

08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios - RJ

## AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA INDIVIDUAL E CONJUNTA DOS ÂNIONS $\text{NO}_3^-$ E $\text{PO}_4^{3-}$ NA ADSORÇÃO DE $\text{SO}_4^{2-}$ EM HIDROTALCITA CALCINADA

**Bárbara Maria Mateus Gonçalves**<sup>1</sup> – barbammateus@hotmail.com

**Damaris Guimarães**<sup>1</sup> – guimaraes.damaris@yahoo.com.br

<sup>1</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias – Alegre, ES, Brasil.

**Resumo.** O presente trabalho apresenta um estudo sobre a interferência dos ânions nitrato e fosfato na adsorção de sulfato pela hidrotalcita calcinada, uma argila aniônica da classe dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), a qual era composta por magnésio e alumínio. Dentro deste contexto, foram realizados ensaios em batelada de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  (i) na ausência dos ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , (ii) na presença de  $\text{NO}_3^-$ , (iii) na presença de  $\text{PO}_4^{3-}$ , e (iv) na presença de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ . As eficiências de remoção de sulfato observadas em cada um desses sistemas foram de 86,3% para o  $\text{SO}_4^{2-}$  separadamente, 66,4% para  $\text{SO}_4^{2-}$  com  $\text{NO}_3^-$ , 50,9% para  $\text{SO}_4^{2-}$  com  $\text{PO}_4^{3-}$  e 58,2% para  $\text{SO}_4^{2-}$ , com  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NO}_3^-$ . Os resultados obtidos apresentaram um decréscimo para a adsorção de sulfato em HDL calcinado quando esse íon está presente em solução com outros íons, sendo o fosfato o que exerce a maior interferência por, provavelmente, apresentar maior afinidade pelos sítios ativos de adsorção da hidrotalcita calcinada que os demais ânions envolvidos no presente estudo. Do ponto de vista cinético, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor se adequou aos dados experimentais de adsorção de sulfato tanto na presença quanto na ausência dos ânions nitrato e fosfato.

**Palavras-chave:** Adsorção, HDL, Remoção de Sulfato.

### 1. INTRODUÇÃO

Manter o padrão de qualidade da água nos dias atuais tem sido um grande desafio. Com o crescimento industrial e populacional, as emissões de efluentes ricos em compostos químicos intensificaram-se, oferecendo, assim, riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Os poluentes gerados por indústrias mineradoras, farmacêuticas, fertilizantes e têxteis apresentam frequentemente em sua composição altos teores de íons fosfato, sulfato e nitrato, os quais são

altamente estáveis em meio aquoso e, por isso, são dificilmente removidos dos efluente líquidos industriais (LENS et al., 1995; ARCHELA et al., 2003; GUIMARÃES, 2016).

Dentre os problemas ambientais causados pelo excesso desses ânions, pode-se citar (i) a degradação de corpos hídricos com a aceleração do processo de eutrofização e o aumento da salinidade; (ii) o aumento do teor de sólidos totais dissolvidos em água e (iii) o aumento da acidez do solo em áreas agrícolas. Já para a saúde humana, doenças cancerígenas, cianose e distúrbios laxativos são patologias resultantes da ingestão em excesso de íons nitrato e sulfato, os quais podem estar presentes em alimentos e em água. O alto teor de fosfato, por sua vez, está relacionado à ocorrência de pseudofraturas, debilidade musculares, taquicardia, entre outros (SPERLING, 1996; FILIZOLA et al., 2002; OLIVEIRA 2006; GUIMARÃES, 2010; ISLAM; PATEL, 2010; KLEIN; AGNE, 2012; HWC, 2015).

Tendo em vista os vários problemas ambientais relacionados ao excesso de íons fosfato, nitrato e sulfato em água, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução nº 357/2005, estabelece as quantidades máximas permitidas para esses íons em corpos hídricos classificados como de classe 2. Tais valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações de íons permitidas para corpos hídricos.

