



Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb)



REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO EM SABUGO DE
MILHO IMPREGNADO COM HIDRÓXIDOS DE FERRO

ELOÍSA STÉPHANIE DA SILVA

OURO PRETO

2020



ELOÍSA STÉPHANIE DA SILVA

REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO EM SABUGO DE
MILHO IMPREGNADO COM HIDRÓXIDOS DE FERRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, na área de Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel

OURO PRETO

2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S586r Silva, Eloísa Stéphanie da .
Remoção de arsênio de solução aquosa por adsorção em sabugo de milho impregnado com hidróxidos de ferro. [manuscrito] / Eloísa Stéphanie da Silva. - 2020.
82 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa de Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Arsênio - Remoção. 2. Milho - Espiga. 3. Biossorção. 4. Efluentes - Tratamento. I. Gurgel, Leandro Vinícius Alves. II. Leão, Versiane Albis. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 502:004


Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB: 1716




REMOÇÃO DE ARSÊNIO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ADSORÇÃO EM SABUGO DE MILHO QUIMICAMENTE MODIFICADO

Autora: Eloísa Stéphanie da Silva

Dissertação defendida e aprovada, em 20 de fevereiro de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores:


Prof. Dr. Versiane Albis Leão - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
Prof. Dr. Jaime Wilson Vargas de Mello
Universidade Federal de Viçosa
(Participação por Videoconferência)


Profa. Dra. Dalila Chaves Sicupira
Universidade Federal de Ouro Preto

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pela dádiva da vida e por me manter firme nessa caminhada.

Aos meus pais, Geralda e Ronaldo, por serem meus maiores incentivadores e por me ensinarem a ser forte e acreditar nos meus sonhos. E principalmente por suas orações.

Ao meu marido Daniel, por sempre me incentivar a crescer e me motivar a dar sempre o melhor de mim e nunca desistir. Essa conquista é nossa!

Aos meus irmãos, Elaine, Reinaldo e Elísia.

À toda a minha família, que sem dúvidas é a minha base.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Versiane Albis Leão por toda orientação e paciência ao longo do meu trabalho. E por sua disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas e contribuições preciosas.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Leandro Vinicius Alves pela ajuda, ensinamentos e por ser tão atencioso.

Ao Senhor José Garibaldi por fornecer a matéria prima para este trabalho.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Bio&Hidrometalurgia, em especial às “garotas da Hidro”: Luciana, Ana Carolina, Gabriela, Bruna, Renata, Angélica, Andreia e Isabel. Sou imensamente grata por ter convivido com vocês durante esse tempo, pelos papos na correria do dia a dia e principalmente pelos momentos de lazer.

Agradeço aos amigos do Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental (LQTA), em especial a Aline, Yasmim e Oscar.

Aos colegas do Laboratório de Físico-Química Orgânica pelas dicas e auxílio nas análises. Especialmente à Luísa, Megg, Francine e Amanda pela paciência.

Ao Laboratório de Propriedades Interfaciais e Nanolab pela colaboração com as análises.

Aos técnicos da UFOP, Denilson, Sidnei, Vânia, Graciliano, Paulo, Sérgio e Luiz Cláudio.

Aos professores Victor, Rosa e Kisla pelo auxílio nas análises.

Aos professores e colegas do Proamb, pela jornada compartilhada.

Agradeço aos amigos de Ouro Preto, por tornarem a minha estadia mais agradável e divertida.

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Por fim, gostaria de agradecer às agências financiadoras de pesquisa sem as quais não teria acesso aos equipamentos e reagentes fundamentais para a condução deste projeto. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Em especial agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que me disponibilizou uma bolsa que me permitiu cursar o programa de mestrado e desenvolver esta pesquisa.

RESUMO

Um dos principais problemas ambientais na atualidade é a contaminação de recursos hídricos e solos por elementos tóxicos, como o arsênio. Este elemento tem origem em diversas atividades industriais, minerárias e também tem sua ocorrência natural, uma vez que compõe a estrutura de cerca de 200 minerais. As tecnologias empregadas para a remoção de arsênio de água são diversas, contudo, devido ao custo e pela necessidade de disposição da lama química tóxica gerada em processos convencionais, algumas tecnologias emergentes têm se destacado. Entre os processos emergentes destaca-se a biossorção empregando diversos resíduos agrícolas, tratados quimicamente ou *in natura*, particularmente aplicada com eficiência em efluente com baixa concentração de arsênio. Visando otimizar o processo de adsorção do As em sabugo de milho impregnado com hidróxidos de Fe foi realizado um planejamento fatorial com dois fatores: (i) concentração de ferro durante a impregnação e (ii) tempo de impregnação. Além de determinar os parâmetros que mais afetam a adsorção buscou-se obter as melhores condições para serem aplicadas na impregnação. Nos estudos de cinética, em batelada, os dados experimentais obtidos melhor se ajustaram ao modelo de pseudo segunda ordem, alcançando o equilíbrio em 2 horas. Constatou-se que o material teve sua eficiência comprometida para velocidades de agitação superiores a 450 min^{-1} . A energia de ativação do processo de adsorção foi de $39,35 \pm 6,99 \text{ kJ/mol}$. Os dados de equilíbrio se ajustaram muito bem à isoterma de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 40 mg/g , 35 mg/g e 41 mg/g a 25°C , 35°C e 50°C , respectivamente. O processo de adsorção de arsênio foi espontâneo na condição padrão e entropicamente dirigido, pois a contribuição entrópica foi superior à entálpica. Com esta pesquisa foi constatado o potencial do reaproveitamento de sabugo de milho, um resíduo agrícola expressivo no Brasil. Após impregnado com hidróxidos de ferro esse material pode ser aplicado com eficiência na remoção de arsênio de efluentes. A tecnologia foi adequada, não apenas para o cumprimento do padrão brasileiro de lançamento de efluentes, de $0,5 \text{ mg/L}$ (CONAMA 430/2011), mas também para manter as concentrações de As abaixo do valor máximo permitido para águas destinadas a consumo humano estabelecido pela OMS ($10 \text{ }\mu\text{g/L}$).

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de arsênio, sabugo de milho, tratamento de efluentes, biossorção

ABSTRACT

Nowadays, one of the main environmental problems is the contamination of water resources and soils by toxic elements, such as arsenic. Such element comes from various industrial activities, mining and also from natural resources, as it composes the structure of about 200 minerals. There are many technologies that have been employed for the removal of As from water; however, due to the cost and the need to dispose off the toxic chemical sludge generated in conventional processes, some emerging technologies have been highlighted. Among the emerging processes, stands out biosorption employing various agricultural wastes, chemically treated or *in natura*, which has been efficiently applied in treatment of effluent with low As concentration. Aiming to optimize the adsorption process of arsenic on corn cob impregnated with iron hydroxides, an experiment was performed with two factors: (i) iron concentration during impregnation process and (ii) impregnation time. In addition to determining the parameters that most affect the adsorption, we sought to obtain the best conditions to be applied in the impregnation. Experimental data from the batch kinetic studies better fitted to the pseudo-second order model, reaching the adsorption equilibrium in 2 hours. It was found that the material had its efficiency compromised for agitation above 450 min^{-1} . The activation energy of the adsorption process was $39,35 \pm 6,99 \text{ kJ/mol}$. The equilibrium experimental data fitted well to the Langmuir isotherm model, with maximum adsorption capacity of 40 mg/g, 35 mg/g and 41 mg/g at 25°C , 35°C and 50°C , respectively. The arsenic adsorption process was spontaneous in the standard condition and entropically driven, because the entropic contribution was higher than the enthalpic contribution. This research showed the potential for reutilization of corn cob, an expressive agricultural waste in Brazil. After impregnated with iron hydroxides, this material can efficiently be applied for removal of As from effluents. The technology was suitable, not only to comply with the Brazilian standard for effluents discharge, of 0.5 mg/L (CONAMA 430/2011), but also to keep the As concentration below the maximum value allowed for quality of water intended for human consumption, as established by the WHO ($10 \mu\text{g/L}$).

KEYWORDS: Arsenic removal, corn cob, effluent treatment, biosorption

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Arsênio	17
3.2 Biomassa lignocelulósica	19
3.3 Adsorção	21
3.4 Modificação química de sabugo de milho	26
3.5 Adsorção de arsênio	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 Preparo e caracterização da amostra de sabugo de milho	34
4.1.1 Teor de extrativos	35
4.1.2 Teor de lignina solúvel e insolúvel	35
4.1.3 Teor de cinzas	36
4.1.4 Teor de celulose e hemiceluloses	36
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.1.6 Análises de área superficial específica	37
4.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	
38	
4.2 Adsorção de arsênio em sabugo de milho in natura	38
4.3 Planejamento experimental e otimização	38
4.3.1 Etapa de triagem – Planejamento fatorial completo 2^2	39
4.3.2 Etapa de otimização univariada	40
4.4 Impregnação com Fe(III)	40
4.5 Caracterização do sabugo de milho modificado	41
4.6 Efeito do pH na adsorção de As(V)	41
4.7 Estudos de cinética	42

4.8 Estudos de equilíbrio	42
4.9 Parâmetros termodinâmicos da adsorção	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 Caracterização do sabugo de milho	44
5.2 Adsorção de arsênio no sabugo de milho <i>in natura</i>	46
5.3 Planejamento experimental	47
5.3.1 Etapa de triagem – Planejamento fatorial completo 2 ²	47
5.3.2 Etapa de otimização univariada	48
5.4 Caracterização do sabugo de milho modificado com ferro (SMM)	50
5.5 Efeito do pH na adsorção do arsênio pelo SMM.....	56
5.6 Estudos de cinética	58
5.6.1 Variação da velocidade de agitação	58
5.6.2 Determinação da energia de ativação e tempo de equilíbrio.....	60
5.7 Estudos de equilíbrio	65
5.8 Parâmetros termodinâmicos de adsorção	68
6 CONCLUSÕES	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
8 REFERÊNCIAS.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama Eh-pH das espécies aquosas de As a 25°C, concentração de As de 10 ⁻³ mol/L e pressão de 1 atm.....	18
Figura 3.2: Estrutura da celulose, destacando a unidade repetitiva celobiose.	20
Figura 3.3: Partes do Sabugo de milho.	21
Figura 3.4: Mecanismos de adsorção (a) complexo monodentado (b) complexo bidentado mononuclear (c) complexo bidentado binuclear.	31
Figura 4.1: Representação esquemática da metodologia experimental empregada neste trabalho.	34
Figura 5.1: Imagens obtidas por MEV para a amostra de sabugo de milho in natura. (a) palha grossa (b) anel lenhoso (c) medula (d) palha grossa.	45
Figura 5.2: Variação no carregamento de As(V) no sabugo de milho in natura (q _e) em função do pH inicial. Experimentos realizados por 18 horas, a 25°C, agitação de 150 min ⁻¹ e concentração inicial de arsênio de 50 mg/L.	47
Figura 5.3: Gráfico ΔpH versus pH inicial.....	50
Figura 5.4: Espectro EDS para o sabugo de milho. (a) in natura (b) carregado com Fe.....	51
Figura 5.5: Espectro de EDS mostrando a composição elementar do SMM (a) carbono (b) oxigênio (c) ferro.....	52
Figura 5.6: Imagens obtidas por MEV-EDS mostrando a cobertura de (a) As(V) e Fe(III) no sabugo e de (b) As(V). Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, a pH 2,0, 25°C, agitação de 150 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.	53
Figura 5.7: Espectro EDS para o sabugo de milho impregnado com Fe(III) após a adsorção de As(V). Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, a pH 2,0, 25°C, agitação de 150 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.....	53
Figura 5.8: Espectros de FTIR do sabugo de milho in natura (verde) impregnado de Fe(III) (azul) e após a adsorção de As(V) (vermelho) na região entre 2000 cm ⁻¹ e 3750 cm ⁻¹ . Ensaio de adsorção conduzido por 18 horas, em pH 2,0, a 25°C, agitação de 150 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.....	54
Figura 5.9: Espectros de FTIR do sabugo de milho in natura (verde) impregnado de Fe(III) (azul) e após a adsorção de As(V) (vermelho) na região entre 500 cm ⁻¹ e 2000 cm ⁻¹ . Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, em pH 2,0, a 25°C e 150 min ⁻¹ ; concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.	55
Figura 5.10: Espectros de FTIR do sabugo de milho in natura (verde) impregnado de Fe(III) (azul) e após a adsorção de As(V) por 18 horas a 25°C e agitação de 130 min ⁻¹ (vermelho) na região entre 750 cm ⁻¹ e 950 cm ⁻¹ . Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, em pH 2,0, a 25°C e 150 min ⁻¹ ; concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.	55

Figura 5.11: Valores de carregamento de As(V) e pH de equilíbrio (triângulos azuis) em função do pH inicial. Ensaios de adsorção realizados por 24 horas, a 25°C, agitação de 150 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.....	57
Figura 5.12: Carregamento de As(V) em função das velocidades de agitação: 250 min ⁻¹ , 350 min ⁻¹ , 450 min ⁻¹ e 550 min ⁻¹ , testadas a pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L e temperatura de 25,0±0,1°C.	59
Figura 5.13: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min ⁻¹ e temperatura de 25,0±1,0°C.	61
Figura 5.14: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min ⁻¹ e temperatura de 35,0±1,0°C.	61
Figura 5.15: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min ⁻¹ e temperatura de 45,0±1,0°C.	62
Figura 5.16: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min ⁻¹ e temperatura de 55,0±1,0°C.	62
Figura 5.17: Energia de ativação do processo de adsorção de As(V) no SMM nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. Ensaios de adsorção realizados por 6 horas pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min ⁻¹	64
Figura 5.18: Isotermas de adsorção a 25,0±0,1°C, tempo de contato de 15 horas, agitação de 150 min ⁻¹ e pH inicial igual a 2,0 construídas a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.	65
Figura 5.19: Isotermas de adsorção a 35,0±0,1°C, tempo de contato de 15 horas, agitação de 150 min ⁻¹ e pH inicial igual a 2,0 construídas a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.	66
Figura 5.20: Isotermas de adsorção a 50,0±0,1°C, tempo de contato de 15 horas, agitação de 150 min ⁻¹ e pH inicial igual a 2,0 construídas a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.	66
Figura 5.21: Gráfico do logaritmo neperiano das constantes de equilíbrio (ln K _{eq}) para o SMM em função do inverso da temperatura (1/T). Dados obtidos a 25, 35 e 50°C.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Espécies naturais inorgânicas e orgânicas de As.	17
Tabela 3-2: Composição química de materiais lignocelulósicos do milho (<i>Zea mays</i>).	20
Tabela 3-3: Constituintes do sabugo de milho.	21
Tabela 3-4: Comparação entre fisiossorção e quimiossorção.	22
Tabela 3-5: Estudos de adsorção em sabugo de milho modificado.	28
Tabela 3-6: Estudos de adsorção de arsênio com emprego de distintos adsorventes.	32
Tabela 4-1: Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2 ² na etapa de triagem.	39
Tabela 5-1: Composição química do sabugo de milho.	44
Tabela 5-2: Resultados dos ensaios da adsorção de arsênio obtidos na etapa de triagem. Ensaios de adsorção realizados por 15 horas, a pH 2,5, 25°C, agitação de 130 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.	48
Tabela 5-3: Efeitos da concentração de Fe(III) e do tempo de ensaio na etapa de triagem do planejamento experimental.	48
Tabela 5-4: Resultados da adsorção de As(V) obtidos nos ensaios de impregnação com Fe(III) realizados fixando a concentração de Fe(III) em 0,05 mol/L e variando o tempo. Ensaios de adsorção realizados por 15 horas, a pH 2,5, 25°C, agitação de 130 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.	49
Tabela 5-5: Resultados da adsorção de As(V) obtidos nos ensaios realizados fixando o tempo de carregamento em 12 horas. Ensaios de adsorção realizados por 15 horas, a pH 2,5, 25°C, agitação de 130 min ⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.	49
Tabela 5-6: Parâmetros de cinética obtidos para o processo de adsorção de As(V) no SMM, nas velocidades de agitação de 250min ⁻¹ , 350 min ⁻¹ , 450 min ⁻¹ e 550 min ⁻¹ , em pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, a 25,0±1,0°C.	60
Tabela 5-7: Parâmetros cinéticos obtidos para o processo de adsorção de As(V) no SMM, nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C ± 1°C, a pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 250 min ⁻¹	63
Tabela 5-8: Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips a diferentes temperaturas, pH=2,0 para a adsorção de As(V) no SMM.	67
Tabela 5-9: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de As(V) em SMM.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A: Fator pré-exponencial de Arrhenius (min^{-1})
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- b : Constante de energia relacionada ao calor de adsorção (L/mg)
- C_0 : Concentração de adsorvato inicial
- C_e : Concentração de adsorvato no equilíbrio na fase fluida
- CERH: Conselho Estadual de Recursos Hídricos
- C_t : Concentração de adsorvato no tempo t
- CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente
- CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento
- COPAM: Conselho Estadual de Política Ambiental
- DN: Deliberação Normativa Conjunta
- E_a : Energia de ativação (kJ/mol)
- IGAM: Instituto de Gestão das Águas de Minas Gerais
- IPEA: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
- k_1 : Constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem (min^{-1})
- k_2 : Constante de velocidade da reação de pseudo segunda ordem [g/(mg min)]
- K_f : Fator de capacidade [(mg/g) (L/mg)]^{1/n}
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- n : Fator de intensidade da isoterma de Freundlich
- OMS: Organização Mundial da Saúde
- q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente no equilíbrio
- q_{\max} : Capacidade máxima de adsorção do adsorvente
- q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de adsorvente em qualquer tempo t
- SM: Sabugo de milho *in natura*
- SMM: Sabugo de milho impregnado com ferro
- R : Constante dos gases [J/(mol K)]
- t : tempo
- T : Temperatura
- TGA: Análise termogravimétrica

1 INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes contendo elementos tóxicos em corpos hídricos tem se tornado um grave problema ambiental e de saúde pública, principalmente pela dificuldade de monitorar as diversas indústrias responsáveis pela contaminação de cursos d'água. Nem todos os elementos (metais e ametais) apresentam toxicidade para os humanos, entretanto elementos como cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e zinco (Zn), além de serem tóxicos, têm elevada persistência no ambiente natural e tendem a bio-acumular (BAIRD, 2002; SUD *et al.*, 2008). Mesmo não sendo estritamente um metal, o arsênio (As), devido a sua toxicidade, também é considerado um problema ambiental que merece atenção.

Com a contaminação da água por elementos tóxicos, surgiu a necessidade de avançar nas tecnologias para sua remoção. Esta remoção pode ser feita por precipitação química, filtração em membrana, incluindo osmose reversa, adsorção em carvão/biomassa, co-precipitação, entre outros. Comumente, esses elementos tóxicos se apresentam em meios aquosos em concentrações traço (BAILEY *et al.*, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No tratamento de águas residuárias industriais é muito comum a utilização de carvão ativado para a adsorção de elementos tóxicos, pois ele adsorve muitos componentes orgânicos que causam cor, odor e gosto na água (REYNOLDS; RICHARDS, 1996). Em geral, carvões ativados possuem boa capacidade de adsorção de compostos apolares, porém podem não ser os mais adequados para a adsorção de elementos tóxicos, devido a sua baixa especificidade. Alguns carvões são produzidos de matérias primas não renováveis, como resíduos à base de petróleo, mas também podem ser obtidos a partir de fontes renováveis, como resíduos agroindustriais a base de biomassa lignocelulósica. Com isso, a biossorção vem emergindo como uma alternativa para a remoção de elementos tóxicos, com emprego de materiais orgânicos renováveis, eficientes e de baixo custo (BAILEY *et al.*, 1999).

Diversos resíduos agrícolas têm sido estudados para fins de aplicação em adsorção de elementos tóxicos. Destacam-se estudos com farelo e casca de arroz, farelo e palha de trigo, serragem, casca de árvores, cascas de amendoim, cascas de coco, cascas de avelã, cascas de nozes, sementes de algodão, bagaço de cana de açúcar, cascas de laranja, casca de soja, jacinto-de-água, talos de girassol, grãos de café e sabugo de milho, entre outros (SUD *et al.*, 2008). Os resíduos agrícolas *in natura* têm potencial de biossorver elementos tóxicos devido à presença de grupos funcionais em sua estrutura. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ser

ampliada por meio de modificações químicas no material (MOHAN; PITTMAN, 2007; SUD *et al.*, 2008).

Dentre as biomassas, o milho (*Zea mays. L.*) tem importância estratégica para o agronegócio brasileiro, uma vez que é o segundo mais importante produto agrícola produzido e comercializado no Brasil, ficando atrás apenas da soja. Anualmente, são produzidas milhões de toneladas, sendo que apenas os grãos são comercializados para a produção de ração animal e de diversos produtos industrializados (IPEA, 2012). Parte dessa produção, não comercializada, é descartada como resíduos do processamento. Segundo a CONAB (2018), a produção de milho estimada para o ano de 2018 foi de 88,6 milhões de toneladas. Só no ano de 2009, por exemplo, foram geradas cerca de 29,4 milhões de toneladas de resíduos do processamento de milho no Brasil (IPEA, 2012). Um desses resíduos é o sabugo, parte central da espiga onde ficam presos os grãos. Estima-se que em cada 100 kg de espigas de milho debulhadas, o sabugo representa cerca de 18 kg (ZIGLIO *et al.*, 2007). Grande parte desse resíduo é deixado no campo, após a colheita (VIEIRA *et al.*, 2012) ou é empregado como combustível em caldeiras e secadores de grãos nos armazéns (BAVARESCO, 2017). O sabugo de milho é abundante em praticamente todas as regiões do Brasil (IPEA, 2012), mas parte desse resíduo é destinado, inadequadamente, a aterros sanitários. Este material é composto majoritariamente por hemiceluloses, lignina e celulose, sendo que nesta última podem ser realizadas as modificações químicas responsável por elevar a capacidade de bioissorver metais e outros elementos tóxicos (SUD *et al.*, 2008).

O arsênio (As) é um ametal encontrado em aproximadamente 200 tipos de minerais, muito comum em regiões auríferas de Minas Gerais, principalmente no quadrilátero ferrífero. Este elemento se destaca pela sua toxicidade, sendo as formas inorgânicas mais tóxicas do que as orgânicas (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007; WHO, 2001). A exposição ao As pode ser ocupacional e pela ingestão de alimentos e água (WHO, 2001). Uma vez ingerido, o As pode causar diversos danos à saúde, levando à hiperpigmentação, problemas neurológicos e cardiovasculares, problemas gastrointestinais, má-formação congênita em fetos, risco de câncer de bexiga, pulmão e pele. Desde o incidente de contaminação em massa por As ocorrido em Bangladesh, na década de 1980 (SMITH *et al.*, 2000), este tornou-se um caso de saúde pública em nível mundial. Tal ocorrência induziu o estabelecimento de padrões internacionais mais restritivos para a presença deste elemento em águas destinadas ao consumo humano. Atualmente, o valor máximo permitido (VMP) para o As em águas destinadas ao consumo humano é de 10 µg/L, conforme recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS) (WHO, 2018).

O quadrilátero ferrífero é uma região repleta de depósitos auríferos sulfetados contendo arsênio associado. Borba *et al.* (2004) encontraram concentrações do elemento entre 2 e 2980 µg/L em amostras de água coletadas em minerações de ouro subterrâneas e nascentes de água a região de Ouro Preto e Mariana.

No ano de 2015, ocorreu um grave desastre ambiental com o rompimento da barragem de rejeitos de Fundão, no município de Mariana, pertencente à Samarco.

Segundo relatório apresentado pelo IGAM, foram detectados níveis de As acima do valor máximo permitido pela DN COPAM/CERH 01/08, de 0,01 mg/L, em oito trechos ao longo da bacia do Rio Doce nos dias após o rompimento da barragem. Na estação localizada no município de Governador Valadares, observou-se uma elevação na concentração de As no dia 11 novembro de 2015 atingindo 0,0363 mg As/L. No dia 8 de novembro de 2015 foram encontrados níveis elevados de As nos municípios de Ipatinga e Marliéria atingindo 0,0455 mg/L e 0,0974 mg/L de As, respectivamente (IGAM, 2015). Por outro lado, a análise de amostras de sedimento e água coletadas ao longo do Rio Doce, realizadas pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM, não apresentou evidências de contaminação por As decorrente do desastre (BRASIL, 2015).

