluating the removal efficiency of arsenic in aqueous solution and effluent derived from acid mine drainage. The Langmuir and Freundlich models were used for fitting the adsorption isotherms, which presented adsorptive capacity of 9.0, 7.25 and 7.19  $mg\ g^{-1}$  for NHP, NHP7B and GEH, respectively, in pH 4.0. The results of the adsorption in fixed bed column showed an adsorption capacity of  $1.25 \times 10^{-3}$ ,  $0.89 \times 10^{-3}$  and  $15.07 \times 10^{-3}\ mg\ g^{-1}$  for NHP, NHP7B and GEH, respectively.

**Keywords:** Adsorption; pellets; hematite; arsenic.

## 1. Introdução

A presença de arsênio em águas superficiais e subterrâneas tem sido tratada como um problema ambiental devido ao seu efeito tóxico e carcinogênico e que pode prejudicar a saúde de seres humanos, animais e plantações.<sup>1</sup> Geralmente, o arsênio inorgânico existe em duas formas na água natural, como As (III) e As (V). O As (III) foi relatado como sendo de 20 a 60 vezes mais tóxico do que o As (V), além de ser mais resistente a tratamentos comumente utilizados.<sup>2</sup> Devido à elevada toxicidade, as legislações que estabelecem os padrões de potabilidade no Brasil e no mundo limitam a concentração de arsênio na água potável em 10 ppb.<sup>3,4</sup>

As fontes que originam a contaminação de águas superficiais e subterrâneas com arsênio podem ser naturais ou antropogênicas, incluindo os resíduos industriais, agrícolas e a drenagens ácidas de mina.<sup>5</sup> O processo de mineração é praticado há centenas de anos e pode resultar em um desequilíbrio do ecossistema ambiental e os compostos derivados desse processo liberam substâncias nocivas ao meio ambiente.<sup>6,7</sup> A drenagem ácida de minas (DAM) é um resíduo gerado a partir da oxidação de rochas contendo minerais sulfetados, expostos pelo processo de mineração, com água e oxigênio atmosféricos.<sup>8,9</sup> A DAM tem pH ácido (inferior a 4) e normalmente apresenta altas concentrações de íons sulfato e de metais, como o ferro e arsênio.<sup>10</sup> Os resíduos sólidos da mineração podem conter até 8090  $mg\ kg^{-1}$  de arsênio, e atingem as águas superficiais e subterrâneas através de sua dissolução e infiltração no solo.<sup>11</sup>

Arsênio inorgânico pode ser removido da água por meio de processos físico-químicos, como a coagulação, precipitação, troca iônica, oxidação e adsorção.<sup>5</sup> Dentre essas técnicas, o processo de adsorção é considerado economicamente e tecnicamente viável.<sup>12</sup> Adsorventes contendo óxidos de ferro são amplamente empregados na remoção de arsênio por adsorção e as nanopartículas de óxido de ferro apresentam elevada capacidade de adsorção de arsênio em fase aquosa.<sup>13-15</sup> Hematita, goetita e outros materiais porosos recobertos com óxidos de ferro têm sido extensivamente explorados para uso em processos de remoção de aniônios, como fosfato e arsenato.<sup>16,17</sup> Porém, a utilização bem-sucedida desses adsorventes na forma de um pó fino raramente foi demonstrada em processos de adsorção contínuos em leito fixo ou utilizando amostras reais contaminadas com arsênio.

Para aplicação em larga escala, as operações de adsorção de arsênio e outros contaminantes inorgânicos em leito fixo são simples de serem implementadas, pois oferecem como principais vantagens a capacidade de reprodutibilidade da operação e a baixa geração de resíduos sólidos contendo os contaminantes inorgânicos que necessitariam de destinação adequada para evitar impactos ambientais.<sup>18</sup> Porém, as operações em leito fixo requerem o uso de adsorventes na forma de grânulos ou pellets com boa permeabilidade do leito fixo e resistência ao atrito.<sup>19</sup>

Recentemente, Jo *et al.*<sup>5</sup> demonstraram que a bentonita é um ligante adequado para ser adicionado ao lodo químico produzido na etapa de coagulação com sulfato de alumínio em estações de tratamento de água, antes de um processo de peletização. A bentonita possui elevada área superficial, alta capacidade de troca catiônica, e foi capaz de formar uma mistura com boas propriedades plásticas adequadas para o processo de peletização e posterior aplicação na remoção de arsênio em água. Em vista disso, o principal objetivo deste trabalho é desenvolver o processo de peletização de hematita nanoestruturada em escala industrial e avaliar sua utilização em processo de adsorção de arsênio dissolvido em água.

## 2. Seção Experimental

### 2.1. Materiais

As nanopartículas de hematita (NH) foram produzidas a partir da drenagem ácida de mina, como reportado por Madeira<sup>20</sup> e Flores<sup>21</sup>, através de um processo de precipitação sequencial em escala industrial. Bentonita e um adsorvente comercialmente recomendado para remover arsênio em água (GEH) foram fornecidos por Bentonit União Nordeste S.A (Brasil) e Wasserchemie GmbH & Co (Alemanha), respectivamente. Os demais reagentes utilizados neste trabalho eram de pureza analítica.

### 2.2. Processo de peletização

O processo de peletização do lodo de óxido/hidróxido de ferro foi realizado em escala piloto, seguindo as etapas apresentadas na Figura 1, em uma peletizadora (Incomac 15 CV, Incomac, Brasil), à temperatura ambiente, em matrizes de 2,0 e 4,0 mm de diâmetro, utilizando a

bentonita como agente ligante, em diferentes concentrações mássicas. O sólido peletizado foi posteriormente tratado termicamente num secador rotativo a 300 °C por 1 hora.

### 2.3. Caracterização das matérias-primas e dos pellets

A composição das nanopartículas de hematita (NH) e dos pellets produzidos neste trabalho foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro de raios X, marca Philips, modelo PW 2400. A identificação das fases cristalinas foi feita pela análise de difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) operando a 30 kV e 15 mA.

A análise textural de área específica e distribuição do diâmetro de poros foram realizadas através do método de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K em um equipamento Quantachrome Autosorb-1. A morfologia dos pellets foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MEV) em um microscópio FEI Quanta 600.

A resistência dos pellets ao choque, atrito, rolamento, agitação e fricção, foi determinada em ensaios de friabilidade utilizando o equipamento friabilômetro Nova Ética 300/1. O teste consiste em pesar um determinado número de pellets, submetê-los à ação de choque, atrito, rolamento, agitação e fricção, retirá-los depois de efetuadas 100 rotações, remover os resíduos em pó, e pesar novamente os pellets. A diferença percentual de massa representa a friabilidade do material.