Íons	Valores Máximos
Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	250 ( $\text{mg}_{\text{Sulfato}}/\text{L}$ )
Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )	44,3 ( $\text{mg}_{\text{Nitrato}}/\text{L}$ ) (10 $\text{mg}_{\text{Nitrogênio}}/\text{L}$ )
Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	0,025 ( $\text{mg}_{\text{Fosfato}}/\text{L}$ )

Fonte: CONAMA (2005).

Levando em consideração a necessidade de se atender o que é estabelecido por lei (parâmetros apresentados na Tabela 1), busca-se por técnicas que promovam a remoção desses íons indesejáveis para que o efluente industrial possa, então, ser lançado nos corpos hídricos. Dentre as técnicas conhecidas, atualmente, a de adsorção tem se destacado pela variedade de adsorventes que podem ser empregados, permitindo, assim, que eficiências e custos diferenciados sejam obtidos. Já na classe dos adsorventes, os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas e como compostos do tipo hidrotalcita, têm se destacado devido a sua alta capacidade de carregamento (BORBA, 2006; COELHO et al., 2014).

A estrutura dos HDLs pode ser comparada à da brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a qual possui lamelas neutras formadas por octaedros que apresentam cátions divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ) no seu centro e ânions hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) em seus vértices. Nos hidróxidos duplos lamelares, os cátions divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) podem ser parcialmente ou totalmente substituídos por cátions metálicos trivalentes ( $\text{M}^{3+}$ ) como, por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , dentre outros. Com essa permuta, uma carga residual positiva é gerada, a qual é neutralizada por ânions de compensação e por moléculas de água que se unem às lamelas por ligações de hidrogênio, resultando assim na estrutura características dos HDLs (CREPALDI; VALIM, 1997; CARDOSO, 2006; RODRIGUES, 2007; VIEIRA, 2009; GUIMARÃES, 2016).

Devido à natureza de substituição apresentada pelos HDLs, uma variedade de compostos sintéticos pode ser formada. O processo de calcinação garante a formação de óxidos mistos, os quais apresentam alta estabilidade térmica e grande área superficial. Além disso, tais compostos, formados após a calcinação, apresentam morfologia idêntica à do HDL precursor, o que os confere a capacidade de regeneração da estrutura lamelar quando em

contato com o ânion de formação. Essa propriedade é denominada como “efeito memória” (CREPALDI; VALIM, 1997, CARDOSO 2006; SOUZA, 2008; VIEIRA, 2009).

Diante do exposto, o presente trabalho investigou a competitividade dos íons fosfato, nitrato e sulfato, comumente encontrados solúveis em água, avaliando especificamente a interferência dos ânions nitrato e fosfato na adsorção de íons sulfato pela hidrotalcita calcinada (óxido misto composto por Mg e Al).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Síntese e calcinação da hidrotalcita do tipo $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$

A síntese do HDL foi realizada pela metodologia de coprecipitação a pH variável (CREPALDI; VALIM, 1997). Inicialmente, preparou-se uma solução (A) contendo cloreto de magnésio hexahidratado e nitrato de alumínio e, em seguida, uma outra solução (B) de carbonato de sódio, a qual foi acrescentada lentamente à solução (A). Ambas as soluções possuíam as concentrações de magnésio, alumínio e carbonato proporcionais estequiometricamente para a formação da hidrotalcita de interesse ( $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.nH_2O$ ). A mistura foi mantida sob agitação constante a 40°C em um banho termostático por 4 horas. O pH da solução foi controlado e ajustado para 10 com uma solução de hidróxido de sódio. Durante as 12 horas de ensaio, o sistema foi mantido sob agitação a uma temperatura de 70°C. O material sólido obtido a partir desse processo foi filtrado, lavado e seco em estufa a 100°C por 24 horas, em seguida, foi macerado e encaminhado para calcinação, a qual ocorreu a 550°C por 3h.

