UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RAQUEL DUARTE DE ALMEIDA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCALUMITA PARA REMOÇÃO DE FLUORETO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

RIO DE JANEIRO - RJ

2018

Raquel Duarte de Almeida

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCALUMITA PARA REMOÇÃO DE FLUORETO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadoras: Profª. Drª. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza (EQ-UFRJ)

Profª. Drª. Juacyara Carbonelli Campos (EQ-UFRJ)

RIO DE JANEIRO - RJ

2018

AA447s

Almeida, Raquel Duarte de
Síntese e caracterização de hidrocalumita para remoção de fluoreto de soluções aquosas / Raquel Duarte de Almeida. -- Rio de Janeiro, 2018.
135 f.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Coorientadora: Juacyara Carbonelli Campos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. fluoreto. 2. hidrocalumita. 3. adsorção. 4. troca iônica. 5. precipitação. I. de Mattos Vieira Mello Souza, Mariana, orient. II. Carbonelli Campos, Juacyara, coorient. III. Título.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROCALUMITA PARA REMOÇÃO DE FLUORETO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Raquel Duarte de Almeida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientada por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc., EPQB/UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc., EPQB/UFRJ.

Aprovada em 05 de abril de 2018 por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc., EPQB/UFRJ.

Robinson Luciano Manfro, D. Sc., EPQB/UFRJ.

Daniele Maia Bila, D. Sc., UERJ.

Rio de Janeiro

2018

“Que posso eu oferecer ao Deus Eterno

por tudo o que ele me tem dado?”

Salmos 116 versículo 12

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus, por toda força e auxílio que Ele tem me dado durante toda a minha vida e por nunca me deixar desistir diante das dificuldades. Sem o seu grande amor e misericórdia por mim, os quais não sou merecedora, nada disto seria possível.

Agradeço aos meus pais, Anselmo e Sueli, por todo apoio e por nunca medirem esforços para me proporcionar uma boa educação. Obrigada pelo apoio financeiro, emocional e, principalmente, pelas orações.

Agradeço à minha irmã, Débora, que tem sido uma grande amiga em todas as horas. Por estar sempre pronta a me ouvir e dar bons conselhos. Obrigada também pelas orações e por todo incentivo.

Agradeço às minhas orientadoras, Mariana e Juacyara, por toda paciência e ensino que me concederam durante a conclusão desta pesquisa. Obrigada de coração, gostei muito de trabalhar com as senhoras.

Agradeço aos meus amigos do LabTech por todos os momentos que compartilhamos juntos. Foi muito bom conhecê-los e compartilhar os dias de laboratório com vocês.

Agradeço ao Thiago Marconcini por me auxiliar no início da minha pesquisa, transmitindo seus conhecimentos, e pelos testes de ATG-ATD.

Agradeço à Juliana Gonçalves por todo apoio que tem me dado, pelas explicações de algumas dúvidas, pelas caronas, pelos chocolates pós almoço e pelas risadas. Valeu, Ju, você é um doce de pessoa!

Agradeço ao João e a Isabelle por me ajudarem e socorrerem sempre que precisei durante o meu trabalho. E, também, pelas risadas e momentos de descontração.

Agradeço à Chaline, à Isabella e à Aline pelos momentos muito agradáveis que passamos juntas.

Agradeço aos meus amigos do LabTare por me ajudarem sempre que precisei e pelos momentos de descontração no laboratório. Em especial, agradeço à Alyne e à Rafaela pelas conversas, risadas e até mesmo pelas preocupações que compartilhamos.

Agradeço ao Leandro por me ajudar na realização das análises no cromatógrafo.

Finalmente, gostaria de agradecer à banca por ter aceito meu convite tão prontamente em avaliar este trabalho.

RESUMO

ALMEIDA, Raquel Duarte de. **Síntese e caracterização de hidrocalumita para remoção de fluoreto de soluções aquosas.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Os íons fluoretos podem proporcionar efeitos benéficos aos seres humanos quando ingeridos em baixas quantidades. No entanto, em grandes quantidades e por um período prolongado de tempo, uma série de doenças podem ser ocasionadas aos seres humanos. Estes íons podem ser encontrados em altas concentrações nas águas superficiais ou subterrâneas devido a processos naturais ou por ações antropogênicas. A Resolução CONAMA n° 430/2011 e a Norma Técnica NT-202.R10 estabelecem que a concentração máxima permitida destes íons em efluentes que se destinam ao descarte nos corpos hídricos é de 10 $mg.L^{-1}$. Desta forma, muitas tecnologias têm sido empregadas no tratamento destes efluentes, como a coagulação, a precipitação, os processos de separação por membranas, entre outros. Nos últimos anos, alguns estudos têm mostrado que o uso de hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrocalumita é bastante eficiente na remoção de ânions contidos em efluentes. Desta forma, este trabalho visa avaliar a capacidade de hidrocalumitas sintetizadas por duas metodologias diferentes e de hidrocalumita calcinada a 400 °C em reduzir o conteúdo de íons fluoretos presentes em soluções aquosas de concentrações de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ a um nível abaixo do permitido pela legislação ambiental. Além disso, também se objetivou compreender melhor os mecanismos envolvidos na remoção dos íons fluoretos por estes materiais sólidos. As hidrocalumitas sintetizadas pelas duas diferentes metodologias foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), fisissorção de N_2 e análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD). As reações foram realizadas em uma mesa agitadora sob uma agitação de 168 rpm, a temperatura ambiente, através do contato de 100 mL de solução aquosa com 0,2 g de hidrocalumita. Pela análise dos testes adsortivos, percebeu-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. Após o tratamento das soluções aquosas de concentração de 30 mg $F^-.L^{-1}$ pelas hidrocalumitas, estas apresentaram uma concentração final menor que 0,5 mg $F^-.L^{-1}$. E verificou-se que os mecanismos de remoção destes íons foram através de troca iônica e adsorção. Já o tratamento das soluções aquosas com concentração inicial de 380 mg $F^-.L^{-1}$, observou-se uma redução do conteúdo para valores inferiores a 3 mg $F^-.L^{-1}$, sendo os mecanismos de remoção envolvidos neste processo, a adsorção e a precipitação de fluoreto de cálcio (CaF_2). Sendo assim, pode-se concluir que as hidrocalumitas testadas apresentaram uma boa capacidade de reduzir os conteúdos de íons fluoretos a níveis inferiores a 10 mg $F^-.L^{-1}$, mostrando que estes materiais são uma boa alternativa no tratamento de efluentes.

Palavras chaves: fluoreto, hidrocalumita, adsorção, troca iônica, precipitação.

ABSTRACT

ALMEIDA, Raquel Duarte de. **Synthesis and characterization of hydrocalumite for removal of fluoride from aqueous solutions.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Fluoride can provide beneficial effects to humans when ingested in low amounts. However, in large quantities and for a long time, some diseases can be caused to humans. These ions can be found in high concentrations in surface water or groundwater due to natural processes or anthropogenic actions. The Resolution CONAMA No. 430/2011 and Technical Standard NT-202.R10 establish that the maximum concentration of these ions in effluents destined for disposal in the water bodies is 10 $mg.L^{-1}$. Thus, many technologies have been used in the treatment of these effluents, such as coagulation, precipitation, membrane separation processes, among others. In recent years, some studies have shown that the use of hydrocalumite is efficient in the removal of anions in effluents. Thus, this work aims to evaluate the ability of the hydrocalumites synthesized by two different methodologies and of the hydrocalumite calcined at 400 °C in reducing the content of fluoride present in aqueous solutions with concentrations of 30 and 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ at a level below permitted by environmental legislation. In addition, it was also aimed to understand the mechanisms involved in the removal of fluoride by these solid materials. The hydrocalumites synthesized by the two different methodologies were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX), N_2 adsorption-desorption isotherm and thermogravimetric and thermodifferential analysis. Reactions were carried out on a shaker table under a stirring of 168 rpm at room temperature by the contact of 100 mL of aqueous solution with 0.2 g of hydrocalumite. By the adsorption tests, it was observed that the experimental data fit better the Langmuir isotherm. After treatment of the aqueous solution with 30 mg $F^{-}.L^{-1}$ by hydrocalumines, these reached a final concentration lower than 0.5 mg $F^{-}.L^{-1}$. It was observed that the removal mechanisms of these ions were through ion exchange and adsorption. The treatment of aqueous solution with an initial concentration of 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ provided a reduction in the content to values below 3 mg $F^{-}.L^{-1}$. The removal mechanisms involved in this process are the adsorption and precipitation of calcium fluoride (CaF_2). Thus, it can be concluded that the hydrocalumites tested had a good ability to reduce the contents of fluoride to levels lower than 10 mg $F^{-}.L^{-1}$, showing that these materials are a good alternative for effluent treatment.

Keywords: fluoride, hydrocalumite, adsorption, ion exchange, precipitation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Quantidade de íons fluoretos (em $mg.L^{-1}$) presentes nas águas em alguns países.....18
Figura 2: (a) Caso de fluorose dentária (b) Caso de fluorose esquelética em criança (c) Caso de fluorose esquelética em um adulto de meia idade.....20
Figura 3: Representação esquemática da estrutura da brucita.....30
Figura 4: Representação esquemática da estrutura de um HDL.....30
Figura 5: Representação esquemática das possíveis posições das moléculas de água na estrutura do HDL.....35
Figura 6: Representação esquemática do composto hidrocalumita.....36
Figura 7: Representação esquemática do processo de regeneração do precursor calcinado.....45
Figura 8: Representação esquemática da transformação da hidrocalumita em um óxido misto de cálcio e alumínio.....46
Figura 9: Padrão de DRX para (a) o material com razão molar 2:1 e (b) o material de razão 2:1 calcinado a 750 °C- ● picos característicos da fase CaO.....47
Figura 10: Análise espectral de massa (referente ao sinal da água e do CO_2) dos materiais com razão molar Ca/Al igual a 2:1 e 12:14 calcinados a 750 °C.....48
Figura 11: Sistema de preparo da hidrocalumita (A – Solução A; B – Solução B; C – mistura água deionizada/etanol).....57
Figura 12: Fluxograma esquemático de preparo da hidrocalumita pela metodologia 1.....58
Figura 13: Fluxograma esquemático do preparo da hidrocalumita pela metodologia 2.....60
Figura 14: Difratogramas das hidrocalumitas sintetizadas seguindo as metodologias 1 e 2.....76
Figura 15: Isotermas de adsorção/dessorção da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1 (Hidrocalumita (Met 1)) e da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 (Hidrocalumita (Met 2)).....80
Figura 16: Curvas de ATG-ATD da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1.....81
Figura 17: Curvas de ATG-ATD para a hidrocalumita sintetizada seguindo a metodologia 2.....84
Figura 18: Difratogramas da hidrocalumita (Met 1) calcinada nas temperaturas de 200 °C (a), 300 °C (b), 400 °C (c), 500 °C (d), 600 °C (e), 700 °C (f) e 800 °C (g).....87
Figura 19: Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 30 $mg.L^{-1}$.....91

Figura 20: Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$.....92
Figura 21: Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 1000 mg $F^-.L^{-1}$.....92
Figura 22: Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 2000 mg $F^-.L^{-1}$. 92
Figura 23: Curvas de concentração final de íons fluoretos em função do tempo de contato com a hidrocalumita (Met 1) nas proporções de 0,1 g/100 mL, 0,15 g/100 mL e 0,2 g/100 mL.....96
Figura 24: Curvas de concentrações finais de íons fluoretos em função do tempo de contato com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C partindo de soluções sintéticas contendo 30 mg $F^-.L^-$.....98
Figura 25: Curvas de concentrações finais de íons fluoretos em função do tempo de contato com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C partindo de soluções sintéticas contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$.....98
Figura 26: Difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) (F30S(Met 1)) e após o tratamento da solução sintética contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) (F380S(Met 1)).....104
Figura 27: Difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) (F30S(Met 2)) e após o tratamento da solução sintética contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) (F380S(Met 2)).....108
Figura 28: Difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C (F30SC400) e após o tratamento da solução sintética contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C (F380SC400).....112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de íons fluoretos presentes em alguns efluentes.....19
Tabela 2: Efeitos dos íons fluoretos dissolvidos na água sobre a saúde humana.....20
Tabela 3: Possíveis combinações de cátions na formação de HDLs.....32
Tabela 4: Fatores que influenciam a síntese dos HDLs.....33
Tabela 5: Exemplos de compostos tipo hidrocalumita sintéticos.....34
Tabela 6: Capacidade de regeneração de diferentes HDLs após o processo de calcinação.....50
Tabela 7: Intervalos de tempo utilizados para cada teste de avaliação da capacidade de remoção dos íons fluoretos pela hidrocalumita.....62
Tabela 8: Intervalos de tempo utilizados para realizar as medidas de concentrações de íons fluoretos após contato das soluções sintéticas com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.....64
Tabela 9: Massas das hidrocalumitas utilizadas nos testes de estudo da capacidade de incorporação dos íons fluoretos na estrutura da hidrocalumita.....65
Tabela 10: Composição química da hidrocalumita (Met 1) e da hidrocalumita (Met 2).....74
Tabela 11: Características texturais das hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2.....78
Tabela 12: Faixas de temperaturas e perdas de massa observadas para as hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2.....85
Tabela 13: Resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para a hidrocalumita (Met 1) calcinada nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C.....90
Tabela 14: Parâmetros obtidos para o ajuste dos dados experimentais das reações entre as hidrocalumitas e as soluções sintéticas com concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.....100
Tabela 15: Composição química (% em massa) das hidrocalumitas e dos sólidos recuperados após as reações das hidrocalumitas com as soluções sintéticas.....106
Tabela 16: Valores obtidos para as concentrações dos íons presentes nas soluções líquidas e o pH antes e após as reações com a hidrocalumita (Met 1).....106
Tabela 17: Valores obtidos para as concentrações dos íons presentes nas soluções líquidas e o pH antes e após as reações com a hidrocalumita (Met 2).....109

Tabela 18: Valores obtidos para as concentrações dos íons presentes nas soluções líquidas e o pH antes e após as reações com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.....113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

WHO - World Health Organization

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

PSM – Processos de Separação por Membranas

DQO – Demanda Química de Oxigênio

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

UV_{254} – Absorbância a 254 nm

IF – Intensidade de Fluorescência

HDC – Hidrocalumita

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

rpm – rotações por minuto

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 15
1.1 Introdução 15
1.2 Objetivos 16
1.2.1 Objetivo geral 16
1.2.2 Objetivos específicos 17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
2.1 Influência dos íons fluoretos na saúde humana 18
2.2 Tecnologias de tratamento de efluentes contendo íons fluoretos 21
2.2.1 Precipitação 21
2.2.2 Processos de separação por membranas (PSM) 24
2.2.3 Troca iônica 26
2.2.4 Adsorção 27
2.3 Hidróxidos duplos lamelares 29
2.3.1 Hidrocalumitas 33
2.3.2 Métodos de síntese de HDL 39
2.3.2.1 Métodos de síntese direta 40
2.3.2.2 Métodos de síntese indireta 43
2.3.3 Decomposição térmica da hidrocalumita 45
2.3.4 Propriedades texturais da hidrocalumita 50
2.4 Aplicações da hidrocalumita no tratamento de águas e efluentes 51
3 MATERIAIS E MÉTODOS 56
3.1 Solução sintética contendo fluoreto 56
3.2 Hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita 56
3.2.1 Síntese do hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita (HDC) 56
3.2.2 Calcinação do hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita 60
3.3 Remoção de íons fluoretos de soluções sintéticas por hidrocalumita não calcinada e calcinada 61
3.3.1 Avaliação da capacidade de remoção dos íons fluoretos pela hidrocalumita 61
3.3.2 Determinação da massa de hidrocalumita utilizada nos testes de remoção 62
3.3.3 Testes de remoção de íons fluoretos utilizando a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita calcinada 63
3.3.4 Estudo para avaliar a capacidade da hidrocalumita em incorporar os íons fluoretos em sua estrutura 64
3.3.5 Determinação dos mecanismos envolvidos na remoção dos íons fluoretos 68

3.4 Metodologia analítica 68
3.4.1 Caracterização das fases sólidas 68
3.4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX) 69
3.4.1.2 Difração de raios X (DRX) 69
3.4.1.3 Análise textural 69
3.4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) 70
3.4.2 Análise da fase líquida 70
3.4.2.1 Medição do pH 70
3.4.2.2 Medição dos íons fluoretos 71
3.4.2.3 Medição dos íons cloreto 72
3.4.2.4 Medição do íon cálcio 72
3.4.2.5 Medição do íon alumínio 72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 74
4.1 Caracterização da hidrocalumita 74
4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX) 74
4.1.2 Difração de raios X (DRX) 76
4.1.3 Análise textural 78
4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) 80
4.2 Estudo da calcinação da hidrocalumita em diversas temperaturas 86
4.3 Ensaios de remoção de íons fluoretos 91
4.3.1 Avaliação da concentração máxima de íons fluoretos removidos 91
4.3.2 Avaliação da massa de hidrocalumita a ser utilizada nos testes de remoção 95
4.3.3 Avaliação da remoção dos íons fluoretos pelas hidrocalumitas obtidas por diferentes metodologias 97
4.3.4 Avaliação da capacidade da hidrocalumita em incorporar os íons fluoretos em sua estrutura 100
4.3.5 Estudo dos mecanismos envolvidos na remoção dos íons fluoretos 103
4.4 Estudo proposto para a remoção dos íons alumínio presentes nas soluções aquosas após o tratamento 115
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 117
5.1 Conclusões 117
5.2 Sugestões 118
REFERÊNCIAS 120
APÊNDICE A 129

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Os íons fluoretos são um importante micronutriente para os seres humanos, pois ao serem ingeridos em pequena quantidade trazem benefícios para a saúde humana. É possível encontrar estes íons em alimentos, adicionados a água própria para consumo e até mesmo em produtos de cuidados dentais, com o objetivo de prevenir cáries dentárias (HOSNI; SRASRA, 2011; THEISS et al., 2014).

No entanto, os íons fluoretos podem ser encontrados em altas concentrações em águas superficiais e subterrâneas devido a processos naturais, como a lenta dissolução de rochas que contêm íons fluoretos, ou ações antropogênicas, como o lançamento de efluentes em mares e rios (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; TEIXEIRA et al., 2018). A exposição por um longo tempo a águas contendo altas concentrações de íons fluoretos pode acarretar em sérias consequências para a saúde humana, sendo os problemas mais relatados as fluoroses dental e esquelética (THEISS et al., 2014).

Cada país possui sua própria regulamentação quanto a concentração máxima permitida de íons fluoretos presentes em efluentes que serão descartados nos corpos hídricos. No Brasil, determina-se que a concentração máxima deve ser de 10 $mg.L^{-1}$ de acordo com a Resolução CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011). A Norma Técnica NT-202.R10 do estado do Rio de Janeiro estabelece também que a concentração máxima permitida de íons fluoretos seja de 10 $mg.L^{-1}$ (RIO DE JANEIRO, 1986).

Atualmente, existem muitas tecnologias empregadas com o intuito de remover os íons fluoretos presentes em águas e efluentes. As mais comuns são: coagulação, precipitação, processos de separação por membranas, tratamentos eletroquímicos, adsorção e troca-iônica (HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014). Apesar das técnicas de coagulação, precipitação, eletroquímica e separação por membranas serem altamente eficientes na remoção dos íons fluoretos, existem algumas desvantagens como o alto custo para instalação e/ou manutenção do processo e a possibilidade de gerar subprodutos tóxicos (TEIXEIRA et al., 2018).

Nos últimos anos, alguns estudos têm testado o uso de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) na remoção de íons fluoretos presentes em soluções aquosas (GUO; TIAN, 2013; HOSNI; SRASRA, 2011; TEIXEIRA et al., 2018; DAS; DAS; PARIDA, 2003; LV, 2006). O

uso crescente destes compostos na remoção destes ânions ou outros tipos de ânions é devido a possibilidade de sintetizá-los em soluções aquosas a partir de precursores de baixo custo (HOSNI; SRASRA, 2011).

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são argilas aniônicas que possuem uma estrutura lamelar similar ao do mineral brucita $Mg(OH)_2$, onde alguns cátions Mg^{2+} são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes (M^{3+}) (THEISS et al., 2014). Esta substituição parcial de cátions divalentes por cátions trivalentes origina um excesso de cargas positivas nas camadas lamelares, que são compensadas por ânions que se localizam na região interlamelar (GUO; TIAN, 2013). Estes HDLs podem ser representados pela fórmula geral $[Mg^{+2}{}_{1-x}\ Al^{+3}{}_{x}\ (OH)_2]\ (A^{-m})_{x/m}.nH_2O$, onde A^{-m} representa o ânion que se localiza na região interlamelar (SOUZA, 2008).

Algumas modificações na estrutura destes HDLs podem ser feitas, de forma que os cátions divalentes Mg^{2+} e trivalentes Al^{3+} presentes nas camadas lamelares sejam substituídos por outros tipos de cátions, além dos ânions interlamelares também poderem ser substituídos por outros tipos de ânions. Um exemplo é a estrutura da hidrocalumita que possui como cátions divalentes e trivalentes presentes nas camadas lamelares o Ca^{2+} e o Al^{3+}, respectivamente, e como ânions interlamelares o Cl^- (GUO; TIAN, 2013). As hidrocalumitas têm sido utilizadas em alguns estudos descritos na literatura na remoção de ânions presentes em efluentes.