O pH no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) dos pellets foi determinado pelo método estático, que consistiu em dispor alíquotas de 50 mL de uma solução de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ )  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  em erlenmeyers com pH inicial variando entre 2,5 e 11,0. Em seguida 0,1 g de amostra foi adicionada a cada erlenmeyer, sob agitação constante e 25 °C durante 24 h. Após este tempo, a solução foi filtrada e o pH final foi medido. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi determinado como aquele no qual o pH inicial coincidiu com o pH final. O mesmo procedimento foi realizado com solução de  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para avaliar a influência da força iônica sobre o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ .

### 2.4. Adsorção de arsênio em banho finito e em coluna de leito fixo

Testes de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada, sob agitação e temperatura constante (25 °C),

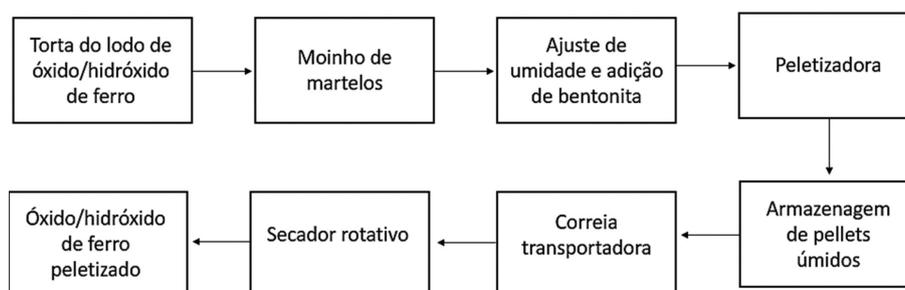


Figura 1. Fluxograma do processo de peletização do lodo de óxido/hidróxido de ferro

controlada por um banho termostatizado pelo período de 24 h. Para isso, 0,50 g de adsorvente foi adicionado a 100 mL de solução aquosa de arsenito de sódio com concentrações iniciais que variaram na faixa 0-20 mg L<sup>-1</sup>. O equilíbrio de adsorção foi investigado em valores de pH iniciais de 4,0 e 7,0. Após 24 h de agitação, quando o equilíbrio termodinâmico foi alcançado, as suspensões aquosas foram filtradas em membranas de PVDF de 0,45 µm (Millipore) e a concentração de arsênio remanescente foi medida por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). A capacidade adsorptiva dos pellets foi avaliada através da Equação 1.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

sendo C<sub>0</sub> e C<sub>e</sub> as concentrações inicial e final em equilíbrio de arsenito de sódio, respectivamente, V é o volume da solução e W é a massa de adsorvente.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para interpretar as isotermas de equilíbrio de adsorção, de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

onde q<sub>m</sub> é a capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) atribuída a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, k<sub>L</sub> é a constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>), k<sub>F</sub> é a constante de Freundlich ((mg g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n<sub>F</sub></sup>) e 1/n<sub>F</sub> é o fator de heterogeneidade.

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram

realizados com amostras reais de drenagem ácida de mina de carvão fornecida por uma mineradora do estado de Santa Catarina, sem qualquer tratamento prévio, à temperatura ambiente, cuja composição média é mostrada na Tabela 1.

Os ensaios foram conduzidos com as nanopartículas de hematita peletizadas (NHP), com nanopartículas de hematita peletizadas contendo 7% (em massa) de bentonita (NHP7B) e com o adsorvente comercial (GEH).

Em cada corrida experimental, uma massa conhecida de adsorvente foi utilizada para preencher a coluna de leito fixo (Figura 2), cujas características da coluna e condições experimentais empregadas são apresentadas na Tabela 2.

Antes de iniciar o teste de adsorção, água potável foi alimentada à coluna em fluxo ascendente para lavar o meio e expulsar bolhas de gás que poderiam ser produzidas na interação exotérmica que ocorre entre a hematita e a água, e evitar a formação de caminhos preferenciais no escoamento. Após este pré-condicionamento da coluna, a DAM foi alimentada ao leito em fluxo descendente, com vazão volumétrica pré-ajustada para garantir tempo de residência de 1 minuto. À saída da coluna, foram coletadas alíquotas do líquido submetidas às análises de determinação da concentração de arsênio, até a completa saturação do leito. A capacidade de adsorção em leito fixo foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$q_e = \frac{C_0 Q t_{est}}{m_s} - \frac{V_L \varepsilon C_0}{m_s} \quad (4)$$

onde q<sub>e</sub> é a capacidade de adsorção do adsorvente, C<sub>0</sub> é a concentração inicial na fase fluida, m<sub>s</sub> é a massa seca de adsorvente, Q é a vazão volumétrica da DAM, t<sub>est</sub> é o tempo estequiométrico, V<sub>L</sub> é o volume do leito, ρ<sub>s</sub> é a densidade do leito e ε é a porosidade do leito (Equação 5).

**Tabela 1.** Características médias da DAM utilizada nos ensaios de adsorção em leito fixo contendo diferentes adsorventes

| Parâmetros                           | Composição e características da DAM utilizada nos ensaios de adsorção em leito fixo contendo diferentes adsorventes |          |          |
|--------------------------------------|---|----------|----------|
|                                      | NHP   | NHP7B    | GEH      |
| pH                                   | 3,2   | 3,3      | 3,3      |
| Condutividade (µs cm <sup>-1</sup> ) | 6.940   | 9.900    | 9.900    |
| Potencial redox (mV)                 | 324   | 293      | 302      |
| Turbidez (FTU)                       | 2,0   | 5,0      | 3,0      |
| Alumínio (mg L <sup>-1</sup> )       | 185,70  | 224,00   | 261,00   |
| Arsênio (mg L <sup>-1</sup> )        | 0,30  | 0,37     | 0,35     |
| Cádmio (mg L <sup>-1</sup> )         | < 0,001   | < 0,001  | < 0,001  |
| Chumbo (mg L <sup>-1</sup> )         | < 0,006   | < 0,006  | < 0,006  |
| Cobre (mg L <sup>-1</sup> )          | Ausente   | Ausente  | Ausente  |
| Ferro (mg L <sup>-1</sup> )          | 3.909,50  | 3.909,50 | 3.909,50 |
| Manganês (mg L <sup>-1</sup> )       | 40,40   | 60,00    | 56,00    |
| Mercúrio (mg L <sup>-1</sup> )       | < 0,0002  | < 0,0002 | < 0,0002 |
| Zinco (mg L <sup>-1</sup> )          | Ausente   | Ausente  | Ausente  |
| Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )        | 9.873,50  | 7.000,00 | 6.500,00 |