### 2.2 Ensaio de adsorção de $SO_4^{2-}$ pela hidrotalcita calcinada

Em um béquer com capacidade de 400 mL, foram postos 250 mL de uma solução de sulfato de sódio (100 mg ( $SO_4^{2-}$ )/L), em contato com 1 g de HDL calcinado. O recipiente foi coberto com papel filme para evitar o contato com o ar e foi mantido sob agitação de aproximadamente 200  $min^{-1}$ . O pH da solução foi monitorado e ajustado para 10 quando necessário durante as 5 horas de ensaio. No decorrer do experimento, alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempo. Tais amostras foram centrifugadas e as concentrações de  $SO_4^{2-}$  remanescente em solução foram analisadas por espectrofotometria Uv-Vis pelo Método Turbidimétrico apresentado na 20ª edição do *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A partir das concentrações finais, o carregamento de sulfato obtido pela hidrotalcita foi calculado com auxílio da Equação (1) e os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram ajustados aos dados experimentais.

$$q_t = \frac{(C_i - C_{eq})V_{adsorvato}}{m_{adsorvente}} \quad (1)$$

### 2.3 Avaliação da influência dos íons $NO_3^-$ e $PO_4^{3-}$ na adsorção de $SO_4^{2-}$ pela hidrotalcita calcinada

A fim de se avaliar a interferência dos íons  $NO_3^-$  e  $PO_4^{3-}$  no processo de adsorção de  $SO_4^{2-}$  pela hidrotalcita calcinada, realizou-se 4 ensaios de adsorção em batelada, os quais foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito no item 2.2. No primeiro

experimento, avaliou-se apenas a adsorção de sulfato pela hidrotalcita calcinada, enquanto que nos demais, juntamente ao íon sulfato, também estavam presentes no meio ora o íon nitrato, ora o íon fosfato ou ambos. Em todos esses ensaios, a concentração de cada íon na solução posta em contato com o adsorvente era de 100 mg/L.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Adsorção de $\text{SO}_4^{2-}$ pela hidrotalcita calcinada

A Figura 1 apresenta as concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  remanescente no meio aquoso em função do tempo de contato da solução com o adsorvente.

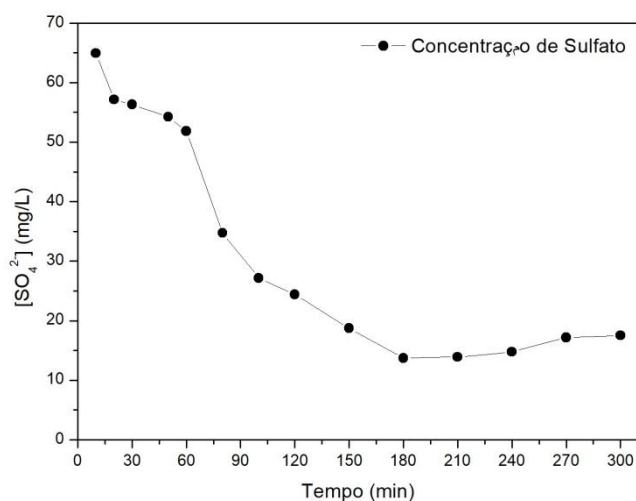


Figura 1- Concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  remanescente na solução no decorrer do experimento

Conforme pode ser visto na Figura 1, os ânions sulfato foram removidos gradualmente da solução alcançando uma concentração mínima de 13,7 mg/L na terceira hora de ensaio, quando o sistema atinge o equilíbrio. Nessa condição, o carregamento máximo de  $\text{SO}_4^{2-}$  é de 21,6 mg ( $\text{SO}_4^{2-}$ )/g (HDL), sendo alcançada uma remoção máxima do ânion de 86,3%.

Na literatura, encontram-se alguns estudos em que a remoção de ânions sulfatos por adsorção com HDL calcinado foram realizados. Châtelet et al. (1996) avaliaram a adsorção de íons sulfato variando as concentrações da solução entre 200-1000 mg/L utilizando HDL calcinado de composição similar à composição do adsorvente empregado no presente trabalho. O valor máximo de remoção observado foi de 60% para as concentrações iniciais de 200 e 750 mg/L.