Em razão dos efeitos do arsênio na saúde humana e na qualidade da água, é necessário que esse elemento tóxico seja adequadamente removido de efluentes para fins de atendimento ao padrão de lançamento vigente (CONAMA 430/2011). Nesse sentido, esta dissertação se propõe a pesquisar técnicas de adsorção de As solúvel utilizando-se como biossorvente o sabugo de milho impregnado com hidróxidos de Fe.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em estudar o processo de adsorção de As(V) em um biossorvente, produzido a partir de sabugo de milho impregnado com hidróxido de Fe(III).

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinação das condições ótimas de adsorção relacionadas ao pH, à concentração de As(V) e a massa do biossorvente;
- Realizar as modelagens cinética e termodinâmica da adsorção do As(V) no sabugo de milho impregnado;
- Avaliar a eficiência do biossorvente produzido a partir de sabugo de milho impregnado com hidróxido de ferro para remoção de As(V) em soluções aquosas sinteticamente contaminadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Arsênio

O As é um ametal que se encontra amplamente distribuído em pequenas quantidades em rochas, no solo, na água e no ar. A concentração média de As na crosta terrestre é de 2 mg/kg (WHO, 2001), onde é encontrado nos estados de oxidação -3, 0, +3 e +5 em aproximadamente 200 tipos de minerais, principalmente sulfetos, como a arsenopirita (FeAsS). A principal fonte natural de As é a ação vulcânica. As principais fontes antropogênicas compreendem a incineração de resíduos, a combustão de óleos em altas temperaturas, a fabricação de cimento, a combustão de carvão mineral, a fabricação de vidro, a produção de chumbo, ouro, prata, cobre, zinco e cobalto, o uso de herbicidas e pesticidas, entre outras (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007; WHO, 2001).

Em meio aquoso o As tem sua mobilidade dependente do pH e do potencial redox. Em ambientes redutores, a forma predominante é o As(III) e em ambientes oxidantes o As(V) (WHO, 2001). As espécies orgânicas deste elemento são: o ácido dimetilarsínico (DMA) e o ácido monometilarsônico (MMA) (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007). Exemplos de espécies naturais inorgânicas e orgânicas de As estão apresentadas na Tabela 3-1.

O diagrama de Eh-pH das espécies aquosas de As (Figura 3.1) mostra que na faixa de pH típico de águas superficiais, entre 5,5 e 9, predominam as espécies pentavalentes H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} . A espécie H_2AsO_4^- é preponderante em pH entre 2,5 e 7, ao passo que a espécie HAsO_4^{2-} é encontrada para valores de pH entre 7 e 12. Em ambientes redutores predomina a espécie trivalente H_3AsO_3 em pH ácido e neutro.

A toxicidade do As está intimamente relacionada à sua especiação no sistema, sendo as formas inorgânicas cerca de 100 vezes mais tóxicas do que as orgânicas. Das espécies inorgânicas, o As(III) é mais tóxico do que o As(V) e, devido à sua maior mobilidade, o As(III) é difundido mais facilmente no meio ambiente (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007). A exposição não ocupacional se dá principalmente pela ingestão de alimentos (70%) e água (30%).

Tabela 3-1: Espécies naturais inorgânicas e orgânicas de As.

Espécie	Abreviação	Fórmula química
Arsenato	As(V)	AsO_4^{3-}
Arsenito	As(III)	AsO_3^{3-}

ácido metilarsonico	MMA (V)	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
ácido dimetilarsonico	DMA (V)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$
óxido de trimetilarsona		$(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{O}$
íon tetrametilaronio		$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$
arsenobetaina	AsB	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$
arsenocolina	AsC	$(\text{CH}_3)\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
ácido arsenioso	As(III)	H_3AsO_3
ácido arsênico	As(V)	H_3AsO_4
ácido monometilarsonoso	MMA (III)	$\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$
ácido dimetilarsonoso	DMA(III)	CH_3AsOH
Arsina	AsH_3	$(\text{CH}_3)^x\text{AsH}^{3-x}$ (x= 0-3)

Fonte: Adaptada de DESCHAMPS (2007); TONIETTO (2005); WHO (2001).

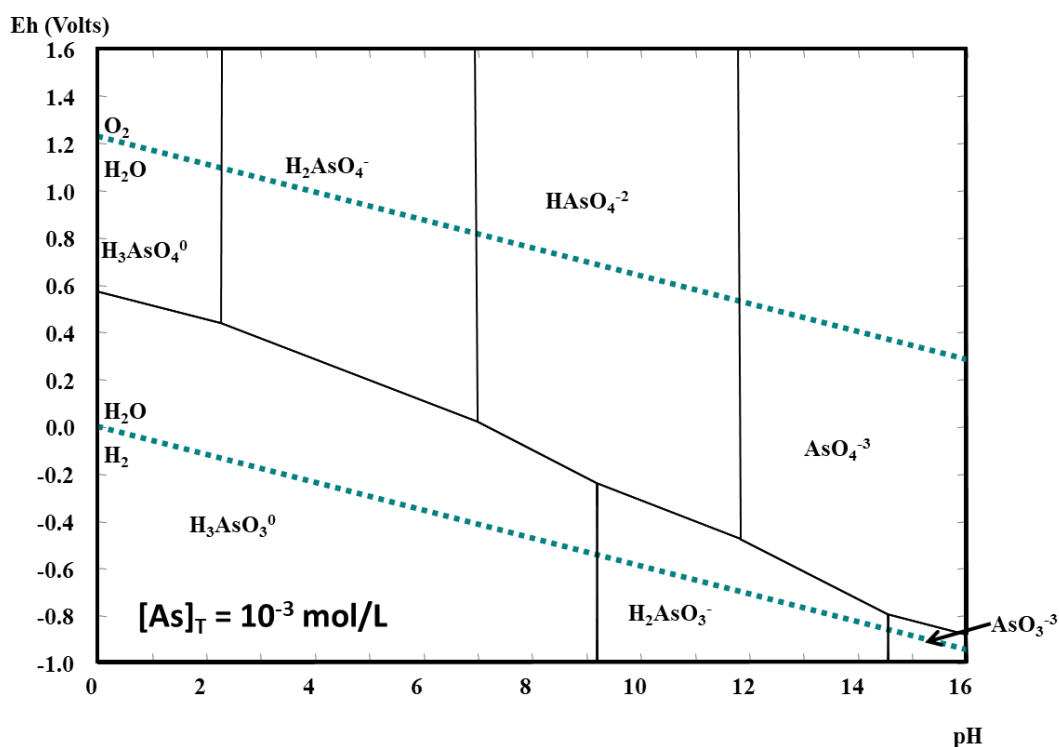


Figura 3.1: Diagrama Eh-pH das espécies aquosas de As a 25°C, concentração de As de 10^{-3} mol/L e pressão de 1 atm.

Fonte: Elaboração da autora.

O As pode causar danos ao organismo humano, tais como: lesões múltiplas na pele, problemas neurológicos, problemas cardiovasculares como arritmias cardíacas, hipertensão arterial e problemas no sistema circulatório vascular que podem levar a gangrena e amputações. Também causa efeitos hematológicos (anemia e leucopenia), gastrointestinais (vômitos e

diarreia), respiratórios e reprodutivos (má-formação congênita), além de câncer de bexiga, pulmão e pele (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007).

A preocupação com a contaminação por As em humanos teve como estopim os incidentes em Bangladesh, onde milhares de pessoas foram contaminadas pelo elemento, após consumir água subterrânea contendo As (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007). Dessa forma, até a década de 90, o valor máximo permitido (VMP) deste elemento em águas destinadas ao consumo humano era de 50 µg/L. Este valor foi posteriormente alterado pela OMS para 10 µg/L, que é o VMP ainda vigente (WHO, 2018). Segundo Mohan e Pittman (2007), diversos países já foram afetados por contaminação por As incluindo Argentina, Bangladesh, China, Chile, México, Nepal, Índia, Nova Zelândia, Taiwan, EUA, Vietnam, Camboja e Japão, além do Brasil.

No Brasil, a PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO nº 5/2017 revogou a Portaria Nº 2914, atribuindo o limite de 0,01 mg/L (10 µg/L) para arsênio em águas destinadas ao consumo humano. Por outro lado, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA 430/2011 definiu o valor máximo de 0,5 mg/L deste elemento como padrão de lançamento de efluentes.

Muitas são as tecnologias empregadas na remoção de As de água, as quais envolvem tecnologias convencionais e emergentes. Nesse sentido, destacam-se os seguintes métodos convencionais: (i) adsorção e/ou co-precipitação com metais, (ii) adsorção em resina de troca iônica e alumina ativada e (iii) osmose reversa. Dentre os métodos emergentes, são citados os de imobilização *in situ* e tratamento biológico (DESCHAMPS; MATSCHULLAT, 2007). Cunha e Duarte (2008) destacaram outras tecnologias alternativas para remoção deste elemento de água para consumo humano que vêm sendo empregadas em países mais pobres, como Índia e Bangladesh. São exemplos, o emprego de filtros de argila e a destilação solar, que faz uso da energia solar para evaporar a água, separando-a do arsênio.

3.2 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente de celulose (Figura 3.2), um polissacarídeo formado por unidades de β-D-anidroglicose, ligadas entre si pelos carbonos 1 e 4 (ligação β(1→4)), constituída por unidades repetitivas de celobiose. Ela também contém lignina, que é uma substância polifenólica que confere rigidez à parede celular, e hemiceluloses, que são heteropolímeros formados por unidades de açúcares como β-D-xilose, β-D-manose, α-L-arabinose, entre outros. A biomassa também é constituída por outros componentes como extrativos (ceras, taninos, flavonoides, dentre outros), lipídios, proteínas, açúcares simples,

água, cinzas e amido. Devido à variedade de constituintes, esses materiais contêm diferentes grupos funcionais (GURGEL, 2007; ROMÃO, 2015; SUD *et al.*, 2008).

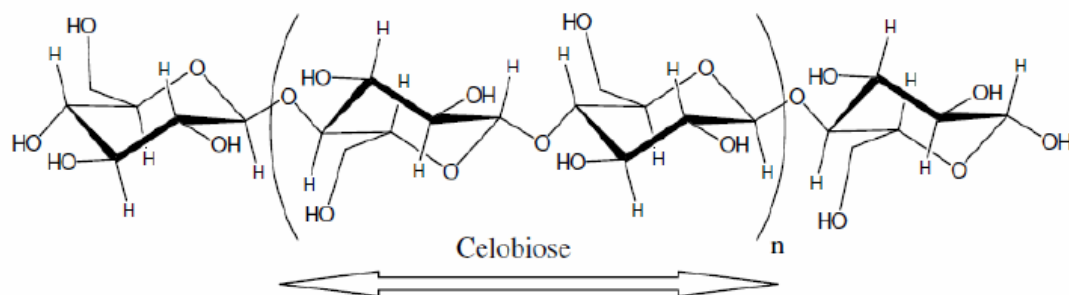


Figura 3.2: Estrutura da celulose, destacando a unidade repetitiva celobiose.

Fonte: ASSIS (2012).

O trabalho de Vieira *et al.* (2012) demonstrou que as diferenças físico-químicas entre o sabugo do milho verde e maduro e também entre o sabugo *in natura* e cozido são muito pequenas. Desta forma, os principais componentes do sabugo de milho são a celulose e as hemiceluloses (Tabela 3.2), além de lignina, extrativos, lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, água, cinzas e outros compostos contendo grupos funcionais diversos (BAVARESCO, 2017).

O sabugo é formado por quatro partes estruturais (Figura 3.3): (i) a palha fina que é a camada mais externa; (ii) a palha grossa; (iii) o anel lenhoso (que fica no interior do sabugo), e (iv) a medula, que é a parte central do sabugo. Destes, o anel lenhoso corresponde à maior porcentagem do peso total do sabugo e apresenta elevada dureza, segundo a escala de Mohs, mais elevada do que as demais partes estruturais, conforme apresentado na Tabela 3-3 (RAMOS, 2013).

Tabela 3-2: Composição química de materiais lignocelulósicos do milho (*Zea mays*).

	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Outros (%)	Fonte
Sabugo	45	35	15	5	HON (1996)
Sabugo	41	36	6	14	WOLF (2011)
Sabugo inteiro	41,2	36,0	6,1	-	RAMOS (2013)
Anel lenhoso	47,1	37,3	6,8	-	RAMOS (2013)
Medula/Palha	35,7	37,0	5,4	-	RAMOS (2013)

Fonte: Elaboração da autora.

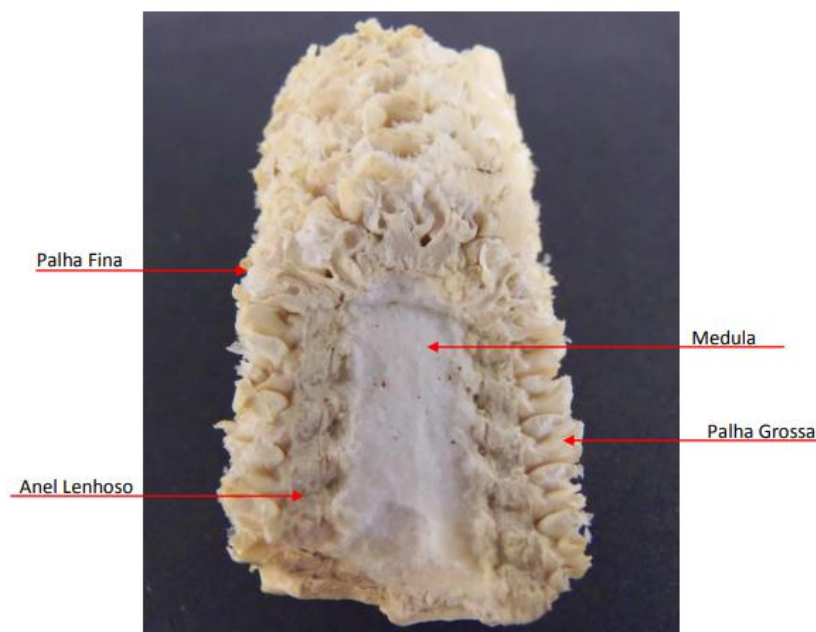


Figura 3.3: Partes do Sabugo de milho.

Fonte: RAMOS (2013).

Tabela 3-3: Constituintes do sabugo de milho.

	% do peso total do Sabugo	Dureza (Mohs)
Palha fina	4,1%	1,0
Palha grossa	33,7%	1,0
Anel lenhoso	60%	4,5
Medula	1,9%	1,0

Fonte: RAMOS (2013).

3.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, na qual substâncias dissolvidas (adsorvato) se concentram na superfície de sólidos (adsorvente). A migração da espécie da fase fluida para a sólida se dá devido à diferença de potencial químico do adsorvato na fase fluida e na superfície do adsorvente (MCCABE *et al.*, 2007; REYNOLDS; RICHARDS, 1996). De acordo com a natureza das energias envolvidas, a adsorção pode ser de natureza física (fisiossorção) ou química (quimiossorção). A adsorção física ocorre devido as forças de van der Waals (dispersões de London, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio) e interações de caráter

eletrostático, todas de caráter relativamente fraco em comparação a uma ligação química covalente, sendo por isso um processo reversível (NASCIMENTO *et al.*, 2014; REYNOLDS; RICHARDS, 1996). Em contrapartida, a quimiossorção envolve a troca de elétrons entre as espécies de adsorvato e a superfície do adsorvente, produzindo uma reação química. Como uma nova ligação química é estabelecida, a reação é normalmente irreversível e, portanto, a interação adsorvente-adsorvato é mais forte. A adsorção química é específica enquanto que a fisiossorção não é localizada, pois pode ocorrer em toda a superfície do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Uma breve comparação entre a fisiossorção e a quimiossorção é apresentada na Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Comparação entre fisiossorção e quimiossorção.

Fisiossorção	Quimiossorção
Forças de van der Waals	Ligações químicas
Entalpia de adsorção inferior a 20 kJ/mol	Entalpia de adsorção superior a 20 kJ/mol
Não envolve troca de elétrons	Envolve transferência de elétrons
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Pode ocorrer em multicamadas	Ocorre em monocamadas
Fácil dessorção (em alguns casos)	A dessorção pode ser mais difícil

Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014); PINO (2005); REYNOLDS E RICHARDS (1996).

As isotermas de adsorção descrevem de maneira geral, a capacidade de adsorção de determinado adsorvente em condições de equilíbrio, a pH e temperatura constantes. Suas formas mais comuns são a linear, a irreversível, a favorável, a extremamente favorável e a desfavorável (MCCABE *et al.*, 2007). A quantificação das espécies adsorvidas tem base no balanço de massa do sistema considerado, podendo ser descrita por equações que relacionam a capacidade de adsorção com a concentração final de adsorvato da solução. As equações mais empregadas para modelar as isotermas de adsorção são as de Langmuir e Freundlich (PINO, 2005). Essas equações podem descrever o comportamento dos dados experimentais e apresentam apenas dois parâmetros ajustáveis, o que facilita sua aplicação em modelos matemáticos complexos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma de Langmuir considera que existe um número definido de sítios de adsorção, nos quais as espécies são adsorvidas na forma de uma monocamada homogênea. Todos os sítios possuem a mesma energia e acomodam apenas uma espécie de adsorvato que tenha afinidade

pelo sítio e, após adsorvidas, as espécies não interagem entre si (NASCIMENTO *et al.*, 2014; PINO, 2005). O modelo de Langmuir é apresentado na equação 3.1.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.1)$$

sendo q_e (mg/g) a capacidade de adsorção do soluto na superfície do adsorvente, q_{\max} (mg/g) a capacidade máxima de adsorção, b (L/mg) uma constante relacionada à afinidade do adsorvato pelos sítios de adsorção e C_e (mg/L) a concentração de adsorvato em solução, no equilíbrio.

O modelo de Freundlich (equação 3.2) considera que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, onde podem ser formadas multicamadas, sendo que a distribuição de energia nos sítios de adsorção segue uma lei exponencial (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

sendo K_F a constante de Freundlich, também relacionada à capacidade de adsorção e n o fator de intensidade da adsorção, que frequentemente pode ser associado à heterogeneidade da superfície (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), uma adsorção favorável implica em valores de n entre 1 e 10, sendo que a interação entre adsorvato e adsorvente se torna mais forte quanto maior for o valor de n .

A isoterma de Sips (equação 3.3) foi proposta em 1948 e combina as características dos modelos de Langmuir e Freundlich. Esta isoterma se reduz ao modelo de Freundlich em baixas concentrações, ou seja, podendo a adsorção ocorrer em multicamadas, e em altas concentrações assume o modelo de Langmuir com adsorção em monocamada (SIPS, 1948).

$$q_e = q_{\max} \frac{(b_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (b_s C_e)^{1/n_s}} \quad (3.3)$$

Na eq. 3.3, b_s (L/mg) é a constante de Sips (relacionada à afinidade do adsorvato pelos sítios de adsorção) e n_s é um parâmetro que caracteriza a heterogeneidade da superfície.

Além dos aspectos de equilíbrio, os cinéticos também são importantes. A cinética de adsorção é um processo de quatro etapas que ocorrem em série (a) transferência de massa na

solução, ou seja, a transferência de espécies de adsorvato até a camada limite (camada de fluido que envolve a partícula adsorvente); (b) a difusão do adsorvato na camada limite; (c) a difusão no poro, que ocorre pela difusão de espécies de adsorvato do fluido para o interior dos poros; (d) ligação do adsorvato no sítio disponível do adsorvente, dentro do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014). As duas primeiras etapas ocorrem rapidamente, devido à baixa resistência à transferência de massa, sendo que um aumento na agitação do sistema acelera a transferência de massa (GUIMARÃES, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Quando a etapa mais lenta é a difusão no poro, ou seja, apresenta resistência à transferência de massa mais expressiva o aumento da agitação do sistema não eleva a velocidade do processo (LEVENSPIEL, 2003).

O estudo da cinética de adsorção pode ser realizado com base em diversos modelos. Destes os mais simples são os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordens. O modelo de pseudo primeira ordem, também conhecido como equação de Lagergren (equação 3.4) (NASCIMENTO *et al.*, 2014), assume que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença de concentração de adsorvato na superfície do sólido no equilíbrio e no tempo t .

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_1 (q_e - q_t)^1 \quad (3.4)$$

sendo k_1 (min^{-1}) a constante de velocidade de pseudo primeira ordem e q_t (mg/g) o carregamento de adsorvato na superfície do sólido no tempo t .

O modelo cinético de pseudo segunda ordem é descrito pela equação 3.5:

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

sendo k_2 [$\text{g}/(\text{mg min})$] a constante de velocidade de pseudo segunda ordem.

A partir do modelo de cinética que proporciona o melhor ajuste aos dados experimentais, são obtidos os valores da constante de velocidade (k) em diferentes temperaturas e estas são utilizadas para determinar a energia de ativação do processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A energia de ativação do processo de adsorção pode ser calculada a partir da equação de Arrhenius (equação 3.6).

$$\ln k_n = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.6)$$

sendo k_n a constante de velocidade da reação obtida do ajuste cinético (min^{-1} ou $\text{g}/(\text{mol min})$), A o fator pré-exponencial de Arrhenius (min^{-1}), E_a a energia de ativação (J/mol), R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$) e T a temperatura em Kelvin (K).

Por meio da construção de um gráfico $\ln k_n$ em função de $1/T$, obtém-se uma reta onde o coeficiente angular é igual a $-E_a/R$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção são calculados a partir da constante termodinâmica de equilíbrio (K_{eq}), obtida a partir das isotermas em diferentes temperaturas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A variação da energia de Gibbs (ΔG°_{ads}) para o sistema de adsorção pode ser calculada empregando a equação 3.7:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_{eq} \quad (3.7)$$

sendo T (K) a temperatura na escala absoluta, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J}/(\text{K mol})$) e K_{eq} a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional).

A constante de equilíbrio termodinâmico foi corrigida seguindo a metodologia apresentada por Liu (2009) a partir da constante de Langmuir (b) seguindo a equação 3.8.

$$k_{eq} = \left[\frac{b}{\gamma_e} (1 \text{ mol/L}) \right] \quad (3.8)$$

onde γ_e representa o coeficiente de atividade no equilíbrio (adimensional) a 25°C .

O coeficiente de atividade é determinado pela lei Debye-Hückel estendida (equação 3.9) para soluções cuja força iônica seja inferior a $0,1 \text{ mol/L}$ (LEE; LEE, 2019).

$$\log \gamma_e = \frac{-0,509 z^2 \sqrt{I}}{1 + \frac{\alpha \sqrt{I}}{305}} \quad (3.9)$$

onde z é a carga do íon, I (mol/L) é a força iônica no equilíbrio, e α (pm) é o tamanho do íon hidratado (400 pm para As^{5+}).

A constante de equilíbrio termodinâmico corrigida foi utilizada para calcular a variação da entalpia (ΔH°_{ads}) e variação da entropia (ΔS°_{ads}) empregando a equação 3.10.

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \quad (3.10)$$

Segundo Nascimento *et al.* (2014) ao construir o gráfico de $\ln k_{eq}$ versus $1/T$, obtém-se uma linha reta, que é descrita pela equação de Vant' Hoff (equação 3.10) na qual os coeficientes angular e linear são, respectivamente, equivalentes a $-\Delta H^\circ_{ads}/R$ e $\Delta S^\circ_{ads}/R$. Os parâmetros termodinâmicos se relacionam pela equação 3.11.

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (3.11)$$

3.4 Modificação química de sabugo de milho

Resíduos agrícolas têm potencial de bioissorver elementos tóxicos devido aos grupos funcionais que compõe esses materiais. Quando empregados como bioissorventes *in natura*, apresentam normalmente baixa eficiência de adsorção, que pode ser ampliada por meio de modificações químicas no material. No caso dos espécies inorgânicas como metais e ametais, a adsorção ocorre por mecanismos que podem ser do tipo: quimiossorção, complexação, troca iônica, quelação e interação eletrostática (MOHAN; PITTMAN, 2007; SUD *et al.*, 2008).