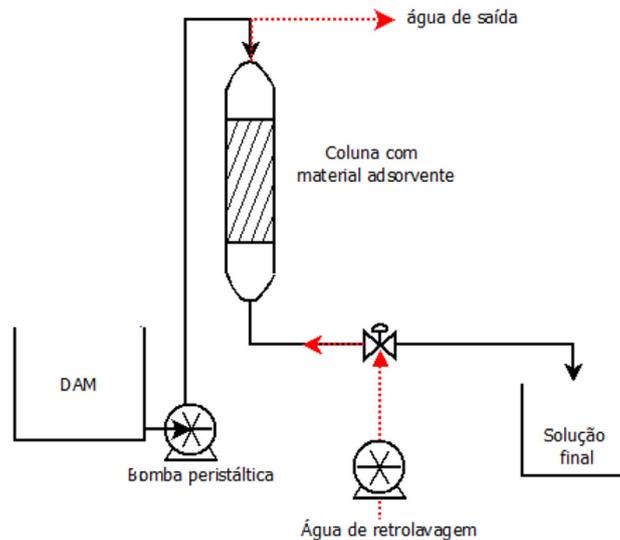


Figura 2. Esquema experimental de adsorção em leito fixo

Tabela 2. Condições experimentais empregadas nos testes de adsorção em coluna de leito fixo

|  | NHP         | NHP7B      | GEH      |
|--|-------------|------------|----------|
| Diâmetro da coluna (cm)                                      | 3,64        | 3,64       | 3,64     |
| Massa de adsorvente (g)                                      | 70,23       | 72,21      | 72,23    |
| Altura do leito (cm)   | 8,70        | 8,50       | 6,00     |
| Porosidade do leito, $\varepsilon$                           | 0,75        | 0,73       | 0,62     |
| Tempo de residência médio, $t_{res}$ (min)                   | 1,0         | 1,0        | 1,0      |
| Concentração de arsênio na DAM, $C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | 0,30        | 0,367      | 0,351    |
| Dimensão das partículas, mm                                  | 2,0 x 3,0*  | 2,0 x 3,0* | 0,2-2,0  |
| Forma das partículas   | Cilíndricas |            | Granular |

\* Diâmetro x comprimento

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_s}{\rho_s V_L} \quad (5)$$

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Avaliação do efeito da umidade na capacidade de produção de pellets

No processo de peletização, a umidade inicial do material influencia na plasticidade da massa a ser peletizada e,

consequentemente, na produtividade do processo.<sup>22</sup> Assim, ao material pulverizado NH foram adicionadas diferentes quantidades de água, na faixa de 25 a 38% (m/m) de umidade utilizando matrizes de 2,0 ou 4,0 mm na peletizadora.

Os resultados apresentados na Tabela 3 revelaram uma maior capacidade de produção de NHP a partir da matéria-primeira NH com 30% de umidade inicial em ambas as matrizes da peletizadora, ocorrendo obstrução da matriz apenas para o ensaio realizado com umidade de 25%. A baixa umidade diminui a plasticidade do material a ser peletizado, reduzindo a produtividade.<sup>22</sup>

Tabela 3. Capacidade de produção dos pellets sob diferentes conteúdos de umidade nas matrizes de 2,0 e 4,0 mm

| Matriz | Umidade da matéria-prima NH, (%) | Produção ( $\text{kg h}^{-1}$ ) | Umidade do material peletizado, NHP (%) |
|--------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| 2,0 mm | 30                               | 56,30                           | 28                                      |
| 2,0 mm | 37                               | 52,88                           | 34                                      |
| 4,0 mm | 25                               | *                               | 23                                      |
| 4,0 mm | 30                               | 112,30                          | 28                                      |
| 4,0 mm | 36                               | 98,10                           | 35                                      |
| 4,0 mm | 38                               | 65,00                           | 37                                      |

\*Não foi possível operar devido à obstrução na peletizadora

Após o processo de peletização, ocorreu redução na umidade dos pellets devido ao aumento da temperatura provocado pelo atrito entre a matriz e os rolos de compactação, que proporcionam aquecimento até temperaturas próximas a 90 °C na câmara de peletização (Tabela 3). Este é um resultado vantajoso, uma vez que menores teores de umidade favorecem os processos termoquímicos devido à menor demanda de energia em subsequentes processos de secagem e calcinação. Além disso, também minimiza os efeitos da degradação biológica durante o armazenamento.<sup>23</sup>

### 3.2. Avaliação do efeito da adição de bentonita na resistência ao atrito dos pellets

O efeito da concentração de bentonita no processo de peletização foi avaliado com a adição de 0 – 7% (m/m) de bentonita. A adição de bentonita pode dar mais estabilidade de forma ao pellet, além de melhorar as propriedades mecânicas.<sup>5</sup> Para avaliar a resistência ao atrito e manipulação dos pellets, foram realizados ensaios de friabilidade nos pellets com umidade inicial de 30%. Como mostrado na Tabela 4, os pellets produzidos com a matriz de 4,0 mm resultam em maior perda de massa no ensaio de friabilidade do que aqueles produzidos com a matriz de 2,0 mm, indicando que a compactação na matriz de menor diâmetro é mais eficiente.

**Tabela 4.** Efeito da adição de bentonita na friabilidade dos pellets produzidos

| Percentual de bentonita (m/m, %) | Friabilidade (%)*      |      |
|----------------------------------|------------------------|------|
|                                  | Matriz da peletizadora |      |
|                                  | 2 mm                   | 4 mm |
| 0                                | 0,96                   | 3,88 |
| 1                                | 0,95                   | 4,79 |
| 3                                | 0,92                   | 5,19 |
| 5                                | 1,32                   | 3,07 |
| 7                                | 0,41                   | 0,72 |

\* Após o processo de peletização, os materiais foram tratados termicamente a 300 °C

Os pellets tornaram-se mais resistentes ao atrito à medida que a adição de bentonita aumentou, como esperado (Tabela 4). Percentuais de adição de bentonita superiores a 7% (m/m) não foram avaliados, pois produziram alterações importantes na capacidade adsorviva dos pellets.<sup>5</sup>

### 3.3. Caracterização dos pellets e do GEH

A caracterização das amostras NHP, NHP7B e GEH obtida nas análises de fluorescência de raios-X, adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, difração de raios-X e ponto de carga zero são mostradas na Tabela 5 e Figura S1. A composição química dos materiais mostra que o ferro é o componente majoritário em todas as amostras, e que o mesmo está presente principalmente na forma cristalina da hematita nas amostras NHP e NHP7B, e Akaganeita e Ferroxyhita no GEH. Outros elementos químicos típicos de drenagens ácidas de mina de carvão, como cálcio, silício e alumínio, também foram identificados principalmente nas amostras de NHP e NHP7B, uma vez que o material pulverizado (NH) foi produzido a partir da DAM.<sup>24</sup> Em comparação com NHP, o NHP7B mostrou maiores quantidades de silício, alumínio e sódio devido à incorporação da bentonita como ligante.