Souza (2008) avaliou a remoção de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  com 250 mL de uma solução previamente preparada de concentração de 100 mg/L posta em contato com 0,1020 g de HDL calcinado por 24 horas. A quantificação dos ânions remanescentes em solução foi realizada por cromatografia, sendo 20% o valor de remoção encontrado.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os encontrados por Châtelet et al. (1996) e Souza (2008), o uso do HDL calcinado como adsorvente apresenta grande eficácia para a remoção desses íons em solução, em que as diferentes quantidades removidas variam de acordo com as condições experimentais empregadas como a concentração das soluções, tempo de contato e a quantidade de adsorvente utilizada.

### 3.2 Interferência do íon $\text{NO}_3^-$ na adsorção de $\text{SO}_4^{2-}$

A Figura 2 apresenta a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  alcançada em função do tempo pela hidrotalcita calcinada na presença e na ausência de íons  $\text{NO}_3^-$  no meio.

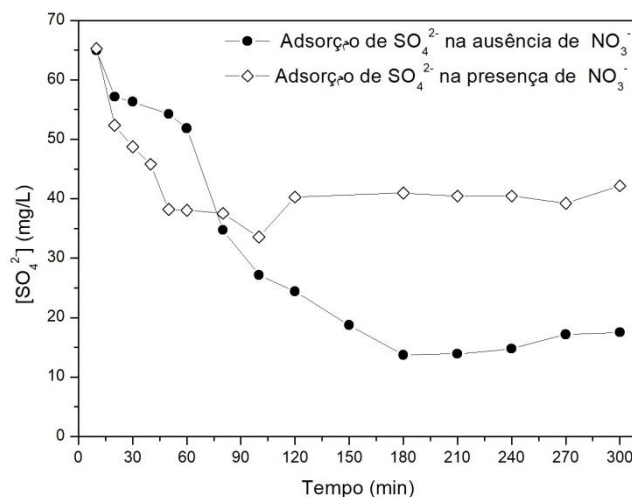


Figura 2- Adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  alcançada pela hidrotalcita calcinada na presença e na ausência de  $\text{NO}_3^-$  no meio reacional.

Analisando os dados obtidos pela adsorção conjunta dos íons nitrato e sulfato (Figura 2), observa-se que em duas horas de ensaio foi alcançado 66,4% de remoção de íons sulfato, resultando em uma concentração remanescente desse íon em solução igual a 33,6 mg/L. Já no ensaio de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  na ausência de  $\text{NO}_3^-$ , a concentração final do sulfato foi de 13,7 mg/L, sendo removido 86,3% desse ânion em três horas de ensaio. Nesses ensaios, o HDL calcinado apresentou um carregamento máximo de 16,6 mg ( $\text{SO}_4^{2-}$ )/g (HDL), quando o ensaio foi realizado na presença de  $\text{NO}_3^-$ , e de 21,6 mg ( $\text{SO}_4^{2-}$ )/g (HDL), quando o experimento foi realizado na ausência de  $\text{NO}_3^-$ .

O decréscimo na remoção de íon sulfato que foi observado no experimento realizado na ausência de nitrato está relacionado à competitividade dos ânions pelos sítios ativos de adsorção da hidrotalcita calcinada, que, embora prevaleça a ocupação desses sítios pelos ânions de maiores cargas eletrônicas,  $\text{SO}_4^{2-}$ , os íons de menores cargas,  $\text{NO}_3^-$ , também disputam esses sítios, porém, são menos atraídos pelas cargas positivas encontradas nas lamelas do HDL. A competitividade dos ânions também justifica o fato do HDL atingir a saturação em um menor tempo de contato para o ensaio na presença de nitrato (duas horas) quando comparado com o ensaio de adsorção na ausência de nitrato (três horas).

Châtelet et al. (1996) também concluíram em seus estudos de adsorção de ânions cromato, sulfato e cloreto com HDL calcinado, que a adsorção parcial dos ânions divalentes na superfície do material ocorre preferencialmente em relação aos ânions monovalentes.