Diversos estudos de adsorção foram desenvolvidos empregando, especificamente, o sabugo de milho como bioissorvente, demonstrando a eficácia desse resíduo na remoção de metais, herbicidas, hidrocarbonetos e corantes. A Tabela 3.5 apresenta um quadro síntese de alguns desses estudos de adsorção com sabugo de milho *in natura* ou modificado. Alguns dos elementos tóxicos removidos da água empregando o sabugo de milho foram: cromo (GARG *et al.*, 2007), cobre (GOULART *et al.*, 2012; SCIBAN *et al.*, 2008; SHEN; DUVNJAK, 2005), níquel (SCIBAN *et al.*, 2008), cádmio (LEYVA-RAMOS *et al.*, 2005; SCIBAN *et al.*, 2008; SHEN; DUVNJAK, 2005), chumbo (SCIBAN *et al.*, 2008), zinco (BUASRI *et al.*, 2012) e arsênio (ELIZALDE-GONZALEZ *et al.*, 2008).

O estudo bibliográfico em periódicos científicos indexados (Portal Capes e Scielo) permitiu acessar a literatura acerca do uso de sabugo de milho em estudos de adsorção. Em geral, a biomassa é primeiramente tratada com ácidos (clorídrico, fosfórico, sulfúrico, cítrico e nítrico). Isto resulta no acréscimo de grupos carboxílicos no material, por meio da oxidação de grupos hidroxila primários ou incorporação de grupos carboxílicos no caso do ácido cítrico, o que favorece a adsorção de metais. Os grupos polares (hidroxila fenólicos e ácidos carboxílicos) interagem eletrostaticamente com os íons metálicos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dentre os trabalhos elencados na Tabela 3-5, apenas o estudo de Elizalde-González *et al.* (2008) traz uma

abordagem semelhante ao que se pretende fazer na presente dissertação, ou seja, a remoção de As empregando o sabugo de milho como biossorvente, como descrito a seguir:

Elizalde-González *et al.* (2008) modificaram a superfície do sabugo de milho com ácido fosfórico e diferentes aminas (trietanolamina, dietilenotriamina e 1,4-diaminobutano) e demonstraram que a adsorção do alaranjado de metila, e dos íons arsenito e arsenato pelas espigas de milho quimicamente modificadas foi superior à adsorção no material *in natura*. No entanto, o carregamento máximo obtido para as amostras de sabugo de milho modificadas foi de 0,539 mg/g de arsenito e 0,299 mg/g para arsenato. Estes valores foram os menores valores de carregamento obtidos empregando o sabugo de milho dentre todos os trabalhos apresentados na Tabela 3-5. No estudo, a adsorção foi feita para a solução de arsenito (550 µg/L) e arsenato (300 µg/L) em elevados tempos de equilíbrio, 30 dias e 14 dias, respectivamente.

Tabela 3-5: Estudos de adsorção em sabugo de milho modificado.

Adsorvato	Modificação química do sabugo	Isoterma	Q_{\max} (mmol/g)	Fonte
Cádmio	Ácido nítrico	Langmuir	0,172	Leyva-Ramos <i>et al.</i> (2005)
Cádmio	Ácido cítrico	Langmuir	0,491	
Cádmio	Não realizada	Langmuir	0,047	Shen e Duvnjak (2005)
Cobre			0,105	
Cromo (VI)	Não realizada	Langmuir e Freundlich	0,016	Garg <i>et al.</i> (2007)
Hidrocarboneto leve (gasolina tipo C)	Ácido clorídrico 0,5 mol/L		52,631	Santos <i>et al.</i> (2007)
Arsenito	Ácido fosfórico / amônia		$7,19 \times 10^{-3}$	Elizalde-González <i>et al.</i> (2008)
Arsenato	Ácido fosfórico/ureia		$3,01 \times 10^{-3}$	
Cobre	Formaldeído/Hidróxido de sódio		0,040	Sciban <i>et al.</i> (2008)
Cádmio			0,064	
Níquel			0,124	
Chumbo			$6,85 \times 10^{-3}$	
Zinco	Ácido fosfórico	Langmuir, Freundlich e Temkin	1,212	Buasri <i>et al.</i> (2012)
Cobre	Não realizada		0,013	Goulart <i>et al.</i> (2012)
Metribuzin (herbicida)	Não realizada	Langmuir	0,019	Ara <i>et al.</i> (2013)
Fenilalanina	Ácido fosfórico	Langmuir	0,659	Alves <i>et al.</i> (2013)
Corante	Natural		0,52	Neves <i>et al.</i> (2015)
Bactéria			0,37	
Levedura			0,64	
Urânio(VI)	Não realizada		0,059	Mahmoud (2015)
Poluente orgânico (gasolina)	Ácido clorídrico 0,5 mol/L	Langmuir	35,460	Santos <i>et al.</i> (2015)
		Langmuir	31,908	
Carbofurano	Ácido fosfórico (85%)		0,448	Foo (2016)
	Ácido sulfúrico (95%)	Langmuir	0,317	
	Hidróxido de sódio (99%)		0,565	
	Carbonato de sódio (99,995%)		0,642	

Fonte: Elaboração da autora.

3.5 Adsorção de arsênio

Diversos estudos de adsorção de As foram desenvolvidos nos últimos 20 anos com emprego de distintos adsorventes, conforme apresentado na Tabela 3-6. Considerando a grande afinidade entre o arsênio, o ferro e o alumínio, a adsorção de As é normalmente realizada empregando materiais impregnados com estes metais, como os trabalhos de Deschamps *et al.* (2003), Ladeira e Ciminelli (2004), Dupont *et al.* (2007), Pokhrel e Viraraghavan (2008), Tian *et al.* (2011), Chen *et al.* (2011), Rijith *et al.* (2012), Pehlivan *et al.* (2013a,b), Kumar *et al.* (2016) e Zhu *et al.* (2018).

A biossorção de As em biomassa quimicamente modificada, que é o foco da presente dissertação, também tem sido bastante estudada. Muitos autores investigaram materiais funcionalizados para a biossorção de arsenito e arsenato. Por exemplo, Tian *et al.* (2011) promoveram o carregamento de Fe(III) em palha de trigo, via adsorção em grupos hidroxila do material. Pelos trabalhos de Dupont *et al.* (2007) e Tian *et al.* (2011), conclui-se que a capacidade máxima de adsorção de arsenito e arsenato variou linearmente com a quantidade de ferro carregada no substrato lignocelulósico. No trabalho de Dupont *et al.* (2007) para o farelo de trigo impregnado com ferro na relação de 45 mg Fe(III)/g de farelo, foram obtidos carregamentos de 22,5 mg/g e 11,0 mg/g para arsenato e arsenito, respectivamente.

Outros autores realizaram modificações químicas em biomassa por meio da incorporação de íons Fe(III) nas mesmas com intuito de adsorver arsênio. São citados: Ghimire *et al.* (2003), que estudaram o carregamento de ferro em resíduos de laranja e celulose; Dupont *et al.* (2007), que utilizaram farelo de trigo. Pokhrel e Viraraghavan (2008) empregaram biomassa de *Aspergillus niger* carregada com Fe(III); Rijith *et al.* (2012) impregnaram mesocarpo de coco com o Fe(III). Pehlivan *et al.* (2013a) trabalharam com casca de arroz e Pehlivan *et al.* (2013b) com bagaço de cana. De maneira geral, os estudos demonstram que a remoção de As é viável com o uso de distintas biomassas.

Dentre as biomassas estudadas, as que apresentaram os maiores carregamentos de As foram o mesocarpo de coco para As(V) (RIJITH *et al.*, 2012), resíduo de laranja para As(V) e As(III) (GHIMIRE *et al.*, 2013) e o caule de bananeira para As(III) (FERNANDEZ *et al.*, 2012), cujos carregamentos foram de 107,8 mg/g, 68,18 mg/g e 65,11 mg/g, respectivamente. Comparativamente, os carregamentos mais elevados com aplicação de outros tipos de materiais para adsorção de As foram obtidos empregando-se bismuto mesoporoso impregnado com óxido de alumínio (ZHU *et al.*, 2018), polímero macroporoso revestido com hidróxidos de Fe(III) e alumínio (KUMAR *et al.*, 2016) e em nanotubos de nitreto de boro revestidos com

nanopartículas de ferro (CHEN *et al.*, 2011). Nestes materiais os carregamentos de arsênio foram de 89,2 mg/g, 82,3 mg/g e 32,2 mg/g, respectivamente. Com isso, pode-se inferir que é viável a aplicação de biomassas modificadas para adsorção de As.

Na maioria dos estudos apresentados na Tabela 3-6 foram avaliados os parâmetros que afetam a adsorção de As, sobretudo, o pH, a concentração inicial de As, a dose de adsorvente e o tempo de contato. Diversas foram as contribuições dos estudos para o entendimento do fenômeno da adsorção, como a elevação na capacidade máxima de adsorção, resultado das modificações realizadas, e a constatação de que a adsorção é dependente do pH, sendo favorecida em pH neutro e ligeiramente ácido (entre 4 e 7) (CHEN *et al.*, 2017; GHIMIRE *et al.*, 2003; HAN *et al.*, 2010; HAQUE *et al.*, 2007). Por outro lado, Zhu *et al.* (2018) obtiveram remoção eficiente do As(III) para pH entre 5 e 12. Conforme abordado por Pehlivan *et al.* (2013a) em pH mais baixo, a densidade de carga positiva na superfície da casca de arroz impregnada com nitrato férrico aumenta, gerando uma maior atração eletrostática entre os íons Fe(III) e íon arsenato. Por outro lado, com o aumento do pH, a repulsão eletrostática entre estas espécies é favorecida.

Alguns autores investigaram os mecanismos envolvidos na adsorção do arsênio. Segundo Chen *et al.* (2011) o principal mecanismo envolvido é a complexação do arsênio na superfície dos nanotubos que foram impregnados com nanopartículas de Fe₃O₄. Segundo Dupont *et al.* (2007), a interação eletrostática entre grupos FeOH superficiais e o As(V) governou a adsorção e, para Pehlivan *et al.* (2013b), os mecanismos envolvidos na remoção do As(V) pelo bagaço de cana modificado com nitrato férrico foram a precipitação superficial, a troca iônica e a complexação. O As(V) pode se coordenar ao Fe(III) formando complexos superficiais do tipo monodentado e mononuclear, bidentado mononuclear, bidentado binuclear e complexos de esfera interna como mostra a Figura 3.4 (FAGUNDES *et al.*, 2008; FENDORF *et al.*, 1997).

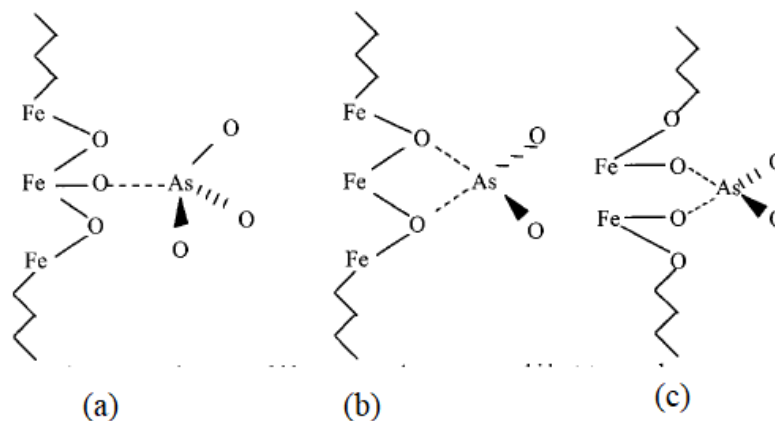


Figura 3.4: Mecanismos de adsorção (a) complexo monodentado (b) complexo bidentado mononuclear (c) complexo bidentado binuclear.

Fonte: O'REILLY *et al.* (2001).

A formação dos distintos complexos está associada a diferença nos níveis de cobertura superficial (FENDORF *et al.*, 1997). Segundo O'Reilly *et al.* (2001) em coberturas de superfície com arsenato muito baixas, ocorre uma reação de troca de ligantes entre a espécie H_2AsO_4^- e o grupamento OH da superfície, formando complexos monodentados. Em elevadas coberturas de superfície é favorecida a formação de complexos bidentados e os complexos bidentados binucleares são formados em coberturas muito elevadas (FENDORF *et al.*, 1997).

Tabela 3-6: Estudos de adsorção de arsênio com emprego de distintos adsorventes.

Tratamento	Condições experimentais (Concentração inicial/ dose adsorvente /pH/temperatura/ tempo de equilíbrio)	Espécie de arsênio	Q _{max} (mmol/g)	Caracterização do material	Isoterma	Dessorventes empregados	Fonte
Solo rico em Mn e Fe	100 mg/L/10 g /5,5/25°C /*24 h.	As(III) As(V)	0,122 As(III) 0,091 As(V)	DRX/FRX/MO/ MEV-EDS / XANES	Langmuir		Deschamps <i>et al.</i> (2003)
Resíduos de laranja e celulose impregnados com ferro (III).	15 mg/L/0,1 g /4/ 30°C / *24 h	As(III) e As(V)	≈ 0,91 para As(III) e As(V)				Ghimire <i>et al.</i> (2003)
Oxisol e seus constituintes (goethita, gibbsita, Caulinita)	10-1000 mg/L/10 g/5,5/ 25°C /8 h.	As(III) As(V)	0,166 As(V) 0,100 As(III) para goethita	DRX	Langmuir	KNO ₃ 1 mol/L MgCl ₂ 1 mol/L K ₂ SO ₄ 0,5 mol/L	Ladeira e Ciminelli (2004)
Penas de galinha	200 mg/L / 2 g /5/ 25°C /1 h.	As(III)	0,135	XANES/EXAF S	Langmuir		Teixeira e Ciminelli (2005)
Farelo de trigo impregnado com Fe(NO ₃) ₃	74,92 mg/L/100 mg /5/ *24 h.	As(III) e As(V)	0,147 As(III) 0,300 As(V)	FTIR			Dupont <i>et al.</i> (2007)
Biomassa de sorgo	1mg/L/20 mg/5 /12 h.	As(III)	0,037	FTIR	Freundlich		Haque <i>et al.</i> (2007)
Biomassa (<i>Aspergillus niger</i>) impregnada com nitrato férrico	100µg/L/0,1 g/ 6/30°C /7 h.	As(III) e As(V)	1,067x10 ⁻³ As(III) 1,33x10 ⁻³ As(V)	FTIR	As(III) **R- P e As(V) Langmuir		Pokhrel e Viraraghavan (2008)
Nanotubos de nitreto de boro impregnados com nanopartículas de Fe ₃ O ₄	1 mg/L/50 mg/6,9/25°C/ 12 h	As(V)	0,429	DRX/MEV- EDX	Freundlich e Langmuir		Chen <i>et al.</i> (2011)
Palha de trigo impregnada com Fe ₃ O ₄	10mg/L/0.5 g/L/30°C /12 h.	As(III) e As(V)	0,052 As(III) 0,108 As(V)	DRX/VSM	Langmuir	NaOH 0,1 mol/L em 10 ciclos.	Tian <i>et al.</i> (2011)

(continua)

(continuação)

Tratamento	Condições experimentais (Concentração inicial/ dose adsorvente /pH/temperatura/ tempo de equilíbrio)	Espécie de arsênio	Q _{max} (mmol/g)	Caracterização do material	Isoterma	Dessorventes empregados	Fonte
Caule de bananeira tratado com epiclorigrina e dimetilamina, com pré-tratamento com HCl	50 mg/L / 0,1 g /9/ 30°C /2 h.	As(III)	0,869	FTIR	Langmuir	HCl 0,1 mol/L por 4 ciclos	Fernandez <i>et al.</i> (2012)
Mesocarpo de coco modificado com etilenodiamina e cloreto férrico	10 mg/L / 0,2 g /7/ 30°C /3 h.	As(V)	1,439	FTIR/Raman/ XPS/DRX/ MEV/EDS	Langmuir	HCl 0,1 mol/L em 4 ciclos	Rijith <i>et al.</i> (2012)
Folhas de pinheiro	10 mg/L/ 1 g /4 /25°C / 35 min.	As(V)	0,044		Langmuir		Shafique <i>et al.</i> (2012)
Casca de arroz impregnada com nitrato férrico	5 mg/L / 0,2 g/4/23°C/6 h.	As(V)	0,033	FTIR/MEV	Langmuir	HCl a 30%, NaOH 1 mol/L	Pehlivan <i>et al.</i> (2013a)
Bagaço de cana modificado com nitrato férrico (Fe(NO ₃) ₃)	5 mg/L /0,2 g /4 /22°C/3 h.	As(V)	0,295	FTIR/MEV	Langmuir	HCl a 30%, NaOH 1 mol/L	Pehlivan <i>et al.</i> (2013b)
Polímero macroporoso modificado com hidróxidos de Fe-Al	0,1 mg/L/7-8 mg /8/22°C.	As(III) As(V)	1,098 As(III) 0,662 As(V)	EXAFS	Langmuir		Kumar <i>et al.</i> (2016)
Espunja de poliuretano comercial impregnada com óxido de ferro	5 mg/L / 0,02 g/22°C/20 h.	As(V)	0,06		Langmuir/ Sips		Nguyen <i>et al.</i> (2010)
Bismuto mesoporoso impregnado com óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	10 mg/L/0,1 g/9,2/25°C/2 h	As(III)	1,191	Raman/MEV- EDS/	Freundlich	HCl, HNO ₃ , NaNO ₃ (0,1 mol/L), H ₂ O, NaCl 0,13 mol/L, H ₂ O ₂ 3%	Zhu <i>et al.</i> (2018)

Fonte: Elaboração da autora.

*Tempo de contato; ** Redlich–Peterson

Legenda: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raios-X (DRX), Análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia Raman (Raman), Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), Estrutura fina de absorção de raios-X estendida (EXAFS), Estrutura de absorção de raios-X ao longo da borda (XANES), Magnetometria de amostra vibratória (VSM), Espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e Microscopia ótica (MO).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para atingir os objetivos deste trabalho, o mesmo foi dividido em nove etapas principais. Todas as análises e caracterizações realizadas estão apresentadas conforme esquema da Figura 4.1.

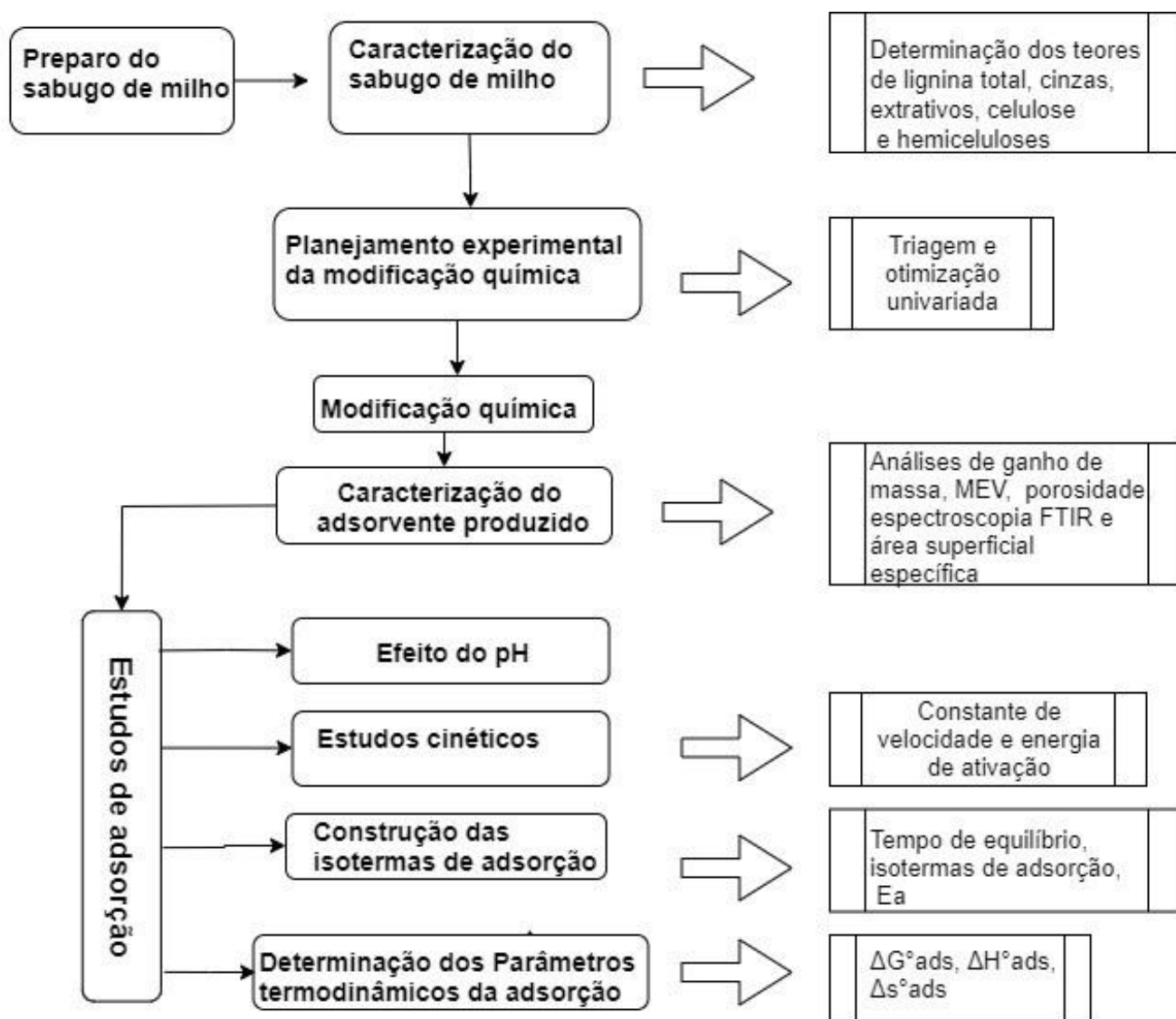


Figura 4.1: Representação esquemática da metodologia experimental empregada neste trabalho.

Fonte: Elaboração da autora.

4.1 Preparo e caracterização da amostra de sabugo de milho

O sabugo de milho foi adquirido na Fazenda Orquídea, localizada em Glaura, distrito de Ouro Preto - Minas Gerais. Inicialmente, o material foi seco em estufa, a 60°C, por 24 horas.

Em seguida, foi triturado em um liquidificador *Mondial Vitamaxis filter 500w* e peneirado empregando um sistema de peneiras de malhas padronizadas da série de Tyler, com aberturas de malha de 1,674, 0,837, 0,296, 0,21, 0,148, 0,074 mm. A fração passante a 0,21 mm foi separada, lavada com água destilada e novamente seca em estufa a 60°C por 24 horas. Para garantir a homogeneidade das amostras foi aplicada a técnica do quarteamento em pilha cônica (CETEM, 2004).

Na etapa de caracterização do sabugo de milho, foram determinados os teores de celulose, hemiceluloses, lignina total, cinzas e de extrativos descritos a seguir. Toda a caracterização do material foi feita com amostragem em triplicata.

4.1.1 Teor de extrativos

A determinação do teor de extrativos foi feita com a extração por solvente em um aparelho de Soxhlet (mistura de etanol com ciclohexano 1:1 (v/v)), conforme norma TAPPI T204 cm-97, modificada (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2007). A extração foi conduzida por 4 horas, com intuito de remover os extrativos que porventura ficariam solúveis durante as etapas de modificação química ou adsorção. Por fim, o material foi seco em estufa, a 60°C, durante 24 horas e acondicionado em dessecador. O teor de extrativos foi determinado a partir da diferença entre a massa (base seca) antes e após a extração.

4.1.2 Teor de lignina solúvel e insolúvel

O teor de lignina solúvel foi determinado pelo método de Klason, segundo a norma TAPPI T222 om-02, modificada (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2006). Uma amostra de 0,5333 g de sabugo de milho foi transferida para um tubo autoclavável de 400 mL, contendo 8 mL de solução de ácido sulfúrico, 72%. O tubo foi então submetido à agitação em chapa magnética por duas horas. Em seguida, o ácido foi diluído a 3% (m/v) com adição de 300 mL de água destilada e os tubos foram levados a uma autoclave mantido a 121°C, por 1 hora. Em seguida, a solução foi filtrada em funil de placa sinterizada (cadinho sinterizado) do tipo *ASTM 10-15M*. O material insolúvel foi seco em estufa, a 80°C, por 4 horas, resfriado em dessecador por 30 minutos e pesado. A lignina solúvel foi determinada por meio de medida de absorbância (215 nm e 280 nm) do filtrado obtido durante a determinação da lignina insolúvel pelo método Klason em espectrofotômetro UV-Visível (*GENESYS 10S*) (MORAIS *et al.*, 2005).