Neste estudo, inicialmente a hidrocalumita foi sintetizada e caracterizada através de várias técnicas com o objetivo de compreender as características específicas deste mineral. Posteriormente, a hidrocalumita foi testada em reações químicas com soluções aquosas contendo íons fluoretos, a fim de verificar a capacidade deste composto em remover estes íons e os mecanismos envolvidos durante o processo de remoção.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Esta dissertação tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar hidróxidos duplos lamelares tipo hidrocalumita, além de avaliar a capacidade deste material em reduzir a concentração de íons fluoretos presentes em soluções aquosas, que se destinam ao descarte em corpos hídricos, para níveis abaixo do permitido pela legislação brasileira.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterização por difração de raios X, fisissorção de N_2, análise termogravimétrica e termodiferencial e fluorescência de raios X dos hidróxidos duplos lamelares tipo hidrocalumita sintetizados através do método de coprecipitação a pH constante por duas metodologias diferentes.
- Avaliação dos efeitos da calcinação da hidrocalumita nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C, nas propriedades texturais, estruturais e morfológicas. E a partir disto, escolher uma hidrocalumita calcinada para ser testada na remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções aquosas.
- Avaliação da capacidade de remoção dos íons fluoretos através do uso das hidrocalumitas sintetizadas pelas diferentes metodologias e da hidrocalumita calcinada a 400 °C, a fim de alcançar concentrações finais de fluoretos menores que a concentração permitida pela legislação brasileira para efluentes destinados ao descarte.
- Avaliação dos mecanismos de remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções aquosas através do uso das hidrocalumitas sintetizadas pelas duas metodologias e pelo uso da hidrocalumita calcinada a 400 °C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Influência dos íons fluoretos na saúde humana

Os íons fluoretos encontrados em águas subterrâneas e superficiais podem ser originados pela ação do homem ou pela ação da natureza (GUO; TIAN, 2013). Várias regiões da África, Estados Unidos, Argentina, Bulgária, China, Etiópia, Irã, Coréia e México tem enfrentado problemas relacionados a altas concentrações de íons fluoretos em suas águas. E isto tem acarretado diversos problemas de saúde às suas populações (SHARMA et al., 2017). A Figura 1 apresenta a quantidade de íons fluoretos presentes nas águas de alguns países.

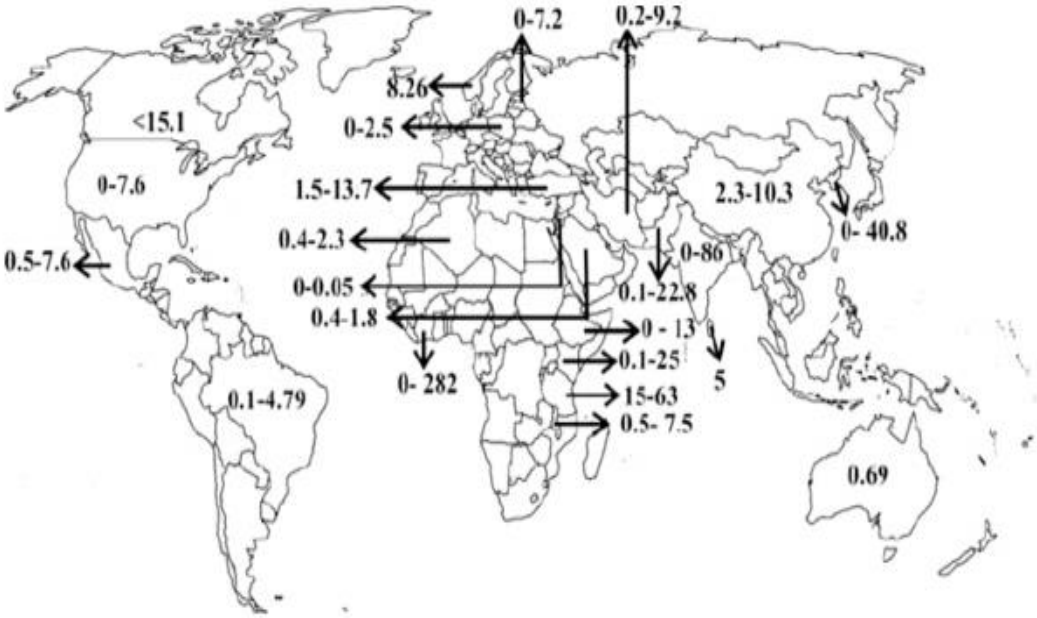


Figura 1 - Quantidade de íons fluoretos (em $mg.L^{-1}$) presentes nas águas em alguns países (SHARMA et al., 2017).

O elemento químico Flúor, por ser bastante reativo, não é encontrado na natureza na sua forma elementar e sim na forma de seu íon F^-. Este íon pode estar presente em rochas na forma de minerais, como fluorita (CaF_2), fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$) e criolita (Na_3AlF_6) (VIEIRA, 2010). O fornecimento deste íon aos ambientes aquáticos pode ser devido a um processo natural de lenta dissolução de rochas que contenham estes minerais em sua composição (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011).

Além dos processos naturais como meios de provimento de íons fluoretos aos corpos hídricos, há também a ação do homem, que através de processos industriais lançam seus

efluentes contendo altas concentrações de íons fluoretos em corpos d'água. Como exemplo, podemos citar os processos de produção de vidro e cerâmica, produção de fosfato e fertilizantes, de fabricação de semicondutores, de fundições de alumínio, nucleares, de galvanoplastia, extração de berílio, de células fotovoltaicas, entre outros (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; BASTOS, 2017). Os efluentes gerados por estas indústrias possuem uma concentração de F^- na faixa de uma dezena a milhares de $mg.L^{-1}$ (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). Em processos de produção de fosfato, a quantidade de íons fluoretos presentes nos efluentes gerados pode alcançar cerca de 3000 $mg.L^{-1}$ (SHEN; SCHÄFER, 2014). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de efluentes contendo altas concentrações de íons fluoretos.

Tabela 1 – Concentrações de íons fluoretos presentes em alguns efluentes.

Tipo do efluente	Concentração de F^- ($mg.L^{-1}$)	Fonte
Efluente de mineração	162,15 ± 4,56	(TEIXEIRA et al., 2018)
Efluente de manufatura de semicondutores	626,5 ± 29,7	(LEE; LI; LIU, 2015)
Efluente oriundo de planta de fertilizantes fosfáticos	1225	(GOUIDER; FEKI; SAYADI, 2013)
Efluente oriundo de planta de produção de AlF_3	3200	(EZZEDDINE; MEFTAH; HANNACHI, 2015)

A presença de íons fluoretos na água ingerida pelos seres humanos pode ter efeitos benéficos ou danosos à saúde, dependendo da concentração e do tempo de exposição destes íons pelos indivíduos. A presença de íons F^- em baixas concentrações na água consumida pelo homem apresenta efeitos benéficos para a saúde, como a redução da taxa de cáries dentárias principalmente entre as crianças. No entanto, a ingestão de altas concentrações de F^- por um período prolongado de tempo pode gerar várias doenças, como osteoporose, artrite, ossos fracos, câncer, infertilidade, danos cerebrais, doença de Alzheimer, desordem na tireoide, fluorose dental e esquelética, câncer de ossos em homens jovens, entre outros problemas (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; SHARMA et al., 2017). Algumas pesquisas ainda indicam que a exposição a excesso de íons fluoretos está associada ao aumento da taxa de cálculos renais, a redução da funcionalidade da glândula tireoide e até mesmo a diminuição do quociente de inteligência entre as crianças (SHEN; SCHÄFER, 2014).

As fluoroses dental e esquelética (Figura 2) são os sintomas mais comuns encontrados nos indivíduos expostos a altas concentrações de fluoretos. A fluorose dental tem ocorrência durante a fase inicial de formação dos dentes dos seres humanos devido ao excesso de ingestão de flúor e é caracterizada pelo aparecimento de manchas no esmalte dentário ou até erosões dos dentes. Já a fluorose esquelética é caracterizada pelo aparecimento de dores pelo corpo (como na região lombar e do pescoço) ou até mesmo a calcificação dos ligamentos e hiper-densidade óssea, que podem gerar invalidez ou até mesmo a morte em casos mais severos (GUO; TIAN, 2013; CORTECCI, 2005)

(a) (b) (c)

Figura 2 - (a) Caso de fluorose dentária (b) Caso de fluorose esquelética em criança (c) Caso de fluorose esquelética em um adulto de meia idade (SHEN; SCHÄFER, 2014).

A Tabela 2 mostra os efeitos dos íons fluoretos dissolvidos na água sobre a saúde humana.

Tabela 2 - Efeitos dos íons fluoretos dissolvidos na água sobre a saúde humana (CORTECCI, 2005).

Concentração em $mg.L^{-1}$	Efeitos sobre a saúde humana
0,0 – 0,5	Não evita cárie dentária
0,5 – 1,5	Evita enfraquecimento dos dentes, com efeitos benéficos sobre a saúde
1,5 – 4,0	Fluorose dental (manchas nos dentes)
4,0 – 10,0	Fluorose dental. Fluorose esquelética (dores nas costas e ossos do pescoço)
>10,0	Fluorose deformante

Em virtude destes diversos efeitos na saúde humana, o despejo em corpos hídricos dos efluentes industriais que possuem altas concentrações de íons fluoretos deve ser severamente regulado. No Brasil, o órgão regulamentador CONAMA estipulou através da Resolução CONAMA n° 430/2011 que o limite máximo de íons fluoretos presentes nos efluentes ao serem lançados deve ser de 10 $mg.L^{-1}$ (BRASIL, 2011). No estado do Rio de Janeiro, a Norma Técnica NT-202.R10 estabelece também que a concentração máxima permitida de íons fluoretos em efluentes destinados ao descarte seja de 10 $mg.L^{-1}$ (RIO DE JANEIRO, 1986). Isto tem por objetivo preservar a integridade dos corpos d'água receptores, que posteriormente poderão ser utilizados em diversas atividades, como por exemplo o abastecimento público (CAVALCANTI, 2009).

Por consequência de todos estes efeitos nocivos que os íons fluoretos podem ocasionar nos seres humanos e visando alcançar os limites estabelecidos pelos órgãos regulamentadores, muitas tecnologias de tratamento de efluentes e de águas estão sendo estudadas com o objetivo de se encontrar uma tecnologia eficiente capaz de remover o excesso destes íons.

2.2 Tecnologias de tratamento de efluentes contendo íons fluoretos

As técnicas investigadas, até o momento, com o objetivo de remover a quantidade de íons fluoretos em excesso presentes em efluentes e em águas destinadas ao consumo humano, podem ser agrupadas nos seguintes grupos: precipitação, membranas, troca iônica e adsorção (HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014).

2.2.1 Precipitação

Os íons fluoretos podem ser removidos de duas formas pelo processo de precipitação, sendo elas (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008):

- Através da precipitação dos íons fluoretos, devido a reações químicas com reagentes químicos adequados adicionados ao processo.
- Através da coprecipitação dos íons fluoretos, que são envolvidos no precipitado de macro componentes presentes na mesma solução, formando desta maneira sólidos mistos.

Estes processos de precipitação e coprecipitação podem ocorrer por meio de diversas espécies químicas, como: hidróxido de cálcio, óxido de magnésio, mistura de cloreto de cálcio com fosfato monossódico, sais de alumínio, hidróxido de cálcio e $Al(OH)_4^-$ (processo Nalgonda), entre outros.

- Precipitação do fluoreto:

- Hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$):

O hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) reage com os íons fluoretos e precipita como o composto CaF_2 de baixa solubilidade (Kps = $3x10^{-11}$ em 25 °C) (Equação 1). Esta tecnologia de precipitação é muito utilizada por ser barata e por ser capaz de tratar efluentes ou águas superficiais com altos conteúdos de íons fluoretos (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

$$Ca(OH)_2 + 2F^- \rightarrow CaF_2 \downarrow + 2OH^- \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Apesar deste método ser barato, existem algumas desvantagens que o limitam bastante e até o inviabilizam como um método de remoção de íons fluoretos. Pode-se citar a incapacidade de diminuir a concentração de fluoretos presentes na solução para valores desejáveis de 1,0 $mg.L^{-1}$, sendo necessário a aplicação de um processo posterior para remover a quantidade residual de fluoretos, acarretando desta forma no aumento do custo operacional e geração de lodo. Uma outra desvantagem é a baixa sedimentabilidade do precipitado, acarretando em uma concentração de fluoreto residual, aumento da força iônica e dureza da solução. No entanto, a combinação de hidróxido de cálcio com $CaCl_2$ pode melhorar a remoção dos íons fluoretos (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

- Óxido de Magnésio:

Ao se adicionar óxido de magnésio em efluentes e águas superficiais contendo íons fluoretos, inicialmente ocorre hidratação deste óxido conforme a Equação 2 (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \qquad \text{(Eq. 2)}$$

E posteriormente, o hidróxido de magnésio formado combina-se com os íons fluoretos presentes na solução gerando o composto MgF_2 pouco solúvel (Eq. 3) (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

$$Mg(OH)_2 + 2F^- \rightarrow MgF_2 \downarrow + 2OH^- \qquad \text{(Eq. 3)}$$

- Mistura de cloreto de cálcio com fosfato monossódico:

A remoção dos íons fluoretos pelo uso dos reagentes químicos cloreto de cálcio ($CaCl_2.2H_2O$) e fosfato monossódico ($NaH_2PO_4.H_2O$) ocorre através da precipitação de

fluoreto de cálcio e/ou fluorapatita (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008). As Equações 4-7 exemplificam este processo:

$$CaCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^{-} + 2H_2O \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$NaH_2PO_4 \cdot H_2O \rightarrow PO^{3-}{}_4 + Na^{+} + 2H^{+} + H_2O \quad \text{(Eq. 5)}$$

$$Ca^{2+} + 2F^{-} \rightarrow CaF_2 \downarrow \quad \text{(Eq. 6)}$$

$$10Ca^{2+} + 6PO^{-}{}_4 + 2F^{-} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 \downarrow \quad \text{(Eq. 7)}$$

Uma desvantagem deste método é a lenta cinética de reação. No entanto, uma maneira de solucionar este problema é por intermédio de uma coluna de leito fixo preenchido com carvão saturado de origem óssea que atua como um filtro para o precipitado. Desta forma, a solução contendo os íons fluoretos misturada aos reagentes cloreto de cálcio e fosfato monossódico é alimentada a coluna e recolhe-se a água tratada em um tanque através da ação da gravidade. Esta tecnologia é muito empregada na Tanzânia e no Quênia para o tratamento de águas contendo uma concentração em média de 10 $mg.L^{-1}$ (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

- Coprecipitação de fluoreto:

- Sais de alumínio:

A remoção de íons fluoretos por meio desta tecnologia é bastante complexa. Ao se adicionar sais de alumínio na água em quantidades superiores ao limite de solubilidade do hidróxido de alumínio, estes sais se dissolvem e os íons Al^{3+} são hidratados formando o íon $Al(H_2O)_6{}^{3+}$, que posteriormente sofre inúmeras outras hidrólises formando complexos hidróxidos mononucleares, dinucleares, polinucleares, até resultar na precipitação do hidróxido de alumínio (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008). As Equações 8-13 descrevem esta etapa.

$$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2{}^{+} + H^{+} \quad \text{(Eq. 8)}$$

$$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2{}^{+} + 2H^{+} \quad \text{(Eq. 9)}$$

$$7Al^{3+} + 17H_2O \leftrightarrow Al_7(OH)_{17}{}^{4+} + 17H^{+} \quad \text{(Eq. 10)}$$

$$Al(H_2O)_3{}^{+6} + H_2O \leftrightarrow Al(H_2O)_5(OH)_2 + H_3O^{+} \quad \text{(Eq. 11)}$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3H^{+} \quad \text{(Eq. 12)}$$

$$Al^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{-}{}_4 + 4H^{+} \quad \text{(Eq. 13)}$$

Estes complexos hidróxidos são adsorvidos na superfície dos coloides, desestabilizando-os e consequentemente neutralizando-os. A remoção dos íons fluoretos ocorre através do envolvimento destes nos flocos de $Al(OH)_3$ (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

Esta técnica possui algumas desvantagens, como por exemplo: formação de um lodo com altas quantidades de alumínio e fluoreto, a eficiência do processo depende do pH e da coexistência de ânions, necessidade de desidratar o lodo antes do descarte, água tratada apresenta elevado pH final e elevada concentração de alumínio residual (acima dos limites permitidos pela WHO - 0,2 $mg.L^{-1}$). Esta última desvantagem citada pode ocasionar sérios problemas de saúde aos humanos (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008; HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014).

- Processo Nalgonda:

Esta técnica baseia-se na adição de sais de alumínio e hidróxido de cálcio à água contendo os íons fluoretos, seguida por uma etapa de agitação rápida, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção com hipoclorito de cálcio (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

As vantagens desta técnica são o baixo custo para se iniciar o processo e a eficácia. No entanto, suas desvantagens são: o alto custo de manutenção do processo, o sabor ruim presente na água após o tratamento, a necessidade de grandes áreas destinadas à secagem do lodo e quantidade de alumínio residual na água após o tratamento (JADHAV et al., 2015).

2.2.2 Processos de separação por membranas (PSM)

Processos de separação por membranas podem ser utilizadas em uma variedade de aplicações na química, como na área médica, na biotecnologia, na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica ou até no tratamento de efluentes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). A principal característica das membranas ao serem utilizadas em PSM é a capacidade de permitir que um componente pertencente a uma mistura líquida permeie através da membrana sem qualquer restrição, enquanto que outros componentes possuem sua permeação dificultada (BAKER, 2004).

As membranas podem ser divididas em dois grandes grupos, sendo eles: membranas densas ou membranas porosas. Estas membranas, porosas ou densas, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas anisotrópicas são caracterizadas por possuírem uma região superior fina e mais fechada sobreposta a uma região porosa. Quando estas duas regiões são constituídas pelo mesmo material, as membranas são chamadas de anisotrópicas integrais. Caso

sejam formadas por materiais diferentes, são chamadas de anisotrópicas compostas (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

É necessário que uma força motriz atue sobre a membrana para que uma determinada espécie seja transportada através deste material. Geralmente, a força motriz utilizada nos processos de separação por membranas é o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Sendo que, como estes processos de separação são realizados sem a influência da temperatura, então o gradiente de potencial químico pode ser expresso em função do gradiente de pressão e de concentração (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em tratamento de efluentes, os PSM que utilizam a diferença de pressão como força motriz são os de maior empregabilidade (MARQUES, 2016). Estes processos que utilizam a diferença de pressão como força motriz são constituídos de três correntes, sendo elas: a corrente de alimentação, o concentrado (corrente rica nos solutos retidos pela membrana) e permeado (corrente com maior proporção de solvente) (JUDD; JEFFERSON, 2003).

- Osmose inversa

A osmose inversa é um processo de separação de membranas baseada no fenômeno de osmose, em que duas soluções com concentrações diferentes são separadas por uma membrana semipermeável (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2005).

O funcionamento do sistema de osmose inversa é permitido através da aplicação de uma diferença de pressão como força motriz (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Para a realização deste processo, aplica-se pressão do lado da membrana que possui a solução de maior concentração, com o objetivo de inverter o fluxo osmótico natural (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2005). Desta forma, o solvente permeia pela membrana do sentido de maior concentração para o de menor concentração gerando uma corrente altamente concentrada na espécie química retida pela membrana.

Este sistema permite que todo material solúvel ou em suspensão seja retido, como por exemplo sais inorgânicos dissolvidos e pequenas moléculas. Enquanto que o material permeado através das membranas é o solvente (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; WANG; HUNG; SHAMMAS, 2005). As membranas de osmose inversa são principalmente não-porosas e a retenção de íons ocorre entre 95-99,9% (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2005). Este sistema é caracterizado por operar sob altas pressões, em torno de 2000-10000 kPa (WANG; HUNG; SHAMMAS, 2005).

Ndiaye et al. (2005) utilizaram a técnica de osmose inversa para tratar um efluente oriundo de uma indústria eletrônica com conteúdo de íons fluoretos variando na faixa de 450 a

1000 mg.L^{-1}. Para a realização dos testes, utilizou-se uma membrana espiral de poliamida com área efetiva de 2,5 m^2. Estes autores obtiveram bons resultados quanto a retenção dos íons fluoretos, cerca de 98%.

Algumas das desvantagens da utilização desta técnica são: alto consumo de energia necessário para manter a diferença de pressão, possibilidade de ocorrer os fenômenos de *scaling* (precipitação de sais na superfície da membrana) e *fouling* (adsorção de materiais orgânicos ou microrganismos na superfície da membrana) e a geração de uma corrente com elevada concentração dos materiais retidos pela membrana (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008; SILVA, 2016).

- Eletrodiálise

A eletrodiálise é um processo que remove íons de soluções aquosas através de membranas de troca iônica, utilizando como força motriz um campo elétrico aplicado externamente. As membranas seletivas de cátions e ânions são colocadas alternadamente de forma paralela (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008; MOHAPATRA et al., 2009).