Souza (2008) reportou em seu trabalho uma comparação na adsorção dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  em HDL calcinado, em ensaios realizados com os íons separados e em conjunto. Com base nos resultados, os autores concluíram que os ânions monovalentes causam pouca interferência no processo de adsorção em relação aos ânions polivalentes. A remoção dos ânions fosfatos decaiu de 20% para 11%, enquanto a de ânions sulfatos decaiu de 90% para 63%, quando os demais íons estão presentes no sistema.

### 3.3 Interferência do íon $\text{PO}_4^{3-}$ na adsorção de $\text{SO}_4^{2-}$

Os resultados do ensaio de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  pela hidrotalcita calcinada, que foi realizado na presença de  $\text{PO}_4^{3-}$ , estão apresentados na Figura 3 juntamente com os dados de adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  na ausência do íon  $\text{PO}_4^{3-}$ .

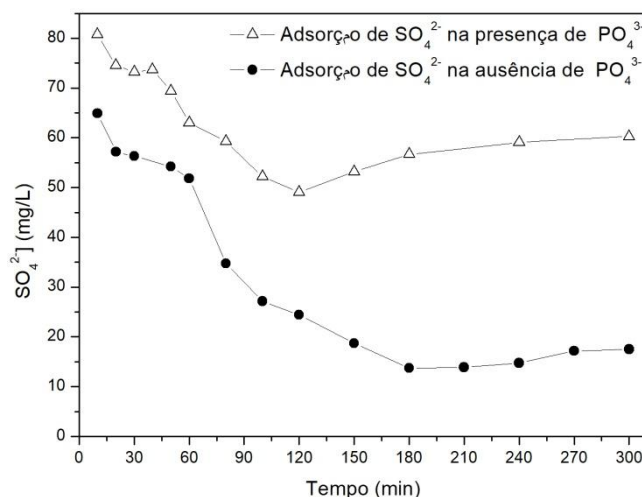


Figura 3- Adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  alcançada pela hidrotalcita calcinada na presença e ausência de íons  $\text{PO}_4^{3-}$  no meio reacional.

Como pode ser observado na Figura 3, as concentrações de íons sulfato remanescente na solução observadas no ensaio realizado com sulfato em presença de fosfato se mantiveram mais altas em relação às concentrações do ensaio em que a adsorção de sulfato foi realizada na ausência de íon fosfato. O tempo de equilíbrio foi atingido em duas horas e meia de ensaio com concentração mínima de sulfato de 49,1 mg/L e carregamento máximo deste íon de 12,7 mg ( $\text{SO}_4^{2-}$ )/g (HDL).

Na presença de fosfato, um total de 50,9% dos íons sulfatos presentes em solução foi removido, enquanto para o ensaio de adsorção sem  $\text{PO}_4^{3-}$ , o máximo atingido foi de 86,3%, a justificativa para a discrepância nos valores encontrados é que os ânions fosfato apresentam mais elétrons livres na sua camada de valência do que os ânions sulfato, sendo assim, esses tendem a ser atraídos mais fortemente pelas cargas positivas presentes nas lamelas da hidrotalcita calcinada. Já para o ensaio realizado na presença de  $\text{NO}_3^-$ , 66,4% de remoção dos íons sulfatos foi alcançado, comparando-se as quantidades removidas, para as diferentes condições dos ensaios de adsorção do sulfato na presença de outros íons, conclui-se que os íons monovalentes interferem menos na adsorção do íon sulfato que os ânions trivalentes.

Um estudo apresentado por DAS et al. (2006) sobre a influência dos íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^{2-}$  na adsorção de íons fosfato em HDLs com diferentes composições (Mg–Al, Zn–Al, Ni–Al, Co–Al, Mg–Fe, Zn–Fe, Ni–Fe e Co–Fe) apontou que a hidrotalcita calcinada formada pelos cátions de magnésio e de alumínio, a mesma empregada no presente trabalho, foi a que apresentou maior valor carregamento do íon  $\text{PO}_4^{3-}$ . Além disso, nos ensaios de adsorção realizados na presença de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^{2-}$ , os percentuais de remoção de  $\text{PO}_4^{3-}$  foram, respectivamente, iguais a 72,5%, 69,3%, 59,7% e 48,5%. Conforme pode ser visto, a remoção de fosfato foi mais alta em presença de ânions monovalentes do que em presença de ânions divalentes. Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{SeO}_3^{2-}$  interferiram mais fortemente na adsorção do  $\text{PO}_4^{3-}$  diminuindo de forma significativa sua remoção. Isso se deve ao fato desses íons divalentes

serem mais fortemente atraídos pelas cargas positivas presentes na estrutura do adsorvente do que os íons  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