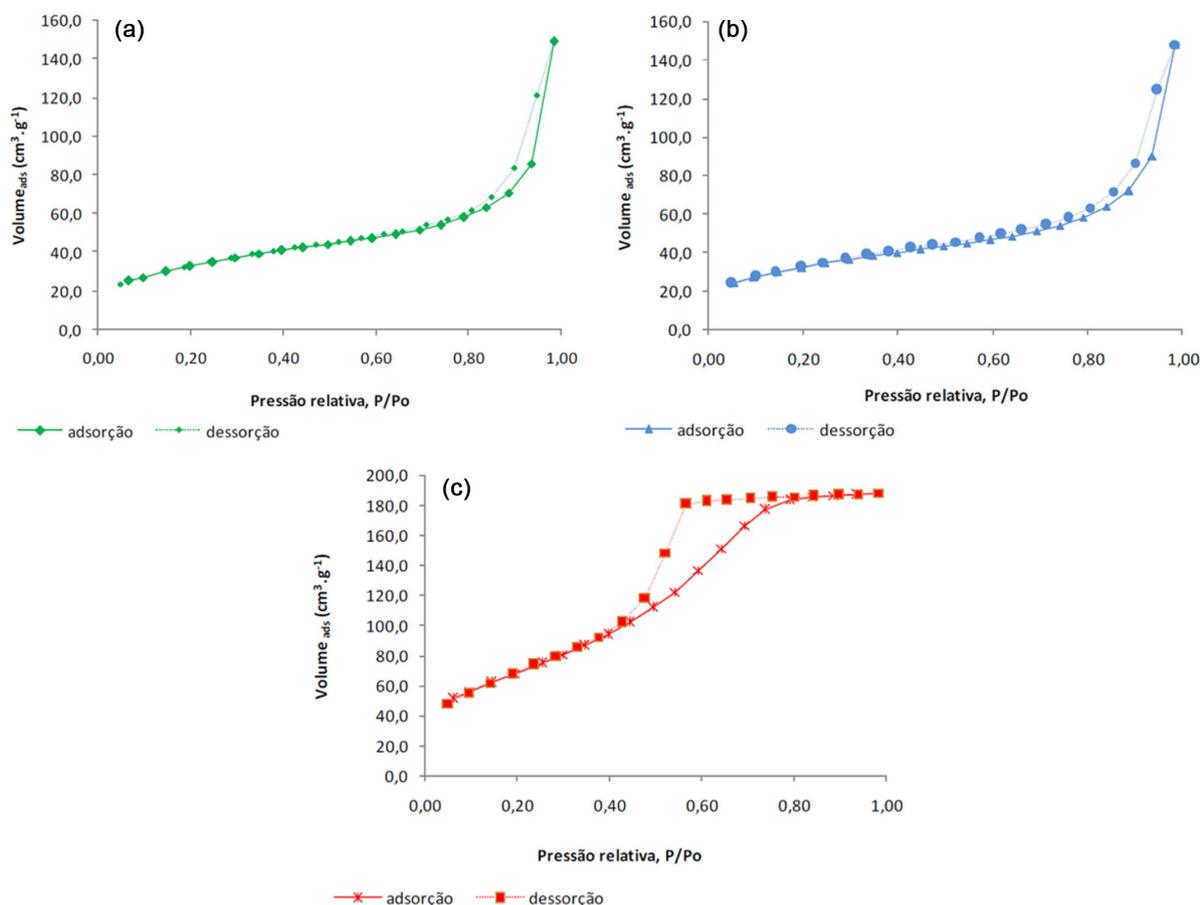
A adsorção de nitrogênio a 77 K revelou que o processo de peletização não altera a natureza porosa das partículas presentes no material NH, como mostrado na Figura 3. De acordo com Flores<sup>21</sup>, as partículas produzidas a partir do método de precipitação sequencial da DAM são mesoporosas, e apresentam área superficial BET na faixa de 120-140 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os materiais peletizados NPH e NPH7B mostraram isotermas do tipo IV e indicam que os mesoporos contribuem apreciavelmente para a estrutura porosa dos sólidos,<sup>25</sup> assim como o GEH.

A adição da bentonita também não produziu alterações texturais significativas no material peletizado, uma vez que a área superficial das amostras NHP e NHP7B são semelhantes, além de serem 25 a 30% superiores ao valor da área superficial do adsorvente comercial GEH.

Todos os adsorventes possuem ponto de carga zero inferior a 7,0 (Tabela 5), indicando que em condições ácidas

**Tabela 5.** Composição dos pellets de NHP, NHP7B e GEH

|  | NHP      | NHP7B    | GEH  |
|--|----------|----------|--|
| Composição (m/m, %)                        |          |          |  |
| Fe   | 58,62    | 53,64    | 64,10  |
| Ca   | 2,76     | 2,64     | 0,09   |
| Si   | 0,45     | 2,96     | -  |
| Al   | 0,39     | 1,08     | 0,03   |
| Na   | 0,22     | 0,39     | 0,10   |
| Mn   | 0,08     | 0,08     | 0,22   |
| Perda ao fogo                              | 10,26    | 10,70    | 7,77   |
| Fases cristalinas                          | Hematita | Hematita | β-FeOOH (Akaganeita)<br>δ'-FeOOH (Ferroxyhita) |
| Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 137      | 143      | 110  |
| pH <sub>pez</sub>                          | 6,7      | 6,9      | 6,3  |



**Figura 3.** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K: (a) NHP; (b) NHP7B; e (c) GEH

a superfície dos sólidos adquirirá carga positiva. Desta forma, a adsorção dos oxiânions de arsênio seria favorecida quando o pH da fase aquosa for inferior a 6,3-6,9.<sup>17</sup>

A caracterização morfológica da superfície dos pellets e grânulos obtida por microscopia de varredura eletrônica é mostrada na Figura 4. A adição da bentonita não produziu alterações significativas na aglomeração das partículas após o processo de peletização. Os pellets NHP e NHP7B (Figuras 4a e 4b) são formados pela aglomeração de nanopartículas aciculares de óxidos de ferro<sup>21</sup> e sendo que a bentonita apresenta-se uniformemente distribuída entre as partículas no pellet NHP7B. A morfologia da amostra GEH (Figura 4c) é significativamente diferente, apresentando-se como aglomerados de pequenas partículas.