Sahli et al. (2007) estudaram a remoção de íons fluoretos de águas subterrâneas salobras por meio da eletrodiálise. O conteúdo de íons fluoretos desta água era de 3,25 mg F^-.L^{-1}. O aparato de eletrodiálise era composto por cinco compartimentos separados alternadamente por membranas de troca catiônica e aniônica. O campo elétrico foi gerado através de dois eletrodos de titânio revestidos com platina que estavam acoplados a um gerador elétrico. Os resultados mostraram que a eletrodiálise possibilitou uma boa remoção dos íons fluoretos a níveis inferiores a 0,91 mg F^-.L^{-1}. No entanto, apesar da boa capacidade de remoção dos íons fluoretos, esta técnica não se mostrou muito conveniente, devido ao alto consumo de energia requerido e problemas de polarização.

A eletrodiálise possui algumas desvantagens: a necessidade de um elevado pré-tratamento da água antes de ser tratada por este processo e a possibilidade de ocorrer o efeito de incrustação na membrana, que pode ser contornado quando este processo ocorre no modo eletrodiálise reversa (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

2.2.3 Troca iônica

Uma das formas de remover os íons fluoretos presentes em águas e efluentes é através do uso de resinas trocadoras de ânions fortemente básicas contendo o sal quaternário de amônio

como grupo funcional ativo (MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2006). A reação de troca aniônica que ocorre entre esta resina e os íons fluoretos é demonstrada na Equação 14:

$$\text{Matriz-}NR_3^+Cl^- + F^- \rightarrow \text{Matriz-}NR_3^+F^- + Cl^- \quad \text{(Eq. 14)}$$

O processo ocorre por meio da substituição dos íons cloretos ligados a coluna pelos íons fluoretos presentes nas soluções aquosas, e este processo sucede até todos os sítios da coluna estarem saturados. Após a saturação, a coluna é retro lavada com uma solução diluída de cloreto de sódio para que os ânions fluoretos possam ser substituídos por novos ânions cloretos e a coluna esteja pronta para um novo ciclo de troca aniônica. A força motriz que impulsiona este processo de troca dos íons cloretos ligados à coluna pelos íons fluoretos presentes nas soluções aquosas é devido à alta eletronegatividade dos íons fluoretos (MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2006).

As vantagens desta técnica são a capacidade de remover cerca de 90-95 % dos íons fluoretos presentes nas águas e efluentes e manter o gosto e a cor dos efluentes sem qualquer alteração (MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2006). No entanto, as desvantagens que esta técnica apresenta são: redução da eficiência na remoção dos íons fluoretos na presença de outros ânions (sulfato, bicarbonato, fosfato, cloreto, hidroxila), a retro lavagem da coluna gera um efluente rico em íons fluoretos que precisa ser tratado antes de ser descartado, alto custo de manutenção e operação e a água tratada pela coluna possui um pH baixo e altas concentrações de íons cloretos (MEENAKSHI; MAHESHWARI, 2006; MOHAPATRA et al., 2009).

2.2.4 Adsorção

A técnica de adsorção é amplamente utilizada no processo de remoção de íons fluoretos devido a sua robustez, sua eficiência, disponibilidade de uma ampla gama de adsorventes, operação simples (JADHAV et al., 2015; HABUDA-STANIĆ; RAVANČIĆ; FLANAGAN, 2014). A escolha de adsorventes adequados, para serem utilizados neste processo, é decidida pelas seguintes características: boa capacidade de adsorção do adsorvente, baixo custo de obtenção do meio adsorvente, simplicidade de operação do processo e possibilidade de regeneração e reutilização do meio. Existem muitos estudos visando o emprego de adsorventes de baixo custo e boa capacidade de remoção de íons fluoretos (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008). A seguir, será brevemente abordado alguns adsorventes possíveis de serem utilizados.

- Alumina ativada:

A alumina ativada é um adsorvente que tem sido bastante pesquisado e utilizado no processo de remoção de íons fluoretos presentes em águas e efluentes. Este adsorvente é um material sólido granular altamente poroso, formado em sua grande maioria por óxido de alumínio (Al_2O_3). Apresenta uma grande área específica, cerca de 200-300 $m^2.g^{-1}$ (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

Alguns fatores podem prejudicar a remoção dos íons fluoretos, sendo eles: o pH do processo, a competição de outros íons que podem estar presentes e a proporção da quantidade de íons fluoretos presentes para a quantidade de alumina (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008).

Apesar do uso de alumina ativada apresentar bastantes benefícios na remoção de íons fluoretos, existem algumas limitações. Quando a alumina ativada está saturada e é regenerada, ocorre uma redução de cerca de 5-10% da quantidade do material, acarretando uma redução de 30-40% de sua capacidade adsortiva com um aumento da presença de alumínio metálico no material (>0,2 $mg.L^{-1}$) (AYOOB; GUPTA; BHAT, 2008). Além disso, a regeneração gera uma solução aquosa rica em íons fluoretos que precisa ser tratada antes de ser descarregada (JADHAV et al., 2015).

- Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Recentemente, muito estudos estão sendo efetuados visando a aplicação de hidróxidos duplos lamelares dos sistemas Mg/Al, Zn/Al, Ni/Al, Co/Al e Li/Al na remoção de íons fluoretos presentes em água e efluentes. HDLs são preparados em meio aquoso a partir de precursores de baixo custo e possuem a capacidade de serem regenerados (JADHAV et al., 2015; THEISS et al., 2014).

Lv (2006) preparou hidróxido duplo lamelar composto por lamelas formadas pelos íons divalentes Mg^{2+} e íons trivalentes Al^{3+} e por ânions CO_3^{2-} na região interlamelar (hidrotalcitas). As razões molares entre os íons divalentes e trivalentes (Mg/Al) foram iguais a 2, 3 e 4. Após a síntese do HDL, este material foi calcinado em diversas temperaturas (200, 400, 500, 600 e 800 °C) em uma mufla por 2 h. Os testes foram realizados com uma relação de 0,2 g de HDL calcinado para 180 mL de solução de fluoreto. A hidrotalcita calcinada a 500 °C e com razão molar igual a 2 foi a que apresentou a maior área superficial, volume de poros e capacidade de remoção dos íons fluoretos (80,12 $mg.g^{-1}$). Também se verificou que o aumento de temperatura afeta negativamente a remoção dos íons fluoretos e que o pH ótimo para se obter uma boa remoção é 6.

Das, Das e Parida (2003) prepararam um hidróxido duplo lamelar composto por lamelas de íons divalentes Zn^{2+} e íons trivalentes Al^{3+} e por íons interlamelares NO_3^- pelo método de coprecipitação a pH constante. Após a síntese, o material foi calcinado a 450 °C por um período de 8 h. Os resultados mostraram que o pH ótimo de operação foi 6, onde se obteve uma porcentagem de remoção dos íons fluoretos de 85%. Além disso, testes mostraram que a máxima capacidade adsortiva do HDL foi de 13,43 $mg.g^{-1}$ para uma dosagem de 0,2 $g.L^{-1}$ de HDL em uma solução de fluoretos com concentração de 10 $mg.L^{-1}$, com o processo sendo operado em pH igual a 6 e temperatura de 30 °C.

2.3 Hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), conhecidos também como argilas aniônicas, tem recebido bastante atenção devido à capacidade de serem utilizados principalmente em processos de catálise heterogênea e remediações ambientais, como por exemplo, a capacidade de remover ânions de soluções aquosas (THEISS et al., 2014; VIEILLE et al., 2003). Encontrar argilas aniônicas na natureza é algo raro em comparação as argilas catiônicas, porém a síntese destes materiais em laboratório e em escala industrial é bastante simples e barato (VACCARI, 1998). A síntese destes materiais pode ser realizada através de diferentes métodos que são capazes de gerar uma grande diversidade de compostos lamelares, que diferem entre si quanto a composição química e as variáveis de preparo. Sendo assim, é possível obter materiais específicos de acordo com o interesse de aplicação (REIS, 2004; ROUSSELOT et al., 2002).

Os hidróxidos duplos lamelares são compostos cuja estrutura é formada pelo empilhamento de camadas lamelares de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes carregadas positivamente, que são balanceadas por ânions e moléculas de água que se encontram na região interlamelar (REIS, 2004).

Para compreender melhor a estrutura dos HDLs, é necessário entender a estrutura da brucita. A brucita é um mineral, cuja fórmula química é $Mg(OH)_2$, que possui uma estrutura octaédrica. Os cátions magnésio ocupam a região central dos octaedros e são coordenados por seis ânions hidroxilas que ocupam os vértices. Estes octaedros compartilham as suas arestas, formando lamelas planas e neutras. Estas lamelas são empilhadas umas sobre as outras através de interações fracas de hidrogênio (REIS, 2004). A Figura 3 representa a estrutura da brucita.

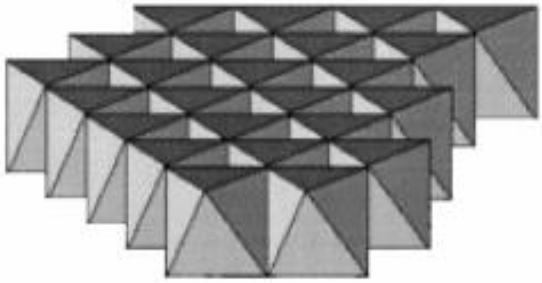


Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da brucita (REIS, 2004).

Se nesta estrutura da brucita, alguns cátions divalentes forem substituídos isomorficamente por cátions trivalentes de raio iônico semelhante, gera-se uma carga líquida positiva nas lamelas. Desta maneira, estas cargas positivas nas lamelas são contrabalanceadas por ânions que ocupam as regiões interlamelares juntamente com as moléculas de água, a fim de manter o sistema eletricamente neutro. Decorrente disto, as lamelas se mantêm empilhadas devido às atrações eletrostáticas das lamelas carregadas positivamente com os ânions presentes nas regiões interlamelares e por interações fracas de hidrogênio (PRADO, 2016; VACCARI, 1998). Esta estrutura formada é conhecida como hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e é representada esquematicamente pela Figura 4.

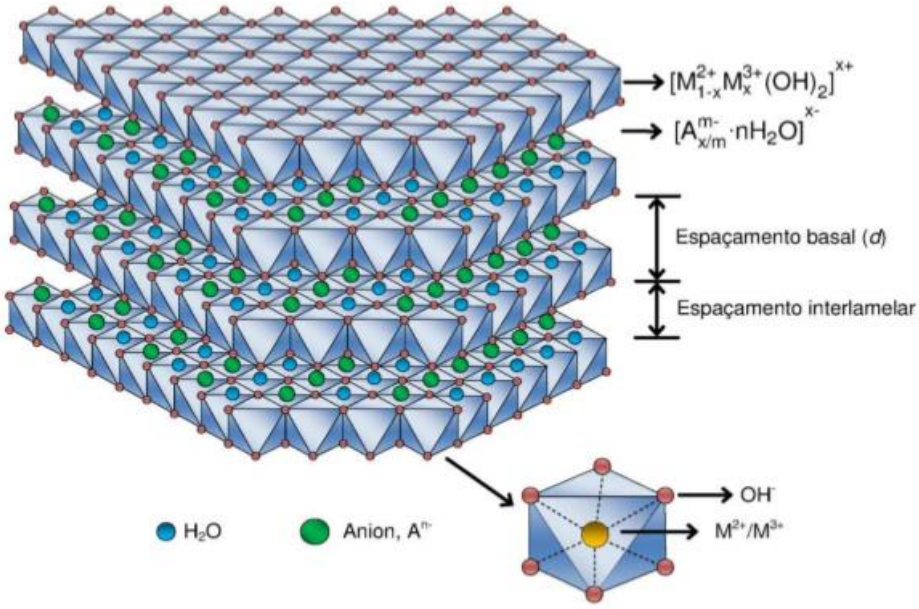


Figura 4 - Representação esquemática da estrutura de um HDL (PRADO, 2016).

Os ânions e as moléculas de água ocupam a região interlamelar de forma desordenada e se movimentam livremente nesta região, através da constante quebra e formação de suas ligações. Sendo assim, este espaço interlamelar é classificado como um estado quase líquido (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; PRADO, 2016).

A composição química dos HDLs pode ser representada pela seguinte fórmula química geral:

$$[M_{1-x}^{2+}M_{x}^{3+}(OH)_2]^{x+}A_{x/m}^{m-}.nH_2O$$

Nesta fórmula química, M^{2+} simboliza um cátion metálico divalente e M^{3+} um cátion metálico trivalente que juntos compõem as lamelas carregadas positivamente dos HDLs. A^{m-} representa um ânion com carga m^- que se encontra na região interlamelar com *n* moléculas de água. O símbolo *x* representa a razão molar de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ (ZHANG et al., 2012; GROVER; KOMARNENI; KATSUKI, 2010).

Na natureza, é possível encontrar o hidróxido duplo lamelar de fórmula química $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$, conhecido como hidrotalcita. No entanto, é possível sintetizar outras variações de HDL através da substituição dos cátions divalentes e trivalentes da hidrotalcita, Mg^{2+} e Al^{3+}, por outros cátions divalentes e trivalentes. Assim como é possível diversificar o ânion CO_3^{2-} posicionado na região interlamelar por outros ânions inorgânicos, orgânicos, entre outros. O único inconveniente de sintetizar HDL com ânions diferentes do CO_3^{2-} é a dificuldade de evitar a contaminação de CO_2 no material (REIS, 2004; VACCARI, 1998). A Tabela 3 apresenta algumas combinações de cátions possíveis para a formação dos HDLs.

Tabela 3 - Possíveis combinações de cátions na formação de HDLs (PRADO, 2016)

Cátion	Trivalente														
Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	La	V	Sb	Y	In	Zr**	Ti**
Mg	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	
Ni	X	X	X	X	X	X			X						
Zn	X		X												
Cu	X		X												
Co	X	X	X	X											X
Mn	X		X		X										
Fe	X	X													
Ca	X														
Cd	X														
Li*	X														

*monovalente **tetravalente

Os tipos e os raios dos cátions divalentes e trivalentes, a proporção molar M^{2+}/M^{3+} nas lamelas de um HDL, os ânions que fazem parte da região interlamelar, a organização dos ânions e das moléculas de água na região interlamelar, a forma de empilhamento das lamelas, o espaçamento basal, morfologia e tamanho do cristal, são algumas das variáveis capazes de definir a estrutura de um HDL. E desta maneira, é possível sintetizá-los de acordo com o interesse de aplicação. É importante definir a razão molar M^{2+}/M^{3+}, pois esta determina a densidade de carga positiva presente nas camadas dos HDLs e consequentemente a quantidade de ânions nas regiões interlamelares, estabelecendo desta forma a capacidade de troca iônica dos hidróxidos duplos lamelares (PRADO, 2016; VACCARI, 1998).

A Tabela 4 apresenta alguns fatores que podem exercer influência na síntese dos HDLs, e assim gerar compostos com diferentes características.

Tabela 4 - Fatores que influenciam a síntese dos HDLs (VACCARI, 1998).

Fatores estruturais	Fatores de preparação
Tamanho dos cátions	pH
Valor de x	Método de precipitação
Estereoquímica dos cátions	Concentração do reagente
Mistura dos cátions	Temperatura e tempo de envelhecimento
Natureza do ânion	Lavagem e secagem
	Presença de impurezas

Alguns autores argumentam que o valor de *x* na fórmula geral, representado pela razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, pode variar na faixa de 0,1 a 0,5. No entanto, existem alguns estudos que indicam que somente é possível ocorrer a formação de fase pura de HDL quando o valor de *x* encontra-se entre a faixa estreita de $0{,}20<x<0{,}34$ (VACCARI, 1998).

Os compostos tipo-hidrotalcita são argilas aniônicas em que os sítios octaédricos nas camadas tipo-brucita são ocupados por cátions divalentes e trivalentes com raios iônicos similares ao do cátion Mg^{2+} (VACCARI, 1998). O tamanho do raio do cátion divalente, que ocupa as lamelas com número de coordenação igual a 6, precisa estar entre a faixa de 0,50 a 0,74 Å. No entanto, quando os íons Mg^{2+} (raio iônico igual a 0,72 Å) são substituídos por íons que possuem raios maiores, como o Ca^{2+} (raio iônico igual a 0,99 Å), a estrutura do composto hidrotalcita transforma-se em compostos chamados hidrocalumitas (PRADO, 2016).

2.3.1 Hidrocalumitas

As hidrocalumitas são hidróxidos duplos lamelares em que em suas camadas estão dispostos os cátions Ca^{2+} e Al^{3+}, formando desta forma camadas positivamente carregadas de composição química $[Ca_2Al(OH)_6]^+$. A fim de ocorrer a eletroneutralidade da hidrocalumita, as camadas lamelares são intercaladas por ânions CO_3^{2-} (TAYLOR, 1973). Juntamente com os ânions, as moléculas de água ocupam a região interlamelar (SÁ, 2013). Além da hidrocalumita, existem diferentes tipos de HDLs sintéticos de cálcio conhecidos como compostos tipo-hidrocalumita. Os compostos tipo-hidrocalumita são um grupo pequeno dentro da família dos HDLs, devido a pequena variação de composição (ROUSSELOT et al., 2002).

A fórmula geral química que representa os compostos tipo-hidrocalumita é:

$$[Ca_2M^{3+}(OH)_6]\ (A^{n-})_{(1/n)}\cdot mH_2O$$

Os cátions trivalentes M^{3+} que ocupam as camadas podem ser: Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} e Ga^{3+}. E alguns dos ânions que podem ocupar a região interlamelar são: OH^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} , Cl^- ou uma mistura destes. A espessura dos espaçamentos basais é determinada pelo tipo de ânion e a quantidade de moléculas de água presentes na região interlamelar (TAYLOR, 1973). A Tabela 5 apresenta alguns tipos sintéticos de hidrocalumita e os correspondentes espaçamentos basais.

Tabela 5- Exemplos de compostos tipo hidrocalumita sintéticos (Adaptado: TAYLOR, 1973).

Composição	Espaçamento basal (Å)	Composição	Espaçamento basal (Å)
$[Ca_2Al(OH)_6](OH).6H_2O$	10,7	$[Ca_2Al(OH)_4]Cl.2H_2O$	7,9
$[Ca_2Al(OH)_6](OH).3H_2O$	7,9	$[Ca_2Al(OH)_6](1/2CO_3).2\ 1/2H_2O$	7,6
$[Ca_2Al(OH)_6](OH).2H_2O$	7,4	$[Ca_2Al(OH)_6](1/2SO_4).3H_2O$	8,9
$[Ca_2Al(OH)_6](OH)$	5,8	$[Ca_2Fe(OH)_6](1/2SO_4).3H_2O$	8,9

A presença dos ânions na região interlamelar contrabalanceia a carga positiva das lamelas, mantendo o sistema eletricamente neutro. Por esse motivo, as lamelas se mantêm empilhadas decorrente das atrações eletrostáticas das lamelas carregadas positivamente com os ânions presentes nas regiões interlamelares e de interações fracas de hidrogênio (PRADO, 2016; VACCARI, 1998).

Além das moléculas de água presentes nas regiões interlamelares, conhecidas como água de hidratação, existem também moléculas de água adsorvidas na superfície dos cristalitos oriundas do ambiente (Figura 5). As moléculas de água presentes no domínio interlamelar fazem parte da estrutura do HDL, ou seja, estão no domínio intrínseco do material. Já as moléculas de água adsorvidas na superfície dos cristais encontram-se no domínio extrínseco do HDL e dependem da umidade relativa da atmosfera, a qual o material está exposto (CARDOSO, 2006).

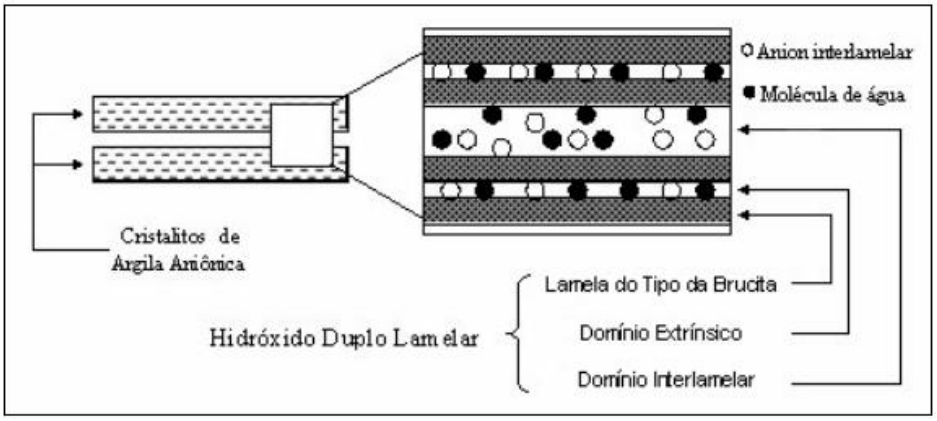


Figura 5 - Representação esquemática das possíveis posições das moléculas de água na estrutura do HDL (CARDOSO, 2006).

Os hidróxidos duplos lamelares tipo-hidrotalcita, em geral, são caracterizados por possuírem uma distribuição dos cátions divalentes e trivalentes de forma aleatória nas lamelas inorgânicas. No entanto, na estrutura da hidrocalumita, os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} possuem uma distribuição extremamente ordenada nas camadas lamelares (SÁ, 2013).