### 3.4 Interferência conjunta dos íons $\text{PO}_4^{3-}$ e $\text{NO}_3^-$ na adsorção de $\text{SO}_4^{2-}$

A Figura 4 explicita o resultado obtido para a adsorção de sulfato na presença de íons nitrato e fosfato.

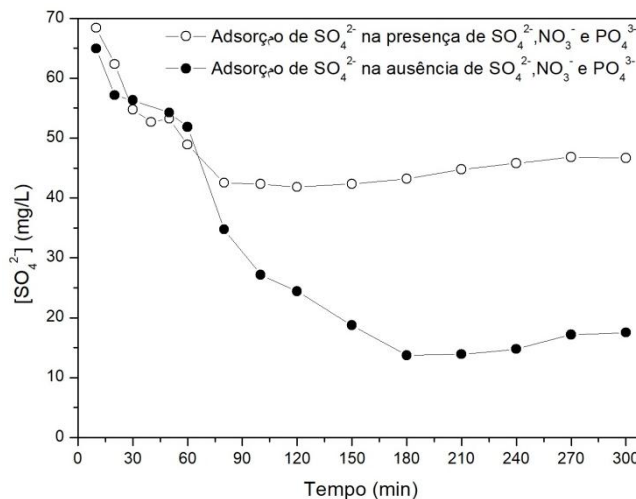


Figura 4- Adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  alcançada pela hidrotalcita calcinada na presença e ausência de íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  no meio reacional.

De acordo com a Figura 4, o tempo de equilíbrio alcançado para o ensaio de adsorção dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  na presença de íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  foi de aproximadamente uma hora e meia. Nesse momento, a concentração mínima de sulfato foi atingida, apresentando um valor de 41,8 mg/L, e o carregamento máximo do adsorvente foi de 14,5 mg ( $\text{SO}_4^{2-}$ )/g (HDL).

Em comparação com os outros ensaios de adsorção realizados, a adsorção de sulfato contendo os íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  no mesmo meio reacional apresentou um decréscimo na remoção desses ânions em solução, 58,2% foram removidos, enquanto para os ensaios de adsorção com soluções de  $\text{SO}_4^{2-}$  com  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  com  $\text{PO}_4^{3-}$ , os valores obtidos foram de 66,4% e 50,9%, respectivamente.

A análise dos dados de adsorção conjunta dos três ânions em questão mostra que todos os parâmetros analisados do íon sulfato (concentração remanescente na solução e carregamento do adsorvente) decaíram na presença dos outros íons em solução. Nesse caso, o íon fosfato foi o que exerceu maior interferência maior na adsorção dos íons sulfato, enquanto que a interferência do íon nitrato nesse ensaio de adsorção ser considerada praticamente insignificante.

Nos estudos realizados por Souza (2008) foram avaliados a cinética de adsorção conjunta de ânions em hidrotalcita calcinada. Em ensaios preliminares, foi avaliada a adsorção dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , para isso 250 mL de soluções (100 mg/L) com quantidades de adsorvente estequiometricamente calculadas para cada ânion foram postas em agitação em um sistema de teste de jarros. Após um tempo de contato de 24 h, apenas os ânions  $\text{F}^-$ , dentre os ânions monovalentes avaliados, apresentou remoção de 30%,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  não apresentaram remoção. Os melhores resultados foram obtidos para os ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  com 90 e 20% de remoção. Avaliou-se também a adsorção desses ânions presentes no mesmo meio reacional, foi observado um decréscimo na remoção dos íons  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , os