Para determinar o teor de lignina insolúvel, os cadinhos contendo as amostras foram levados ao forno mufla, à temperatura ambiente. O forno operou com uma rampa de aquecimento de 2°C/min até que fosse alcançada a temperatura de 525°C, a qual foi mantida por mais 2 horas. Após decorrido esse tempo, a mufla foi resfriada até 200°C para que os cadinhos contendo as amostras calcinadas pudessem ser retirados e colocados em um dessecador, por 30 minutos, antes de realizar as pesagens. O teor de lignina insolúvel foi determinado pela equação 4.1:

$$LI (\%) = \frac{(m_s - m_{RAC})}{m_A} \times (100 - (\%Extrativos)) \quad (4.1)$$

sendo LI o teor de lignina insolúvel, m_A a massa da amostra, m_s a massa do cadinho com a amostra seca em estufa e m_{RAC} a massa do conjunto formado pelo cadinho e amostra calcinada.

4.1.3 Teor de cinzas

Analogamente, o teor de cinzas foi determinado pela equação 4.2 tendo como base as massas obtidas na determinação da lignina insolúvel sendo o teor de cinzas determinado pela equação 4.2:

$$TC (\%) = \frac{m_{RAC} - m_R}{m_A} \times (100\% - (\%Extrativos)) \quad (4.2)$$

sendo TC o teor de cinzas totais e m_R a massa do cadinho.

4.1.4 Teor de celulose e hemiceluloses

Os teores de celulose e hemiceluloses foram determinados com base no procedimento de Gurgel (2010), empregando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A partir da detecção de celobiose, glicose, arabinose, xilose, ácido fórmico, furfural, 2-furfuraldeído e hidroximetil-2-furfuraldeído (HMF) presentes no hidrolisado proveniente do método de Klason. Os componentes hidrolisados foram convertidos em celulose e polioses (hemiceluloses) pelas equações 4.3 e 4.4, respectivamente. Os compostos presentes no hidrolisado foram determinados em um CLAE da marca SHIMADZU, equipado com sistema binário de bombas (modelo LC-30AD, Shimadzu), injetor automático (modelo SIL-20AC,

Shimadzu), detector de índice de refração (modelo RID-6A, Shimadzu), detector UV-Vis (modelo SPD-10AV, Shimadzu), e forno (modelo CTO-10A, Shimadzu). A coluna utilizada como fase estacionária para análise dos compostos foi o modelo Aminex HPX 87H (300 × 7.8 mm BIO-RAD).

$$\begin{aligned} & \text{Celulose, \%} \\ & = \left\{ \frac{[(0,95C_{\text{celobiose}}) + (0,9C_{\text{glicose}}) + (3,25C_{\text{ácido fórmico}}) + (1,29C_{\text{HMF}})V_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4}]}{m_i} \right\} \times 100 \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\text{Hemiceluloses, \%} = \left\{ \frac{[(0,88C_{\text{xilose}}) + (0,88C_{\text{arabinose}}) + (1,375C_{\text{furfural}})]V_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_i} \right\} \times 100 \quad (4.4)$$

sendo $V_{\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4}$ o volume de água e ácido sulfúrico utilizado no método de Klason (L), m_i a massa inicial de sabugo do método de Klason (g) e $C_{\text{celobiose}}$, C_{glicose} , $C_{\text{ácido fórmico}}$, C_{HMF} , C_{xilose} , $C_{\text{arabinose}}$, C_{furfural} , as concentrações em mg/L de celobiose, glicose, ácido fórmico, 5-hidroximetil-2-furfuraldeído, xilose, arabinose e 2-furfuraldeído, respectivamente.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) foi utilizada para revelar a composição química e a morfologia da superfície do adsorvente, além de possibilitar a visualização das partes estruturais do sabugo de milho: a palha fina, a palha grossa, o anel lenhoso e a medula. As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono e o equipamento utilizado foi um modelo TESCAN VEGA 3 no Nanolab (REDEMAT/UFOP) com uma voltagem de filamento de 20 keV e detector de elétrons secundário (SE).

4.1.6 Análises de área superficial específica

A determinação da área superficial específica foi feita conforme metodologia descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET), obtida por meio da isoterma de adsorção de moléculas de gás de nitrogênio em um equipamento da Quantachrome, modelo NOVA-1200e, no Laboratório de Propriedades Interficiais do Departamento de Engenharia de Minas – DEMIN/UFOP. Uma amostra de 0,43 gramas do sabugo de milho *in natura*, com granulometria menor que 0,21 mm, foi colocada no porta amostra. A preparação da amostra foi feita por meio de degaseificação por vácuo, a uma temperatura de 30°C, durante 6 horas.

4.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi aplicada para identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do sabugo de milho e sua composição química, tendo sido realizada conforme metodologia descrita por Gurgel (2007). Amostras de 1 mg do material foram misturadas com 100 mg de KBr de grau espectroscópico. O espectro eletromagnético na região do infravermelho médio foi gerado em um intervalo de número de onda de 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra em um espectrômetro Nicolet modelo Impacto 410.

4.2 Adsorção de arsênio em sabugo de milho *in natura*

A adsorção de As no sabugo de milho *in natura* foi determinada em diferentes valores de pH, com intuito de estimar a potencialidade do material como biossorvente natural. Amostras de $0,1000 \pm 0,0001$ g do material foram colocadas em contato com 100,00 mL de uma solução aquosa contendo 50 mg/L de As na forma de arsenato de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em Erlenmeyers de 250 mL. O pH inicial foi ajustado para 1, 2, 3, 4, 5 e 6, empregando solução de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) e ácido clorídrico (1%). Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$), sob agitação 150 min^{-1} , utilizando uma incubadora termostatizada (New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 44). Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os Erlenmeyers foram retirados da incubadora no tempo de contato de 18 horas. Em seguida, a suspensão passou por filtração simples e as concentrações finais e iniciais de As(V) foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo Agilent 725-ES). O carregamento do sólido foi calculado usando a equação 4.5.

$$q_t = (C_0 - C_f)V/m \quad (4.5)$$

sendo C_0 e C_f as concentrações de As(V) (em mg/L) na solução no início e no final, respectivamente, V o volume da fase aquosa (L) e m a massa de sabugo de milho utilizada (g).

4.3 Planejamento experimental e otimização

A determinação das condições ótimas para a impregnação do sabugo de milho com Fe(III) foi realizada por meio de um planejamento experimental, tendo como primeira etapa a triagem, utilizando o planejamento fatorial completo 2^2 em duplicata.

4.3.1 Etapa de triagem – Planejamento fatorial completo 2²

O planejamento fatorial foi escolhido para esta etapa, pois permite investigar os efeitos de duas ou mais variáveis, simultaneamente, sobre a variável resposta, a partir de um número de experimentos reduzido, possibilitando a seleção das variáveis de maior influência no processo (CUNICO *et al.*, 2008). As variáveis e níveis estudados foram selecionados por meio de alguns ensaios preliminares realizados no laboratório e com base nos trabalhos de Dupont *et al.* (2007) e Pehlivan *et al.* (2013a).

Na etapa de triagem, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2², no qual todas as influências das variáveis experimentais e os efeitos de interação dessas na variável resposta foram avaliados (TEÓFILO; FERREIRA, 2006), totalizando quatro experimentos únicos. Os experimentos de modificação química do sabugo de milho foram realizados em Erlenmeyer contendo 1,0000±0,0001 g de sabugo de milho e 100,00 mL de solução aquosa de Fe(NO₃)₃. Após 15 minutos de contato entre o sabugo de milho e a solução, o pH foi ajustado para 11 pela adição de NaOH (6,5 mol/L), gota a gota. Em seguida, os Erlenmeyers foram transferidos para uma incubadora termostatizada (New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 44), com agitação de 130 min⁻¹.

Para estimativa dos erros, os experimentos da triagem foram realizados em duplicata e com intuito de se evitar que variáveis incontroláveis influenciassem o experimento, todos os ensaios foram realizados aleatoriamente. Foram fixadas, durante a realização de todo o experimento, as variáveis temperatura (25°C), volume da solução de Fe(III) (100,00 mL), agitação a 130 min⁻¹ e a massa de sabugo de milho (1,0000±0,0001 g). A Tabela 4-1 apresenta as variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial completo 2² durante a triagem.

Tabela 4-1: Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2² na etapa de triagem.

Variáveis	Níveis	
	-	+
Concentração de Fe(III) (mol/L)	0,01	0,05
Tempo de carregamento (dias)	1	6

Fonte: Elaboração da autora.

A variável resposta avaliada foi a capacidade de adsorção de As(V) (mgAs/g) a fim de se determinar a significância das variáveis estudadas, ou seja, quais variáveis apresentaram

maior influência na impregnação de ferro e conseqüentemente na remoção de As(V). A significância das variáveis foi determinada a partir da análise da variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para a variável resposta. Os ensaios de adsorção de As(V) foram realizados em uma incubadora termostaticada (New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 44) com solução de concentração inicial de As(V) de 50 mg/L, em pH 2,5, a 130 min^{-1} e $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, por um período de até 15 horas. As concentrações de As(V) foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES, modelo Agilent 725-ES).

4.3.2 Etapa de otimização univariada

Na etapa de triagem, constatou-se que apenas a variável concentração de Fe(III) usada na impregnação de ferro apresentou efeito significativo sobre a variável resposta. Por isso, optou-se pela otimização univariada, que é um método sequencial, onde as duas variáveis foram estudadas separadamente. Inicialmente, foi fixado o melhor valor encontrado para a concentração de ferro durante a impregnação e o tempo de ensaio foi variado. Em seguida, o melhor valor obtido para o tempo de carregamento foi fixado e a concentração de Fe(III) variada.

4.4 Impregnação com Fe(III)

A impregnação do sabugo de milho foi feita com intuito de ampliar a capacidade de adsorção de As(V) pelo material. As variáveis otimizadas na etapa de planejamento experimental foram empregadas na modificação de todo o material que foi utilizado nos estudos de adsorção: (i) em função do pH, (ii) em função do tempo de contato (cinética), (iii) em função da concentração inicial de As(V) (isoterma) e determinação dos parâmetros termodinâmicos. Uma massa de $1,0000 \pm 0,0001 \text{ g}$ do material foi misturado com 100,00 mL de solução aquosa 0,05 mol/L de nitrato de Fe(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Em seguida, foi adicionado ao reator uma solução de hidróxido de sódio (6,5 mol/L), gota a gota, até atingir o pH 11, induzindo assim a precipitação de óxido de ferro(III) na superfície do sabugo de milho. A mistura foi agitada a 130 min^{-1} , na temperatura de $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, durante 24 horas. Em seguida, a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada e álcool etílico hidratado, 92,8° INPM. O sólido obtido foi seco em estufa a 40°C , por 24 horas e armazenado em dessecador. Doravante, o sabugo de milho modificado será denominado pela sigla SMM.

4.5 Caracterização do sabugo de milho modificado

O SMM também foi caracterizado por MEV-EDS, em equipamento TESCAN VEGA 3 e por FTIR, em um espectrômetro Nicolet modelo Impacto 410. Além disto, foi feita a análise da porcentagem de ganho de massa (pgm), por gravimetria, conforme realizado por Assis (2012), onde a porcentagem de ganho de massa obtido com a modificação foi calculada pela equação 4.6:

$$pgm(\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) * 100 \quad (4.6)$$

sendo m_f a massa do sabugo de milho modificado e m_i a massa do sabugo antes da modificação.

Para a determinação do ponto de carga zero, foi preparada uma solução estoque de NaCl 0,1 mol/L, a qual teve seu pH ajustado para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 pela adição, gota a gota, de uma solução aquosa de HCl 0,1 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L. Com uma pipeta graduada 50,00 mL das soluções em diferentes valores de pH foram adicionadas as amostras de $50,0 \pm 0,1$ mg de SMM (sabugo de milho impregnado com ferro) em um Erlenmeyer de 250 mL. Os Erlenmeyers foram agitados a 150 min^{-1} e $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, durante 48 horas.

Após este período, os valores de pH foram medidos. Com isso, foi calculada a variação do pH pela equação 4.7, a partir da qual o valor do pH_{PCZ} foi obtido pela determinação do intercepto da curva de ΔpH versus pH_i

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f \quad (4.7)$$

sendo ΔpH a diferença entre os valores de pH_i e pH_f o pH inicial e final, respectivamente.

4.6 Efeito do pH na adsorção de As(V)

A influência do pH da solução no processo de adsorção de As(V) foi determinada a partir de soluções em diferentes valores de pH inicial: 2, 3, 4, 6, 8 e 10 e concentração inicial de 50 mgAs(V)/L. O ajuste do pH inicial foi feito com solução de hidróxido de sódio (0,1 mol/L) e ácido clorídrico (1%). Um volume de 100,00 mL de uma solução de arsenato de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi adicionado em Erlenmeyers contendo $0,1000 \pm 0,0001$ g de SMM e foram mantidos em uma incubadora termostatizada (New Brunswick Scientific,

modelo INNOVA 44) com agitação e temperatura constantes, a 150 min^{-1} e $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, respectivamente, por um período de 24 horas. Após atingido o tempo de contato de 24 horas, o material foi filtrado em membranas $0,45 \mu\text{m}$ (Millipore) e as concentrações iniciais e finais de As(V) foram determinadas por ICP-OES (modelo Agilent 725-ES). Em seguida, foram calculados os carregamentos de As(V) no SMM, para cada pH inicial estudado. O carregamento foi calculado usando a equação 4.5 e foram construídos os gráficos do carregamento no SMM (q_t) em função do pH.

4.7 Estudos de cinética

Os estudos de cinética de adsorção de As(V) no SMM foram realizados em batelada, com concentração de As(V) igual a 50 mg/L (arsenato de sódio heptahidratado - $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), em pH $2,0 \pm 0,1$ e com temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) em um Banho Ultratermostato modelo 521/2DE (Nova Ética) e agitação mantida por um agitador mecânico digital da marca Ika® modelo RW 20. Com intuito de avaliar a influência da velocidade de agitação no processo de adsorção, os estudos foram realizados nas velocidades de 250 min^{-1} , 350 min^{-1} , 450 min^{-1} e 550 min^{-1} .

Foram pesadas amostras de $0,4000 \pm 0,0001 \text{ g}$ de SMM (balança da SHIMADZU, modelo AUY220) e colocadas em contato com 400 mL de uma solução de As(V) (50 mg/L), em um reator cilíndrico de vidro encamisado, com pH $2,0 \pm 0,1$, mantido com ajuste de solução de ácido clorídrico (1%) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol/L}$). Alíquotas de 2 mL do sobrenadante foram coletadas em diferentes tempos de contato (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 e 360 minutos). Em seguida, a suspensão foi filtrada em membranas $0,45 \mu\text{m}$ e as concentrações finais de As(V) foram determinadas por ICP-OES (modelo Agilent 725-ES), assim como as concentrações iniciais. O carregamento foi calculado usando a equação 4.5. Os estudos de cinética de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25°C , 35°C , 45°C e 55°C .

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de cinética de pseudo primeira ordem (equação 3.4) e pseudo segunda ordem (equação 3.5). Do modelo de cinética que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, foram obtidos os valores para a constante de velocidade (k) e estes foram utilizados para determinar a energia de ativação do processo de adsorção.

4.8 Estudos de equilíbrio

Para a construção das isotermas de equilíbrio, em Erlenmeyers de 250 mL , o SMM foi colocado em contato com $100,00 \text{ mL}$ de uma solução de arsenato de sódio heptahidratado

($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de concentração inicial variada entre 8 e 180 mg/L. Os Erlenmeyers foram submetidos à agitação constante de 150 min^{-1} , mantida em uma incubadora termostatizada (New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 44). Foram obtidas isotermas em $\text{pH } 2,0 \pm 0,1$ e nas temperaturas de 25°C , 35°C e 50°C . Neste caso, o tempo de contato empregado, foi de 15 horas. Decorrido o tempo de equilíbrio, as amostras de SMM carregadas com As(V) foram separadas da solução por filtração simples. Novamente, as concentrações inicial e final de As(V) foram determinadas por ICP-OES (modelo Agilent 725-ES). Os carregamentos no SMM, para cada uma das concentrações iniciais adotadas, foram calculados usando a equação 4.5 e foram construídos os gráficos de carregamento no SMM (q_e) em função da concentração do adsorvato em solução no equilíbrio (C_e). Os dados obtidos foram ajustados às isotermas de Langmuir (equação 3.1) e Freundlich (equação 3.2) e Sips (equação 3.3).

4.9 Parâmetros termodinâmicos da adsorção

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de As(V) pelo SMM foram calculados a partir das constantes de equilíbrio (K_{eq}) para as temperaturas de 25°C , 35°C e 50°C , que foram obtidas pelo ajuste dos dados experimentais à isoterma de Langmuir. Em seguida, foi construído o gráfico de $\ln K_{\text{eq}}$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) e com o ajuste à equação de vant' Hoff (equação 3.10) obteve-se os coeficientes angular e linear que são, respectivamente, equivalentes a $-\Delta H^\circ_{\text{ads}}/R$ e $\Delta S^\circ_{\text{ads}}/R$. A variação da energia de Gibbs ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) para o sistema de adsorção estudado foi calculada empregando a equação 3.7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira parte deste capítulo trata da caracterização do sabugo de milho *in natura*. A segunda, descreve a adsorção de As(V) neste mesmo material. A terceira parte traz a aplicação do planejamento experimental como forma de otimização das condições de impregnação do sabugo de milho com Fe(III), seguida da seção sobre sua caracterização. Partindo para os estudos de adsorção com o material impregnado, a quinta parte deste capítulo aborda a avaliação do efeito do pH na adsorção de As(V). Em seguida, são discutidos os estudos de cinética do processo de adsorção no material, seguido da determinação das isotermas de adsorção do As(V). A oitava e última parte, apresenta a determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de As(V) no material.

5.1 Caracterização do sabugo de milho

A caracterização do sabugo de milho *in natura* foi realizada com intuito de avaliar as propriedades do material que possam contribuir para a remoção de As(V) de soluções aquosas. Foi analisada a composição química do sabugo de milho (Tabela 5-1), seguida de uma caracterização morfológica realizada por MEV (Figura 5.1). Também foi determinada a área superficial específica do sabugo de milho, por se tratar de um parâmetro muito importante para o processo de adsorção.

Tabela 5-1: Composição química do sabugo de milho.

Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Outros (%)	Fonte
36,57±0,66	27,94±0,33	15,76±0,57	0,72±0,06	15,52±1,17	3,49	Este trabalho
41	36	6	-	-	14	WOLF (2011)
41,2	36,0	6,1	-	-	-	RAMOS (2013)
45	35	15	-	-	5	HON (1996)

Fonte: Elaboração da autora.

Os resultados obtidos para a composição química do sabugo de milho empregado neste estudo foram próximos à composição média definida por outros autores (Tabela 5-1), sendo a celulose e as hemiceluloses os componentes majoritários.

O sabugo de milho apresentou uma densidade de 1,63 g/cm³. A área superficial específica do material, obtida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), foi de 2,4 m²/g.

Tal resultado é bastante próximo ao valor obtido por Bavaresco (2017), de $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Segundo Leyva-Ramos *et al.* (2005), o sabugo de milho apresenta área superficial específica inferior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

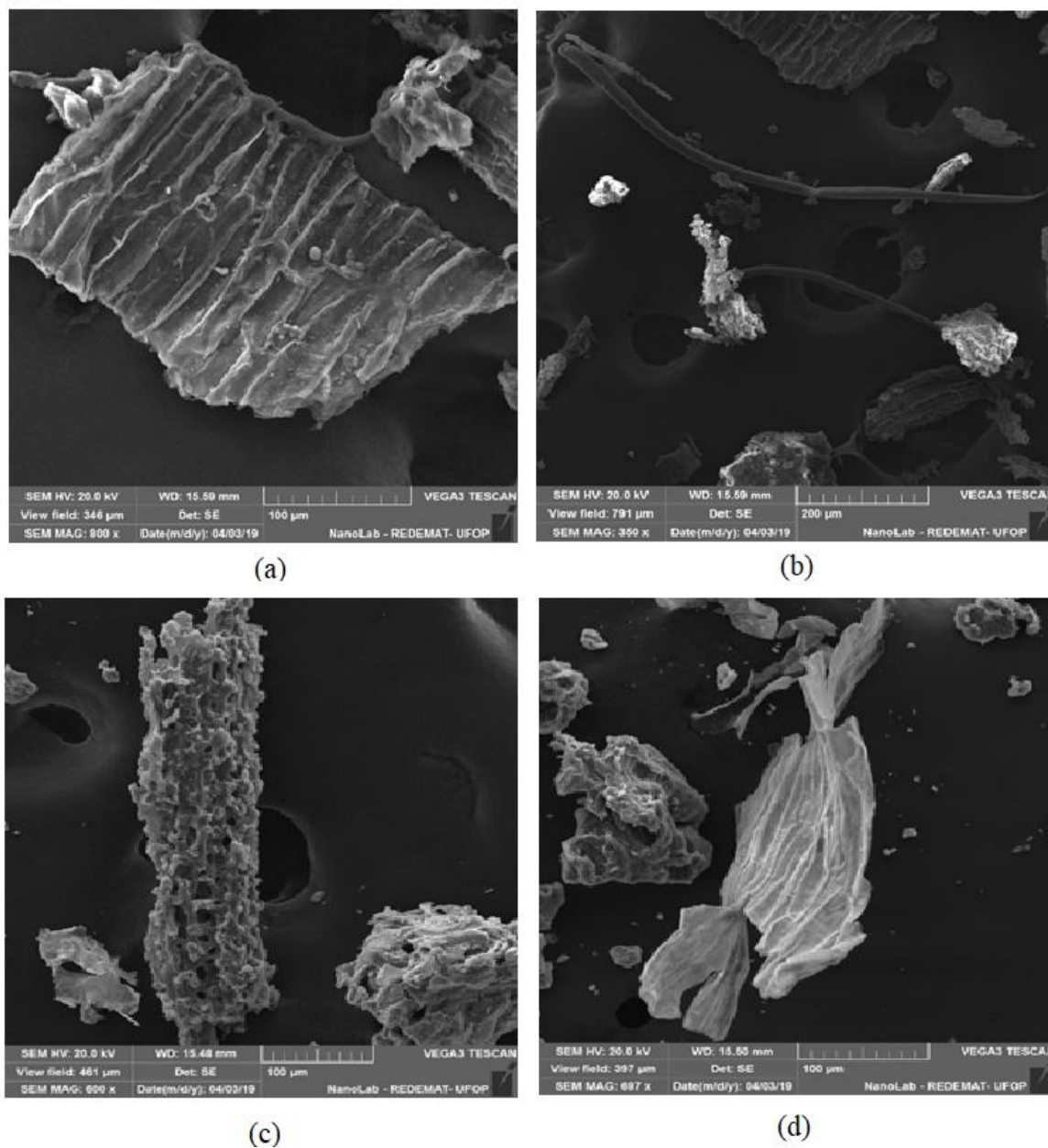


Figura 5.1: Imagens obtidas por MEV para a amostra de sabugo de milho *in natura*. (a) palha grossa (b) anel lenhoso (c) medula (d) palha grossa.

Fonte: Elaboração da autora.

A partir das imagens obtidas por MEV (Figura 5.1) foi possível identificar as três das partes estruturais do sabugo de milho, conforme apresentadas anteriormente (Figura 3.3). A palha grossa é uma estrutura mais fina com pequena quantidade de fibras dispostas sem orientação; o anel lenhoso apresenta fibras mais orientadas e a medula apresenta fibras

circulares que se sobrepõem, resultando em uma estrutura esponjosa muito porosa (RAMOS, 2013). Na Figura 5.1, observa-se ainda que a superfície do sabugo de milho é rugosa, porosa e irregular. Ramos (2013) também avaliou a distribuição das fases constituintes do sabugo de milho por MEV e conseguiu identificar apenas a palha grossa, o anel lenhoso e a medula, em frações granulométricas maiores (entre 0,417 mm e 1,168 mm. A palha fina somente foi descrita pelo autor em frações com granulometria menores (entre 0,147 mm e 0,417 mm).