As lamelas da estrutura da hidrocalumita são baseadas em camadas tipo-brucita onduladas em que os íons Ca^{2+} e Al^{3+} encontram-se em um arranjo ordenado em uma razão fixa de 2:1, respectivamente. As lamelas possuem o aspecto ondulado, pois os cátions Ca^{2+} que ocupam os sítios octaédricos possuem coordenação igual a 7, ou seja, estes cátions estão ligados a seis ânions hidroxilas e a uma molécula de água da região interlamelar. Em contrapartida, os cátions Al^{3+} pertencentes às lamelas são coordenados por apenas seis ânions hidroxilas. Embora não haja muitas informações na literatura, assume-se que a razão fixa de 2:1 entre os cátions Ca^{2+} e Al^{3+} nos compostos hidrocalumita ocorre devido à diferença de tamanho entre estes cátions (ROUSSELOT et al., 2002). A Figura 6 apresenta um esquema da estrutura do composto hidrocalumita.

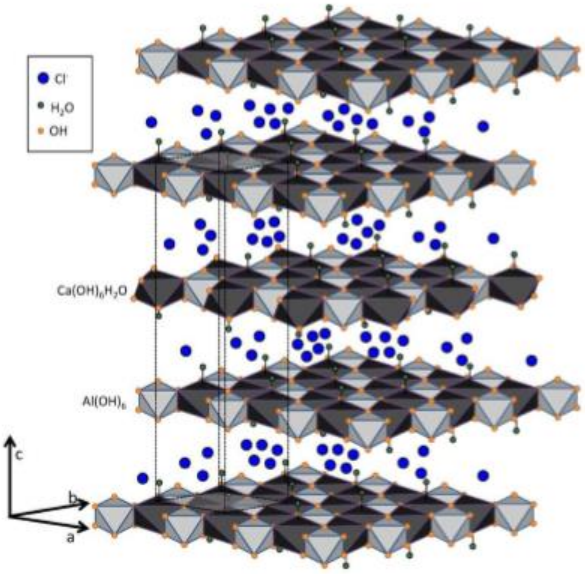


Figura 6 - Representação esquemática do composto hidrocalumita (PRADO, 2016).

Devido ao caráter básico das hidrocalumitas, é provável que se encontre moléculas de CO_2 adsorvidas fisicamente na região externa dos cristalitos. Além disso, também é possível que se encontre moléculas de água adsorvidas fisicamente (ROUSSELOT et al., 2002).

As hidrocalumitas podem apresentar alguns diferentes tipos de simetria. Rousselot et al. (2002) explicitaram em seu trabalho uma breve revisão das simetrias romboédricas R-3 e R-3c e monoclínica C2/c.

Nos grupos espaciais romboédricos R-3 e R-3c, as moléculas de água que estão unidas aos cátions Ca^{2+} presentes nas lamelas encontram-se dispostas em linhas retas que interceptam os átomos de Ca^{2+} e são perpendiculares ao plano cristalográfico (001). Outra observação é que as lamelas podem ser empilhadas de duas diferentes formas, produzindo assim dois tipos diferentes de intercamadas. Em uma destas formas, os íons OH^- formam prismas originando desta forma hidróxidos duplos lamelares politipo de três camadas (3R) e célula unitária R-3. Na outra forma, os íons OH^- formam octaedros e assim formam um hidróxido duplo lamelar politipo de seis camadas (6R) e célula unitária R-3c. Além disso, o tamanho dos ânions que ocupam a região interlamelar influencia o grupo espacial. Por exemplo, ânions Cl^- presentes na região interlamelar originam compostos pertencentes ao grupo espacial R-3c, ânions mais largos como iodo ou sulfato originam compostos pertencentes ao grupo espacial R-3 e ânions intermediários como os brometos originam compostos que podem pertencer aos dois grupos espaciais (ROUSSELOT et al., 2002).

Estudos relatam também que estas fases romboédricas são consideradas como fases de alta temperatura, em que as ligações de hidrogênio presentes nas regiões interlamelares estão

rompidas. Em baixas temperaturas, a estrutura cristalina destes compostos se transforma em uma estrutura monoclínica ou triclínica distorcida, em que as moléculas de água ligadas aos cátions Ca^{2+} são deslocadas em direção aos ânions interlamelares. Esta transição de fase ocorre em temperaturas próximas a ambiente e, até o momento, tem sido relatado apenas para hidrocalumitas que possuem os ânions halogênios nas regiões interlamelares. Portanto, hidrocalumitas contendo os ânions cloretos em sua região interlamelar e pertencentes ao grupo espacial monoclínico C2/c podem sofrer transição para o grupo espacial romboédrico R-3c em temperatura de 28 °C (ROUSSELOT et al., 2002).

É possível realizar também uma comparação da estrutura da hidrocalumita [Ca-Al-Cl] com as estruturas dos compostos [Ca-Al-SO_4] e [Ca-Al-I] cristalizados com simetria romboédrica R-3. Em relação ao comprimento da ligação Ca-OH das camadas tem-se que o comprimento é similar nas três fases. No entanto, em relação ao comprimento da ligação Al^{3+}-OH ocorre uma diferença entre as três fases, apesar de ambas sofrerem a mesma distorção que é a compressão dos octaedros $Al^{3+}(OH)_6$ na direção *c*. Para o composto [Ca-Al-Cl], o comprimento desta ligação é igual a 1,929 Å, enquanto para os compostos [Ca-Al-SO_4] e [Ca-Al-I], o comprimento da ligação é igual a 1,909 Å. Como consequência, esta diferença de tamanho da ligação Al^{3+}-OH resulta no aumento do parâmetro *a* para o composto [Ca-Al-Cl]. Outra diferença entre estas três fases é em relação à distância da ligação Ca-H_2O: para o composto [Ca-Al-Cl], o comprimento desta ligação é igual a 2,540 Å, contra 2,441 Å para o composto [Ca-Al-I] e 2,497 Å para o composto [Ca-Al-SO_4]. O maior tamanho da ligação Ca-H_2O para [Ca-Al-Cl] pode ser explicado pela alta eletronegatividade dos ânions Cl^- que atraem mais as moléculas de H_2O ligadas aos átomos Ca^{2+} (ROUSSELOT et al., 2002).

Alguns estudos também revelam que certos tipos de hidrocalumitas podem pertencer ao grupo espacial P-3, em que as moléculas de água se encontram ligadas aos cátions Ca^{2+}. Além disso, os ânions que compõem a região interlamelar podem determinar o grupo espacial que a hidrocalumita pertencerá. No caso de ânions grandes, a hidrocalumita pertencerá ao grupo espacial R-3. Enquanto para ânions pequenos, como por exemplo os ânions Cl^-, a hidrocalumita poderá pertencer ao grupo espacial C2/c. No caso da hidrocalumita de composição química $Ca_2Al(OH)_6NO_3*2H_2O$, esta poder apresentar uma transição entre os grupos espaciais P-3cl e R-3c (FORANO et al., 2006).

Em relação a capacidade de troca iônica (CTI) dos hidróxidos duplos lamelares em geral, sabe-se que esta propriedade é inteiramente dependente de *x* (razão molar Al^{3+}/ (Al^{3+} + Ca^{2+})). Para uma composição ideal de um hidróxido duplo lamelar de fórmula química igual a

$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2X*0,66H_2O$, a capacidade de troca iônica pode ser calculada através da Equação 15 (FORANO et al., 2006):

$$CTI = x*10^5/FW \qquad (cmol/kg) \qquad (Eq.\ 15)$$

Onde:

$FW = (M_{MII} + 46) + x*(M_{MIII} + M_X - M_{MII})$ e 0,66 H_2O é a quantidade de água que ocupa os sítios vagos na região interlamelar.

Contudo, o valor correto da capacidade de troca iônica dos HDLs é menor que o valor encontrado através da fórmula química teórica. Isso ocorre devido à contaminação dos HDLs por íons CO_3^{2-} que possuem alta afinidade por este tipo de composto (FORANO et al., 2006).

A capacidade de troca iônica dos HDLs depende principalmente das interações eletrostáticas das camadas lamelares carregadas positivamente e dos ânions presentes nas regiões interlamelares e na solução. Além desta propriedade, sabe-se que a troca iônica é favorecida para ânions com raios iônicos menores, em que ocorre o aumento da constante de equilíbrio. Através do cálculo da constante de equilíbrio para várias reações em que ocorre troca iônica, estabeleceu-se para os ânions monovalentes a seguinte ordem de afinidade dos HDLs (FORANO et al., 2006):

$$OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$$

E para os ânions divalentes:

$$CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$$

Esta ordem de afinidade dos ânions divalentes comprova a alta afinidade dos ânions CO_3^{2-} pelos HDLs. E, portanto, é necessária a síntese destes materiais em ambiente inerte (FORANO et al., 2006).

Pode-se concluir também através destes resultados, que HDLs formados com os ânions Cl^- e NO_3^- em suas regiões interlamelares são os melhores compostos capazes de realizar troca iônica (FORANO et al., 2006).

Hidrocalumita e seus óxidos mistos de cálcio e alumínio derivados do processo de calcinação têm sido utilizados em diversos estudos de adsorção e catálise.

Li et al. (2016) testaram a capacidade de remoção de arsênio de solução cáustica por hidrocalumita. A hidrocalumita foi sintetizada pelo método de coprecipitação, onde 300 mL de uma solução de 1,5 $mol.L^{-1}$ de NaOH foi adicionada à uma taxa de 2 $mL.min^{-1}$ a uma solução pré-aquecida a 50 °C contendo 0,5 $mol.L^{-1}$ de $CaCl_2$ e 0,25 $mol.L^{-1}$ de $AlCl_3$ sob agitação. As reações de remoção de arsênio foram conduzidas através da adição de hidrocalumita em 500

mL da solução de arseniato de sódio que foram aquecidas em determinadas temperaturas. Amostras foram retiradas em tempos específicos, filtradas e analisadas. Nas reações entre a hidrocalumita e a solução de arseniato de sódio (concentração inicial de 2 $g.L^{-1}$) em diferentes temperaturas (30, 50, 70, 80 e 90 °C), observou-se que a reação realizada a 90 °C foi a que obteve os melhores resultados de remoção de arsênio em um menor tempo de reação, aproximadamente 30 minutos. Além da temperatura, as variáveis concentração de NaOH, concentração inicial de arsênio na solução e dosagem de hidrocalumita se mostraram significativamente importantes no equilíbrio da concentração de arsênio na solução. Estes autores demonstraram que é possível remover 91% de arsênio da solução através do processo de troca iônica e que os produtos formados a partir da hidrocalumita foram $Ca_6Al_3(OH)_{18}(H_2O)_6$-$AsO_4$, $Ca_3Al_2(OH)_6$-$(AsO_4)_2$ e $Ca(OH)_2$.

Zheng et al. (2015) sintetizaram uma série de hidrocalumitas Ca-Al-Cl com razões molares Ca/Al variando de 1 a 6. O objetivo foi de utilizá-las na transesterificação de glicerol com dimetilcarbonato (DMC) para produzir carbonato de glicerol (CG) sob condições brandas. Estas hidrocalumitas foram preparadas utilizando-se o método de coprecipitação convencional. E após o preparo, as hidrocalumitas foram calcinadas nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C por um período de 4 h sob fluxo de N_2 purificado. A reação catalítica ocorreu através da mistura de DMC (45 mmol) e glicerol (45 mmol) em um reator de vidro com fundo redondo sob agitação magnética e condensador de refluxo. Inicialmente, a mistura foi aquecida sob agitação até 70 °C, para posteriormente, 0,15 g do catalisador (hidrocalumita calcinada e hidrocalumita não calcinada) ser adicionado ao reator. A reação teve duração de 3 h. E após este período, o sólido foi removido por centrifugação e os sobrenadantes foram analisados por um sistema de cromatografia gasosa e espectrômetro de massa. Nas reações de transesterificação de glicerol com DMC sob temperatura de 70 °C e utilizando as hidrocalumitas calcinadas como catalisadores, estes autores observaram que a hidrocalumita Ca_2Al calcinada a 800 °C produziu uma maior conversão de glicerol (75%) e maior seletividade de CG (98%).

2.3.2 Métodos de síntese de HDL

Existem diferentes métodos de síntese utilizados no preparo de HDL, a fim de desenvolver materiais específicos de acordo com as aplicações de interesse. Esses métodos podem ser classificados, de forma geral, em métodos de síntese direta e métodos de síntese indireta.

Métodos de síntese direta: Os HDLs são obtidos diretamente de sais ou óxidos dos metais divalentes e trivalentes. Os principais métodos de síntese direta são: coprecipitação ou método do sal-base, método do sal-óxido e síntese hidrotérmica. Existem outros métodos menos utilizados, conhecidos como: método de hidrólise induzida, síntese por via eletroquímica e método sol-gel (CARDOSO, 2006).

Métodos de síntese indireta: o HDL de interesse é obtido a partir de um outro HDL sintetizado previamente através da substituição do ânion presente na região interlamelar. Os métodos empregados são: troca iônica em solução de um ânion, troca iônica em solução de um ânion em meio ácido e reconstrução do HDL calcinado em solução de um ânion (CREPALDI; VALIM, 1998; CARDOSO, 2006).

2.3.2.1 Métodos de síntese direta

- *Método do sal-base ou coprecipitação:*

Entre todos os métodos possíveis de se sintetizar HDL, este é o mais utilizado. Este método pode ser aplicado de duas formas diferentes: coprecipitação a pH variável e coprecipitação a pH constante (POLATO, 2005).

O método de coprecipitação a pH variável pode ocorrer de forma decrescente e crescente. A primeira forma de preparo baseia-se na adição de uma mistura contendo os sais metálicos dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução alcalina que contém o ânion que pretende ser intercalado na região interlamelar na estrutura do HDL. Já a segunda forma consiste na adição de uma solução alcalina contendo o ânion a ser intercalado na estrutura do HDL sobre a mistura de cátions metálicos divalente e trivalente. No entanto, a segunda forma de preparo possui uma desvantagem em relação a primeira forma. Como os cátions trivalentes tendem a precipitar em valores de pH menores que os cátions divalentes, provavelmente não se formará fases puras de HDL durante o método de coprecipitação a pH variável crescente (CREPALDI; VALIM, 1998; REIS, 2004).

Este método de coprecipitação a pH variável foi desenvolvido por Feitknecht, através de estudos que utilizaram soluções diluídas na faixa de 0,01 a 0,1 $mol.L^{-1}$ no preparo de um HDL contendo o cátion divalente Mg^{2+}, o cátion trivalente Cr^{3+} e o ânion CO_3^{2-}. No entanto, este método sofreu melhorias por intermédio de outros pesquisadores. Reichle realizou um estudo empregando soluções concentradas na faixa de 0,1 a 3,5 $mol.L^{-1}$ e obteve melhores resultados (CREPALDI; VALIM, 1998).

Algumas variáveis precisam ser controladas durante a síntese por coprecipitação. Além da concentração das soluções que são utilizadas durante o processo, é necessário ter um controle da velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, a velocidade de agitação (que normalmente é vigorosa) e a temperatura do processo durante a síntese (frequentemente utiliza-se temperatura ambiente). O objetivo de se realizar a precipitação em baixas temperaturas é evitar a formação de fases secundárias, como por exemplo, os hidróxidos dos cátions metálicos (CREPALDI; VALIM, 1998).

O método de coprecipitação a pH constante consiste na adição simultânea da mistura dos cátions metálicos divalente e trivalente e da solução alcalina sobre uma solução que contém o ânion a ser intercalado na estrutura do HDL. Este método possui algumas vantagens em relação ao método a pH variável, como a possibilidade de maior homogeneidade dos materiais obtidos e maior flexibilidade das variáveis de controle (REIS, 2004; CREPALDI; VALIM, 1998).

A reação química, que ocorre quando este método é aplicado, é representada pela Equação 16:

$$(1\text{-}x)\ M^{2+}(X^{-})_2 + x\ M^{3+}(X^{-})_3 + 2\ MOH + (x/m)\ M^{+}_{m}(A^{m-}) \rightarrow$$
$$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2(A^{m-})_{x/m}.nH_2O + (2+x)\ MX \qquad \text{(Eq. 16)}$$

Onde: M^{2+} e M^{3+} representam, respectivamente, o cátion divalente e trivalente que compõem a camada lamelar do HDL, M^{+} um cátion monovalente que pode ser Na^{+} ou K^{+}, A^{-} é o ânion que pretende ser intercalo na região interlamelar e X^{-} é um ânion (NO^{-}_3, ClO_4^{-}, Cl^{-}) (CREPALDI; VALIM, 1998).

Após a precipitação, normalmente realiza-se um tratamento hidrotérmico na suspensão para a obtenção de um material cristalino. Esta etapa é chamada de envelhecimento, e consiste em deixar o material por um determinado tempo sob temperatura controlada. Estes fatores (temperatura e tempo) são importantes, pois determinam a morfologia do cristal, o tamanho e perfeição do cristal, e sua área específica (DELAZARE, 2010).

Grover, Komarneni e Katsuki (2010) sintetizaram hidrocalumita do sistema CaAl-Cl-HDL com razão molar de Ca/Al igual a 2 pelo método de coprecipitação. Inicialmente, uma mistura aquosa de volume igual a 50 mL contendo os sais $CaCl_2.6H_2O$ e $AlCl_3.6H_2O$ foi preparada e adicionada gota-a-gota a uma solução aquosa de volume igual a 50 mL de hidróxido de sódio (6 $mol.L^{-1}$) sob agitação vigorosa, de forma que o pH se manteve sempre acima de 10. A adição completou-se após um período de 3-4 h. Após a precipitação, a lama resultante foi

envelhecida a temperatura ambiente por um período de 24 h. E após este período, a lama foi centrifugada e lavada com água deionizada 3-4 vezes. O sólido retido foi seco a temperatura ambiente.

Zhou et al. (2012) prepararam hidrocalumita pelo método de coprecipitação. Uma mistura aquosa (50 mL) contendo 50 mmol de $CaCl_2.6H_2O$ e 25 mmol de $AlCl_3.6H_2O$ foi adicionada a uma solução aquosa (100 mL) contendo 150 mmol de hidróxido de sódio por um período de 1 h sob agitação vigorosa e fluxo de N_2. Após a completa adição, a lama obtida foi envelhecida por 18 h em uma temperatura igual a 25 °C sob agitação. Posteriormente, filtrou-se a lama e lavou-se o sólido retido com água deionizada. Em seguida, este sólido retido foi seco a 100 °C em um forno.

- *Método do sal-óxido:*

Este método baseia-se na reação entre uma suspensão do óxido do cátion bivalente com uma solução do cátion trivalente e o ânion que será intercalado na estrutura do HDL. Deve-se adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do cátion divalente, sempre esperando um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra até que o pH do meio reacional fique constante (CREPALDI; VALIM, 1998).

Este método permite que os HDLs do tipo [Zn-Cr-Cl], [Zn-Cr-NO_3], [Zn-Al-Cl] e [Zn-Al-NO_3] sejam sintetizados de forma bastante adequada (CREPALDI; VALIM, 1998). No entanto, este método possui algumas limitações, que são (REIS, 2004; CARDOSO, 2006):

- O óxido do cátion divalente precisa sofrer hidrólise lenta. Devido a isto, o pH do meio deve ser condicionado na faixa levemente ácida.
- Deve-se formar um sal solúvel entre o metal trivalente e o ânion que será intercalado. Sendo necessário que o ânion seja estável em meio ácido.

Devido a estas limitações, não é possível o preparo dos HDLs do tipo [Zn-Al-CO_3] e [Zn-Cr-CO_3], pois não se consegue formar carbonato de alumínio ou de cromo devido à forte tendência destes cátions precipitarem na forma de hidróxido ou hidroxicarbonato ao estarem na presença do ânion carbonato (CREPALDI; VALIM, 1998).

- *Síntese hidrotérmica:*

Neste método, prepara-se uma suspensão aquosa dos óxidos dos metais divalentes e trivalentes. Sobre esta suspensão adiciona-se uma solução do ácido, em que a base conjugada se deseja intercalar na estrutura do HDL. Em certas situações, ao invés de se utilizar a solução do ácido se utiliza o anidrido do mesmo (CO_2, NO_2) (POLATO, 2005).

Este método é realizado em condições de altas pressões e elevadas temperaturas. E isto confere uma vantagem diante dos outros métodos, que é a produção de um HDL livre de sais (REIS, 2004).

Apesar desta vantagem, esse método é pouco utilizado, pois os outros métodos de síntese de HDL são mais fáceis de serem utilizados e permitem a obtenção de resultados semelhantes (POLATO, 2005).

2.3.2.2 Métodos de síntese indireta

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares, empilhamento de camadas positivamente carregadas com a presença de ânions na região interlamelar, é altamente favorável para a realização do processo de troca iônica dos ânions, gerando assim novos tipos de HDL a partir de um HDL preparado previamente (CREPALDI; VALIM, 1998).

Antes de se aplicar qualquer método de substituição aniônica é necessário analisar inicialmente a capacidade do ânion de estabilizar a estrutura lamelar (CREPALDI; VALIM, 1998). Este assunto foi um pouco discutido no tópico 2.3.1.

- *Troca iônica em solução:*

Este método consiste em uma reação entre um HDL, preparado previamente, e uma solução aquosa concentrada do ânion que se deseja intercalar. A Equação 17 apresenta a reação que descreve melhor este método:

$$[M^{2+}\text{-}M^{3+}\text{-}X]_{(s)} + Y^{-}_{(aq)} \leftrightarrow [M^{2+}\text{-}M^{3+}\text{-}Y]_{(s)} + X^{-}_{(aq)} \quad \text{(Eq. 17)}$$

O HDL contendo ânions cloretos na estrutura interlamelar é o mais utilizado para a realização de substituição aniônica, devido a sua facilidade de preparo em relação aos HDLs contendo os ânions nitratos ou percloratos (CREPALDI; VALIM, 1998).