quais foram, respectivamente, de 20%, 11% e 63%, os demais íons não apresentaram remoção. O autor concluiu que a preferência pela ocupação dos sítios ativos da hidrotalcita calcinada é dada pelo ânion de maior carga efetiva, sendo esse o  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Châtelet et al. (1996) também avaliaram a interferência de ânions coexistentes no processo adsorção em sistemas contendo os íons cloreto e sulfato, concluindo que os íons cloretos pouco interferem na adsorção de íons sulfatos na hidrotalcita, enquanto os íons sulfato interferem fortemente na adsorção de íons cloreto no mesmo composto, sob as mesmas condições.

### 3.5 Estudo cinético

Para determinar as melhores condições no processo de adsorção é necessário se obter o conhecimento sobre os parâmetros cinéticos. A partir dos dados obtidos do carregamento ( $q_t$  e  $q_e$ ) dos íons em estudo nos ensaios de adsorção pela hidrotalcita calcinada foram feitos os ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem aos dados experimentais.

Tabela 2: Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais da adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em diferentes meios reacionais com HDL calcinado.

Íons presentes no meio reacional	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ e $\text{PO}_4^{3-}$
Modelo de Pseudoprimeira Ordem - Equação linearizada				
$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - kt$				
Equação experimental	$y = -0,0139x + 2,6492$	$y = -0,0022x + 0,965$	$y = -0,0062x + 0,7219$	$y = -0,005x + 0,6514$
$R^2$	0,65	0,13	0,02	0,14
$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,01	0,00	0,00	0,01
$q_e$ (mg/g)	14,14	2,62	2,06	1,92
Modelo de Pseudossegunda Ordem - Equação linearizada				
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$				
Equação Experimental	$y = 0,0436x + 1,0272$	$y = 0,0669x + 0,0696$	$y = 0,0929x + 1,3124$	$y = 0,0723x + 0,2339$
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99
$k_2$ (g/mg.min)	0,00	0,06	0,01	0,02
$q_e$ (mg/g)	22,94	14,95	10,76	13,83

Pelos valores de  $R^2$  encontrados na Tabela 2, observa-se que para todos os casos o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de pseudossegunda ordem, uma vez que os valores dos coeficientes de correlação ficaram muito próximos de 1. Além disso, os valores encontrados para os carregamentos do HDL, obtidos experimentalmente e calculados pelos modelos, ficaram bem próximos. Infelizmente, não foram encontrados na literatura trabalhos que tenham realizado uma investigação cinética que levasse em consideração a presença de dois ânions para se comparar aos resultados obtidos no presente estudo.



## 4. CONCLUSÃO

Com os dados obtidos neste trabalho, conclui-se que os íons sulfato apresentam alta afinidade pelos sítios de adsorção disponíveis nas lamelas da hidrotalcita calcinada, no entanto, na presença dos íons nitrato e fosfato em solução, a adsorção de sulfato é dificultada, visto que esses ânions também possuem certa afinidade pelo adsorvente em questão. Dentre os íons estudados, observou-se que os íons fosfato são os que interferem de forma mais significativa no processo de adsorção de sulfato, o que pode estar relacionado ao fato de o íon fosfato ser trivalente, enquanto que os íons nitrato e sulfato são mono e divalentes, respectivamente. Do ponto de vista cinético, foi observado que a adsorção dos íons sulfato, independente da presença dos íons nitrato e fosfato, segue o modelo de pseudossegunda ordem.