### 3.4. Avaliação da performance dos adsorventes para remoção de arsênio em banho finito

A Figura 5 mostra as isotermas de adsorção de arsênio em diferentes pHs a 25 °C. De acordo com a classificação de Giles *et al.*,<sup>26</sup> as isotermas apresentaram formato “L”, indicando alta afinidade do adsorvente pelo adsorvato mesmo a baixas concentrações, tanto em pH 4 quanto em pH neutro.

Observa-se que a adsorção em pH 4 ocorre em maior extensão do que em pH neutro. Este resultado é consistente

com a existência de carga positiva na superfície dos adsorventes em pH menor do que seu ponto de carga zero, que favorece a adsorção de oxiânions. Este resultado concorda com a literatura e mostra que a atração eletrostática é um dos mecanismos de adsorção de oxiânions em materiais contendo óxidos e hidróxidos de ferro.<sup>12,17</sup> Na presença de sólido contendo ferro (Fe<sup>3+</sup>), os oxiânions de As(V) formam complexos superficiais com a superfície sólida em pH na faixa de 4 a 7 de acordo com as Equações 6 e 7, como reportado na literatura.<sup>27</sup>



Os parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos a partir do ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 6, que mostra que o modelo de Freundlich resulta em melhor ajuste aos dados experimentais.

A constante de Freundlich ( $n_f$ ) se relaciona com a intensidade de adsorção e, o valor superior a 1,0 observado na Tabela 6, indica a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.<sup>28</sup> Além disso, os materiais peletizados produzidos a partir do lodo químico resultante do tratamento da DAM possuem capacidade de adsorção de arsênio semelhante ao adsorvente comercial GEH nos experimentos em banho