Uma das limitações deste método é a eficiência de troca aniônica. Apesar de em alguns estudos ser relatado a possibilidade de se obter uma eficiência de troca de até 96%, esta quantidade residual do ânion de origem do HDL configura uma impureza, que para certas aplicações do HDL pode ser prejudicial, como por exemplo, o uso como catalisador (CREPALDI; VALIM, 1998).

Uma outra limitação é a necessidade de se utilizar soluções com altas concentrações dos ânions que se pretende intercalar, propiciando a possibilidade de ocorrer um processo de

adsorção simultaneamente. O objetivo de se utilizar soluções em altas concentrações é de favorecer o deslocamento do equilíbrio da reação para a direita (CREPALDI; VALIM, 1998).

- *Troca iônica em solução em meio ácido:*

Este método consiste em se utilizar uma suspensão do HDL precursor formado por um ânion interlamelar passível de sofrer ataque ácido e adicionar a esta suspensão uma solução ácida, cuja a base conjugada se deseja intercalar na estrutura interlamelar. Caso não seja possível utilizar um ácido do ânion que se deseja intercalar, uma solução é controlar o pH através do uso de ácido cuja a base conjugada tenha baixa capacidade de intercalar a estrutura do HDL, como por exemplo, o ácido nítrico (REIS, 2004).

Uma das variáveis que deve ser controlada durante o processo de síntese por este método é o pH, pois este não pode ser muito baixo para não haver destruição das camadas lamelares do HDL (REIS, 2004).

Geralmente empregam-se HDLs precursores contendo ânions carbonato ou tereftalato nas regiões interlamelares, devido a capacidade destes ânions de serem protonáveis em valores de pH que não destroem as camadas lamelares (CREPALDI; VALIM, 1998).

Quando se utiliza um HDL formado pelo ânion carbonato, que é eliminado na forma de dióxido de carbono, é possível utilizar soluções diluídas do ânion que se deseja intercalar (CREPALDI; VALIM, 1998).

- *Regeneração do precursor calcinado em solução contendo o ânion:*

Este método consiste no preparo de um HDL precursor contendo o ânion carbonato na região interlamelar, na calcinação deste em uma temperatura adequada e, posteriormente, na regeneração do precursor em uma solução contendo o ânion que se deseja intercalar na estrutura lamelar (Figura 7) (BENDINELLI, 2014). O uso do precursor HDL contendo o ânion carbonato na região interlamelar é justificado por dois motivos (CREPALDI; VALIM, 1998; BENDINELLI, 2014):

- A facilidade de se decompor este ânion em temperaturas inferiores das utilizadas para outros ânions, como por exemplo os ânions cloretos e nitratos.
- A não geração de gás oxidante, como Cl_2 e NO_2, ou ácido, como HX, durante a decomposição deste ânion no processo de calcinação.

A temperatura utilizada no processo de calcinação tem que ser capaz de decompor o ânion interlamelar, mas não elevada o suficiente de forma que destrua as camadas lamelares,

formando assim um oxi-hidróxido duplo, que será passível de se reconstruir na forma de HDL quando em contato com uma solução aquosa (CREPALDI; VALIM, 1998).

Este método possui como vantagem em relação aos outros métodos, a completa eliminação do ânion interlamelar. No entanto, como desvantagem, cita-se a possibilidade de se intercalar ânions hidroxilas durante o processo de regeneração, devido ao elevado pH resultante na solução. É importante, também, evitar o contato do material com o ar, a fim de evitar a presença de ânions carbonatos na estrutura final, oriundos da absorção de CO_2 pela mistura reacional (CREPALDI; VALIM, 1998).

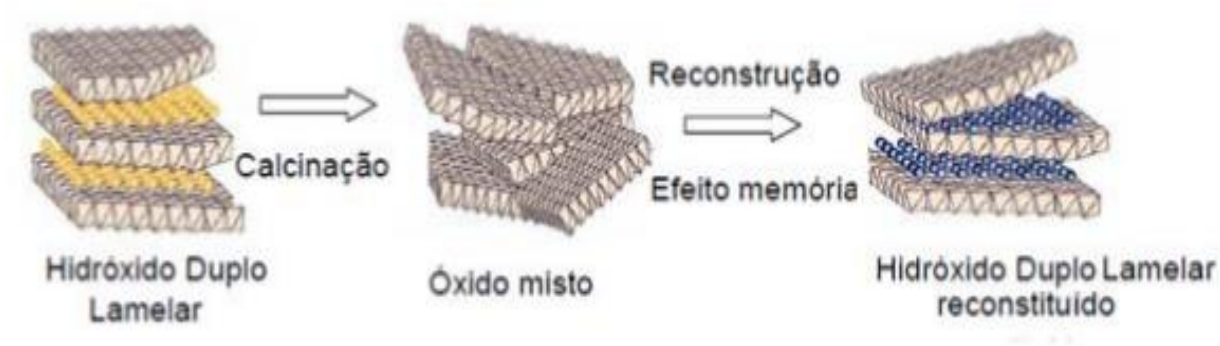


Figura 7 - Representação esquemática do processo de regeneração do precursor calcinado (BENDINELLI, 2014).

2.3.3 Decomposição térmica da hidrocalumita

O estudo da estabilidade térmica dos hidróxidos duplos lamelares tem recebido bastante atenção, devido ao grande interesse de se obter informações sobre os produtos originados da decomposição térmica destes compostos e utilizá-los como adsorventes ou catalisadores. Apesar da grande diversidade de HDLs possíveis de se sintetizar, todos apresentam comportamento semelhante no processo de decomposição térmica. Inicialmente, até aproximadamente 250 °C, ocorre a liberação das moléculas de água presentes nas regiões interlamelares. Posteriormente, ocorre a liberação dos ânions OH^- pertencentes às camadas lamelares. E em temperaturas mais elevadas, ocorre a remoção dos ânions presentes nas regiões interlamelares (FORANO et al., 2006).

Após o processo de calcinação, a estrutura em camadas dos HDLs é destruída (SZABADOS et al., 2016). A estrutura e as propriedades superficiais dos derivados obtidos pela decomposição térmica dos HDLs dependem das condições de aquecimento e atmosfera empregados durante o processo de calcinação. Além disso, a composição química e o método

de síntese utilizados na síntese dos HDLs também são fatores que influenciam nas características dos derivados dos HDLs (PRADO, 2016).

Quando submetida a um processo térmico, inicialmente ocorre a perda de água com a manutenção da estrutura lamelar da hidrocalumita. Em temperaturas um pouco maiores (aproximadamente acima de 250 °C) ocorre a destruição da cristalinidade do material, transformando-o em um material amorfo. E em temperaturas de calcinação acima de 750 °C, a hidrocalumita transforma-se em óxido de cálcio (CaO) e em maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) (PRADO, 2016; CAMPOS-MOLINA et al. (2010); TAYLOR, 1973). A Figura 8 mostra a transformação da estrutura da hidrocalumita em um óxido misto de cálcio e alumínio.

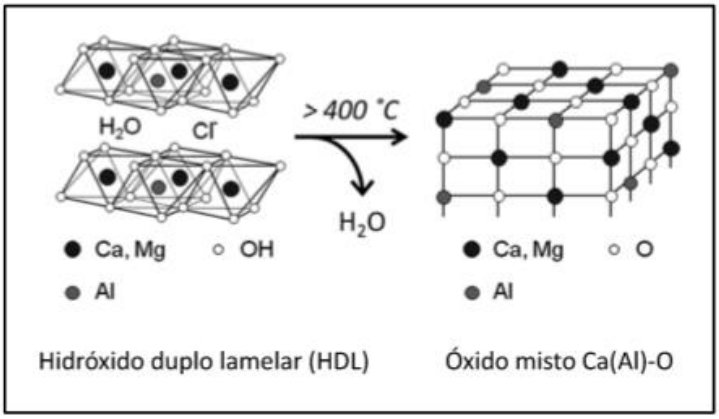


Figura 8 - Representação esquemática da transformação da hidrocalumita em um óxido misto de cálcio e alumínio (PRADO, 2016).

Li et al. (2016) realizaram análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do composto hidrocalumita com fórmula química teórica igual a $Ca_2Al(OH)_6Cl.H_2O$ e razão Ca^{2+}/Al^{3+} igual a 2. O processo de calcinação ocorreu sob uma vazão de 100 mL $N_2.min^{-1}$ e na faixa de temperatura de 0-1000 °C. A curva de DSC apresentou dois picos endotérmicos que se relacionaram bem a dois estágios de perda de massa nas temperaturas de 132 °C e 303 °C. A perda de massa registrada em 132 °C está relacionada a perda de água presente na região interlamelar, dando origem a um material com menor cristalinidade e de composição química igual a $3Ca(OH)_2.2Al(OH)_3.CaCl_2$. Já a perda de massa que ocorreu em 303 °C está relacionada a desidroxilação do material. Com aquecimento adicional, em torno de 600 °C ocorreu um processo exotérmico que está relacionado a recristalização, produzindo principalmente cloroaluminato de cálcio ($11CaO.7Al_2O_3.CaCl_2$).

Campos-Molina et al. (2010) prepararam dois tipos diferentes de compostos de cálcio e alumínio. Um deles possuía razão molar Ca/Al igual a 2:1 e o outro possuía razão molar Ca/Al

igual a 12:14, correspondendo a razão molar da hidrocalumita ([$Ca_2Al(OH)_6$]) e da maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), respectivamente. Estes materiais foram calcinados sob atmosfera de ar na temperatura de 750 °C com uma taxa de aquecimento igual a 1 °C.min^{-1} por um período de 13 h. Ao se realizar a análise de difração de raios X (DRX) do material com razão Ca/Al igual a 2:1, o padrão encontrado foi típico da estrutura da hidrocalumita (Figura 9). Enquanto que o DRX deste material calcinado a 750 °C, mostrou que duas novas fases apareceram: a maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) e CaO. Já a calcinação do material com razão molar Ca/Al igual a 12:14 produziu apenas a fase maienita pura.

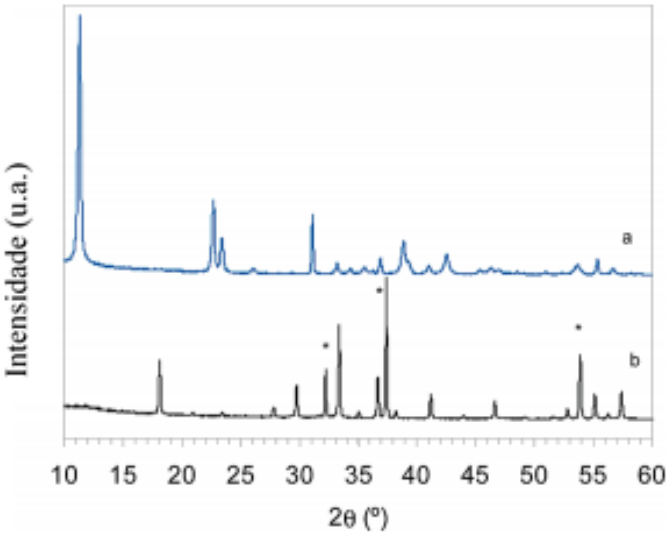


Figura 9 - Padrão de DRX para (a) o material com razão molar 2:1 e (b) o material de razão 2:1 calcinado a 750 °C- ● picos característicos da fase CaO (CAMPOS-MOLINA et al., 2010).

Campos-Molina et al. (2010) também realizaram uma análise espectral de massa dos gases liberados durante o processo térmico dos dois catalisadores de Ca/Al entre a temperatura ambiente e 800 °C (Figura 10) e constatou-se que estes dois catalisadores possuíam comportamentos diferentes. Em relação ao sinal da água, a amostra que possuía razão molar Ca/Al igual a 12:14 sofreu uma inteira desidratação até 400 °C e a amostra que possuía razão molar Ca/Al igual a 2:1 foi completamente desidratado apenas a 600 °C. Já em relação ao sinal de CO_2, o material com razão molar Ca/Al igual a 12:14 apresentou um pico abaixo de 200 °C que foi relacionado a dessorção do CO_2 fisissorvido e uma banda larga que se estende de 200 °C até 700 °C. Enquanto que o material com razão molar igual a 2:1 apresentou apenas um pico de dessorção em 550 °C. Pode-se concluir a partir disto, que o material com razão molar Ca/Al igual a 2:1 sofreu desidratação e descarbonatação em temperaturas menores que 550 °C e o

material com razão molar Ca/Al igual a 12:14 sofreu estes mesmos processos em temperaturas superiores a 700 °C.

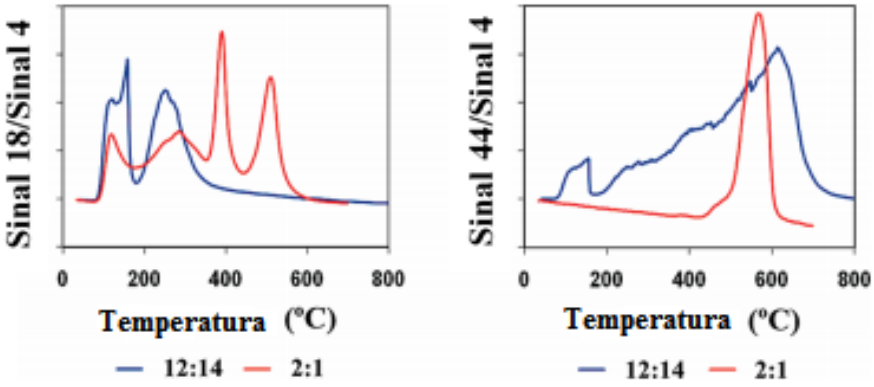


Figura 10 - Análise espectral de massa (referente ao sinal da água e do CO_2) dos materiais com razão molar Ca/Al igual a 2:1 e 12:14 calcinados a 750 °C (CAMPOS-MOLINA et al., 2010).

Sankaranarayanan, Antonyraj e Kannan (2012) sintetizaram hidróxido duplo lamelar de Ca-Al-Cl com razão molar de Ca/Al igual a 2:1. Posteriormente, este composto foi submetido a análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 50-800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}. Pela curva de TGA, os autores calcularam o teor de água utilizando o peso molecular do material e a primeira perda de massa que ocorreu durante o processo térmico (abaixo de 200 °C). A hidrocalumita exibiu inicialmente uma perda de massa na faixa de 100-180 °C devido a remoção de água adsorvida e intercalada. Uma segunda perda de massa ocorreu na faixa de 220-380 °C e refere-se a um processo de desidroxilação da estrutura, resultando na destruição da estrutura lamelar do composto. Além destas duas perdas, ocorreu também uma terceira perda na faixa de 450-680 °C decorrente da decomposição dos ânions interlamelares. Através da análise de difração de raios X da hidrocalumita, observou-se que a calcinação a 450 °C leva a formação de uma fase amorfa e que a 700 e 900 °C forma-se uma mistura de fases de maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) e/ou cloreto de óxido de cálcio e alumínio ($Ca_{12}Al_{14}O_{32}Cl_2$) e cal (CaO).

Zheng et al. (2015) realizaram análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) no composto hidrocalumita de razão molar Ca/Al igual a 2 e fórmula química teórica igual a $Ca_2Al(OH)_6Cl.H_2O$. A análise de TG-DSC foi realizada sob fluxo de atmosfera inerte de nitrogênio, da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1}. A curva de TG-DSC apresenta quatro estágios de perda de massa.

O primeiro estágio de perda de massa (50-152 °C) está relacionado à perda de água adsorvida. O segundo estágio (265-329 °C) foi devido à perda de água ou ânions cloretos da região interlamelar da hidrocalumita. E o terceiro e quarto estágio ocorreram devido à remoção dos grupos hidroxilas. Além destes quatro estágios de perda de massa, verificou-se a presença de um pico exotérmico em 786 °C que não está relacionado a nenhum processo de perda de massa. Sendo assim, este pico foi atribuído a transformação das camadas $Ca_4Al_2O_7$ em $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e CaO.

Prado (2016) sintetizou o composto hidrocalumita (Ca-Al-Cl) com razão molar Ca/Al igual a 2:1 e realizou análise termogravimétrica acoplada a calorimetria exploratória diferencial e espectrometria de massas (TGA-DSC-MS). A análise foi realizada sob atmosfera de ar sintético (80% N_2 e 20% O_2) com fluxo de 50 $cm^3.min^{-1}$, da temperatura ambiente até 1000 °C. Pela análise dos resultados de TGA-DSC-MS, percebe-se uma primeira etapa de perda de massa de 13,6%, que ocorre na faixa de temperatura ambiente até 190 °C. Pela curva de DSC observa-se que esta primeira etapa é um processo endotérmico e que o MS identificou um fragmento m/z igual a 18, ou seja, esta perda de massa está associada a perda de moléculas de H_2O adsorvidas ou presentes na região interlamelar. A segunda etapa de perda de massa ocorre na faixa de 190 °C a 570 °C e corresponde a uma perda de massa de 16,3%. O MS detectou um fragmento de m/z igual a 18 para esta etapa, correspondendo a liberação de moléculas de água devido a desidroxilação das lamelas. A terceira etapa de perda de massa ocorre na faixa de 570 °C a 750 °C e corresponde a uma perda de 6,3%. O MS detectou um de sinal m/z igual a 44 e que está relacionado a descarbonatação da amostra. Isto demonstra que mesmo a amostra sendo sintetizada em atmosfera inerte a fim de evitar a contaminação por CO_2, ainda assim uma certa quantidade de CO_2 foi incorporado pela amostra. Uma última etapa de perda de massa ocorre em temperatura superior a 750 °C, mais intenso perto de 1200 °C. No entanto, este evento provavelmente ocorre acima do limite de detecção do equipamento e o MS não foi capaz de detectar as espécies liberadas. No entanto, sabe-se que houve uma pequena variação de massa, cerca de 2,7 %. Sendo assim, o resíduo final após o tratamento térmico foi de 61% da massa original da hidrocalumita.

A estrutura original dos hidróxidos duplos lamelares pode ser reconstruída quando os materiais obtidos a partir da decomposição térmica são expostos a uma solução aquosa contendo ânions passíveis de serem intercalados (CARDOSO, 2006). Esta característica é única dos HDLs e é chamada de efeito memória. Além dos cátions metálicos que constituem a estrutura dos HDLs, as condições de calcinação (como temperatura, taxa de aquecimento e duração) são parâmetros importantes que interferem no processo de recuperação da estrutura

lamelar dos HDLs (FORANO et al., 2006). Muitas vezes esta propriedade é perdida quando o HDL é calcinado em temperaturas superiores a 600°C (CARDOSO, 2006). Há estudos que comprovam que os óxidos mistos obtidos a partir da calcinação de HDL a base de Ni são mais difíceis de serem reconstruídos do que óxidos mistos oriundos de HDL a base de Mg e Zn. Por exemplo, HDL à base de Mg pode ser reconstruído a partir de óxidos mistos em uma solução aquosa em temperatura ambiente, enquanto que nas mesmas condições, HDL à base de Zn ainda possuí uma fase de ZnO. Já os HDLs a base de Ni precisam de tratamento hidrotérmico para serem reconstruídos. Os HDLs podem sofrer ciclos repetidos de calcinação e reconstrução. No entanto, durante estes ciclos, óxidos mistos indesejáveis podem aparecer (FORANO et al., 2006).

A Tabela 6 apresenta alguns tipos de HDL que possuem regeneração da sua estrutura lamelar de forma reversível ou parcialmente reversível.

Tabela 6 - Capacidade de regeneração de diferentes HDLs após o processo de calcinação (CARDOSO, 2006).

HDL do tipo hidrotalcita	Comportamento
Mg-Al	Reversível
Mg-Fe	Reversível
Mg-Cr	Reversível
Ni-Al	Parcialmente reversível*
Ni-Fe	Parcialmente reversível*
Ni-Cr	Irreversível
Ca-Al	Parcialmente reversível*
Zn-Al	Reversível
Zn-Cr	Irreversível
Co-Al	Irreversível

*Somente a etapa de desidratação do HDL durante a decomposição é reversível

2.3.4 Propriedades texturais da hidrocalumita

As propriedades texturais do HDL, como porosidade e área específica, fornecem informações importantes quando se deseja aplicar este tipo de material como adsorvente e catalisador (REIS, 2009).

Alguns fatores podem afetar diretamente a área específica do HDL, sendo eles: a temperatura e o tempo utilizados durante o tratamento hidrotérmico e a concentração e

velocidade de adição das soluções dos sais metálicos quando se utiliza os métodos de coprecipitação e método do sal-óxido (CREPALDI; VALIM, 1998). Os HDLs podem apresentar área específica dentro de uma ampla faixa, variando desde alguns $m^2.g^{-1}$ até valores maiores que 100 $m^2.g^{-1}$ (CARDOSO, 2006).