5.2 Adsorção de arsênio no sabugo de milho *in natura*

Esta seção teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de As(V) no sabugo de milho *in natura* e confrontar os resultados com a capacidade alcançada pelo material após a impregnação com Fe(III), com vistas a explicitar os benefícios da impregnação do material com hidróxido de ferro.

Os resultados dos ensaios de adsorção de As(V) no sabugo de milho *in natura* em função do pH inicial da solução demonstram que os maiores valores de carregamento foram obtidos em pH 3,0 e 2,5, respectivamente, $3,27 \pm 0,04$ mg/g e $2,77 \pm 0,05$ mg/g (Figura 5.2). Tais resultados diferem dos obtidos por Shakoor *et al.* (2019), que relataram um carregamento máximo de 2,69 mg/g de arsenato no sabugo de milho *in natura* em pH 6, ao passo que no presente estudo o carregamento alcançado neste pH foi de $1,50 \pm 0,06$ mg/g. Vale ressaltar que nestes ensaios o pH da solução não foi mantido constante, mas apresentou pequena variação em relação ao pH inicial do experimento, elevando-se em cerca de 0,7 no ensaio cujo pH inicial era 4,0 e em 0,2 para os demais ensaios.

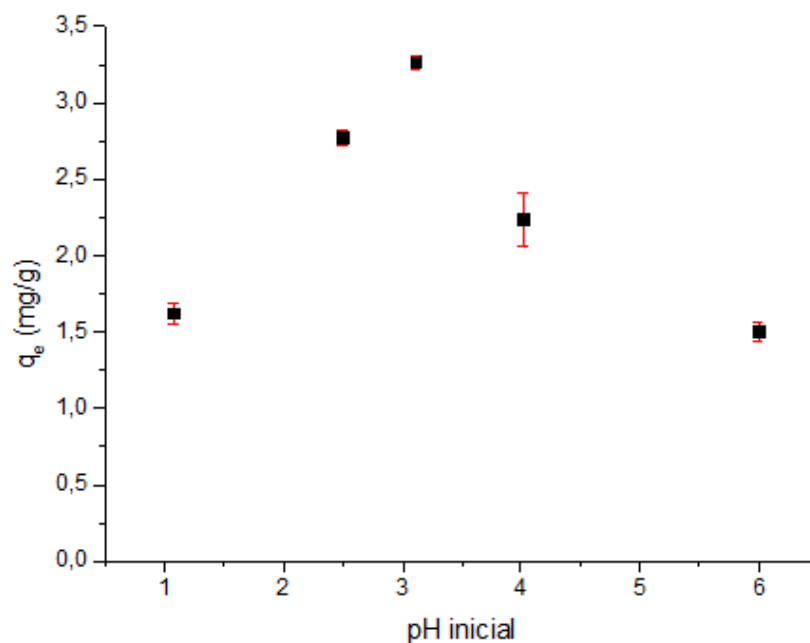


Figura 5.2: Variação no carregamento de As(V) no sabugo de milho *in natura* (q_e) em função do pH inicial. Experimentos realizados por 18 horas, a 25°C, agitação de 150 min⁻¹ e concentração inicial de arsênio de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

5.3 Planejamento experimental

O planejamento experimental foi utilizado para avaliação dos efeitos das variáveis concentração de Fe(III) e tempo na impregnação do sabugo de milho. Esta seção permitiu determinar os parâmetros de impregnação do material que resultaram na maior capacidade de adsorção de As(V) possível (variável resposta).

5.3.1 Etapa de triagem – Planejamento fatorial completo 2²

As respostas “carregamento de As(V) no SMM” obtidas para cada ensaio realizado na etapa da triagem mostraram que a melhor condição alcançada foi no ensaio D, cuja impregnação ocorreu durante 1 dia para uma concentração de 0,05 mol/L de Fe(III) (Tabela 5-2). O resultado médio de adsorção de As(V) no ensaio D (32,71±4,64 mg/g) foi superior aos carregamentos obtidos por outros autores que impregnaram distintas biomassas com Fe(NO₃)₃. Dupont *et al.* (2007) obtiveram adsorção de 22,5 mg/g para farelo de trigo e Pehlivan *et al.* (2013a) obtiveram 22,1 mg/g em bagaço de cana .

Tabela 5-2: Resultados dos ensaios da adsorção de arsênio obtidos na etapa de triagem. Ensaios de adsorção realizados por 15 horas, a pH 2,5, 25°C, agitação de 130 min⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Ensaio	Concentração de Fe(III) (mol/L)	Tempo de carregamento (dias)	Adsorção de As (mg/g)	
			Replicata 1	Replicata 2
C	0,01	1	2,773	6,384
D	0,05	1	29,434	35,994
B	0,01	6	3,258	5,616
A	0,05	6	18,371	24,779

Fonte: Elaboração da autora.

Tabela 5-3: Efeitos da concentração de Fe(III) e do tempo de ensaio na etapa de triagem do planejamento experimental.

Variáveis	Efeitos	p-valor
Média	15,83	0,0002
1	22,64	0,0009
2	-5,64	0,09
12	-5,499	0,0958

Fonte: Elaboração da autora.

1- Concentração de Fe(III), 2- tempo de ensaio

Os efeitos das variáveis 1 (concentração de Fe) e 2 (tempo de carregamento) na adsorção de As (Tabela 5-3) indicam que apenas a concentração de Fe(III) na solução de carregamento apresentou efeito significativo ($p < 0,05$). A partir desses resultados, optou-se por considerar a concentração de 0,05 mol/L de Fe(III) e tempos de carregamento inferiores a 1 dia (3, 6, 9 e 12 horas) na etapa seguinte.

5.3.2 Etapa de otimização univariada

Os resultados obtidos na etapa de triagem indicaram que a realização de impregnação do sabugo de milho com Fe(III) em longos períodos representaria apenas um gasto desnecessário de energia para a agitação, já que o tempo não apresentou efeito significativo sobre a adsorção de As(V). Por isso, optou-se pela realização da otimização univariada, na qual foi avaliado primeiramente o efeito da variável concentração de Fe(III) na solução de

carregamento (0,05 mol/L) em diferentes níveis da variável tempo de impregnação com Fe(III) (3, 6, 9 e 12 horas). A variável dependente foi novamente a adsorção de As(V) pelo SMM (Tabela 5-4).

Tabela 5-4: Adsorção de As(V) para diferentes tempos de impregnação com Fe(III) 0,05 mol/L. Ensaios de adsorção realizados por 15 horas, a pH 2,5, 25°C, agitação de 130 min⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Ensaios	Tempo de impregnação do sabugo com Fe(III) (horas)	Adsorção de As (mg/g)
1	3	24,05±3,37
2	6	26,49±4,30
3	9	28,46±8,99
4	12	31,61±2,50

Fonte: Elaboração da autora.

Os resultados obtidos mostram que a capacidade de adsorção foi praticamente a mesma para períodos de carregamento de 3 a 12 h, como expressado pelos desvios padrão obtidos. Não obstante, a impregnação por 12 h apresentou um carregamento médio ligeiramente superior aos demais e um menor valor de desvio padrão. Portanto, para dar seguimento à otimização univariada, o parâmetro tempo de carregamento foi fixado em 12 horas. Uma última etapa da otimização foi então realizada, com o tempo de carregamento de 12 horas e concentrações de Fe(III) inferiores a 0,05 mol/L (Tabela 5-5).

Tabela 5-5: Resultados da adsorção de As(V) obtidos nos ensaios realizados fixando o tempo de carregamento em 12 horas. Ensaios de adsorção realizados por 15 horas, a pH 2,5, 25°C, agitação de 130 min⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Ensaios	Concentração de Fe(III) (mol/L)	Adsorção de As (mg/g)
1	0,03	22.68±2,30
2	0,04	26.97±1,95

Fonte: Elaboração da autora.

A diminuição da concentração de ferro durante o carregamento representaria uma economia de reagente, contudo tem-se uma redução na adsorção de As(V) para concentrações de Fe(III) inferiores a 0,05 mol/L (Tabelas 5.4 e 5.5). A redução na adsorção de As(V) foi de cerca de 15% quando a concentração de ferro na solução de carregamento foi reduzida de 0,05 mol/L para 0,04 mol/L. Portanto, não seria recomendável empregar soluções de ferro com concentração inferiores a 0,05 mol/L quando se almeja uma maior capacidade na adsorção do elemento pelo SMM.

5.4 Caracterização do sabugo de milho modificado com ferro (SMM)

Considerando a massa inicial do sabugo de milho e a massa final do material impregnado com hidróxido de Fe(III) pode-se concluir que houve um ganho de massa de $27,91 \pm 3,25\%$.

Os resultados obtidos na análise do ponto de carga zero indicou o valor de 6,5, que pode ser entendido como o pH no qual o SMM apresentou carga nula em sua superfície (Figura 5.3). Resultados similares também foram obtidos por Milhomem (2018), para palha de milho tratada com álcool etílico hidratado comercial 70° INPM (6,44) e por Leyva-Ramos *et al.* (2005), para o sabugo de milho natural (6,2). Yang *et al.* (2014), empregando nanopartículas de ferro dispersas em sílica macroporosa para a remoção de As(V) obtiveram um pH_{PCZ} de 6,1. Já no estudo de Bavaresco (2017), o pH_{PCZ} obtido foi de 8,61 para o sabugo de milho carbonizado.

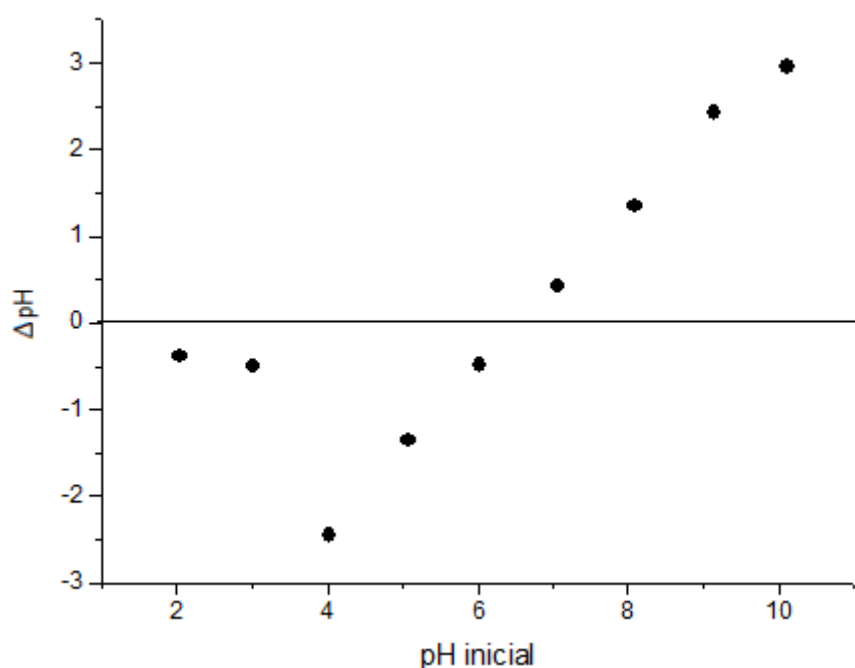


Figura 5.3: Gráfico ΔpH versus pH inicial.

Fonte: Elaboração da autora.

Segundo Mazetto *et al.* (2016) quando em contato com uma solução aquosa cujo pH seja menor do que o pH_{PCZ} o material tem sua superfície protonada, tornando-se positivamente carregado. Por outro lado, se a solução aquosa apresenta pH superior ao pH_{PCZ} , a superfície do sólido tem carga líquida negativa. Portanto, pode-se inferir que em pH menor que 6,5 a superfície do SMM apresenta carga superficial positiva favorecendo a adsorção do íon arsenato por interação eletrostática.

A técnica de MEV-EDS foi utilizada para o mapeamento da superfície do sabugo de milho impregnado, com intuito de verificar a distribuição do ferro na superfície do material. A diferença entre a composição elementar do sabugo de milho impregnado e *in natura* e é, obviamente, a presença do Fe, distribuído uniformemente na superfície do material (Figura 5.4). Essa distribuição uniforme do Fe na superfície do sabugo de milho é confirmada pela coincidência de seu sinal com os de C e O, sugerindo que quase a totalidade da superfície do material foi recoberta com hidróxido de Fe(III) (Figura 5.4 e Figura 5.5).

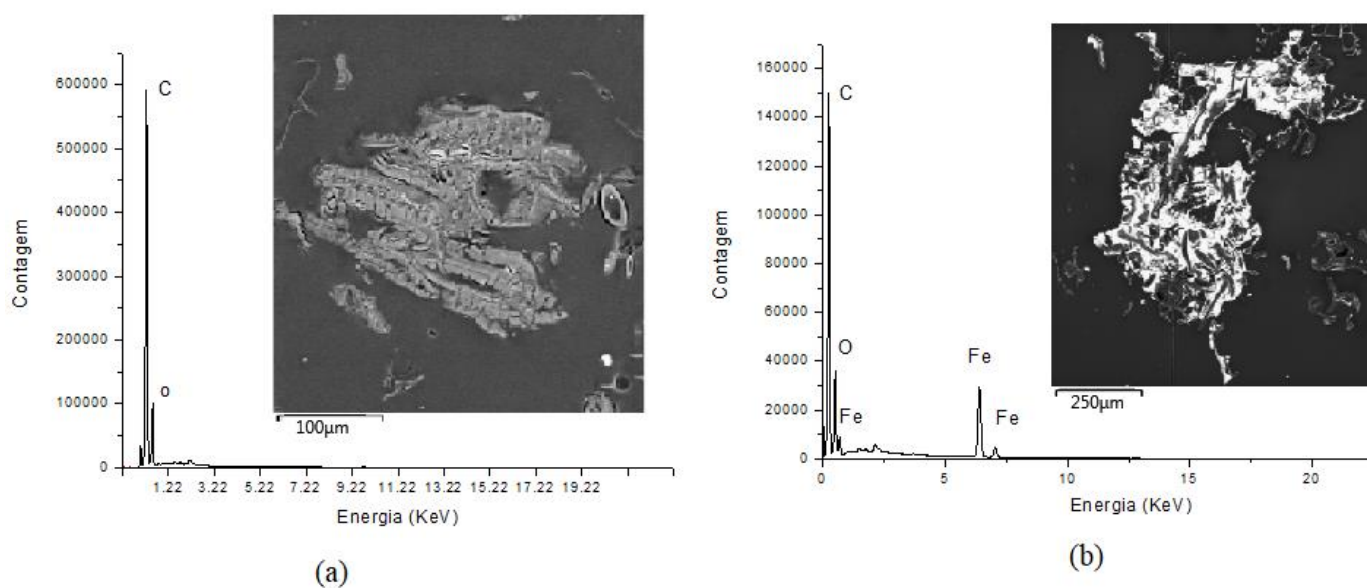


Figura 5.4: Espectro EDS para o sabugo de milho. (a) *in natura* (b) carregado com Fe.

Fonte: Elaboração da autora.

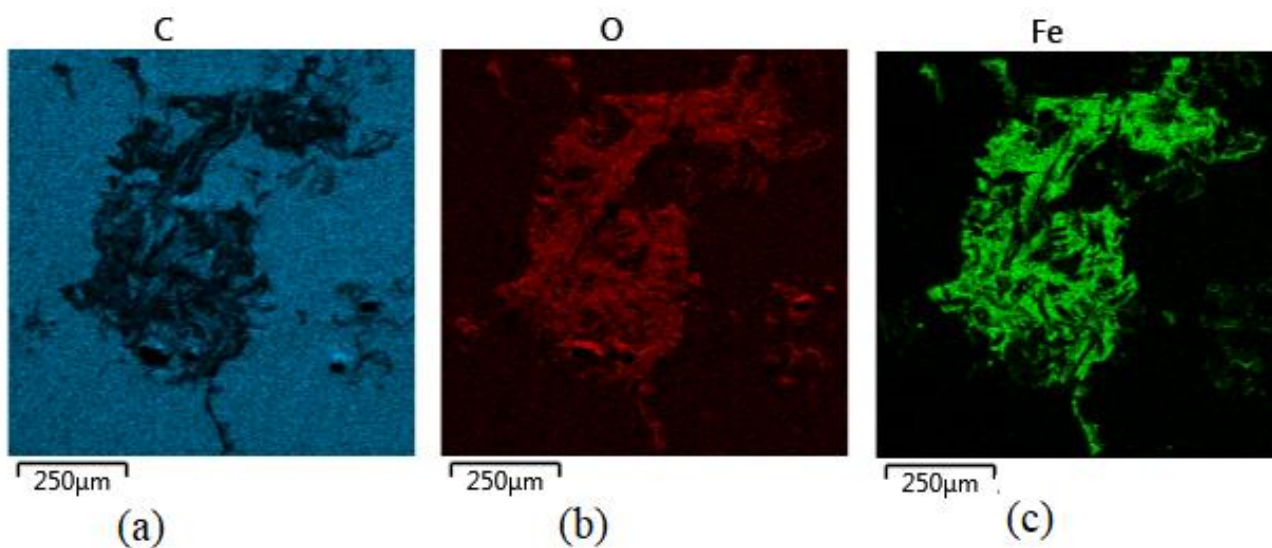


Figura 5.5: Espectro de EDS mostrando a composição elementar do SMM (a) carbono (b) oxigênio (c) ferro.

Fonte: Elaboração da autora.

Chen *et al.* (2011) demonstraram que a impregnação de nanotubos de nitreto de boro com óxidos de ferro nanoparticulado provocou alterações na superfície do material, que passou de lisa para mais rugosa, assim como o ocorrido na superfície do sabugo de milho após impregnação com o hidróxido de Fe(III). Os autores relataram também que o ferro foi uniformemente carregado na superfície dos nanotubos.

As amostras do SMM após a adsorção de arsênio em pH 2,0 também foram analisadas por MEV-EDS, onde foi verificada a presença do As(V), comprovando a ocorrência da adsorção do elemento conforme apresentado nas Figura 5.6 e Figura 5.7.

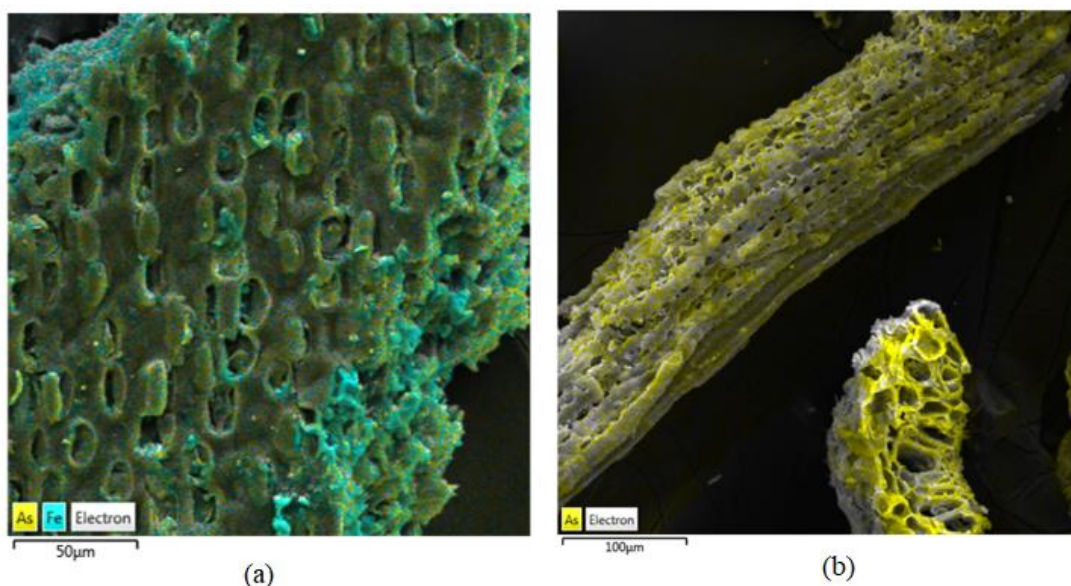


Figura 5.6: Imagens obtidas por MEV-EDS mostrando a cobertura de (a) As(V) e Fe(III) no sabugo e de (b) As(V). Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, a pH 2,0, 25°C, agitação de 150 min^{-1} e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

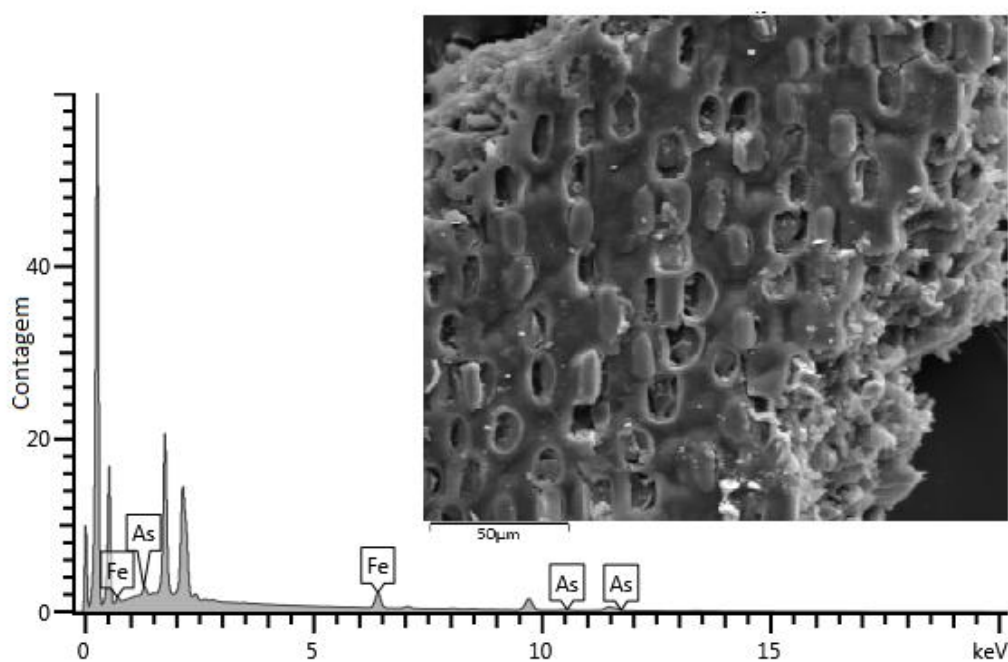


Figura 5.7: Espectro EDS para o sabugo de milho impregnado com Fe(III) após a adsorção de As(V). Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, a pH 2,0, 25°C, agitação de 150 min^{-1} e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

Foi possível constatar que o As(V) adsorvido se distribuiu uniformemente na superfície e nos poros do material (Figura 5.6), assim como foi observado para o Fe(III). O espectro EDS

revelou os picos do Fe(III) que foi impregnado na superfície do sabugo de milho e do As(V), que foi adsorvido (Figura 5.7).

Por fim foi feita a caracterização do sabugo de milho (i) *in natura*, (ii) impregnado com Fe(III) e (iii) após a adsorção de As(V) por FTIR (Figuras 5.8 a 5.10).