## Acknowledgements

Aos professores do Departamento de Química e Física da UFES (*Campus* de Alegre/ES), Demetrius Profeti e Luciene Paula Roberto Profeti, por permitirem o uso do espectrofotômetro Uv-Vis para as análises deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- APHA (2005), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20<sup>o</sup> ed, American Public Health Association, Washington.
- ARCHELA, E. et al (2003), *Considerações sobre a Geração de Efluentes Líquidos em Centros Urbano*, Geografia, Londrina, v 12, 517-525.
- BORBA, C. E. (2006), *Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito fixo*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CARDOSO, L. P. (2006), *Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- CHÂTELET, L.; et al. (1996), *Competition Between Mono Valent and Divalent Anions for Calcined and Uncalcined Hydrotalcite: Anion Exchange and Adsorption Sites*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v 111, 167-173.
- COELHO, G. F. et al (2014), *Uso de Técnicas de Adsorção Utilizando Resíduos Agroindustriais na Remoção de Contaminantes em Águas*, Journal Of Agronomic Sciences. Umuarama, 297-311.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005), Resolução 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, 58-63.
- CREPALDI, E. L; VALIM, J. B. (1997), *Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura e Aplicações*, Química Nova, Ribeirão Preto, 300-311.
- DAS, J. et al (2006), *Adsorption of Phosphate by Layered Double Hydroxides in Aqueous Solutions*, Applied Clay Science, v 32, 252-260.
- FILIZOLA, H. et al (2002), *Monitoramento e Avaliação do Risco de Contaminação por Pesticidas em Água Superficial e Subterrânea na Região de Guaiara*. Pesq. Agropec. Bras., v 37, n 5, 659-667.
- GUIMARÃES, D. (2010), *Tratamento de Efluentes Ricos em Sulfato por Adsorção em Resinas de Troca Iônica*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

GUIMARÃES, D. (2016), *Remoção de Sulfato por Precipitação de Hidróxidos Duplos Formados por Ca-Al-SO<sub>4</sub> ou Mg-Al-SO<sub>4</sub>*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

HWC. Health and Welfare Canada. (2015), *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document — pH*, Communications Group Publishing, Ottawa.

ISLAM, M.; PATEL, R. (2010), *Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency*, Desalination, v 256, n 1-3, 120-128, S.I.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. (2012), *Fósforo: De Nutriente A Poluente*. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v 8, n 8, 1713-1721, Chapecó.

LENS, P.; et al. (1995), *Effect of Sulfate Concentration and Scraping on Aerobic Fixed Biofilm Reactors*. Water Research, v 29, n 3, 857-870, S.I.

OLIVEIRA, C. R. (2006), *Adsorção –Remoção de Sulfato e Isopropilxanato em Zeólita Natural Funcionalizada*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RODRIGUES, J. C. (2007), *Síntese, Caracterização e Aplicações de Argilas Aniônicas do Tipo Hidrotalcita*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SOUZA, L. G. (2008), *Estudo da Remoção de Ânions de Soluções Aquosas por Meio de Sorção em Hidróxidos Duplos Lamelares*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SPERLING, M. V. (1996), *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*, 1ª ed, UFMG, Belo Horizonte.

VIEIRA, A de C (2009), *Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

## APÊNDICE A

### EVALUATION OF THE INDIVIDUAL AND JOINT INTERFERENCE OF THE ANIONS NO<sub>3</sub><sup>-</sup> AND PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> IN THE SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ADSORPTION ON HYDROTALCITE CALCINED

**Abstract.** *The present work presents a study on the interference of nitrate and phosphate anions in the adsorption of sulfate by calcined hydrotalcite, an anionic clay of the class of layered double hydroxides (HDL), which was composed of magnesium and aluminum. In this context, adsorption tests of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were carried out in batchwise: (i) in the absence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anions, (ii) in the presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (iii) in the presence of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, and (iv) in the presence of presence of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. The sulphate removal efficiencies observed in each of these systems were 86.3% for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> separately, 66.4% for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> with NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 50.9% for SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> with PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and 58.2% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, with PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The results showed a decrease in the amount of sulfate that is loaded in the calcined HDL when this ion is present in solution with other ions, and the phosphate ion is the one that exerts the greatest interfere because it probably has a higher affinity for the active sites of adsorption of hydrotalcite calcined than the other anions studied in the present study. From the kinetic point of view, the pseudosecond order model was the one that best fit the experimental data of sulphate adsorption both in the presence and absence of nitrate and phosphate anions.*

**Keywords:** *Adsorption, LDH, Sulfate Removal.*