Pérez-Barrado et al. (2015) sintetizaram pelo método de coprecipitação hidrotalcita do sistema MgAl-NO_3, com razão molar Mg/Al igual a 3, e hidrocalumita do sistema CaAl-Cl, com razão molar Ca/Al igual a 2. Posteriormente, estes materiais foram calcinados em uma mufla, as hidrotalcitas (2 amostras) foram calcinadas a 450 °C e as hidrocalumitas a 450 °C (4 amostras), 650 °C (1 amostra) e a 800 °C (1 amostra). Os compostos tipo hidrotalcita ao serem calcinados em uma temperatura igual a 450°C apresentaram altas áreas específicas, 237 e 188 $m^2.g^{-1}$. E isto ocorreu devido a liberação de água e CO_2 durante a calcinação, gerando uma desconstrução das lamelas e porosidade, formando assim cristalitos pequenos com mesoporos. Em relação ao processo de calcinação das hidrocalumitas na mesma temperatura (450 °C), obteve-se áreas específicas bem menores, sendo elas 3, 6, 15 e 22 $m^2.g^{-1}$. Esta enorme diferença entre as áreas específicas das hidrotalcitas e das hidrocalumitas pode ser explicada pelo fato que em 450°C a desidroxilação (perda de água) e a perda dos ânions presentes nas regiões interlamelares é parcial no caso das hidrocalumitas, ao contrário do que ocorre nas hidrotalcitas. Além disso, a presença das espécies aniônicas OH^- e Cl^- beneficia as interações entre os cristalitos, acarretando na aglomeração e diminuição da área específica. Quando se empregou temperaturas mais altas (650 e 800 °C) na calcinação da hidrocalumita (que obteve área específica igual a 3 $m^2.g^{-1}$ à 450 °C), percebeu-se um aumento da área para 5 $m^2.g^{-1}$ e uma posterior diminuição para 3 $m^2.g^{-1}$. Este fenômeno de diminuição da área específica pode ser explicado pelo fato que em temperaturas mais altas ocorre uma cristalização e sinterização do material. Também se observou uma diferença no tamanho de partícula das hidrotalcitas e das hidrocalumitas. As hidrotalcitas apresentaram tamanho de partícula inferior a 100 nm, enquanto que as hidrocalumitas apresentaram partículas na faixa de micrometros e isto está em concordância com menores valores de área específica encontrados.

2.4 Aplicações da hidrocalumita no tratamento de águas e efluentes

Recentemente, uma série de estudos foram publicados demonstrando a eficácia do uso de hidrocalumitas do sistema [Ca-Al-Cl] no tratamento de diferentes tipos de efluentes e águas.

Guo e Tian (2013) sintetizaram hidrocalumita de fórmula química teórica igual a $Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2.6H_2O$ pelo método de coprecipitação, estipulando a razão molar Ca/Al igual

a 2. Os testes para investigar a remoção dos íons fluoretos foram realizados através da reação de 100 mL de efluente sintético de NaF em diferentes concentrações (0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10,15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 mmol $F^-.L^{-1}$) com 0,2 g de hidrocalumita. Além destes testes, alguns outros foram realizados com o objetivo de se verificar a influência da coexistência de outros ânions (HCO_3^-, SO_4^{2-} e Cl^-) na remoção de íons fluoretos, sendo utilizada uma razão 1/10 miliequivalentes de fluoreto para estes ânions. Também foi avaliada a influência da temperatura no processo de remoção, sendo testadas as temperaturas de 25, 45 e 65°C. Os resultados mostraram que a remoção dos íons fluoretos pode ser alcançada a níveis menores que o estabelecido pela OMS (1,5 $mg.L^{-1}$) quando as concentrações iniciais das soluções não são maiores que 30 mmol $F^-.L^{-1}$ (570 $mg.L^{-1}$) e os mecanismos de remoção dos íons fluoretos são basicamente precipitação e troca aniônica. Para a solução com concentração inicial de 30 mmol $F^-.L^{-1}$, alcançou-se uma porcentagem de remoção de 99,9% dos íons fluoretos, representando uma solução com concentração final de 0,044 mmol $F^-.L^{-1}$ (0,836 $mg.L^{-1}$). Em relação aos resultados obtidos para o efeito da coexistência de outros ânions nas soluções de íons fluoretos, constatou-se que a presença dos ânions HCO_3^-, SO_4^{2-} e Cl^- interferem na remoção dos íons fluoretos na seguinte ordem $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Considerando o efeito da temperatura, percebeu-se que para soluções com baixas concentrações de F^- (não mais que 2 mmol $F^-.L^{-1}$) as temperaturas de 45 e 65°C foram favoráveis para o processo de remoção. No entanto, para concentrações de maiores F^- nas soluções a temperatura de 25°C foi a que permitiu uma maior remoção.

Liu et al. (2011) sintetizaram um HDL tipo hidrocalumita com razão molar Ca/Al igual a 2 pelo método de coprecipitação. Este material foi testado na remoção de íons zinco de três diferentes soluções ($ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ e $ZnCl_2$) com concentrações que variavam de 0 a 10,8 $mmol.L^{-1}$. Para a realização dos testes utilizou-se uma proporção de 0,05 g de hidrocalumita para cada 50 mL de solução de zinco. Os resultados demonstraram que a quantidade de zinco removido, das três soluções, aumentou linearmente com o aumento da concentração inicial das soluções até 6,3 mmol $Zn^{2+}.L^{-1}$. Para soluções com concentrações maiores que 6,3 mmol $Zn^{2+}.L^{-1}$, a remoção se manteve praticamente constante, não ultrapassando uma quantidade de 8 mmol $Zn^{2+}.L^{-1}$. Após as reações da hidrocalumita com as soluções $Zn(NO_3)_2$ e $ZnCl_2$, obteve-se, em concentrações baixas, um sólido composto por hidrocalumita e ZnAl-Cl-HDL e, em concentrações maiores, um sólido composto por ZnAl-Cl-HDL. Na reação da hidrocalumita com soluções de $ZnSO_4$ em baixas concentrações, obteve-se uma mistura sólida de hidrocalumita e ZnAl-SO_4-HDL. E na reação da hidrocalumita com soluções de $ZnSO_4$ em altas concentrações, obteve-se um sólido composto por ZnAl-SO_4-HDL.

Grover, Komarneni e Katsuki (2010) sintetizaram compostos tipo hidrocalumita com razões molares Ca/Al variando de 2 a 4 e íons cloretos e nitratos na região interlamelar através do método de coprecipitação. Os testes foram realizados através da adição de 50 mg de hidrocalumita (CaAl-Cl-HDL e CaAl-NO_3-HDL) a um volume de 25 mL da solução de arseniato ($HAsO_4^{2-}$) na concentração de 1 mmol.L^{-1}. As hidrocalumitas dos sistemas CaAl-Cl (razão Ca/Al igual a 4, 3 e 2) foram capazes de remover de forma satisfatória o arseniato presente na solução, apresentando porcentagens de remoção iguais a 93,8, 95,2 e 99,1%, respectivamente. Da mesma forma, as hidrocalumitas do sistema CaAl-NO_3 (razão Ca/Al igual a 4, 3 e 2) apresentaram boa remoção para o arseniato, 99,9, 97,9 e 99% respectivamente. A partir dos resultados de DRX, constatou-se que o mecanismo de remoção de arseniato por hidrocalumita, de razão Ca/Al igual a 3, foi por meio de troca aniônica. Já para todas as hidrocalumitas do sistema CaAl-NO_3-HDL e para as hidrocalumitas do sistema CaAl-Cl-HDL (razões molares Ca/Al iguais a 4 e 2), o mecanismo de remoção basicamente é um processo de dissolução e precipitação. Além destes testes, também foram realizados experimentos que verificaram a remoção dos ânions arseniatos por CaAl-Cl-HDL (razão 3:1) na presença dos ânions Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}. Para isto, reagiu-se 50 mg de HDL com 25 mL de 1 mmol.L^{-1} de solução de arseniato contendo 50 mmol.L^{-1} de solução de Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}. A partir dos resultados obtidos destes experimentos, verificou-se que os ânions divalentes apresentaram maior interferência na remoção do arseniato que os ânions monovalentes, sendo a ordem de interferência a seguinte: $CO_3^{2-}>SO_4^{2-}>Cl^->NO_3$.

Zhou et al. (2012) prepararam um composto tipo hidrocalumita (CaAl-Cl-HDL) com razão Ca/Al igual a 2 pelo método de coprecipitação. A remoção foi realizada através da adição de 0,10 g de CaAl-Cl-HDL em 100 mL de solução de KH_2PO_4 contendo 1000 mg.L^{-1} de íons fosfatos. O pH da mistura reacional foi mantido em valores próximos a 5, 7 e 11 pela adição de ácido clorídrico diluído ou hidróxido de sódio. Identificou-se pelos padrões de DRX que em todos os valores de pH (5, 7 e 11) a hidrocalumita foi completamente dissolvida. Após a reação realizada em pH igual a 5, identificou-se que os produtos finais formados foram gibsita ($Al(OH)_{3(s)}$) e $CaHPO_4.2H_2O_{(s)}$ (DCPD). Em pH igual a 7, identificou-se as fases gibsita, DCPD e hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)}$). Já em pH igual a 11, identificou-se picos largos de gibsita e hidroxiapatita. Considerando a porcentagem de remoção do fósforo presente na solução de acordo com o pH empregado na reação, encontrou-se que em pH igual a 5 a porcentagem de remoção foi de 19,2%, em pH igual a 7 a porcentagem de remoção foi de 17,3% e em pH igual a 11 a porcentagem de remoção foi igual a 16,7%. Portanto, a maior eficiência de remoção de fósforo ocorreu em valor baixo de pH.

Chen et al. (2016) trataram lixiviado de aterro sanitário com hidrocalumita, que foi preparada pelo método de coprecipitação com razão Ca/Al igual a 2. Os testes foram conduzidos de duas maneiras diferentes. Em uma batelada de experimentos, a hidrocalumita com diferentes concentrações (1, 2, 5, 10, 20 e 30 $g.L^{-1}$) reagiu com 100 mL de lixiviado. Pelos resultados de DRX dos sólidos recuperados após as reações das hidrocalumitas em concentrações menores que 10 $g.L^{-1}$ com o lixiviado, constatou-se que a fase hidrocalumita desapareceu completamente e que os íons Ca^{2+} liberados reagiram com os íons CO_3^{2-} presentes no lixiviado e formaram $CaCO_3$. Já os resultados de DRX dos sólidos obtidos após as reações das hidrocalumitas com concentrações igual e maiores que 10 $g.L^{-1}$ com o lixiviado, apresentaram a fase hidrocalumita e $CaCO_3$ após as reações. Além disso, algumas medidas de matéria orgânica, como DQO (Demanda Química de Oxigênio), COD (Carbono Orgânico Dissolvido), UV_{254} (Absorbância a 254 nm) e intensidade de fluorescência (IF), foram realizadas nos lixiviados tratados. Constatou-se que a maior porcentagem de remoção de DQO, COD, UV_{254} e IF ocorreu durante a reação de 30 $g.L^{-1}$ de CaAl-Cl-HDL e lixiviado, sendo as porcentagens de remoção iguais a 59,41%, 62,06%, 70,56% e 42,53% respectivamente. Os mecanismos de remoção da matéria orgânica foram basicamente: 1) coagulação/precipitação pelo Ca^{2+} liberado da estrutura da hidrocalumita, 2) reações de troca de ligantes com grupos presentes na superfície da hidrocalumita e 3) e reações de troca aniônica com ânions presentes na superfície e na região interlamelar da hidrocalumita.

Zhang et al. (2012) utilizaram hidrocalumita, com razão Ca/Al igual a 2, para o tratamento de soluções aquosas contento dodecil sulfato de sódio (DSS). Os experimentos foram realizados através da adição de 0,1 g de hidrocalumita em 20 mL de soluções aquosas de DSS com concentrações iguais a 0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,08, 0,10 e 0,20 $mol.L^{-1}$. Os testes para a obtenção de isotermas mostrou que os dados se ajustaram muito bem à isoterma de Langmuir (R^2 = 0,9588), o que demonstrou que a hidrocalumita adsorveu em monocamadas o DSS. A quantidade máxima de DSS adsorvida foi 3,67 $mmol.g^{-1}$. Através deste resultado, os autores perceberam que se a cada um grama de hidrocalumita existisse 3,55 $mmol.g^{-1}$ de íons Cl^-, então após o processo de adsorção deveria haver 3,55 $mmol.g^{-1}$ de DSS adsorvido. No entanto, pela isoterma percebeu-se que a quantidade máxima de DSS possível de ser adsorvida é muito maior. E com isso, concluiu-se que o mecanismo de remoção de DSS não é regido apenas pela troca iônica/adsorção. Pela análise mais detalhada dos resultados obtidos, constatou-se que os mecanismos de remoção de DSS dependem do conteúdo de DSS. Se o conteúdo de DSS for menor que 3,5 $mmol.g^{-1}$, a hidrocalumita se dissolve e os íons Ca^{2+} dissolvidos combinam com os íons $Al(OH)_4^-$ e DSS formando CaAl-DSS. Agora se o conteúdo

de DSS for maior que 3,5 mmol.g^{-1}, então a hidrocalumita se dissolve e os íons Ca^{2+} preferem se combinar com DSS formando Ca-DSS, que então se combina com parte dos íons $Al(OH)_4^-$.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Solução sintética contendo fluoreto

Para a realização dos testes de remoção de íons fluoretos pelo hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita no decorrer deste trabalho, utilizou-se uma solução sintética contendo íons fluoretos preparada no laboratório. Para isto, utilizou-se água Milli-Q e o reagente fluoreto de sódio (Sigma-Aldrich), que possuía grau de pureza analítico e sem qualquer tratamento prévio.

As soluções sintéticas avaliadas apresentavam concentrações de 30, 380, 1000 e 2000 mg $F^{-}.L^{-1}$, que estão dentro da faixa de concentrações de fluoreto contidas em efluentes industriais apresentada na Tabela 1.

Sendo assim, as massas necessárias do reagente sólido fluoreto de sódio, para produzir estes efluentes, foram pesadas em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. E posteriormente, estas massas foram dissolvidas em água Milli-Q e diluídas a fim de se obter as concentrações de 30, 380, 1000 e 2000 mg $F^{-}.L^{-1}$ desejadas.

3.2 Hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita

Os reagentes utilizados para a síntese do hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita foram:

- Cloreto de cálcio ($CaCl_2.2H_2O$) – Sigma - Aldrich
- Cloreto de alumínio ($AlCl_3.6H_2O$) – Sigma - Aldrich
- Hidróxido de sódio (NaOH) – Sigma - Aldrich
- Álcool etílico (CH_3CH_2OH) - Proquímios

Todos os reagentes foram utilizados sem nenhum tratamento prévio e possuíam grau de pureza analítico.

3.2.1 Síntese do hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita (HDC)

Os compostos tipo hidrocalumita foram sintetizados por duas diferentes metodologias. E posteriormente, foram testados e avaliados na remoção dos íons fluoretos contidos nas soluções sintéticas. Estas metodologias serão descritas abaixo e ao longo do texto os sólidos

obtidos através destas metodologias serão citados, quando necessário, como Hidrocalumita (Met 1) e Hidrocalumita (Met 2).

❖ Metodologia 1:

A forma de preparo descrita a seguir dos compostos tipo hidrocalumita foi baseada no método da coprecipitação a pH constante, seguindo os passos descritos por Guo e Tian (2013).

Uma mistura aquosa (solução A) contendo 0,66 mol.L^{-1} de $CaCl_2.2H_2O$ e 0,33 mol.L^{-1} de $AlCl_3.6H_2O$ foi preparada, de forma que a razão molar X ($Al^{+3}/(Al^{+3} + Ca^{+2})$) na hidrocalumita sintetizada fosse igual a 0,33. Uma outra solução aquosa (solução B) também foi preparada contendo 2,0 mol.L^{-1} de NaOH. Posteriormente, estas soluções A e B foram adicionadas gota-a-gota, através de uma bomba dosadora peristáltica a uma vazão de 1 mL.min^{-1}, a uma mistura de água deionizada/etanol (razão 2:3) sob agitação mecânica vigorosa (500 rpm) e em temperatura ambiente. Após a adição das soluções à mistura de água deionizada/etanol, deixou-se o material final agitando por mais 1 hora para se completar a precipitação. Ao final, obteve-se uma suspensão espessa de coloração branca e com pH de aproximadamente 11,5. A Figura 11 apresenta como o sistema de preparo da hidrocalumita foi montado.

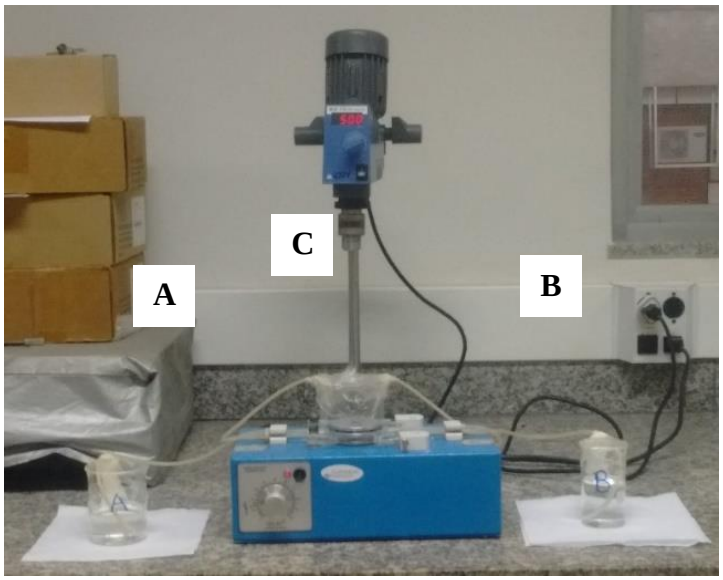


Figura 11 - Sistema de preparo da hidrocalumita (A – Solução A; B – Solução B; C – mistura água deionizada/etanol).

Em seguida, o material obtido foi disposto em um reator de Teflon e levado à etapa de envelhecimento em uma estufa a uma temperatura de 65 ºC e por um período de 18 horas. Após esse período, a suspensão foi filtrada a vácuo e o material sólido retido foi lavado com

aproximadamente 1 L de água deionizada aquecida em aproximadamente 90 ºC. O objetivo do aquecimento da água deionizada a esta temperatura é devido a facilidade de remoção dos íons residuais no material sólido.

Finalmente, o sólido foi submetido a uma etapa de secagem em estufa a uma temperatura de 100 ºC por um período de aproximadamente 24 horas. Após a secagem, o sólido foi macerado e peneirado em uma peneira com granulometria de 125 µm. O pó obtido foi armazenado em pote de plástico para posteriormente ser caracterizado e utilizado nos testes de remoção dos íons fluoretos.

A Figura 12 mostra um esquema do preparo da hidrocalumita (Met 1).

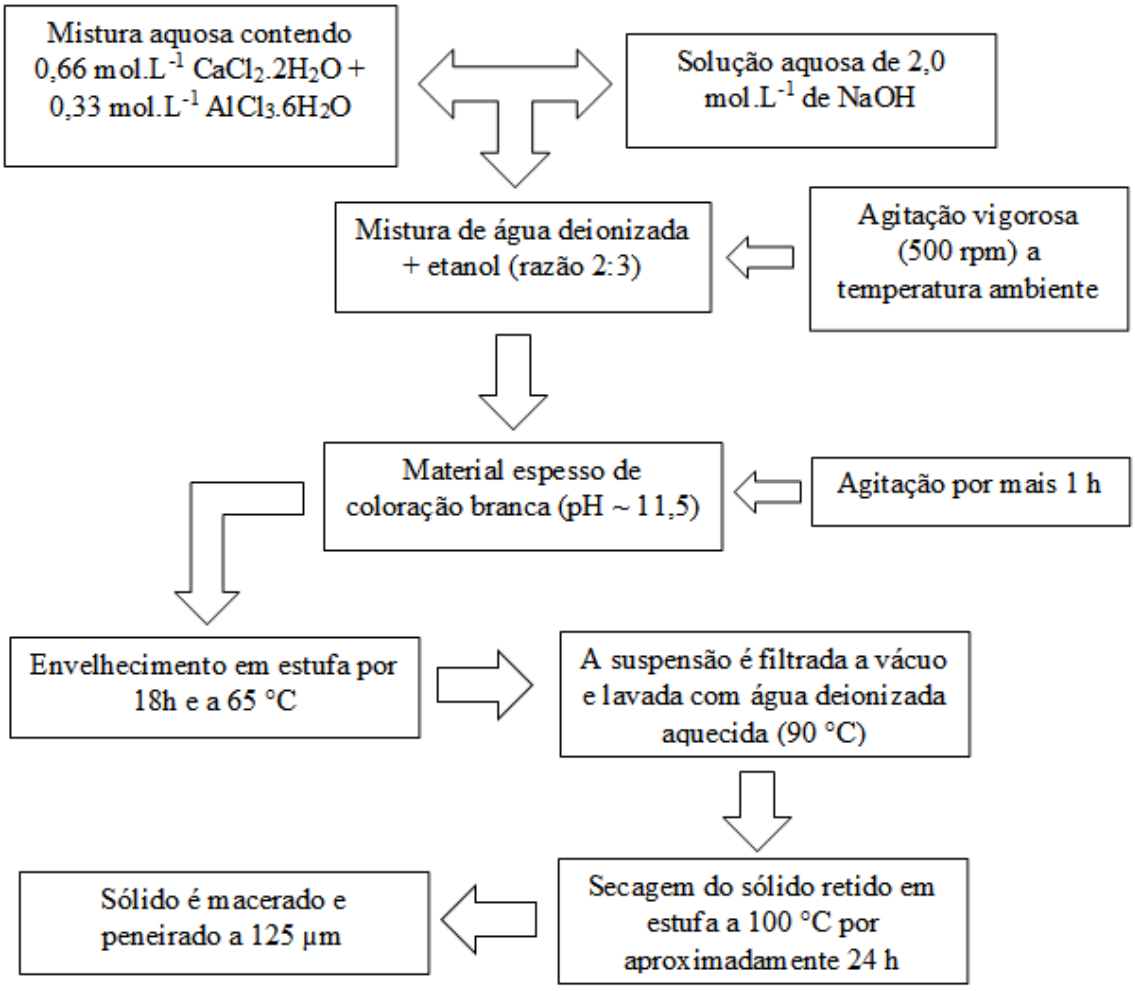


Figura 12 – Fluxograma esquemático de preparo da hidrocalumita pela metodologia 1.