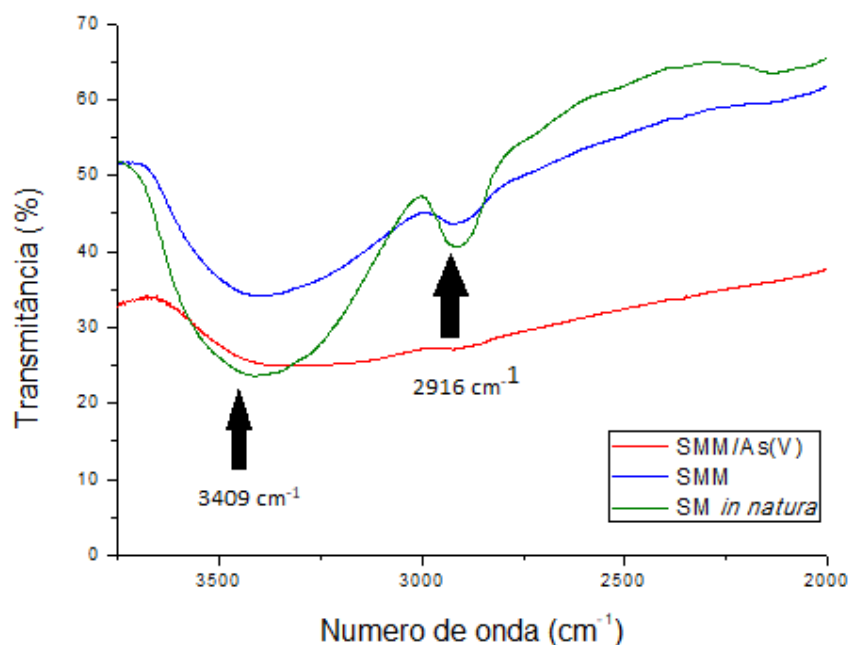


Figura 5.8: Espectros de FTIR do sabugo de milho *in natura* (verde) impregnado de Fe(III) (azul) e após a adsorção de As(V) (vermelho) na região entre 2000 cm^{-1} e 3750 cm^{-1} . Ensaio de adsorção conduzido por 18 horas, em pH 2,0, a 25°C, agitação de 150 min^{-1} e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

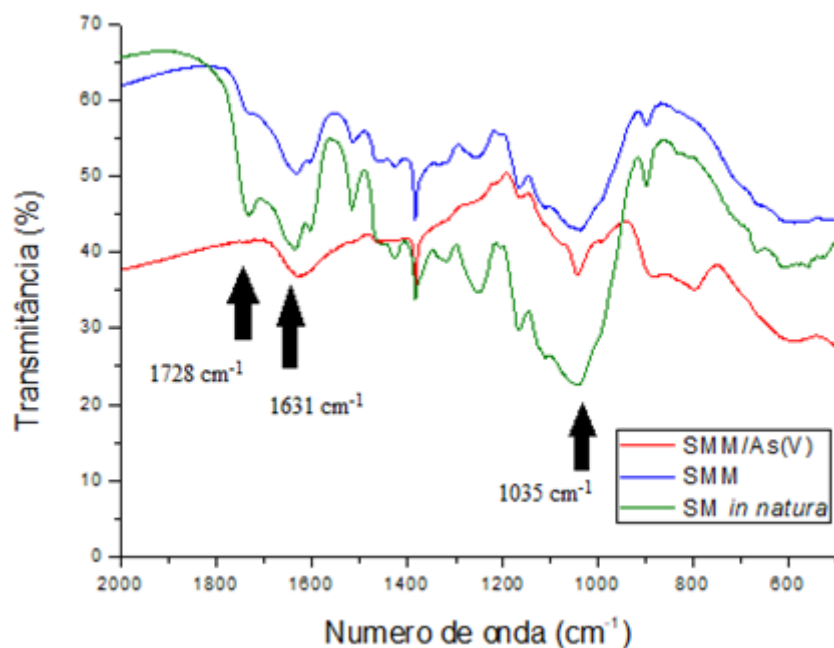


Figura 5.9: Espectros de FTIR do sabugo de milho *in natura* (verde) impregnado de Fe(III) (azul) e após a adsorção de As(V) (vermelho) na região entre 500 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, em pH 2,0, a 25°C e 150 min^{-1} ; concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

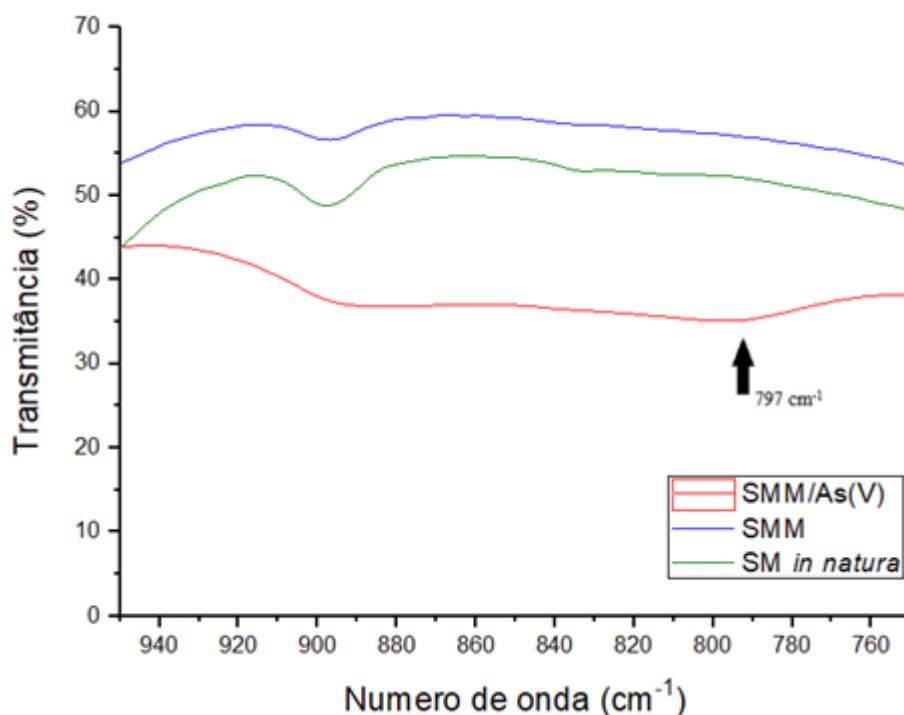


Figura 5.10: Espectros de FTIR do sabugo de milho *in natura* (verde) impregnado de Fe(III) (azul) e após a adsorção de As(V) por 18 horas a 25°C e agitação de 130 min^{-1} (vermelho) na região entre 750 cm^{-1} e 950 cm^{-1} . Ensaio de adsorção realizado por 18 horas, em pH 2,0, a 25°C e 150 min^{-1} ; concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

O espectro do sabugo de milho *in natura* (cor verde) revelou uma banda intensa em 3409 cm^{-1} (Figura 5.8), a qual pode ser atribuída a grupos funcionais hidroxila (-OH) presentes na estrutura da celulose, hemiceluloses e lignina (MILHOMEM, 2018). Segundo Wang *et al.* (2012), a banda a 3409 cm^{-1} é atribuída ao estiramento (-OH) de álcoois, água adsorvida e celulose. A vibração em 2916 cm^{-1} é associada ao estiramento da ligação $\text{C}(2\text{sp}^3)\text{-H}$ dos alcanos de carboidratos (celulose, hemiceluloses) (WANG *et al.*, 2012). A banda em 1631 cm^{-1} (Figura 5.9) corresponde a carbonilas, principalmente de cetonas, tipicamente presente na lignina (MILHOMEM, 2018). A vibração em 1035 cm^{-1} corresponde a estiramentos C-O de lignina, da celulose e das hemiceluloses (LAZZARI *et al.*, 2017). Além disto, a banda de absorção encontrada em 1728 cm^{-1} indica a presença de ácidos carboxílicos que podem estar presentes nas hemiceluloses e na lignina (MILHOMEM, 2018).

No espectro do sabugo de milho modificado (SMM) se observa que a banda centrada em 3409 cm^{-1} se apresenta menos intensa e mais alargada, (Figura 5.8), característica do grupamento hidroxila (OH) de álcoois e ácidos carboxílicos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2006). O desaparecimento da banda de carbonila de éster (-O-C=O) a 1728 cm^{-1} (Figura 5.9) pode estar relacionado a introdução de Fe(III) na superfície do sabugo de milho.

Após a adsorção de As(V) no SMM uma banda de absorção típica da espécie foi observada em 797 cm^{-1} (Figura 5.10). Segundo Rijith *et al.* (2012), bandas entre 790 cm^{-1} e 824 cm^{-1} são associados a formação de complexos monodentados Fe-O-As. A interação dos íons Fe(III) e As(V), sob pressão atmosférica, temperatura entre 25 e 90°C e $\text{pH} \leq 2$, resulta na formação de escorodita amorfa ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PANTUZZO, 2008), também denominada arsenato de Fe(III) hidratado (WELHAM *et al.*, 2000). Yuan *et al.* (2016) identificaram que o arsenato de ferro amorfo apresenta uma banda de absorção fraca a aproximadamente 795 cm^{-1} . A escorodita (arsenato férrico) apresenta bandas de absorção características a 720 cm^{-1} e 795 cm^{-1} (GOMEZ *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2016). A banda observada em 797 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo Fe-O-As na forma de complexo monodentado na superfície do SMM (MOSTAFA *et al.*, 2011; RIJITH *et al.*, 2012).

5.5 Efeito do pH na adsorção do arsênio pelo SMM

Nesta seção foi investigado o efeito do pH da solução contendo íons arsenato na remoção de arsênio da solução. Tal estudo intentou determinar qual o valor de pH ótimo de adsorção de As(V) e a faixa de pH na qual o SMM pode ser aplicado com eficiência no tratamento de efluentes contendo arsênio. Segundo Mall *et al.* (2006), o pH da solução pode

afetar o processo de adsorção devido a possibilidade de haver a dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente em função da variação do pH. Os resultados dos carregamentos de As(V) alcançados em diferentes valores de pH inicial (entre 2 e 10) são apresentados na Figura 5.11. Também foram inseridos no gráfico os valores de pH de equilíbrio (triângulos azuis) após as 24 horas de ensaio.

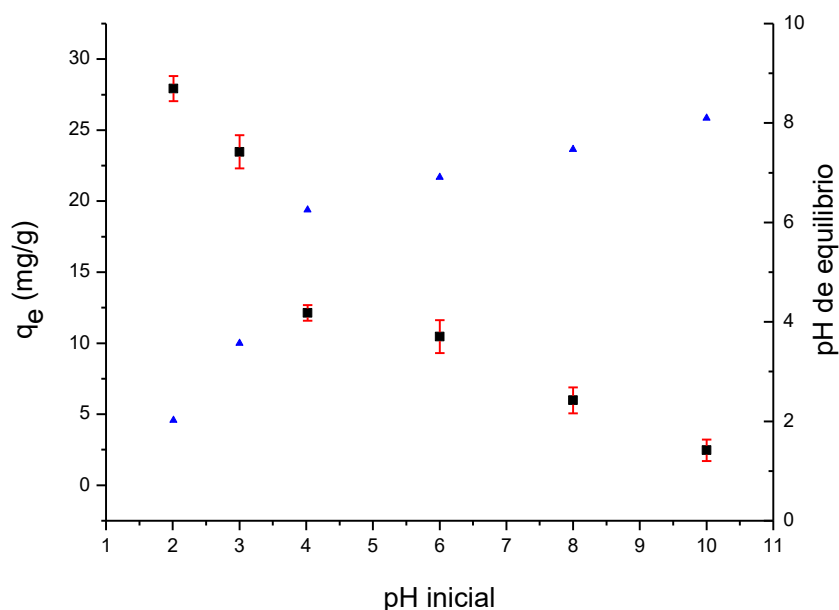


Figura 5.11: Valores de carregamento de As(V) e pH de equilíbrio (triângulos azuis) em função do pH inicial. Ensaio de adsorção realizado por 24 horas, a 25°C, agitação de 150 min⁻¹ e concentração inicial de As(V) de 50 mg/L.

Fonte: Elaboração da autora.

Não se verificaram grandes diferenças entre o pH inicial e o pH de equilíbrio para os ensaios cujo pH inicial foi de 2,0 e 3,0. No entanto, a partir do pH inicial 4,0 em diante, o pH de equilíbrio tendeu a valores mais próximos ao pH_{pcz}, diferindo bastante do valor do pH inicial da solução (Figura 5.11). Também se observa que a adsorção de As(V) no SMM é tão mais intensa quanto menor for o valor do pH do meio, sendo que o maior valor de carregamento (27,92±0,88 mg/g) foi obtido em pH 2,0. A adsorção de As(V) foi superior em valores de pH inferiores a 4, que corresponde exatamente à faixa de pH em que a escorodita é estável em soluções aquosas (WELHAM *et al.*, 2000). Conforme demonstrado por Lakshmipathiraj *et al.* (2006) a adsorção de As(V) pela goethita sintética (hidróxido de ferro III) é dependente do pH da solução, atingindo o carregamento máximo de 4,7 mg/g a pH 5,0 e decrescendo para valores de pH superiores a este. Tian *et al.* (2011) demonstraram que a adsorção de As(V) pela palha de trigo com magnetita (óxido de ferro (II,III)) diminuiu com o aumento do pH (entre 3 e 11)

atingindo um carregamento superior a pH 3 de aproximadamente 3,2 mg/g. O efeito do pH na adsorção de As(V) é pronunciado, pois à medida que o pH aumenta os grupos hidroxilas da superfície vão sendo desprotonados, o que leva à crescente repulsão entre as hidroxilas e o íon arsenato (TOLEDO *et al.*, 2011).

5.6 Estudos de cinética

Os estudos de cinética foram realizados com o objetivo de definir a etapa controladora do processo de adsorção, bem como, determinar a energia de ativação do processo de adsorção de As(V) no SMM.

5.6.1 Variação da velocidade de agitação

Em processos de transferência de massa, como a adsorção, a velocidade de agitação do sistema influencia a distribuição do soluto na solução aquosa e na espessura da camada limite, ou seja, na transferência do adsorvato até a interface sólido/líquido (DOTTO; PINTO, 2011; TATY-COSTODES *et al.*, 2003). O aumento da velocidade de agitação do sistema causa uma diminuição na espessura da camada limite e, conseqüentemente, a resistência à difusão nesta camada diminui (DOTTO; PINTO, 2011). Para determinar a influência da velocidade de agitação da solução na remoção de As(V) pelo SMM, foram realizados experimentos nas velocidades de agitação de 250 min⁻¹, 350 min⁻¹, 450 min⁻¹ e 550 min⁻¹. A Figura 5.12 apresenta a variação do carregamento de arsênio no SMM em função do tempo para as diferentes velocidades de agitação testadas.

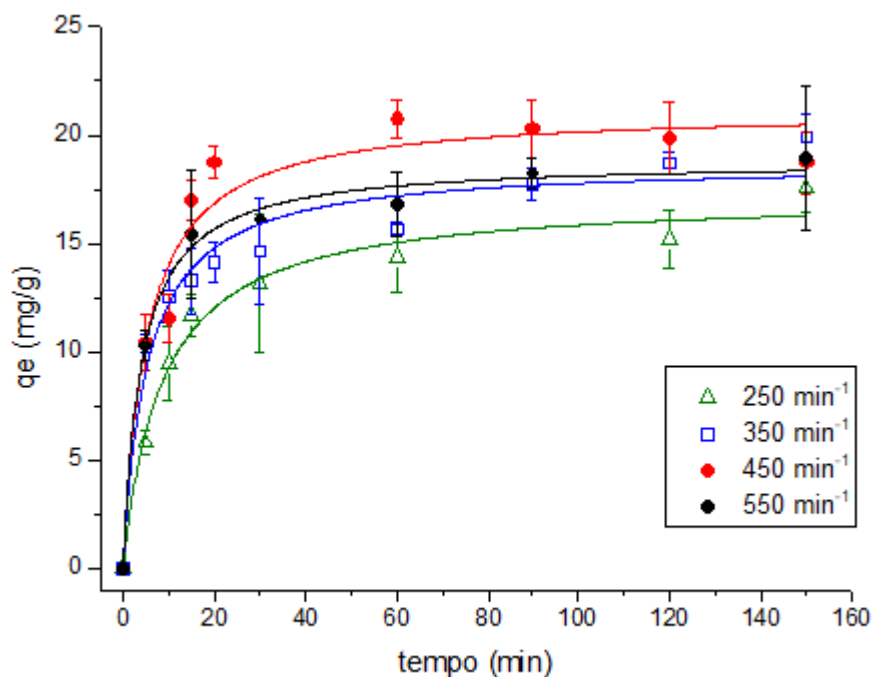


Figura 5.12: Carregamento de As(V) em função das velocidades de agitação: 250 min⁻¹, 350 min⁻¹, 450 min⁻¹ e 550 min⁻¹, testadas a pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L e temperatura de 25,0±0,1°C.

Fonte: Elaboração da autora.

Conforme pode ser observado na Figura 5.12, a quantidade do soluto adsorvido no adsorvente no equilíbrio (q_e) aumentou com o aumento da velocidade de agitação entre 250 min⁻¹ e 450 min⁻¹ e para velocidade de agitação superior a 450 min⁻¹ não foi observada elevação no carregamento alcançado, pelo contrário, observou-se um decréscimo na remoção de As(V) pelo material quando submetido a agitação de 550 min⁻¹. O comportamento observado entre as velocidades de agitação de 250 min⁻¹ a 450 min⁻¹ foi devido à diminuição na espessura da camada limite, até o ponto, a partir do qual a difusão no filme deixou de ser a etapa controladora do processo de adsorção (NANDI *et al.*, 2009; ONYANGO *et al.*, 2003). Por isso, a velocidade de agitação de 450 min⁻¹ foi aplicada nos ensaios de cinética para determinação da energia de ativação do processo de adsorção de arsênio no SMM.

Os parâmetros de cinética obtidos para o processo de adsorção de As(V) no SMM para as diferentes velocidades de agitação testadas estão apresentados na Tabela 5-6. Os dados experimentais foram ajustados as equações de pseudo primeira ordem e pseudosegunda ordem.

Tabela 5-6: Parâmetros de cinética obtidos para o processo de adsorção de As(V) no SMM, nas velocidades de agitação de 250min^{-1} , 350min^{-1} , 450min^{-1} e 550min^{-1} , em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L , a $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Modelo de cinético	Parâmetro	250min^{-1}	350min^{-1}	450min^{-1}	550min^{-1}
Pseudo primeira ordem	q_e (mg/g)	$15,46 \pm 0,61$	$17,16 \pm 0,82$	$19,95 \pm 0,59$	$17,49 \pm 0,50$
	k_1 (min^{-1})	$0,089 \pm 0,012$	$0,125 \pm 0,026$	$0,117 \pm 0,014$	$0,165 \pm 0,025$
	R^2	0,97	0,91	0,97	0,98
	χ^2_{red}	1,205	3,359	1,505	1,040
Pseudo segunda ordem	q_e (mg/g)	$17,21 \pm 0,60$	$18,72 \pm 0,69$	$21,93 \pm 1,04$	$18,85 \pm 0,38$
	k_2 [$\text{g}/(\text{mg min})$]	$6,76 \times 10^{-3} \pm 1,20 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2} \pm 2,30 \times 10^{-3}$	$0,007 \pm 0,001$	$1,31 \times 10^{-2} \pm 1,95 \times 10^{-3}$
	R^2	0,98	0,96	0,95	0,99
	χ^2_{red}	0,625	1,294	2,288	0,342

Fonte: Elaboração da autora.

Quando comparados os dois modelos, verifica-se que o modelo pseudo segunda ordem apresentou um valor mais elevado para o coeficiente de determinação e um valor mais baixo para χ^2_{red} para quase todas as velocidades de agitação testadas, a exceção da velocidade de 450min^{-1} (Tabela 5-6). Mas ainda assim, o modelo de pseudo segunda ordem apresentou um bom ajuste aos dados experimentais. O modelo de pseudo segunda ordem indica que a etapa controladora do processo é a reação química, ou seja, a adsorção das moléculas de arsenato na superfície (FRANCO, 2019; HO; MCKAY, 1999). Segundo Ho e Mckay (1999), o modelo de pseudo segunda ordem descreve o processo de adsorção envolvendo troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. O modelo de pseudo segunda ordem pressupõe que para cada adsorvato são necessários dois sítios de adsorção no adsorvente (SANTOS, 2017).

5.6.2 Determinação da energia de ativação e tempo de equilíbrio

Para determinar a energia de ativação do processo de adsorção de As(V) no SMM, a velocidade de agitação de 450min^{-1} foi fixada e os experimentos de cinética realizados nas temperaturas de 25°C , 35°C , 45°C e 55°C . As Figuras 5.13 a 5.16 apresentam os carregamentos obtidos em função do tempo de contato para as temperaturas estudadas.

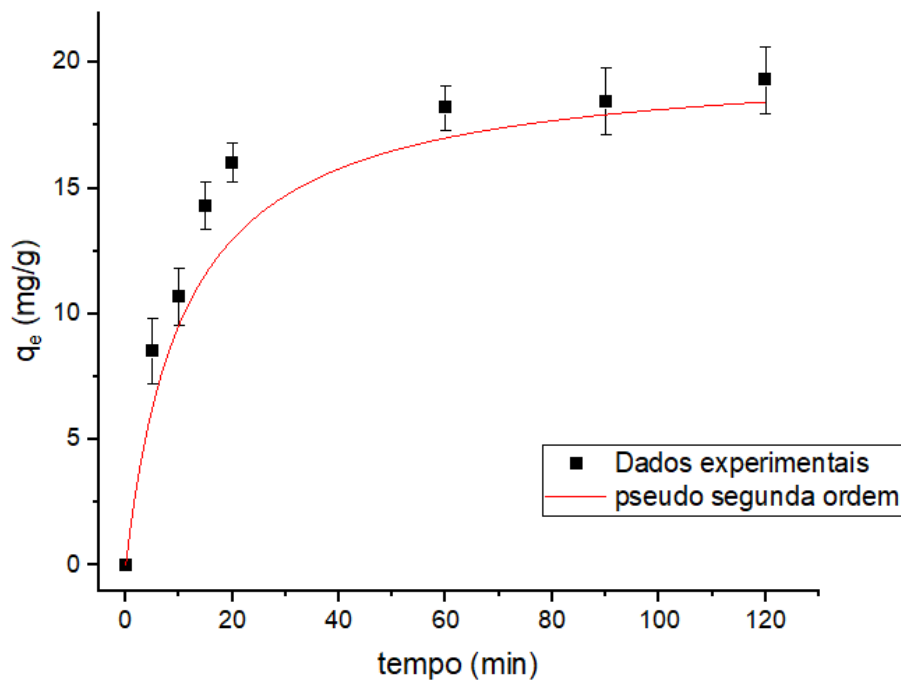


Figura 5.13: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L , agitação 450 min^{-1} e temperatura de $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaboração da autora.

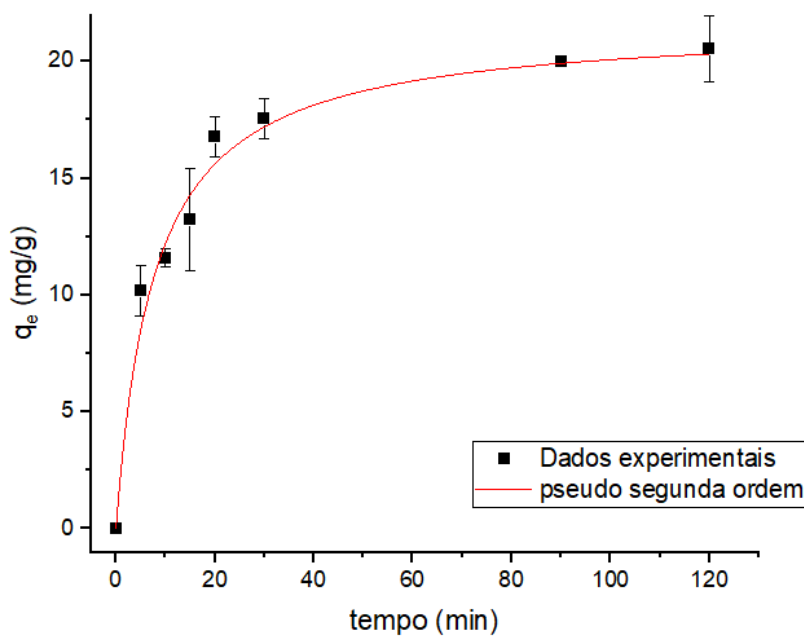


Figura 5.14: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L , agitação 450 min^{-1} e temperatura de $35,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaboração da autora.

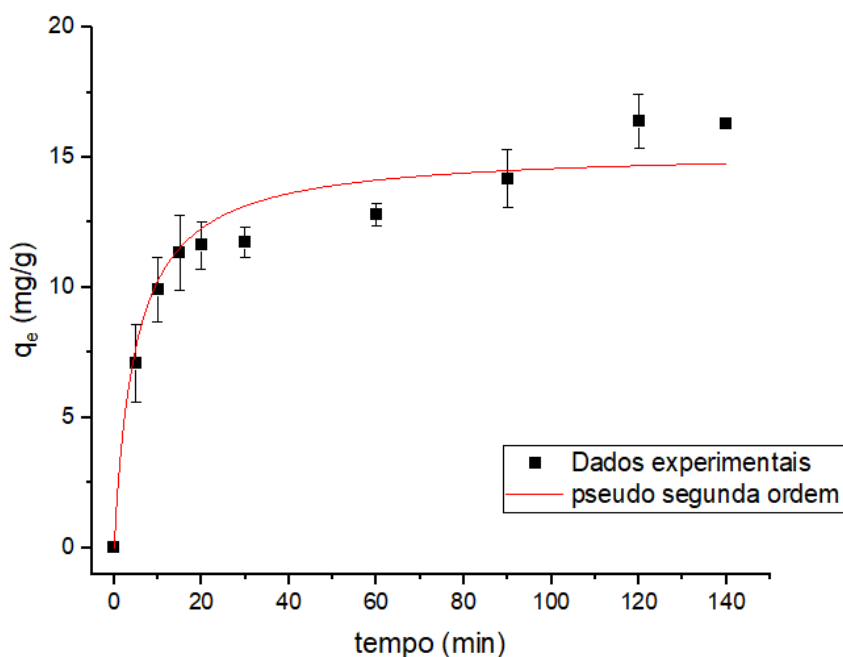


Figura 5.15: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L , agitação 450 min^{-1} e temperatura de $45,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaboração da autora.