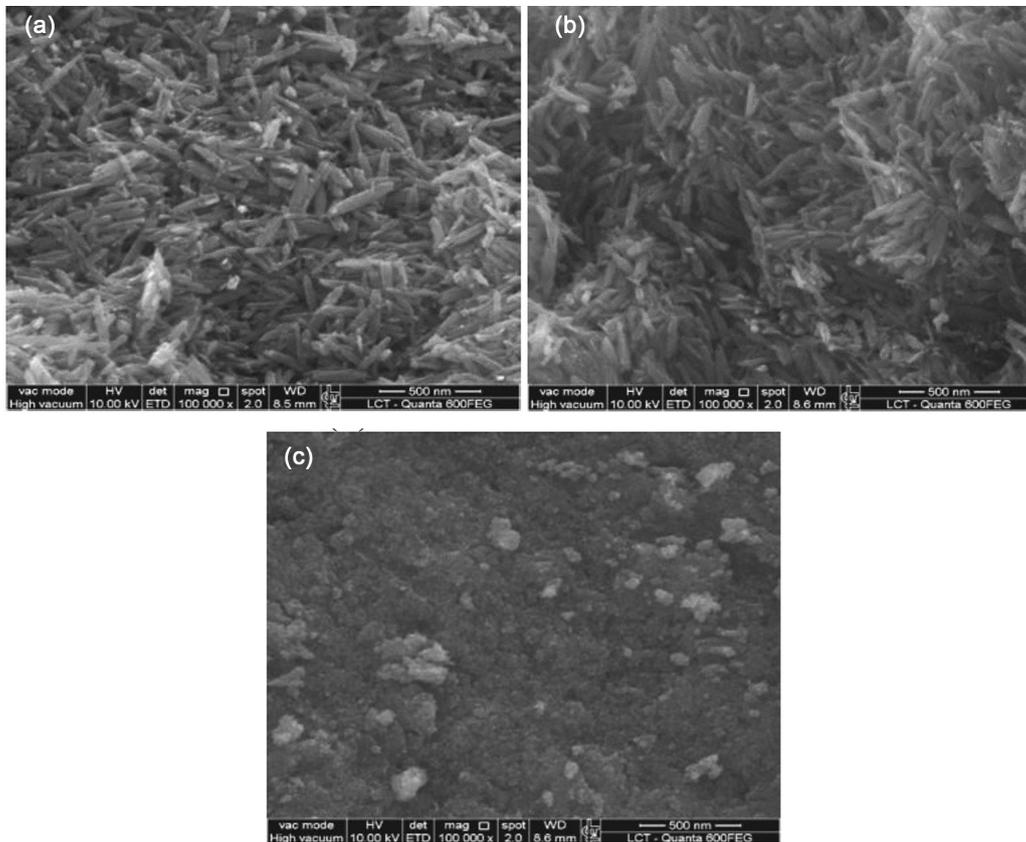


Figura 4. MEV das amostras pelotizadas: (a) NHP; (b) NHP7N; e (c) GEH

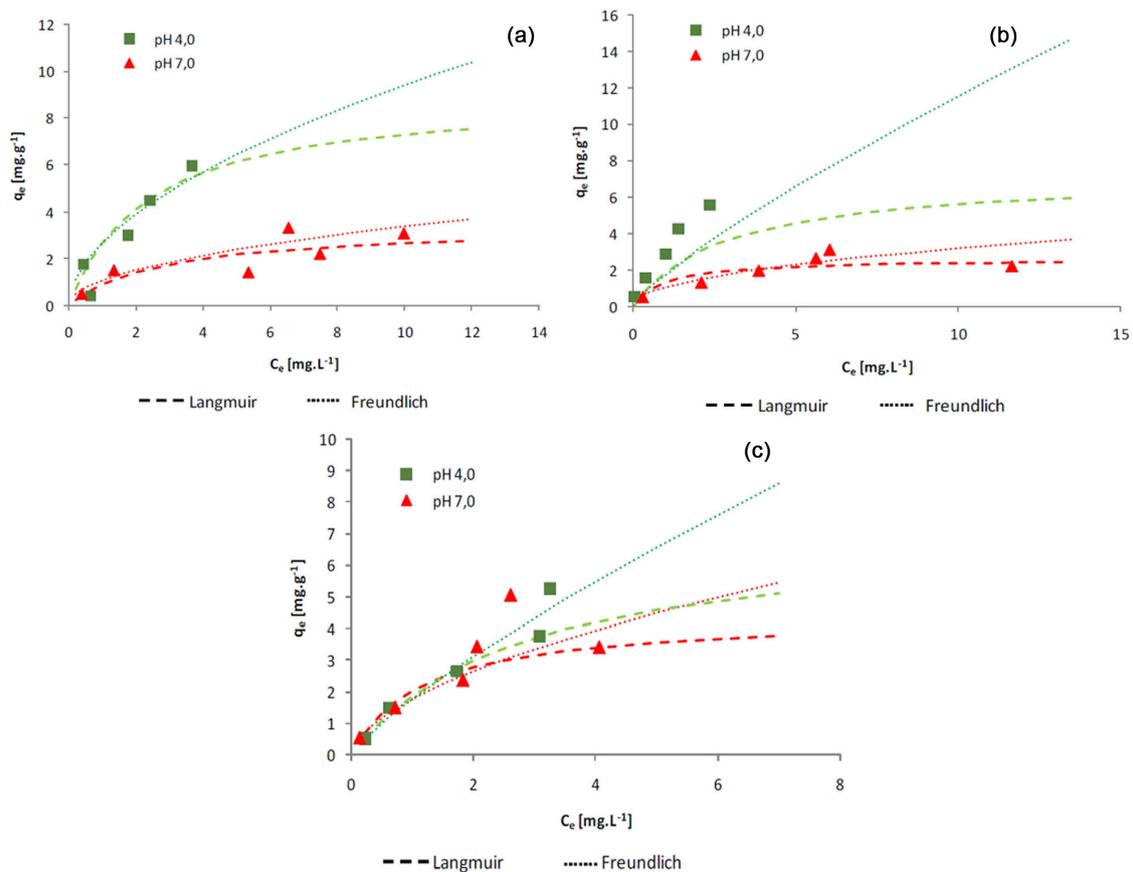


Figura 5. Isothermas de equilíbrio de adsorção de As, utilizando (a) NHP; (b) NHP7B; e (c) GEH em diferentes pHs (T = 25 °C)

**Tabela 6.** Parâmetros de equilíbrio de adsorção

| Adsorvente | pH  | Langmuir                        |                               |       | Freundlich |       |       |
|------------|-----|---------------------------------|-------------------------------|-------|------------|-------|-------|
|            |     | $q_m$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $b$<br>( $\text{L mg}^{-1}$ ) | $R^2$ | $K_f$      | $n_f$ | $R^2$ |
| NHP        | 4,0 | 9,00                            | 0,43                          | 0,75  | 2,69       | 1,84  | 0,95  |
| NHP7B      |     | 7,25                            | 1,04                          | 0,80  | 3,24       | 1,87  | 0,98  |
| GEH        |     | 7,19                            | 0,35                          | 0,94  | 1,79       | 1,24  | 0,97  |
| NHP        | 7,0 | 3,45                            | 0,34                          | 0,66  | 1,08       | 2,01  | 0,95  |
| NHP7B      |     | 2,64                            | 1,04                          | 0,91  | 1,03       | 2,04  | 0,89  |
| GEH        |     | 4,39                            | 0,88                          | 0,94  | 1,77       | 1,74  | 0,96  |

finito, e valores da mesma ordem de grandeza de outros materiais granulares reportados na literatura.<sup>29-31</sup>

A capacidade de adsorção de arsênio utilizando óxidos de ferro depende de muitos fatores, tais como a área BET, o número de sítios ativos disponíveis para adsorção, o conteúdo e cristalinidade dos óxidos e hidróxidos de ferro, e a presença de impurezas.<sup>17</sup> Embora a área BET do GEH seja 25-30% menor do que a área dos pellets NHP e NHP7B, a quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro no GEH (Tabela 5) é maior do que a presente nos pellets produzidos neste trabalho, o que poderia explicar os resultados de adsorção obtidos neste estudo. Além disso, GEH é composto principalmente de Akaganeita e Ferroxyhita, enquanto NHP e NHP7B contém hematita.

Siddiqui e Chaudhry revisaram a aplicação de diferentes adsorventes contendo óxidos de ferro na remoção de arsênio.<sup>32</sup> Magnetita, hematita, maghemita, óxido de ferro hidratado, goetita e ferridrita são os principais óxidos de ferro utilizados para a remoção de arsênio da água e, geralmente a goetita apresenta a maior capacidade adsorviva dentre os diferentes óxidos e hidróxidos de ferro.

Como o tratamento térmico realizado neste trabalho foi realizado a 300 °C, ocorreram as transformações dos óxidos de ferro em hematita, que é termodinamicamente mais estável. Entretanto, estudos prévios mostraram que é possível produzir nanopartículas aciculares de goetita a partir da DAM quando o material é tratado termicamente a 90 °C.

### 3.5. Avaliação da performance dos adsorventes para remoção de arsênio em leito fixo

A performance de adsorção em leito fixo depende de várias condições operacionais, tais como a porosidade do leito, tamanho das partículas, tempo médio de residência, etc. Embora o equilíbrio de adsorção de arsênio dissolvido em água destilada sobre os materiais NHP, NHP7B e GEH seja semelhante (Tabela 6), as condições de empacotamento da coluna são diferentes, pois o tamanho dos pellets de NHP e NHP7B são diferentes do tamanho dos grânulos de GEH.

Assim, a dinâmica de adsorção de arsênio em leito fixo com tempo de residência de 1 min é apresentada na Figura 6. Nota-se que o produto comercial GEH apresentou 100% de remoção de As(V) logo no início do processo, enquanto

as amostras peletizadas NHP e NHP7B foram menos eficientes. Os experimentos foram conduzidos com amostra de um efluente real (DAM) contendo outros aniões, especialmente íons sulfato, que poderiam competir com a adsorção do arsênio.<sup>5</sup>