❖ Metodologia 2:

A metodologia descrita a seguir utilizada para o preparo dos compostos tipo hidrocalumita é baseada também no método da coprecipitação a pH constante. E considerou-se as melhores condições das variáveis temperatura e tempo, estudadas por Xu et al. (2011).

Uma massa de $CaCl_2.2H_2O$ correspondente a 0,66 $mol.L^{-1}$ e uma massa de $AlCl_3.6H_2O$ correspondente a 0,33 $mol.L^{-1}$ foram dissolvidas em uma mistura de água deionizada/etanol (razão 3:1), formando a solução A. Esta solução A foi preparada com estas quantidades de reagentes para que a razão molar X ($Al^{+3}/(Al^{+3} + Ca^{+2})$) na hidrocalumita sintetizada fosse igual a 0,33. Uma outra solução (solução B) foi preparada de modo que uma massa de NaOH correspondendo a 2,0 $mol.L^{-1}$ fosse dissolvida em uma mistura água deionizada/etanol (razão 3:1). As soluções A e B foram adicionadas gota-a-gota, através de uma bomba de dosagem peristáltica a uma vazão de 1 $mL.min^{-1}$, a uma mistura de água deionizada/etanol (razão 3:1) sob agitação mecânica vigorosa (500 rpm) e em temperatura ambiente. Após a adição das soluções A e B na mistura de água deionizada/etanol, obteve-se um precipitado que permaneceu sob agitação por mais 1 hora a fim de se completar a precipitação. Ao final, obteve-se uma suspensão espessa de coloração branca e com pH de aproximadamente 11,5.

Em seguida, o precipitado obtido foi disposto em um reator de Teflon e levado a etapa de envelhecimento em uma estufa a uma temperatura de 70 ºC e por um período de 24 horas. Após esse período, filtrou-se à vácuo e o sólido retido foi lavado com aproximadamente 1L de água deionizada aquecida em aproximadamente 90 ºC. O objetivo do uso da água aquecida nesta temperatura na etapa de lavagem é o mesmo da metodologia 1.

Finalmente, o sólido foi submetido a uma etapa de secagem em estufa a uma temperatura de 100 ºC por um período de aproximadamente 24 horas. Após a secagem, o sólido foi macerado e peneirado em uma peneira com granulometria de 125 µm. O pó obtido foi armazenado em pote de plástico para posteriormente ser caracterizado e utilizado nos testes de remoção dos íons fluoretos do efluente.

A Figura 13 descreve os passos seguidos para o preparo da hidrocalumita (Met 2).

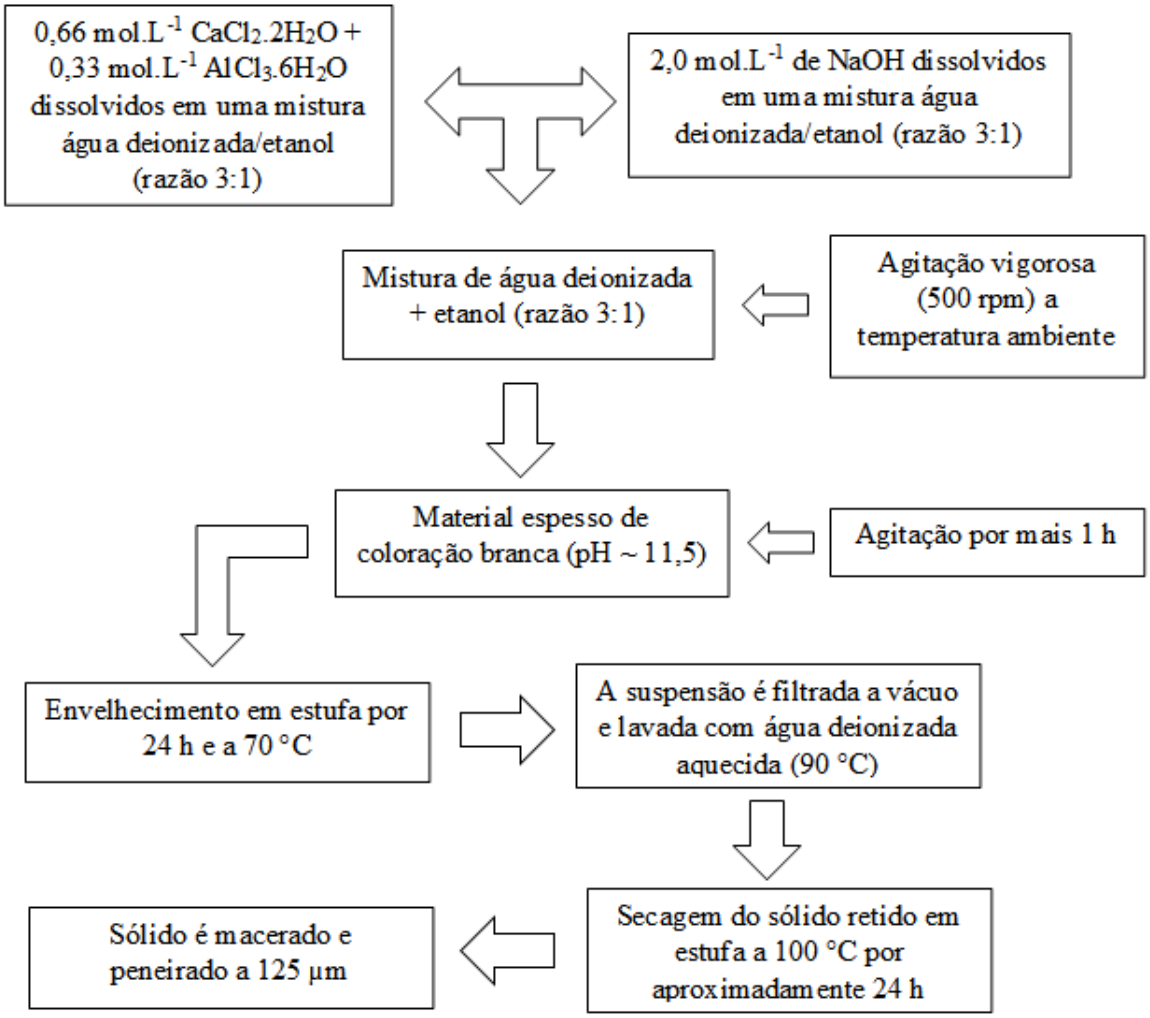


Figura 13 - Fluxograma esquemático do preparo da hidrocalumita pela metodologia 2.

3.2.2 Calcinação do hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita

Com o objetivo de obter informações sobre os produtos que podem ser gerados com o tratamento térmico, calcinou-se a hidrocalumita (Met 1) em diversas temperaturas. Para isto a calcinação ocorreu em um calcinador tubular, utilizando um reator de quartzo, nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C, sob fluxo de ar comprimido com uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$ por um período de 2 horas. Após a calcinação, as hidrocalumitas calcinadas foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X (DRX) e fisissorção de N_2.

Posteriormente, escolheu-se a temperatura de 400 °C para ser estudada nos testes de remoção dos íons fluoretos. Sendo assim, uma parcela da hidrocalumita (Met 1) foi calcinada por um período de 3 horas nesta temperatura de 400 °C. Ao término da calcinação, a amostra foi armazenada em um dessecador a vácuo para posteriormente ser utilizada nos testes.

3.3 Remoção de íons fluoretos de soluções sintéticas por hidrocalumita não calcinada e calcinada

3.3.1 Avaliação da capacidade de remoção dos íons fluoretos pela hidrocalumita

Inicialmente, foram realizados testes preliminares para avaliar se a hidrocalumita seria eficiente na remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas e em qual faixa de concentração destes íons a hidrocalumita seria capaz de reduzi-los para níveis abaixo do permitido pelas legislações (10 mg $F^{-}.L^{-1}$). Para a realização destes testes, utilizou-se a hidrocalumita (Met 1) e as concentrações iniciais das soluções escolhidas foram 30, 380, 1000 e 2000 mg $F^{-}.L^{-1}$.

A hidrocalumita e a solução foram adicionados em tubos cônicos tipo Falcon, com o objetivo de promover o contato entre a hidrocalumita e a solução. Para a realização destes testes utilizou-se uma proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução, seguindo a mesma condição descrita no trabalho de Guo e Tian (2013).

Os tubos Falcon contendo a hidrocalumita e a solução e também um tubo Falcon denominado como branco (apenas a solução sintética sem a adição de hidrocalumita) foram dispostos em uma mesa agitadora, marca Novatecnica, sob uma agitação de 168 rpm. A cada intervalo de tempo, um tubo Falcon foi retirado da mesa agitadora e a mistura foi filtrada com auxílio de filtros para seringa CHROMAFIL de acetato de celulose com tamanho de poro de 0,45 µm (Tabela 7). Posteriormente, os líquidos obtidos a partir da filtração da mistura hidrocalumita/solução e da filtração do branco foram analisados pelo eletrodo seletivo de íons fluoretos. E assim, foi possível obter as concentrações finais dos íons fluoretos presentes na solução líquida a cada intervalo de tempo estipulado, verificar a capacidade da hidrocalumita de remover estes íons e o tempo necessário para se atingir o equilíbrio durante a reação entre a hidrocalumita (Met 1) e a solução sintética.

Tabela 7 - Intervalos de tempo utilizados para cada teste de avaliação da capacidade de remoção dos íons fluoretos pela hidrocalumita.

Concentração inicial das soluções ($mg.L^{-1}$)	Tempo (min)								
30	2	5	10	15	30	45	60	120	180
380	2	5	10	15	30	45	60	120	180
1000	2	5	10	15	30	45	60	-	-
2000	2	5	10	15	30	45	60	-	-

3.3.2 Determinação da massa de hidrocalumita utilizada nos testes de remoção

Como mencionado no tópico 3.3.1, utilizou-se uma proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução sintética durante a realização do teste que visava determinar a faixa de concentração de íons fluoretos que seria estudada durante todo este trabalho.

Após a escolha das concentrações que seriam estudas durante este estudo, novos testes foram realizados de modo semelhante ao descrito no item anterior, a fim de verificar se proporções menores entre a massa de hidrocalumita e o volume de solução sintética seriam capazes de gerar resultados semelhantes. E assim, utilizar estas proporções menores com o objetivo de diminuir o custo do processo.

Para isto, promoveu-se o contato de uma solução com concentração inicial igual a 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) em duas proporções diferentes, sendo elas iguais a: 0,1 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução e 0,15 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução, sendo esta última massa de hidrocalumita adquirida estequiometricamente a partir das Equações 18 e 19.

A Equação 18 demonstra que a hidrocalumita ao ser adicionada a uma solução aquosa se dissolve nos íons Ca^{2+}, $Al(OH)_4^{-}$, Cl^{-} e OH^{-}. Enquanto que a Equação 19 demonstra que os íons Ca^{2+} e os íons F^{-} dissolvidos na solução combinam-se formando o precipitado CaF_2.

Sendo assim, através da Equação 19 calculou-se a quantidade de íons Ca^{2+} necessários para combinar com o conteúdo de íons fluoretos dissolvidos na solução sintética

(380 mg $F^-.L^{-1}$). E pela Equação 18, obteve-se a quantidade de hidrocalumita correspondente a esta quantidade de Ca^{2+} requerida.

$$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2.6H_2O \leftrightarrow 4\,Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2Cl^- + 4OH^- + 6\,H_2O \qquad \text{(Eq. 18)}$$

$$Ca^{2+} + 2F^- \leftrightarrow CaF_2 \downarrow \qquad \text{(Eq. 19)}$$

As concentrações de fluoreto residuais das soluções líquidas foram medidas para os tempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos.

3.3.3 Testes de remoção de íons fluoretos utilizando a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita calcinada

Posteriormente a realização dos testes descritos nos tópicos 3.3.1 e 3.3.2 com a hidrocalumita (Met 1), realizou-se os testes de remoção de íons fluoretos com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.

Os testes foram executados de modo semelhante ao descrito no tópico 3.3.1, através do contato das hidrocalumitas com as soluções sintéticas de concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ utilizando a proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução sintética. As amostras líquidas, recuperadas após a filtração das misturas hidrocalumita/solução a cada intervalo de tempo e do branco, foram também analisadas com o auxílio do eletrodo seletivo de íons fluoretos para a obtenção das concentrações finais dos íons fluoretos presentes nas soluções tratadas. E a partir dos resultados foi possível determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio em cada teste e verificar se estas hidrocalumitas foram efetivas no tratamento das soluções sintéticas de forma a adequá-las aos limites estabelecidos pelas legislações ambientais.

A Tabela 8 apresenta os intervalos de tempo utilizados para realizar as medições de concentração final dos íons fluoretos após o contato das soluções sintéticas com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.

Tabela 8 - Intervalos de tempo utilizados para realizar as medidas de concentrações de íons fluoretos após contato das soluções sintéticas com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.

Hidrocalumita	Concentração inicial das soluções sintéticas ($mg.L^{-1}$)	Tempo (min)									
Hidrocalumita (Met 2)	30	2	5	10	15	30	45	60	120	180	-
	380	2	5	10	15	30	45	60	120	180	-
Hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C	30	2	5	10	15	30	45	60	120	180	240
	380	2	5	10	15	30	45	60	120	180	-

3.3.4 Estudo para avaliar a capacidade da hidrocalumita em incorporar os íons fluoretos em sua estrutura

Nesta etapa, objetivou-se avaliar a capacidade da hidrocalumita (Met 1), da hidrocalumita (Met 2) e da hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C em incorporar os íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas em sua estrutura. Os experimentos foram realizados seguindo os passos estabelecidos na ASTM D 3860 - 98.

Para a realização dos experimentos, utilizou-se tubos cônicos tipo Falcon de polietileno nos quais foram adicionadas diferentes massas das hidrocalumitas e um volume de 40 mL das soluções sintéticas de íons fluoretos. As hidrocalumitas foram testadas com as soluções sintéticas de concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$. Todas as massas das hidrocalumitas utilizadas nos testes são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Massas das hidrocalumitas utilizadas nos testes de estudo da capacidade de incorporação dos íons fluoretos na estrutura da hidrocalumita.

Tipo de hidrocalumita	Met. 1 sem calcinar	Met. 1 sem calcinar	Met. 2 sem calcinar	Met. 2 sem calcinar	Met. 1 Calcinada a 400 °C	Met. 1 Calcinada a 400 °C
Concentração da solução sintética (mg $F^-.L^{-1}$)	30	380	30	380	30	380
Massas das Hidrocalumitas (g)	0,004 0,008 0,016 0,04 0,08	0,012 0,02 0,04 0,08 0,2	0,004 0,008 0,016 0,04 0,08	0,012 0,02 0,04 0,08 0,2	0,004 0,008 0,016 0,04 0,08	0,012 0,02 0,04 0,08 0,2

Estes tubos contendo a mistura solução sintética/hidrocalumita, inclusive o branco (apenas solução sintética sem a adição da hidrocalumita), foram dispostos em uma mesa agitadora, marca Novatecnica, sob uma agitação de 168 rpm. A agitação permaneceu por um período de 2 horas sob temperatura ambiente. Após este período, as amostras contidas nos tubos Falcon foram filtradas com auxílio de filtros para seringa CHROMAFIL de acetato de celulose com tamanho de poro de 0,45 µm. E os líquidos obtidos a partir da filtração foram analisados por eletrodo seletivo de íons fluoretos.

A partir dos valores obtidos de concentrações finais dos íons fluoretos presentes nas soluções e as quantidades das hidrocalumitas adicionadas em cada tubo Falcon inicialmente, foi possível traçar as isotermas. Neste trabalho, foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich.

- Isoterma de Langmuir:

A isoterma de Langmuir assume as seguintes hipóteses (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982):

- Os sítios de adsorção de um adsorvente possuem a mesma energia, ou seja, a energia de adsorção de uma molécula é a mesma em qualquer sítio de adsorção e independe da presença

ou ausência de outras moléculas adsorvidas ao seu redor. Considera-se então que a superfície é homogênea do ponto de vista energético.

- Cada sítio de adsorção é capaz de adsorver uma única molécula, formando uma monocamada. Este comportamento é o esperado para a quimissorção.

As Equações 20 e 21 representam a isoterma de Langmuir e sua forma linearizada, respectivamente (METCALF & EDDY, 2003)**:**

$$\frac{x}{m} = \frac{a.b.C_e}{1 + b.C_e} \qquad \text{(Eq. 20)}$$

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{a.b.C_e} + \frac{1}{a} \qquad \text{(Eq. 21)}$$

Onde:

$x/m = q_e$ = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg adsorvato/g de hidrocalumita).

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato após a adsorção ($mg.L^{-1}$).

$a = q_{max}$ = representa o valor máximo de q_e, ou seja, a capacidade máxima adsortiva do adsorvente em uma monocamada. Está relacionada com a área do sólido.

b = está relacionada à entalpia de adsorção.

O fator de separação adimensional R_L (Equação 22) possibilita explicar as características essenciais da isoterma de Langmuir. Este fator permite concluir se a adsorção é um processo favorável, desfavorável, irreversível ou linear (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005).

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_i} \qquad \text{(Eq. 22)}$$

Onde:

b = parâmetro de Langmuir que está relacionado à entalpia de adsorção.

Ci = é a concentração inicial do poluente no sistema em $mg.L^{-1}$.

Se R_L for maior que um, então o processo de adsorção é desfavorável. Se R_L for igual a um, a isoterma é linear. Se $0<R_L<1$, o processo de adsorção é favorável. E por fim, se R_L for igual a zero, então o processo é irreversível (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005).

- Isoterma de Freundlich:

Diferentemente da isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich assume que o adsorvente tem uma superfície heterogênea composta de diferentes tipos de sítios de adsorção. Além disso, esta isoterma não restringe a adsorção em monocamadas (BENEFIELD, JUDKINS, WEAND, 1982).

As Equações 23 e 24 representam a equação da isoterma de Freundlich e sua forma linearizada, respectivamente (METCALF & EDDY, 2003):

$$\frac{x}{m} = K_f . C_e^{1/n} \qquad \text{(Eq. 23)}$$

$$log\frac{x}{m} = logK_f + \frac{1}{n}logC_e \qquad \text{(Eq. 24)}$$

Onde:

x/m = q_e = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg de adsorvato/g de adsorvente).

C_e = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção ($mg.L^{-1}$).

K_f = fator de capacidade de Freundlich, ou seja, indica a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

$1/n$ = parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich, ou seja, da força de ligação do adsorvato.

Para valores de n menores que a unidade, o processo adsortivo é considerado menos eficiente. Já se o valor de n for maior que a unidade, isto significa que o processo adsortivo é favorável (MASSCHELEIN, 1992).

3.3.5 Determinação dos mecanismos envolvidos na remoção dos íons fluoretos

Antes de se iniciar os testes para a obtenção de informações sobre os mecanismos de remoção dos íons fluoretos, o pH das soluções sintéticas com concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ foram medidos. Logo após, dispõe-se 200 mL destas soluções sintéticas em kitassatos e purgou-se nitrogênio com o objetivo de se realizar a reação em meio inerte a fim de diminuir os efeitos de absorção de CO_2 durante a reação. Posteriormente, adicionou-se a hidrocalumita a estes kitassatos na proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução sintética e vedou-se o recipiente. Todas as hidrocalumitas foram testadas com as soluções sintéticas nas concentrações de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$.

Os kitassatos contendo a hidrocalumita e a solução sintética foram dispostos na mesa agitadora, marca Novatecnica, sob uma agitação de 168 rpm por um período de 2 horas. Após este período, as misturas foram filtradas em papel de filtro com o auxílio de um funil de Büchner. Os sólidos que ficaram retidos no papel de filtro foram secos em estufa a 100 °C por um período de aproximadamente 24 horas. E posteriormente, foram analisados por fluorescência de raios X (FRX) e por difração de raios X (DRX). Os líquidos filtrados foram recolhidos e armazenados em garrafas de polietileno para que posteriormente fossem realizadas as medições de pH, íons fluoretos, íons cloretos, íons cálcio e íons alumínio.

3.4 Metodologia analítica

3.4.1 Caracterização das fases sólidas

A seguir será descrito o conjunto de análises que foram utilizadas na caracterização das hidrocalumitas sintetizadas pela metodologia 1 e 2, das hidrocalumitas calcinadas e dos materiais sólidos recuperados após o contato das hidrocalumitas (não calcinada e calcinada a 400 °C) com as soluções sintéticas.