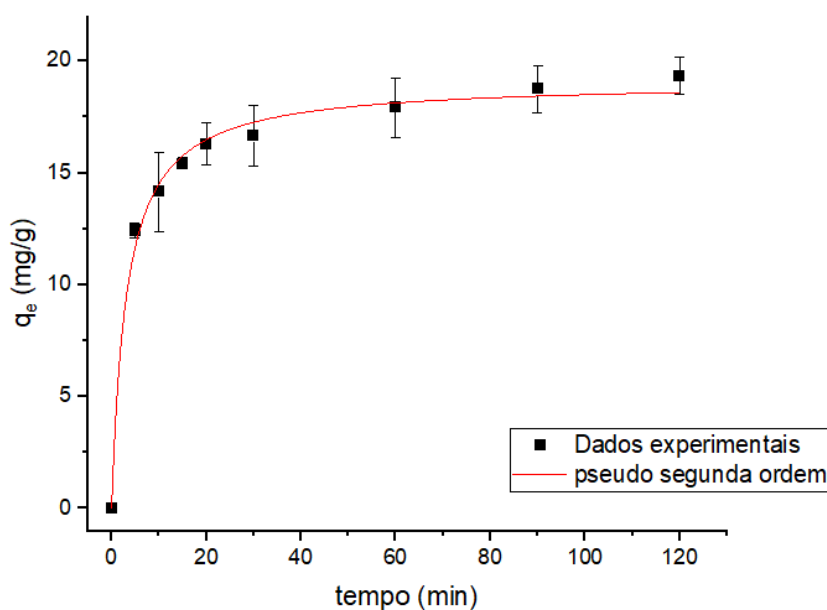


Figura 5.16: Carregamento de As(V) em função do tempo de contato, em $\text{pH} = 2,0 \pm 0,1$, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L , agitação 450 min^{-1} e temperatura de $55,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Fonte: Elaboração da autora.

O carregamento de As(V) pelo SMM estabilizou-se no tempo de contato de aproximadamente 2 horas para as temperaturas estudadas. Observa-se que a adsorção se inicia muito rapidamente nos primeiros 5 minutos de contato entre o SMM e a solução contendo o íon

arsenato, pois no início existem muitos sítios de adsorção disponíveis. A adsorção passa a ocorrer de forma mais lenta à medida que o processo se aproxima do equilíbrio com a saturação dos sítios de adsorção. Segundo Giles *et al.* (1974), isto ocorre pois, quanto mais os sítios no adsorvente são ocupados, maior passa a ser a dificuldade de se preencher os sítios ainda vagos devido ao efeito de repulsão entre os íons adsorvidos na superfície e os íons remanescentes na solução.

Os dados experimentais obtidos nos estudos de cinética foram ajustados aos modelos de pseudo primeira ordem (equação 3.4) e pseudo segunda ordem (equação 3.5), para determinar os valores das constantes de velocidade (k) nas temperaturas estudadas. Os parâmetros obtidos do ajuste aos modelos de cinética estão apresentados na Tabela 5-7.

Tabela 5-7: Parâmetros cinéticos obtidos para o processo de adsorção de As(V) no SMM, nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C \pm 1°C, a pH = 2,0 \pm 0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min⁻¹.

Modelo de cinética	Parâmetro	25°C	35°C	45°C	55°C
Pseudo primeira ordem	q_e (mg/g)	18,61 \pm 0,70	19,66 \pm 0,91	14,14 \pm 0,68	18,04 \pm 0,02
	k_1 (min ⁻¹)	0,081 \pm 0,009	0,093 \pm 0,014	0,125 \pm 0,026	0,179 \pm 0,002
	R^2	0,96	0,96	0,91	0,94
	χ^2_{red}	1,454	2,079	2,283	0,366
Pseudo segunda ordem	q_e (mg/g)	20,12 \pm 1,84	21,62 \pm 0,85	15,28 \pm 0,66	19,08 \pm 0,32
	k_2 [g/(mg min)]	4,5x10 ⁻	6,1x10 ⁻	1,33x10 ⁻	1,66x10 ⁻
		³ \pm 1,8x10 ⁻³	³ \pm 1,1x10 ⁻³	² \pm 3,78x10 ⁻³	² \pm 2,11x10 ⁻³
	R^2	0,92	0,98	0,95	0,99
	χ^2_{red}	4,228	0,983	1,249	0,267

Fonte: Elaboração da autora.

Na Tabela 5-7 observa-se que o processo de adsorção continuou seguindo o modelo de cinética de pseudo segunda ordem (equação 3.6), devido aos elevados coeficientes de determinação e baixos valores de χ^2_{red} para as temperaturas de 35°C, 45°C e 55°C.

Segundo Nascimento *et al.* (2014), em processos de adsorção, a temperatura afeta a constante de velocidade, pois provoca a elevação da energia cinética das espécies e a mobilidade do adsorvato, aumentando o número de colisões efetivas. Nos experimentos de cinética realizados a constante de velocidade k_2 aumentou com a temperatura, corroborando

com ocorrido nos experimentos de adsorção de arsenato em goethita sintética realizados por Lakshmipathiraj *et al.* (2006).

A energia de ativação do processo de adsorção foi determinada empregando a equação de Arrhenius (equação 3.6). Por meio da construção de um gráfico $\ln k_2$ em função de $1/T$, obteve-se uma reta onde o coeficiente angular é $-E_a/R$ (Figura 5.17).

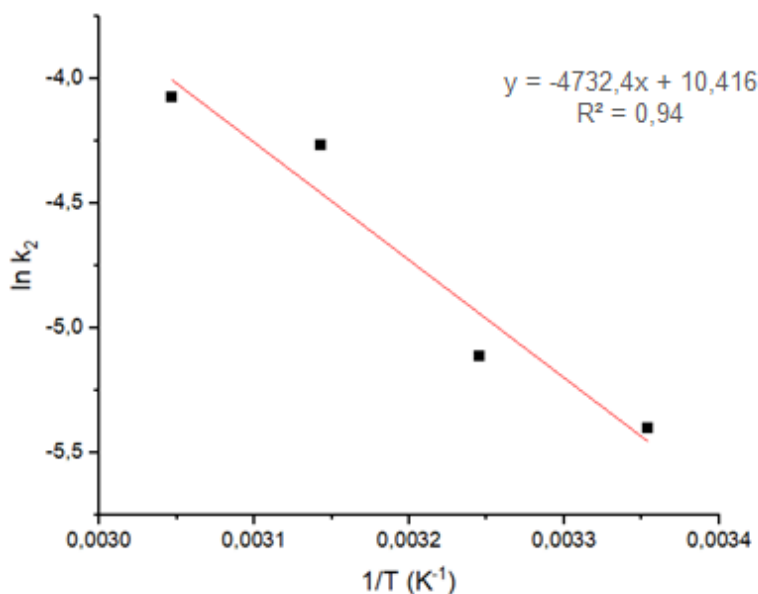


Figura 5.17: Energia de ativação do processo de adsorção de As(V) no SMM nas temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C e 55°C. Ensaios de adsorção realizados por 6 horas pH = 2,0±0,1, com concentração da solução de As(V) igual a 50mg/L, agitação 450 min⁻¹.

Fonte: Elaboração da autora.

A Figura 5.17 indica que os dados experimentais apresentaram boa correlação linear, representada pelo valor do coeficiente de determinação ($R^2= 0,94$) e pela soma dos quadrados dos resíduos (0,074). Segundo Liu *et al.* (2010) valores de energia de ativação entre 17 e 21 kJ/mol caracterizam a difusão na camada limite. Para Lazaridis e Asouhidou (2003), energias de ativação superiores a 40 kJ/mol sugerem que o controle seja químico. A energia de ativação para o processo de adsorção do íon arsenato pelo SMM foi igual a $39,35\pm 6,99$ kJ/mol, sugerindo que o processo de remoção de arsênio apresenta como etapa controladora a reação química (LAZARIDIS; ASOUHIDOU, 2003; YU *et al.*, 2006), pela qual o arsênio se liga à superfície do sabugo de milho impregnado com ferro. O valor da energia de ativação calculado ($39,35\pm 6,99$ kJ/mol) corrobora com o obtido por Lakshmipathiraj *et al.* (2006), que para a adsorção do íon arsenato em goethita sintética obtiveram uma energia de ativação de 43 kJ/mol.

5.7 Estudos de equilíbrio

Esta seção teve o objetivo de determinar os parâmetros termodinâmicos a partir da obtenção das isotermas de adsorção. A análise das formas das isotermas permitiu obter informações sobre o processo de adsorção, como o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente e o valor da constante de Langmuir (b) que foi empregada na seção subsequente para calcular os parâmetros termodinâmicos da adsorção.

Nas Figuras 5.18 a 5.20, encontram-se apresentadas as isotermas de adsorção de As(V) no SMM, respectivamente, a $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$, a $35,0\pm 0,1^\circ\text{C}$ e a $50,0\pm 0,1^\circ\text{C}$. Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir (equação 3.1), Freundlich (equação 3.2) e Sips (equação 3.3).

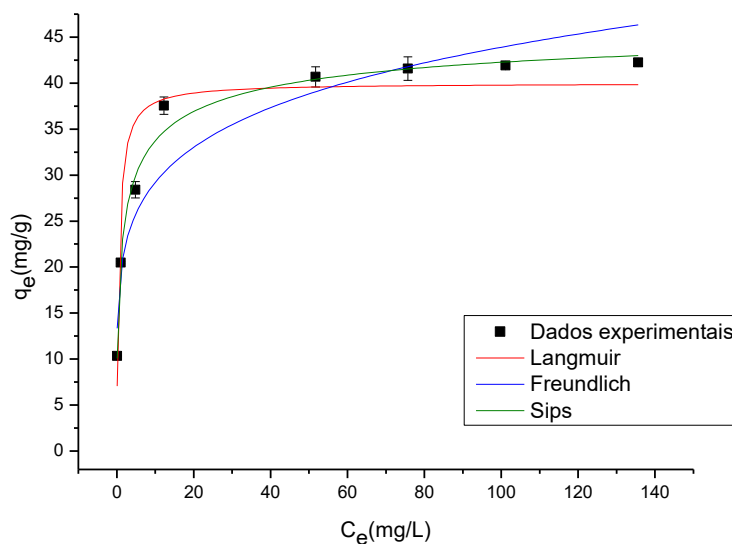


Figura 5.18: Isotermas de adsorção a $25,0\pm 0,1^\circ\text{C}$, tempo de contato de 15 horas, agitação de 150 min^{-1} e pH inicial igual a 2,0 construídas a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Fonte: Elaboração da autora.

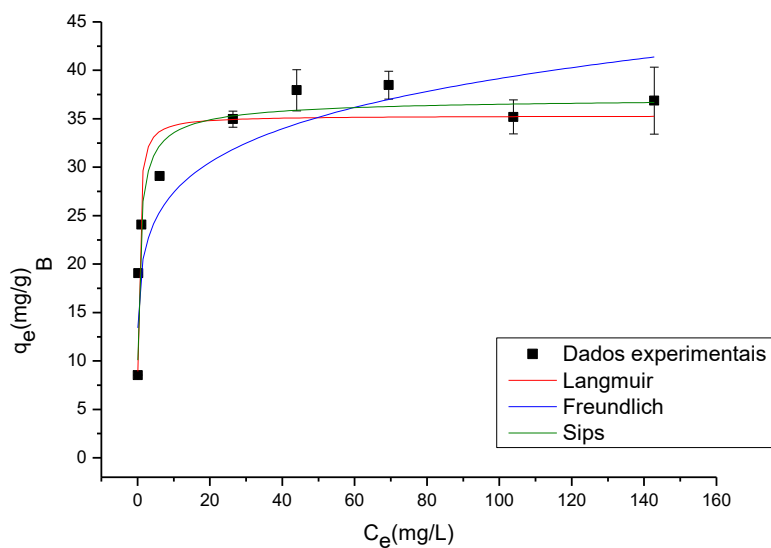


Figura 5.19: Isotermas de adsorção a $35,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, tempo de contato de 15 horas, agitação de 150 min^{-1} e pH inicial igual a 2,0 construídas a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Fonte: Elaboração da autora.

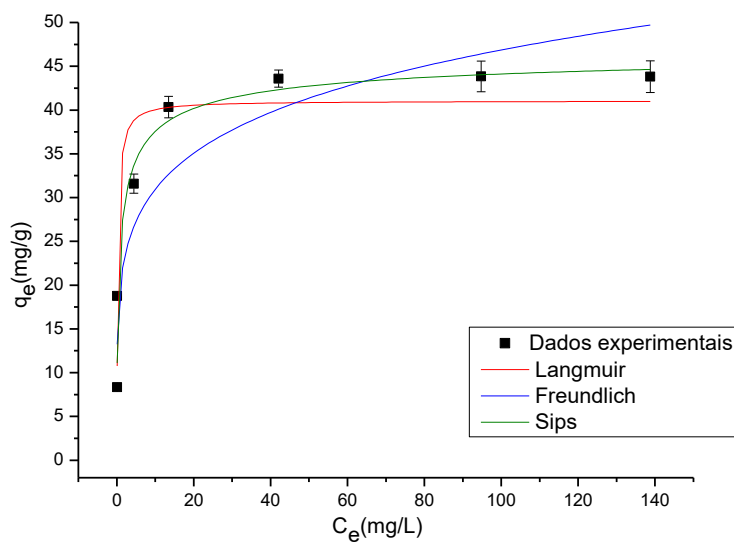


Figura 5.20: Isotermas de adsorção a $50,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, tempo de contato de 15 horas, agitação de 150 min^{-1} e pH inicial igual a 2,0 construídas a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Fonte: Elaboração da autora.

Pela análise das Figuras 5.18 a 5.20, observa-se que as isotermas de adsorção obtidas dos ajustes aos modelos de Langmuir e Sips são do tipo extremamente favorável (MCCABE *et*

al., 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Segundo Nascimento *et al.* (2014), neste caso a massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente é elevada para pequenas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Os parâmetros obtidos na modelagem das três isotermas estão apresentados na Tabela 5-8.

Tabela 5-8: Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips a diferentes temperaturas, pH=2,0 para a adsorção de As(V) no SMM.

Modelo de isoterma	Parâmetro	Temperatura		
		25°C	35°C	50°C
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	40,00±2,51	35,32±1,40	41,05±2,88
	b (L/mg)	1,80±0,67	3,13±0,66	3,99±0,9
	b (L/mol)	141601,82±50197,47	234504,61±49448,26	298937,18±67429,44
	R^2	0,90	0,95	0,91
	χ^2_{red}	0,818	0,330	0,946
Freundlich	K_F [(mg/g) (L/mg) ^{1/n}]	19,43±1,66	19,17±1,90	20,43±2,69
	n	5,65±0,71	6,45±1,09	5,55±1,06
	R^2	0,93	0,85	0,86
	χ^2_{red}	0,522	0,941	1,519
	Sips	q_{\max}	48,02±2,67	37,34±2,19
b_s (L/mg)		0,57±0,18	2,36±0,80	1,61±0,91
n_s		2,02±0,21	1,45±0,33	1,70±0,72
R^2		0,99	0,96	0,92
χ^2_{red}		3,663	0,281	0,875

Fonte: Elaboração da autora.

Com base nos valores de coeficiente de determinação (Tabela 5-8), foi possível concluir que a isoterma de Freundlich foi a única a não se ajustar bem aos dados experimentais, nas temperaturas de 35 e 50°C, devido aos baixos valores de R^2 . Também os valores de χ^2_{red} para as isotermas de Freundlich, para as mesmas temperaturas, foram mais elevados, entre as isotermas testadas, indicando um desacordo entre a distribuição observada e a esperada.

Os dados experimentais apresentaram um melhor ajuste às isotermas de Langmuir e Sips, representado pelos elevados valores de R^2 e os valores baixos de χ^2_{red} . A exceção da temperatura de 25°C, os coeficientes de determinação para todas as temperaturas foram muito

próximos para os dois modelos de isotermas. Como o parâmetro n de Sips se aproximou de 1, o modelo de Sips tendeu a se igualar à isoterma de Langmuir e o sistema de adsorção foi mais homogêneo e provavelmente ocorreu em monocamada (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, como diferentemente do modelo de Sips, o de Langmuir apresenta base teórica, optou-se por empregar o parâmetro b de Langmuir para a determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção.

Como pode ser observado na Tabela 5-8, à medida que a temperatura aumentou a constante termodinâmica relacionada a energia livre do processo de adsorção (k_{eq}) se elevou, tornando o processo de adsorção mais espontâneo conforme pode ser observado na Tabela 5-9.

Nguyen *et al.* (2010) investigaram a remoção de As(V) por adsorção em esponja de poliuretano comercial impregnada com óxido de ferro e observaram que o ajuste foi bem próximo para os modelos de Langmuir e Sips com capacidades máximas de adsorção de 4,5 e 4,6 mg/g, respectivamente. Anirudhan *et al.* (2011) estudaram a adsorção de As(V) em um adsorvente a base de celulose impregnada com Fe(III) e constataram que seus dados de equilíbrio se ajustaram bem ao modelo Sips com capacidade máxima de adsorção de 78,8 mg/g.

Conforme apresentado na Tabela 3-6, os estudos de adsorção de As(V) realizados com diversos materiais impregnados com Fe(III) também se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, como a biomassa (*Aspergillus niger*) (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2008), a palha de trigo (TIAN *et al.*, 2011), a casca de arroz (PEHLIVAN *et al.*, 2013a) e o bagaço de cana (PEHLIVAN *et al.*, 2013b), que alcançaram carregamentos máximos de 0,1 mg/g, 8,06 mg/g, 2,5 mg/g e 22,1 mg/g, respectivamente.

No equilíbrio a capacidade máxima de adsorção de As(V) pelo SMM, para as temperaturas estudadas, foi superior à capacidade máxima alcançada para alguns óxidos de ferro, tais como: goethita sintética com capacidade máxima de 4,7 mg/g (LAKSHMIPATHIRAJ *et al.*, 2006); ferridrita com 13,43 mg/g; goethita, 5,25 mg/g; hematita, 2,44 mg/g (DIAS, 2016); maghemita comercial (com diâmetro de 18 nm), 16,7 mg/g (TUUTIJÄRVI *et al.*, 2009). A capacidade do SMM foi inferior a maghemita obtida pelo método mecanoquímico (com 4 nm de diâmetro), cuja capacidade máxima de adsorção foi de 50 mg/g (TUUTIJÄRVI *et al.*, 2009).

5.8 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram estimados, com intuito de comprovar a espontaneidade do processo e avaliar quais contribuições regeram majoritariamente o processo de adsorção (entálpicas ou entrópicas) considerando os efeitos de compensação

termodinâmicos. A estimativa desses parâmetros foi realizada a partir dos dados de equilíbrio para distintas temperaturas, ou seja, com base nos dados das isotermas de adsorção para no mínimo três temperaturas diferentes (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A constante de equilíbrio K_{eq} aumentou com a elevação da temperatura do sistema, corroborando com exposto por Nascimento *et al.* (2014). Os dados de equilíbrio para as temperaturas 25°C, 35°C e 50°C foram utilizados para construir o gráfico de $\ln(K_{eq})$ em função de $1/T$, apresentado na Figura 5.21.

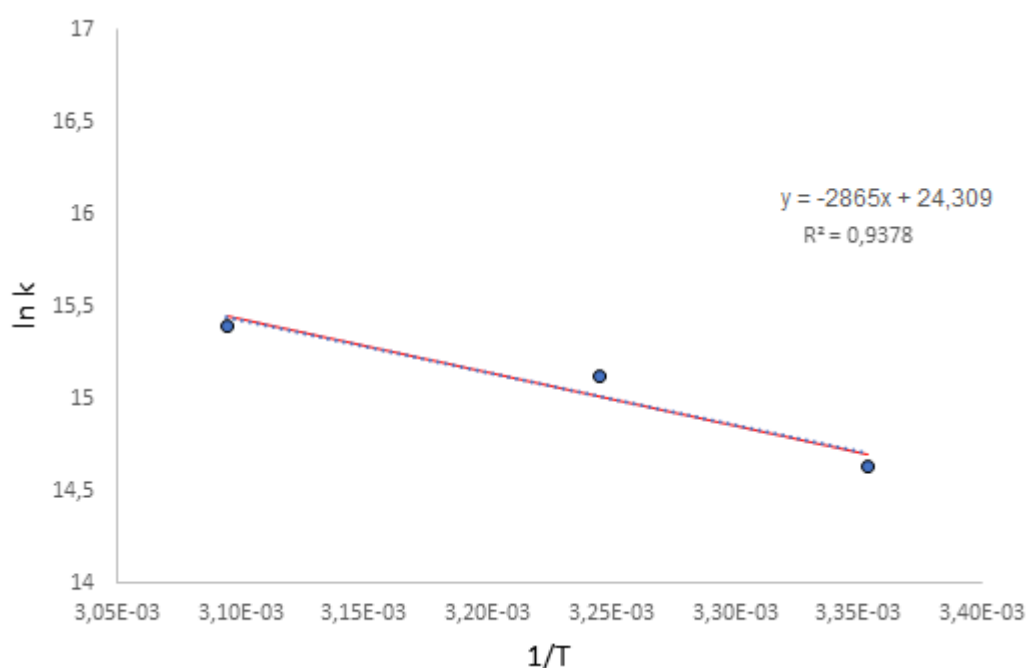


Figura 5.21: Gráfico do logaritmo neperiano das constantes de equilíbrio ($\ln K_{eq}$) para o SMM em função do inverso da temperatura ($1/T$). Dados obtidos a 25, 35 e 50°C.

Fonte: Elaboração da autora.

A Figura 5.21 mostra que os dados experimentais apresentaram boa correlação linear, representada pelo valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,94$) e a soma do quadrado dos resíduos (0,037). Os coeficientes angular e linear do gráfico apresentado na Figura 5.21 foram utilizados para calcular a variação de entalpia (ΔH°_{ads}) e de entropia (ΔS°_{ads}) padrão do processo de adsorção de As(V) no SMM. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}) padrão foi calculada a partir da equação 3.7. Os parâmetros termodinâmicos calculados estão listados na Tabela 59.

Tabela 5-9: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de As(V) em SMM.

Temperatura (°C)	$\ln K_{eq}$	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (kJ/mol.K)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
25	14,64			-36,28
35	15,12	+23,82±5,21	+0,18±0,01	-38,74
50	15,39			-41,37

Fonte: Elaboração da autora.

Na Tabela 5-9, pode-se observar que ΔG°_{ads} apresenta valores negativos confirmando que a adsorção de arsênio no SMM foi um processo espontâneo na condição padrão. A variação da entropia padrão positiva indica que houve um aumento dos graus de liberdade do sistema (SILVA *et al.*, 2017), ou seja, da desordem do sistema (ATKINS; PAULA, 2008). Seria esperado que a adsorção dos íons arsenato, que estavam dispersos na solução, resultasse em uma diminuição na entropia do sistema. No entanto, a entropia do sistema foi positiva e a causa provável é que o aumento da desordem no sistema tenha sido provocado pela liberação de moléculas de água, que estavam adsorvidas na interface sólido-líquido (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). Guerra *et al.* (2010) também obtiveram entropia positiva, de 0,04 KJ/mol.K, para a adsorção de As(V) em esmectita natural.