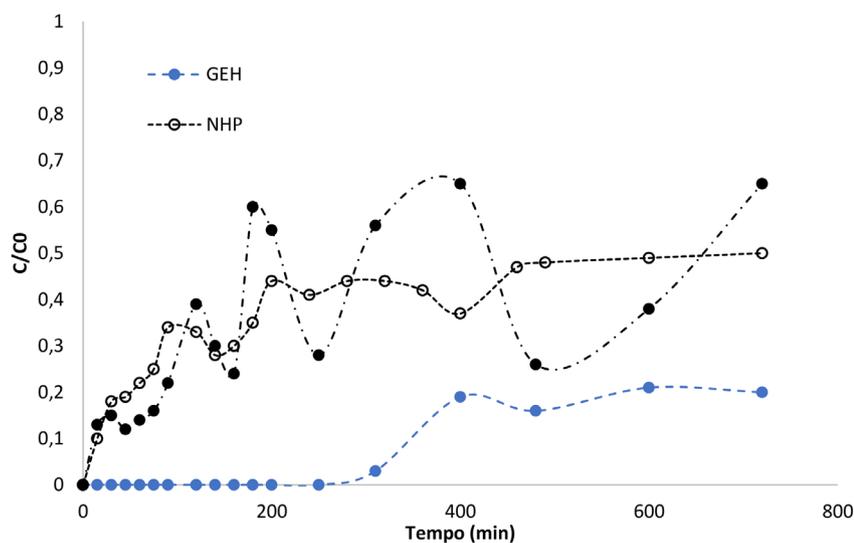
As curvas de ruptura permitem extrair informações importantes sobre o mecanismo de remoção de As(V) por adsorção. Observa-se que, mesmo após 720 minutos de operação, nenhuma das amostras testadas alcançam a saturação. Para comparar a capacidade de adsorção dos adsorventes NHP, NHP7B e GEH, definiu-se o ponto de ruptura da coluna sendo aquele em que a concentração de arsênio à saída da coluna era igual a 20% do seu valor à entrada do leito.

A Tabela 7 resume os valores do tempo de ruptura e a capacidade de adsorção de cada material para operação em leito fixo.

A capacidade de adsorção até o ponto de ruptura definido neste trabalho é significativamente menor do que a capacidade máxima de adsorção, uma vez que o leito não atingiu a sua saturação. Além disso, a presença de outros aniões na DAM pode competir com o arsênio,<sup>5</sup> diminuindo a capacidade de remoção de arsênio. Além disso, a DAM apresenta pH na faixa de 3,2 a 3,3 e, portanto, os valores de capacidade de adsorção mostrados nas Tabelas 6 e 7 não podem ser comparados, uma vez que a capacidade de adsorção de arsênio aumenta com a diminuição do pH.<sup>5</sup>

O material GEH apresentou uma capacidade adsorviva cerca de 12 vezes superior aos materiais peletizados neste trabalho, apesar dos resultados de equilíbrio de adsorção em banho finito serem semelhantes. Como o tempo de residência na coluna foi mantido em 1 minuto, observou-se que a cinética de adsorção de arsênio utilizando os pellets NHP e NHP7B é muito mais lenta do que a cinética de adsorção em GEH. Além disso, o leito contendo as partículas do material comercial GEH era menos poroso do que os leitos contendo NHP ou NHP7B, o que contribui para a menor formação de caminhos preferenciais e maior utilização do leito adsorvente.

A performance da adsorção de arsênio utilizando os pellets sem adição de bentonita (NHP) e com adição de bentonita (NHP7B) foi semelhante e a remoção do arsênio ocorreu sem o intumescimento ou desagregação dos pellets,



**Figura 6.** Remoção de arsênio presente na DAM por adsorção em NHP, NHP7B e GEH (pH = 3,2 - 3,3; concentração de arsênio na alimentação: 0,30 - 0,37 mg L<sup>-1</sup>)

**Tabela 7.** Tempo de ruptura (t'), capacidade de adsorção (q')

|                          | NHP                     | NHP7B                   | GEH                      |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| t' (min)                 | 37,51                   | 38,08                   | 505,65                   |
| q' (mg g <sup>-1</sup> ) | 1,25 x 10 <sup>-3</sup> | 0,89 x 10 <sup>-3</sup> | 15,07 x 10 <sup>-3</sup> |

o que poderia permitir a sua retrolavagem após alcançar o ponto de ruptura. Foram observadas flutuações importantes na concentração de arsênio à saída da coluna, especialmente quando NHP7B foi utilizado no leito. Embora não tenha sido medida perda de massa do adsorvente durante o processo, não é possível descartar pequenas perdas de massa da bentonita adicionada como ligante ou desagregação parcial dos pellets, que ocasionaria exposição de mais sítios ativos para adsorção (ocasionando diminuição da concentração de arsênio à saída), indicando um complexo mecanismo de adsorção e dessorção. Nas condições experimentais utilizadas no trabalho, este ciclo ocorre com o NHP7B em aproximadamente 100 min, e é mais importante do que quando o NHP foi utilizado.

#### 4. Conclusões

A adição de 7% (m/m) de bentonita às nanopartículas de hematita produzidas em escala industrial pelo método de precipitação sequencial a partir da drenagem ácida de mina demonstrou ser eficiente para a produção de pellets de boa resistência ao atrito e adequados para a aplicação em processos de tratamento de água para remoção de arsênio. A adição do ligante não produziu alterações morfológicas, na cristalinidade e na área superficial específica do material, demonstrando ser aplicável no processo de ampliação da escala.

Os pellets NHP e NHP7B se apresentaram como aglomerados de nanopartículas aciculares com área

superficial específica entre 136 e 142 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, constituídos majoritariamente por ferro na forma de hematita. A adsorção de arsênio em banho finito mostrou que o equilíbrio de adsorção de arsênio dos materiais produzidos neste trabalho é semelhante ao de materiais constituídos de óxidos de ferro comercialmente disponíveis e o modelo de Freundlich foi capaz de descrever o equilíbrio de adsorção. A remoção de arsênio presente numa amostra real de drenagem ácida de mina em operação contínua em leito fixo revelou que a cinética de adsorção de arsênio utilizando os pellets NHP e NHP7B é mais lenta do que sobre o material comercial GEH.

#### Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Processos 150164/2020-3 e 405.223/2018-8; e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001.

#### Referências Bibliográficas

1. Sarkar, A.; Paul, B.; The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review. *Chemosphere* **2016**, *158*, 37. [Crossref]
2. Cai, X.; Li, Y.; Guo, J.; Liu, S.; Na, P.; Mn(IV) promotion mechanism for the photocatalytic oxidation of arsenite by anatase-TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *248*, 9. [Crossref]
3. Sítio WHO, World Health Organization <<http://www.who.int>> Acesso em: 10 dezembro 2021.
4. Sítio da PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>> Acesso em: 10 dezembro 2021.

5. Jo, J.-Y.; Choi, J.-H.; Tsang, Y. F.; Baek, K.; Pelletized adsorbent of alum sludge and bentonite for removal of arsenic. *Environmental Pollution* **2021**, *277*, 116747. [[Crossref](#)]
6. Ferreira, R. A.; Pereira, M. F.; Magalhães, J. P.; Maurício, A. M.; Caçador, I.; Martins-Dias, S.; Assessing local acid mine drainage impacts on natural regeneration-revegetation of São Domingos mine (Portugal) using a mineralogical, biochemical and textural approach. *Science of the Total Environment* **2021**, *755*, 142825. [[Crossref](#)]
7. Ighalo, J. O.; Adeniyi, A. G.; A comprehensive review of water quality monitoring and assessment in Nigeria. *Chemosphere* **2020**, *260*, 127569. [[Crossref](#)]
8. Viers, J.; Gil, J. A. G.; Zouiten, C.; Freydier, R.; Masbou, J.; Valente, T.; Torre, M. L.; Destrigneville, C.; Pokrovsky, O. S.; Are Cu isotopes a useful tool to trace metal sources and processes in acid mine drainage (AMD) context? *Chemosphere* **2018**, *193*, 1071. [[Crossref](#)]
9. Gao, P.; Sun, X.; Xiao, E.; Xu, Z.; Li, B.; Sun, W.; Characterization of iron-metabolizing communities in soils contaminated by acid mine drainage from an abandoned coal mine in Southwest China. *Environmental Science and Pollution Research International* **2019**, *26*, 9585. [[Crossref](#)]
10. Xin, R.; Banda, J. F.; Hao, C.; Dong, H.; Pei, L.; Guo, D.; Wei, P.; Du, Z.; Zhang, Y.; Dong, H.; Contrasting seasonal variations of geochemistry and microbial community in two adjacent acid mine drainage lakes in Anhui Province, China. *Environmental Pollution* **2021**, *268*, 115826. [[Crossref](#)]
11. Carvalho, P. C. S.; Neiva, A. M. R.; Silva, M. M. V. G.; Santos, A. C. T.; Human health risks in an old gold mining area with circum-neutral drainage, central Portugal. *Environmental Geochemistry and Health* **2017**, *39*, 43. [[Crossref](#)]
12. Mohan, D.; Pittman Jr., C. U.; Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *142*, 1. [[Crossref](#)]
13. Jang, M.; Chen, W.; Cannon, F.S.; Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environmental Science and Technology* **2008**, *42*, 3369. [[Crossref](#)]
14. Tomaszewska, J.; Jakubiak, S.; Michalski, J.; Pronk, W.; Hug, S. J.; Kurzydowski, K.J.; A polypropylene cartridge filter with hematite nanoparticles for solid particles retention and arsenic removal. *Applied Surface Science* **2016**, *366*, 529. [[Crossref](#)]
15. Yang, B.; Zhou, X.; Chen, Y.; Fang, Y.; Luo, H.; Preparation of a spindle  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>@Fe/Co-MOF-74 for effective adsorption of arsenic from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, *629*, 127378. [[Crossref](#)]
16. Sigdel, A.; Park, J.; Kwak, H.; Park, P.-K.; Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *35*, 277. [[Crossref](#)]
17. Moreira, R. F. P. M.; Vandresen, S.; Luiz, D. B.; José, H. J.; Li Puma, G.; Adsorption of arsenate, phosphate and humic acids onto acicular goethite nanoparticles recovered from acid mine drainage. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, *5*, 652. [[Crossref](#)]
18. Macías, F.; Pérez-López, R.; Caraballo, M. A.; Cánovas, C. R.; Nieto, J. M.; Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: a contribution for sustainable mining. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *141*, 1057. [[Crossref](#)]
19. Wadi, B.; Mahomed, A.; Bai, Y.; Osatiashiani, A.; Manovic, V.; Nabavi, S.A.; Formulation, adsorption performance, and mechanical integrity of triamine grafted binder-based mesoporous silica pellets for CO<sub>2</sub> capture. *Powder Technology* **2021**, *393*, 257. [[Crossref](#)]
20. Madeira, V. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010. [[Link](#)]
21. Flores, R. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. [[Link](#)]
22. Liming, L.; *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*, 1a ed., Woodhead Publishing: Cambridge, 2015.
23. Dhaundiayal, A.; Singh, S. B.; Atsu, D.; Toth, L.; Comprehensive analysis of pre-treated Austrian pine. *Fuel* **2021**, *287*, 119605. [[Crossref](#)]
24. Chen, G.; Ye, Y.; Yao, N.; Hu, N.; Zhang, J.; Huang, Y.; A critical review of prevention, treatment, reuse, and resource recovery from acid mine drainage. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *329*, 129666. [[Crossref](#)]
25. Kumar, K. V.; Gadipelli, S.; Wood, B.; Ramisetty, K. A.; Stewart, A. A.; Howard, C. A.; Brett, D. J. L.; Rodriguez-Reinoso, F.; Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 10104. [[Crossref](#)]
26. Giles, C. H.; Macewans, T. H.; Nakhwa, N.; Smith, D.; Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society* **1960**, *3*, 3973. [[Crossref](#)]
27. Fagundes, T.; Bachmann, A. W. L.; Tomaz, H. S. O.; Rodrigues, C. A.; Adsorção de Arsênio (V) pela quitosana ferro-reticulada. *Química Nova* **2008**, *31*, 1305. [[Crossref](#)]
28. Levio-Raiman, M.; Briceño, G.; Schalchli, H.; Bornhardt, C.; Diez, M.C.; Alternative treatment for metal ions removal from acid mine drainage using an organic biomixture as a low cost adsorbent. *Environmental Technology and Innovation* **2021**, *24*, 101853. [[Crossref](#)]
29. Zhang, S.; Niu, H.; Cai, Y.; Zhao, X.; Shi, Y.; Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *158*, 599. [[Crossref](#)]
30. Te, B.; Wichitsathian, B.; Yossapol, C.; Wonglertarak, W.; Investigation of Arsenic Removal from Water by Iron-Mixed Mesoporous Pellet in a Continuous Fixed-Bed Column. *Water, Air, & Soil Pollution* **2018**, *229*, 1. [[Crossref](#)]
31. Yin, H.; Kong, M.; Gu, X.; Chen, H.; Removal of arsenic from water by porous charred granulated attapulgite-supported hydrated iron oxide in bath and column modes. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *166*, 88. [[Crossref](#)]
32. Siddiqui, S. I.; Chaudhry, S. A.; Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection* **2017**, *111*, 592. [[Crossref](#)]