A variação da entalpia para a adsorção foi positiva, o que significa que se trata de um processo endotérmico, ou seja, o sistema necessita de absorver energia das vizinhanças para que a adsorção possa ocorrer. Segundo Nascimento *et al.* (2014), valores de ΔH°_{ads} menores que 20 kJ/mol podem ser indicativos de adsorção física. O valor de ΔH°_{ads} encontrado foi 23,82±5,21 kJ/mol, o que segundo Guimarães (2010) pode refletir a baixa influência da temperatura nos resultados experimentais encontrados conforme apresentado na Tabela 5-8. Este valor de ΔH°_{ads} encontrado está na faixa de valores típicos de quimiossorção.

Conclui-se que o processo de adsorção em questão é entropicamente dirigido, pois a contribuição entrópica ($T\Delta S^{\circ}_{ads}$) foi superior à contribuição entálpica. Comportamento semelhante foi obtido por Silva *et al.* (2017) para a adsorção de corante Rodamina B em carvão ativado.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de um biossorvente a base de sabugo de milho para tratamento de efluentes contendo As(V) em concentrações abaixo de 20 mg/L. O material em questão é considerado de baixo custo e apresenta grande disponibilidade no país. Com o planejamento experimental foi possível definir as condições ótimas de impregnação do material com Fe(III), ou seja, uso de uma solução 0,05 mol/L de nitrato de Fe(III), com razão líquido-sólido de 0,1 L/g, tempo de contato com o sabugo de milho igual a 24 horas, a 130 min⁻¹ e 25°C.

O sabugo de milho não modificado não é recomendado para adsorver As(V), mas com sua impregnação por Fe(III), otimizada no presente trabalho, houve uma grande melhora em termos de remoção de As(V), passando de 2,77 mg/g para 40,0 mg/g após a impregnação. Tal melhora pode ser atribuída aos hidróxidos de Fe(III) que impregnaram a superfície do material. Vale ressaltar que a capacidade de adsorção de As(V) pelo SMM foi superior à capacidade máxima alcançada por alguns óxidos de ferro, ademais, o SMM pode ser removido do efluente mais facilmente que os óxidos de ferro dispersos após a adsorção de arsênio.

Os estudos de cinética em batelada indicaram o tempo para atingir o equilíbrio de reação em 2 horas e energia de ativação igual a 39,35±6,99 kJ/mol. Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de pseudo segunda ordem. O material funcionou muito bem para remoção de As(V) de efluentes com pH ácido, principalmente entre pH 2 e 3. Com este trabalho foi constatada a eficiência do sabugo de milho impregnado com Fe(III) (SMM) para tratar efluentes industriais em temperatura de até 50°C. Foi demonstrado que a adsorção de As(V) no SMM foi um processo espontâneo nas condições padrão ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -38,79 \pm 2,24$ kJ/mol), endotérmico ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = +23,82 \pm 5,21$ kJ/mol) e entropicamente dirigido ($T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} = 59,63 \pm 5,96$ kJ/mol).

O valor da energia de ativação e o melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem sugerem que a etapa controladora do processo de adsorção de As(V) pelo sabugo de milho impregnado com Fe(III) é a reação química, ou seja, a ligação do arsênio nos sítios do adsorvente. Conclui-se que o processo de adsorção estudado se trata de uma quimiossorção, devido ao valor de entalpia de adsorção encontrado ser típico da adsorção química e, além disso, no espectro FTIR foi identificado uma banda característica da formação de complexo monodentado entre o As(V) e o Fe(III).

Com esta pesquisa foi verificado que este resíduo agrícola pode ser empregado como biossorvente de As(V) no tratamento de efluentes industriais para fins de enquadramento destes aos padrões de lançamento de efluentes vigentes no país.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito da competição de íons como fosfato e sulfato no processo de adsorção de arsênio no sabugo de milho impregnado com ferro.

Estudar a interferência de cálcio e magnésio na adsorção de arsênio.

Realizar estudos de adsorção em coluna de leito fixo para avaliar a eficiência da remoção de arsênio pelo material.

Testar a eficiência do material na remoção de arsênio de efluentes industriais.

8 REFERÊNCIAS

ALVES, Cibele C O; FRANCA, Adriana S; OLIVEIRA, Leandro S. Removal of phenylalanine from aqueous solutions with thermo-chemically modified corn cobs as adsorbents. *LWT - Food Science and Technology*, v. 51, n. 1, p. 1–8, 2013.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z.. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 174–185, 2016.

ANIRUDHAN, Thayyath S.; SENAN, Priya; SUCHITHRA, Padmajan S. Evaluation of Iron (III) -Coordinated Amino-Functionalized Poly (Glycidyl Methacrylate) -Grafted Cellulose for Arsenic (V) Adsorption from Aqueous Solutions. *Water Air Soil Pollu*, v. 220, p. 101–116, 2011.

ARA, Behisht; SHAH, Jasmin; JAN, M Rasul; ASLAM, Sobia. Removal of Metribuzin herbicide from aqueous solution using corn cob. *Environmental Science & Technology*, v. 2, n. 2, p. 146–161, 2013.

ASSIS, Patrícia Aparecida. *Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente*. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. *Físico-química*. 8. ed. Vol ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BAILEY, Susan E.; OLIN, Trudy J.; BRICKA, R. Mark; ADRIAN, D. Dean. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.

BAIRD, Colin. *Química ambiental*. 2ª Edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAVARESCO, Aline. *Caracterização e utilização do sabugo de milho carbonizado como adsorvente na purificação do óleo residual de fritura*. 2017. 136 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2017.

BORBA, Ricardo Perobelli; FIGUEIREDO, Bernardino Ribeiro; CAVALCANTI, José Adilson. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 57, n. 1, p. 45–51, 2004.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. 2008. Acesso em: 16 nov. 2018.

BRASIL. Serviço Geológico do Brasil - CPRM. 2015. Monitoramento especial da bacia do rio Doce: Relatório 02 - Geoquímica. Belo Horizonte, Minas Gerais. Disponível em: <https://ciencia.estadao.com.br/blogs/herton-escobar/wp->

content/uploads/sites/81/2015/12/RT_02_2015_MONIT_ESP_BACIA_RIO_DOCE_v4_5.pdf . Acesso em: 28 nov. 2018.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde. Consolidação das normas sobre as ações e serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/informe_eletronico/2017/iels.out.17/Iels194/U_PRC-MS-GM-5_280917.pdf. 2017. Acesso em: 02 set. 2018.

BUASRI, Achanai; CHAIYUT, Nattawut; TAPANG, Kessarín; JAROENSIN, Supparoeck; PANPHROM, Sutheera. Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn (II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. *APCBEE Procedia*, v. 3, n. May, p. 60–64, 2012.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. *Amostragem. Tratamento de Minérios 4a Edição* – CETEM. Rio de Janeiro, 2004. p. 19 a 51.

CHEN, Ou-Po; LIN, Yu-Jung; CAO, Wen-Zhi; CHANG, Chang-Tang. Arsenic removal with phosphorene and adsorption in solution. *Materials Letters*, v. 190, p. 280–282, 2017.

CHEN, Rongzhi; ZHI, Chunyi; YANG, Huang; BANDO, Yoshio; ZHANG, Zhenya; SUGIUR, Norio; GOLBERG, Dmitri. Arsenic (V) adsorption on Fe₃O₄nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 359, n. 1, p. 261–268, 2011.

CONAB, (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO). *Acompanhamento da Safra Brasileira - Grãos*. Sétimo Lev ed. Safra 2017/18. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento, 2018a. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 01 set. 2018.

CUNICO, M. W. M., CUNICO, M., MIGUEL, O. G., ZAWADZKI, S., PERALTA-ZAMORA, P. e VOLPATO, N. Planejamento fatorial: Uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, v.9, p.23-32. 2008.

CUNHA, Pedro D Rodrigues; DUARTE, António A. L. Sampaio. *Remoção de arsênio em águas para consumo humano*. Braga - Portugal: In: 13º ENaSB. Encontro de Engenharia Sanitaria e Ambiental (ENASB), 2008. p. 11.

DESCHAMPS, ELEONORA MATSCHULLAT, Jörg. Arsênio antropogênico e natural: um estudo em regiões do quadrilátero ferrífero. p. 330, 2007.

DESCHAMPS, Eleonora; CIMINELLI, Virginia S T; WEIDLER, Peter G.; RAMOS, Aline Y. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, v. 51, n. 2, p. 197–204, 2003.

DIAS, Adriana Cristina. *Adsorção de arsênio (V) em matrizes minerais: síntese, capacidade máxima individual e planejamento de misturas ternárias para otimização do processo*. 2016. 110 f. Tese (Doutorado em em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

DOTTO, G L; PINTO, L A A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto

chitosan : Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, n. 1–3, p. 164–170, 2011.

DUPONT, Laurent; JOLLY, G.; APLINCOURT, M. Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion. *Environmental Chemistry Letters*, v. 5, n. 3, p. 125–129, 2007.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, María P.; MATTUSCH, J.; WENNRICH, R. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5134–5139, 2008.

FAGUNDES, Tathyane; BACHMANN, Amanda Wolff Ledra; TOMAZ, Heloísa Sonálio Overrath; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro-III reticulada. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1305–1309, 2008.

FENDORF, Scott.; EICK, Matthew J.; GROSSL Paul; SPARKS, Donald L.. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 2, p. 315–320, 1997.

FERNANDEZ, Noeline B.; MULLASSERY, Manohar D.; ANIRUDHAN, Thayyath S. Adsorptive removal of arsenic(III) ions from industry wastewaters using a weak anion exchanger prepared from banana stem. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 125, n. SUPPL. 2, 2012.

FOO, K Y. Value-added utilization of maize cobs waste as an environmental friendly solution for the innovative treatment of carbofuran. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016.

FRANCO, Karla Brandão. *Estudo da adsorção de eteraminas de soluções aquosas pela bucha vegetal (Luffa Cylindrica)*. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

GARG, Umesh K; KAUR, M P; GARG, V K; SUD, Dhiraj. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 140, p. 60–68, 2007.

GHIMIRE, Nath Kedar; INOUE, Katsutoshi; YAMAGUCHI, Hiroki; MAKINO, Kenjiro; MIYAJIMA, Tohru. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*, v. 37, p. 4945–4953, 2003.

GILES, Charles H.; D’SILVA, Anthony P.; EASTON, Ian A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 47, n. 3, p. 766–778, 1974.

GOMEZ, M. A.; ASSAAOUDI, H.; BECZE, L.; CUTLER, J. N.; DEMOPOULOSA, G. P.. Vibrational spectroscopy study of hydrothermally produced scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferric arsenate sub-hydrate (FAsH ; $\text{FeAsO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$) and basic ferric arsenate sulfate (BFAS ; $\text{Fe}[(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_x] \cdot w\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 212–221, 2010.

GOULART, Camila Mourão; MARINHO, Isis Maria Ladeira; SOUZA, Matheus Miki; SILVA, Vanézia Liane; MESQUITA, Adalgisa Reis. Estudo da remoção de metais pesados utilizando como bioissorventes resíduos agrícolas. 2012, Barbacena: Instituto Federal de

Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais – Campus Barbacena, 2012. p. 7.

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.

GUIMARÃES, Damaris. *Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica*. 2010. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

GURGEL, Leandro Vinícius Alves. *Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol*. 2010. 1-315 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

GURGEL, Leandro Vinícius Alves. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)*. 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HAN, Dong Suk; ABDEL-WAHAB, Ahmed; BATCHELOR, Bill. Surface complexation modeling of arsenic(III) and arsenic(V) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, n. 2, p. 591–599, 2010.

HAQUE, M. N.; MORRISON, G. M.; PERRUSQUÍA, G.; GUTIERRÉZ, M.; AGUILERA, A. F.; CANO-AGUILERA, I.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Characteristics of arsenic adsorption to sorghum biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, n. 1–2, p. 30–35, 2007.

HO, Y S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451–465, 1999.

HON, David N. -S. *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.

IGAM, (INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS). *Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce Após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana / MG*. Belo Horizonte, 2015.

IPEA, (INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA). *Diagnóstico dos resíduos orgânicos do setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas*. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Brasília: [s.n.], 2012.

KUMAR, Prashanth Suresh; FLORES, Roxana Quiroga; SJÖSTEDT, Carin; ÖNNBY, Linda. Arsenic adsorption by iron-aluminium hydroxide coated onto macroporous supports: Insights from X-ray absorption spectroscopy and comparison with granular ferric hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, v. 302, p. 166–174, 2016.

LADEIRA, Ana Cláudia Queiroz; CIMINELLI, Virgínia Sampaio Teixeira. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, v. 38, n. 8, p. 2087–2094, 2004.

LAKSHMIPATHIRAJ, P; NARASIMHAN, B R V; PRABHAKAR, S; RAJU, G Bhaskar. Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 281–287, 2006.

LAZARIDIS, N K; ASOUHIDOU, D D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg – Al – CO₃ hydrotalcite. *Water Research*, v. 37, p. 2875–2882, 2003.

LAZZARI, Eliane; SCHENA, Tiago; MARCELO, Marcelo Caetano Alexandre; PRIMAZ, Carmem Tatiane; SILVA, Aline Nunes; FERRÃO, Marco Flôres; BJERK, Thiago; CARAMÃO, Elina Bastos. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial Crops & Products*, p. 1–7, 2017.

LEE, Kun Sang; LEE, Ji Ho. *Hybrid Enhanced Oil Recovery Using Smart Waterflooding*. 1. ed.. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2019.

LEVENSPIEL, Octave. *Engenharia das reações químicas*. Tradução da 3ª edição. São Paulo: Editora Blucher, 2003. p. 480 – 497.

LEYVA-RAMOS, R.; BERNAL-JACOME, L. A.; ACOSTA-RODRIGUEZ, I. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*, v. 45, p. 41–49, 2005.

LIU, Yu. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated ? *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, p. 1981–1985, 2009.

LIU, Yu Ting; CHENG, Tsan Yao; WANG, Ming Kuang; HUANG, Pan Ming; CHIANG, Po Neng; LEE, Jyh Fu. Mechanistic study of arsenate adsorption on lithium / aluminum layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, v. 48, n. 3, p. 485–491, 2010.

MAHMOUD, Mohamed A. Kinetics studies of uranium sorption by powdered corn cob in batch and fixed bed system. *Journal of Advanced Research*, 2015.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*. v. 69, p. 210-223.

MAZETTO, Ingrid Antunes; KALINOSKI, Anderson; BICUDO, Milene Oliveira Pereira; ANSCHAU, Andréia. Determinação do ponto de carga zero do bioadsorvente obtido do pseudofruto de uva-do-japão (*Hovenia dulcis* Thunberg). *Revista Ciência Farmacêutica Básica e Aplicada*, v. 37, p. 4532, 2016.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. Séptima Ed ed. México: MCGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2007.

MILHOMEM, Karoline Pinto. *Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado*. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa COPAM/ CER-MG Nº 1, de 5 de maio de 2008. 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. Belo Horizonte, 2008.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN, Charles U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1–2, p. 1–53, 2007.

MORAIS, Sérgio Antônio Lemos; NASCIMENTO, Evandro Afonso; MELO, Dárley Carrijo. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.

MOSTAFA, M G; CHEN, Yen-hua; JEAN, Jiin-shuh; LIU, Chia-chuan; LEE, Yao-chang. Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 187, n. 1–3, p. 89–95, 2011.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*. v. 42, p. 583–590, 2009.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; LIMA, Ari Clecius Alves; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEVES, Henrique John Pereira; NEVES, Rejane Pereira; ROCHA, Otidene Rossiter Sá. Estudo da capacidade adsorptiva de produtos naturais para tratamento de efluentes por adsorção. 2015, João Pessoa: In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, 2015. p. 633–637.

NGUYEN, Tien Vinh; VIGNESWARAN, Saravanamuthu; NGO, Huu Hao; KANDASAMY, Jaya. Arsenic removal by iron oxide coated sponge: Experimental performance and mathematical models. *Journal of Hazardous Materials*, v. 182, n. 1–3, p. 723–729, 2010.

ONYANGO, Maurice S., MATSUDA, Hitoki, OGADA, Tom. Sorption kinetics of arsenic onto iron-conditioned zeolite. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 36, n. 4, p. 477–485, 2003.

O'REILLY, S E; STRAWN, D G; SPARKS, D L. Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, p. 67–77, 2001.

PANTUZZO, Fernando Luiz. *Fixação de arsênio em resíduos da mineração de ouro: mecanismo e aplicação*. 2008. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

PEHLIVAN, E.; TRAN, T. H.; OUÉDRAOGO, W. K.I.; SCHMIDT, C.; ZACHMANN, D.; BAHADIR, M. Removal of As(V) from aqueous solutions by iron coated rice husk. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 511–517, 2013a.

PEHLIVAN, E.; TRAN, H. T.; OUÉDRAOGO, W. K.I.; SCHMIDT, C.; ZACHMANN, D.;

BAHADIR, M. Sugarcane bagasse treated with hydrous ferric oxide as a potential adsorbent for the removal of As(V) from aqueous solutions. *Food Chemistry*, v. 138, n. 1, p. 133–138, 2013b.

PINO, Gabriela Alejandra Huamán. *Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)*. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

POKHREL, D; VIRARAGHAVAN, T. Arsenic removal from an aqueous solution by modified *A. niger* biomass : Batch kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 818–825, 2008.

RAMOS, Rógerson Rodrigues Freire. *Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com sabugo de milho (SM) proveniente de resíduos agrícolas*. 2013. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. *Unit operations and processes in environmental engineering*. Second ed. Boston: Pws Publishing Company, 1996.

RIJITH, S.; ANIRUDHAN, T. S.; SHRIPATHI, T. Evaluation of iron(III) chelated polymer grafted lignocellulosics for arsenic(V) adsorption in a batch reactor system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 32, p. 10682–10694, 2012.

ROMÃO, Daniela Ramalho. *Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (Zea mays L.) para produção de celulose*. 2015. 35 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SANTOS, Elba Gomes; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez; SILVA, Flávio Luiz Honorato. Cinética de adsorção de poluentes orgânicos por bioadsorventes. 2015, Rio de Janeiro: In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2015. p. 6.

SANTOS, Elba Gomes; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez; SILVA, Flávio Luiz Honorato. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Quimica Nova*, v. 30, n. 2, p. 327–331, 2007.

SANTOS, Lucas Krüger. *Estudo do processo de adsorção para remoção de cafeína utilizando a argila bentonita*. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

SCIBAN, M.; KLASNJA, M.; SKRBIC, B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural. *Desalination*, v. 229, p. 170–180, 2008.

SHAFIQUE, Umer; IJAZ, Aamir; SALMAN, Muhammad; ZAMAN, Waheed uz; JAMIL, Nadia; REHMAN, Rabia; JAVAID, Amna. Removal of arsenic from water using pine leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, n. 2, p. 256–263, 2012.

SHAKOOR, Muhammad Bilal; NIAZI, Nabeel Khan; BIBI, Irshad; SHAHID, Muhammad; FARRAKH, Muhammad; SHAHEEN, Sabry M; WANG, Hailong; TSANG, Daniel C W; BUNDSCHUH, Jochen; OK, Yong Sik; RINKLEBE, Jörg. Exploring the arsenic removal

potential of various biosorbents from water. v. 123, n. December 2018, p. 567–579, 2019.

SHEN, Jiacheng; DUVNJAK, Zdravko. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3446–3454, 2005.

SILVA, E. S. C. de Almeida; PINTO, B. C.; LIMA, A. S.; OLIVEIRA, M. A.; BEZERRA, C. da Silva; SOUZA, T. S. F.; RODRIGUES, C. G.; MACHADO, A. R. T. Equilíbrio de adsorção do corante Rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. *The Journal Of Engineering and Exact Sciences - JCEC*, v. 03, n. 8, p. 1051–1058, 2017.

SILVA, Francisco A. M.; BORGES, M. Fernanda M.; FERREIRA, Margarida A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. *Quimica Nova*, v. 22, n. 1, p. 94–103, 1999.

Silverstein RM, Webster FX. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Tradução Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. 7a ed. LTC; 2006. Rio de Janeiro.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

SMITH, Allan H.; LINGAS, Elena O.; RAHMAN, Mahfuzar. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: A public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, v. 78, n. 9, p. 1093–1103, 2000.

SUD, Dhiraj; MAHAJAN, Garima; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 14, p. 6017–6027, 2008.

TATY-COSTODES, V. Christian; FAUDUET, Henri; PORTE, Catherine; DELACROIX, Alain. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, p. 121–142, 2003.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. *TAPPI T 222 om-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp*. Atlanta: [s.n.], 2006.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. *TAPPI T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp*. Atlanta: [s.n.], 2007.

TEIXEIRA, Mônica Cristina; CIMINELLI, Virgínia S.T. Development of a biosorbent for arsenite: Structural modeling based on x-ray spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 3, p. 895–900, 2005.

TEÓFILO, Reinaldo F; FERREIRA, Marcia.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

TIAN, Ye; WU, Min; LIN, Xiaobo; HUANG, Pei; HUANG, Yong. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 193, p. 10–16, 2011.

TOLEDO, Thiago Vinícius; BELLATO, Carlos Roberto; ROSÁRIO, Rafael Henrique;

MARQUES NETO, José de Oliveira. Adsorção de arsênio(V) pelo compósito magnético hidrotalcita - óxido de ferro. *Quimica Nova*, v. 34, n. 4, p. 561–567, 2011.

TONIETTO, Glisele Birman. *Estudo da especiação química de arsênio e selênio em correntes aquosas e efluentes de refinaria de petróleo*. 2005. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=7980@1. Acesso em: 16 nov. 2018.

TUUTIJÄRVI, T.; LUB, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G.. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 1415–1420, 2009.

VIEIRA, R.C.; ANTUNES, D.P.C.; BISPO, V.G.; BARBOSA, R.Q.; SILVA, M.C.S.; ALMEIDA, R.M.R.G. Caracterização físico-química da palha e sabugo de milho. 2012, Maceió: In: Encontro Nacional de Tecnologia Química – ENTEQUI, 2012. p. 2. Disponível em: <http://www.abq.org.br/entequi/2012/trabalhos/50/50-476-13695.html>. Acesso em: 08 set. 2018.

WANG, Jintao; ZHENG, Yian; WANG, Aiqin. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops & Products*, v. 40, p. 178–184, 2012.

WELHAM, N. J.; MALATT, K. A.; VUKCEVIC, S.. The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems - a review. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 8-9, p. 911-931, 2000.

WHO, World Health Organisation. *Arsenic*. Disponível em: <http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>. Acesso em: 16 nov. 2018.

WHO, World Health Organisation. Environmental Health Criteria 224 - Arsenic and arsenic compounds. *United Nations Environment Programme*. 2ª Edição ed. Genebra - Suíça: WHO, 2001. p. 70.

WOLF, Lúcia Daniela. *Pré-tratamento organossolve do bagaço de cana-de açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros*. 2011. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

YANG, Jie; ZHANG, Hongwei; YU, Meihua; EMMANUELAWATI, Irene; ZOU, Jin; YUAN, Zhiguo. High-Content , Well-Dispersed γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Encapsulated in Macroporous Silica with Superior Arsenic Removal Performance. *Advanced Functional Materials*, v. 24, p. 1354–1363, 2014.

YU, G; SAHA, U k; KOZAK, L M; HUANG, P M. Kinetics of cadmium adsorption on aluminum precipitation products formed under the influence of tannate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, p. 5134–5145, 2006.

YUAN, Zidan; ZHANG, Danni; WANG, Shaofeng; XU, Liying; WANG, Kuanling; SONG, Yu; XIAO, Fan; JIA, Yongfeng. Effect of hydroquinone-induced iron reduction on the stability of scorodite and arsenic mobilization. *Hydrometallurgy*, v. 164, p. 228–237, 2016.

ZHU, Ningyuan; QIAO, Jun; YE, Yanfang; YAN, Tingmei. Synthesis of mesoporous bismuth-impregnated aluminum oxide for arsenic removal: Adsorption mechanism study and

application to a lab-scale column. *Journal of Environmental Management*, v. 211, p. 73–82, 2018.

ZIGLIO, Beatriz Raimundo; BEZERRA, José Ranieri Mazile Vidal; BRANCO, Ivanise Guilherme; BASTOS, Reinaldo; RIGO, Maurício. Elaboração de Pães com Adição de Farinha de Sabugo de Milho. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 9, n. 1, p. 115–128, 2007.