Utilizou-se uma nomenclatura diferenciada para as amostras sólidas recuperadas após o tratamento das soluções sintéticas com as hidrocalumitas. Os sólidos recuperados após o tratamento de soluções contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ e 380 mg $F^-.L^{-1}$ possuem o prefixo F30 e F380, respectivamente. E o sufixo admitido pode ser S(Met 1), S(Met 2) ou SC400 dependendo se a solução foi tratada com a hidrocalumita (Met 1), hidrocalumita (Met 2) ou com a hidrocalumita calcinada a 400 °C. Por exemplo, o sólido obtido após o tratamento de uma solução contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) foi nomeado por F30S(Met 1).

3.4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X foi utilizada para a determinação da composição química da hidrocalumita (Met 1), da hidrocalumita (Met 2) e dos materiais sólidos recuperados após as reações de remoção dos íons fluoretos.

Para a realização da análise, utilizou-se o espectrômetro da marca Rigaku, modelo Primini, equipado com tubo gerador de raios X de paládio.

As amostras foram analisadas na forma de pastilhas. Para o preparo das pastilhas, a hidrocalumita foi depositada e compactada sobre um porta amostra e vedada com ajuda de um filme de polipropileno. Após a análise, as massas das hidrocalumitas foram recuperadas para serem utilizadas nos testes de remoção de íons fluoretos.

3.4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para analisar a estrutura cristalina da hidrocalumita (Met 1), da hidrocalumita (Met 2), das hidrocalumitas calcinadas em todas as temperaturas e dos materiais sólidos obtidos após as reações de remoção dos íons fluoretos.

A análise foi realizada em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex II, com monocromador e radiação de CuKα (voltagem 30 Kv e corrente de 15 mA). Os difratogramas foram registrados no intervalo de $5^{o} \leq 2\Theta \geq 90^{o}$ com passo de 0,05º, utilizando um tempo de contagem de 2 segundos por passo. As identificações das fases cristalinas presentes nas amostras foram feitas com base nos dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

As amostras com granulometria menor ou igual a 125 µm foram depositadas e prensadas em porta amostra de vidro para a realização da análise.

3.4.1.3 Análise textural

As propriedades texturais (área específica, diâmetro médio dos poros e volume específico de poros) das amostras de hidrocalumita sintetizadas pelas metodologias 1 e 2 e das hidrocalumitas calcinadas foram determinadas por fisissorção de N_2. Para a realização da análise utilizou-se o equipamento da marca Micromeritics, modelo TriStar II.

Antes de se iniciar a análise, pesou-se cerca de 0,3 g das amostras de cada hidrocalumita em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Em seguida, estas amostras foram

submetidas a um pré-tratamento a 150 ºC sob vácuo de $5x10^{-3}$ torr por um período de aproximadamente 24 h, com o objetivo de remover a umidade presente nas amostras. Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e pesadas novamente. E após isto, iniciou-se a análise em uma temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, em diferentes pressões parciais de N_2.

A área específica dos materiais foi obtida pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), enquanto que o volume específico de poro e o diâmetro médio de poros foram obtidos pelo método BJH (Barret, Joyner e Hallenda), a partir da isoterma de adsorção e dessorção.

3.4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD)

Com o objetivo de estudar a estabilidade térmica das hidrocalumitas sintetizadas pela metodologia 1 e pela metodologia 2, realizou-se a análise de ATG e ATD. Para isto, foi utilizado o equipamento de análise termogravimétrica modelo SDT-Q600 da TA Instrument.

Antes de se realizar a análise, o equipamento foi calibrado com nitrogênio a uma vazão de 100 $mL.min^{-1}$. Em seguida, iniciou-se a análise e as condições utilizadas foram uma rampa de aquecimento de 20 $°C.min^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até 1200 °C. Ao se atingir a temperatura de 1200 °C, a amostra foi mantida nesta temperatura por um período de 15 minutos.

3.4.2 Análise da fase líquida

A seguir serão descritas as análises que foram realizadas nas soluções sintéticas e nas soluções líquidas recuperadas após o tratamento das soluções sintéticas com as hidrocalumitas.

3.4.2.1 Medição do pH

Os potenciais hidrogeniônicos das soluções sintéticas, de concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$, e das soluções líquidas recuperadas após o tratamento destas soluções sintéticas com as hidrocalumitas não calcinada e calcinada foram medidos pelo equipamento pHmetro mPA210 através do método 4500-H+B (APHA, 2005). Para a realização das medições de pH, utilizou-se um eletrodo Ag/AgCl previamente calibrado com soluções tampões de pH iguais a 4,0 e 7,0.

3.4.2.2 Medição dos íons fluoretos

As concentrações de íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas e nas soluções líquidas recuperadas após o tratamento das soluções sintéticas com as hidrocalumitas não calcinada ou calcinada foram medidas através de um potenciômetro OrionStar A214, marca Thermo Scientific, equipado com um eletrodo seletivo de íon fluoreto.

O eletrodo de fluoreto mede a atividade do fluoreto que é dependente da força iônica total da solução, do pH da solução e da presença de substâncias complexantes dos íons fluoretos. Devido a estes fatores que podem interferir na medição correta, uma solução tampão foi preparada de forma que sua adição uniformizasse a força iônica, o pH e quebrasse os complexos, permitindo uma medição correta da concentração dos íons fluoretos presentes no meio aquoso.

A solução tampão foi preparada seguindo a metodologia descrita por Hosni e Srasra (2011). Para o preparo de um litro de solução tampão foi necessário 58 g de cloreto de sódio (Sigma-Aldrich), 57 mL de ácido acético glacial (Sigma-Aldrich), 0,3 g de citrato de sódio cristalizado (Proquímios) e uma quantidade suficiente da solução 6 $mol.L^{-1}$ de NaOH (Sigma-Aldrich) para alcançar pH entre 5,3 e 5,5. Todos os reagentes utilizados possuíam pureza e grau analítico.

As medições foram realizadas seguindo os passos descritos no método 4500-F^- C (APHA, 2005). Inicialmente, preparou-se padrões de fluoreto, obtidos através da dissolução de fluoreto de sódio em água Milli-Q, nas concentrações iguais a 0,5, 1 e 2 mg $F^-.L^{-1}$. E posteriormente, realizou-se as medidas de diferença de potencial produzidas através da leitura por eletrodo seletivo de íon fluoreto. Para a realização das medições com eletrodo seletivo de íon fluoreto, para cada 10 mL de amostra adicionou-se 10 mL de solução tampão. Posteriormente, construiu-se um gráfico relacionando as concentrações dos padrões de fluoreto na ordenada (escala semi-logarítmica) com as diferenças de potencial produzidas na leitura na abcissa (escala normal). A faixa de quantificação da curva de calibração obtida é de 0,2 a 2,0 mg $F^-.L^{-1}$.

Após a calibração, todas as amostras contendo íons fluoretos foram diluídas para se encaixarem dentro da faixa de 0,2 a 2,0 mg $F^-.L^{-1}$. Em seguida, as leituras de diferença de potencial das amostras foram realizadas com o eletrodo seletivo e a concentração de fluoretos das amostras, em $mg.L^{-1}$, foram determinadas através da curva de calibração preparada anteriormente.

3.4.2.3 Medição dos íons cloreto

A medição dos íons cloreto foi realizada através do cromatógrafo iônico 930 Compact IC Flex, marca Metrohm. Para a realização das medidas utilizou-se a coluna Metrosep A Supp 5, própria para a detecção e quantificação em $mg.L^{-1}$ dos ânions cloreto, e uma solução eluente de concentração igual a 3,2 $mmol.L^{-1}$ de carbonato de sódio e 1,0 $mmol.L^{-1}$ de bicarbonato de sódio.

O cromatógrafo realiza leitura em uma faixa baixa, que compreende de 0 a 10 mg $Cl^{-}.L^{-1}$, e em uma faixa alta, que compreende de 10 a 50 mg $Cl^{-}.L^{-1}$. Devido a isto, as amostras das soluções sintéticas com concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ e das soluções líquidas, recuperadas após os testes de determinação dos mecanismos de remoção dos íons fluoretos, foram diluídas em balões volumétricos de 100 mL com água Milli-Q para que as suas concentrações de íons cloreto estivessem dentro dessas faixas.

3.4.2.4 Medição do íon cálcio

Para se medir as concentrações do íon cálcio presente nas soluções sintéticas de concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ e nas soluções líquidas recuperadas após os testes de determinação dos mecanismos de remoção dos íons fluoretos, utilizou-se também o cromatógrafo iônico 930 Compact IC Flex, marca Metrohm, equipado com a coluna Metrosep C 6 específica para detecção e quantificação dos cátions cálcio em $mg.L^{-1}$. A solução eluente utilizada possuía concentração igual a 1,7 $mmol.L^{-1}$ de ácido nítrico e 1,7 $mmol.L^{-1}$ de ácido dipicolínico.

As amostras também foram diluídas com o auxílio de água Milli-Q em balões volumétricos de 100 mL, para que as concentrações dos cátions cálcio estivessem dentro das faixas baixa (0 a 10 mg $Ca^{2+}.L^{-1}$) ou alta (10 a 50 mg $Ca^{2+}.L^{-1}$) de leitura do cromatógrafo.

3.4.2.5 Medição do íon alumínio

O íon alumínio presente nas soluções sintéticas, com concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$, e nas soluções líquidas recuperadas após os testes de determinação dos mecanismos de remoção dos íons fluoretos, foi quantificado através do espectrofotômetro UV-VIS DR 3000, marca HACH, com o auxílio do kit alumínio reagente TNTPLUS, código TNT848 e marca HACH. Este kit alumínio reagente TNTPLUS contém os reagentes utilizados para a realização

da análise, um tubo denominado como branco para “zerar” o equipamento e 24 tubos de análise das amostras. Os tubos possuem código de barras, que permitem que o equipamento realize reconhecimento automático do método de análise.

Como esse kit permite a quantificação do íon alumínio na faixa entre 0,02 e 0,5 mg $Al^{3+}.L^{-1}$, as amostras foram diluídas com água Milli-Q em balões volumétricos de 100 mL, de forma que a concentração do íon alumínio estivesse dentro da faixa de análise do kit.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da hidrocalumita

4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 10 apresenta a composição química da hidrocalumita (Met 1) e da hidrocalumita (Met 2) na forma não calcinada.

Tabela 10 - Composição química da hidrocalumita (Met 1) e da hidrocalumita (Met 2).

Tipo de hidrocalumita	Razão Molar X Teórica	Razão Molar X Real	Razão Cl/Al Teórica	Razão Cl/Al Real
Hidrocalumita (Met 1)	0,33	0,35	1,00	0,68
Hidrocalumita (Met 2)	0,33	0,33	1,00	0,82

Como pode ser observado, a razão molar X ($Al^{3+}/(Al^{3+} + Ca^{2+})$) real da hidrocalumita sintetizada seguindo a metodologia 1 apresenta um valor um pouco maior, porém próximo, ao valor da razão molar X teórica. Esta pequena diferença pode ser explicada pela incerteza de medição da técnica de fluorescência de raios X.

Resultado semelhante a este em que se percebeu uma pequena variação entre as razões molares X teórica e real foi encontrado por Sankaranarayanan et al. (2012). Estes autores sintetizaram hidrocalumita com razão molar Ca/Al igual a 2 pelo método de coprecipitação. A síntese ocorreu através da adição de uma solução de $CaCl_2$ e $AlCl_3$ (100 mL de 1 mol $Ca^{2+}.L^{-1}$ e 50 mL de 1 mol $Al^{3+}.L^{-1}$) a uma solução contendo 150 mL de 1,32 $mol.L^{-1}$ de NaCl. O pH foi mantido em torno de 11,5 durante toda a síntese por meio da adição de uma solução de NaOH (300 mL de 1 $mol.L^{-1}$). A etapa de envelhecimento foi realizada por um período de 18 h à uma temperatura igual a 65 °C sob atmosfera inerte de N_2. Após a síntese, a composição química da hidrocalumita foi determinada e encontrou-se um valor de 0,32 para a razão molar X. Um valor um pouco menor do valor que se desejava encontrar para a razão molar X, no caso desejava-se encontrar o valor de 0,33.

Em relação a razão Cl/Al, encontrou-se para a hidrocalumita (Met 1) um valor igual a 0,77. Este valor encontrado foi menor que o valor teórico desejado, que no caso é igual a 1,00. Isto demonstra que as cargas positivas das lamelas não foram completamente compensadas por ânions cloretos presentes nas regiões interlamelares.

Guo e Tian (2013) relataram o mesmo acontecimento no composto tipo hidrocalumita (Ca/Al = 2) sintetizado através do método de coprecipitação a pH constante. Estes autores explicaram que devido a síntese ocorrer em meio altamente alcalino, alguns íons OH^- podem ocupar as regiões interlamelares ao invés de somente os íons Cl^- ocuparem esta região. Rousselot et al. (2002) explicaram que a alta afinidade entre os íons CO_3^{2-} e o HDL tipo hidrocalumita também pode ser um fator que influencia na menor razão molar Cl/Al encontrada para a hidrocalumita sintetizada. Isto é, alguns íons cloretos podem ter sido substituídos pelos íons CO_3^{2-} e assim a razão molar Cl/Al real torna-se menor que a razão molar teórica.

Visando obter-se um hidróxido duplo lamelar tipo hidrocalumita com maior pureza, isto é, uma hidrocalumita que absorva menores quantidades de CO_2, sintetizou-se a hidrocalumita (Met 2). O método de síntese da hidrocalumita (Met 2) está baseado no estudo realizado por Xu et al. (2011).

Xu et al. (2011) relataram em seu estudo que o uso de uma mistura água deionizada e etanol durante a síntese da hidrocalumita permite a obtenção deste material sólido sem a presença do subproduto $CaCO_3$. Isto pode ser explicado pela menor solubilidade de CO_2 na mistura de água e etanol em relação a água pura. Além disso, o etanol também poderia favorecer a decomposição dos íons CO_3^{2-} gerados devido a uma pequena dissolução de CO_2, liberando assim CO_2.

A razão molar X real encontrada para a hidrocalumita sintetizada seguindo a metodologia 2 é exatamente igual ao valor da razão molar X teórica. Em relação a razão molar Cl/Al na hidrocalumita sintetizada, encontrou-se um valor um pouco menor que o desejado (Cl/Al = 1), sendo a razão Cl/Al encontrada igual a 0,82. A competição entre os íons Cl^- e os íons OH^- (devido a síntese da hidrocalumita ocorrer em meio bastante alcalino) ou a competição entre os íons Cl^- e os íons CO_3^{2-} (devido a absorção de CO_2 da atmosfera pelo meio) podem ser os fatores que reduzem a razão Cl/Al.

Comparando-se a razão Cl/Al obtida para a hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1 e pela metodologia 2, percebe-se que a razão encontrada para o segundo caso foi um pouco maior. Uma explicação para isto pode ser a diferença entre as duas metodologias em relação à quantidade de etanol utilizada durante a síntese. Como descrito no tópico 3.2.1, para a síntese seguindo a metodologia 1, as soluções aquosas A e B são adicionadas a uma mistura de água

deionizada/etanol (razão 2:3). Já para a síntese seguindo a metodologia 2, as soluções A e B possuem etanol em sua composição, formando uma proporção água deionizada/etanol de 3:1. E, além disso, estas soluções (A e B) são adicionadas simultaneamente a uma outra mistura de água deionizada/etanol (razão 3:1). Portanto, pode-se sugerir que a maior quantidade de etanol utilizada durante a síntese da hidrocalumita pela metodologia 2 ajudou a diminuir a quantidade de íons CO_3^{2-} presentes no material sólido final e assim a razão molar Cl/Al foi um pouco maior.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 14 apresenta os difratogramas das hidrocalumitas sintetizadas conforme a metodologia 1 (CaAl-Cl-HDL (Met 1)) e a metodologia 2 (CaAl-Cl-HDL (Met 2)).

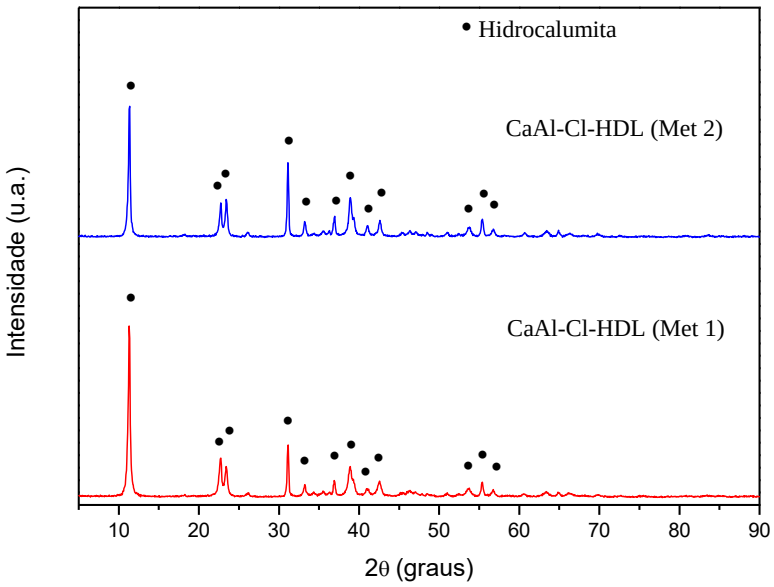


Figura 14 - Difratogramas das hidrocalumitas sintetizadas seguindo as metodologias 1 e 2.

Os difratogramas das hidrocalumitas sintetizadas seguindo as metodologias 1 e 2 estão de acordo com o difratograma padrão da hidrocalumita (JCPDS 35-0105).

Este tipo de material apresenta como características principais: picos intensos e com pequena largura na meia altura em valores baixos de 2Θ, enquanto que em valores maiores de 2Θ aparecem picos menos intensos e com larguras na meia altura mais amplas (GUO; TIAN, 2013).

A presença dos picos intensos localizados em aproximadamente 11° e 22°, correspondentes aos planos cristalográficos (006) e (0012) nos difratogramas, indicam que as

hidrocalumitas sintetizadas possuem uma estrutura lamelar bem cristalina na direção de empilhamento *c* do sistema cristalino hexagonal com simetria romboédrica R3c. A fórmula química teórica das hidrocalumitas é $Ca_2Al(OH)_6Cl.2H_2O$ e os valores dos parâmetros de rede *a* e *c* teóricos são iguais a 5,742 e 46,847 Å, respectivamente.

Nas hidrocalumitas que possuem simetria romboédrica R3c, as moléculas de água ligadas aos cátions cálcio estão dispostas em linhas retas que atravessam estes cátions perpendicularmente as camadas lamelares. Além disso, os grupos hidroxilas presentes nas camadas lamelares formam octaedros ao redor dos cátions (ROUSSELOT et al., 2002).

Obteve-se os valores dos espaçamentos basais das hidrocalumitas referentes ao plano cristalográfico (006), através do pico de maior intensidade localizado em aproximadamente 11°. Os valores obtidos para as hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2 foram iguais a 7,83 Å e 7,81 Å, respectivamente. Os autores Zhang et al. (2012), Rousselot et al. (2002) e Dai et al. (2009) encontraram resultados semelhantes para o espaçamento basal da hidrocalumita referente ao mesmo pico, sendo os valores encontrados iguais a 7,8 Å, 7,83 Å e 7,81 Å, respectivamente.

O menor valor encontrado para o espaçamento basal da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 pode ser devido a maior temperatura (70 °C) e ao maior tempo (24 h) de envelhecimento utilizados durante a síntese, que proporcionam uma diminuição do conteúdo de água devido a maior cristalinidade da amostra (GROVER; KOMARNENI; KATSUKI, 2010; XU et al., 2011).

Uma outra diferença observada entre as duas hidrocalumitas são os valores referentes à largura à meia altura para o pico de maior intensidade, que está associado ao plano cristalográfico (006). A hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1 apresentou uma largura à meia altura igual a 0,264, enquanto que a hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 apresentou uma largura à meia altura igual a 0,241. Pode-se sugerir que o maior tempo (24 h) e maior temperatura (70 °C) empregados no tratamento hidrotérmico da hidrocalumita (Met 2) proporcionou um sólido com maior cristalinidade (PÉREZ-BARRADO et al., 2013).

Além destas diferenças, foi possível também obter o tamanho do cristalito a partir do pico de maior intensidade, que está relacionado ao plano cristalográfico (006). A hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1 apresentou um tamanho de cristalito igual a 31,1 nm, enquanto que a hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 apresentou um tamanho de cristalito igual a 37,0 nm. Esse tamanho de cristalito maior obtido para a hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 pode ser explicado pela sua maior cristalinidade (PÉREZ-BARRADO et al., 2013).

4.1.3 Análise textural

A Tabela 11 apresenta os resultados das análises texturais das hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2, que foram obtidas através de fisissorção de N_2.

Tabela 11 - Características texturais das hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2.

Sólido	Área específica (m^2/g_{HDL})	Volume de poros (cm^3/g_{HDL})	Diâmetro médio de poros (Å)
Hidrocalumita (Met 1)	13	0,03	165
Hidrocalumita (Met 2)	6	0,01	134

Resultados semelhantes aos encontrados para a hidrocalumita (Met 1) em relação a área específica e volume de poros foram encontrados por Sankaranarayanan et al. (2012).

Sankaranarayanan et al. (2012) sintetizaram hidrocalumita (razão Ca/Al igual a 2) intercaladas por íons cloretos pelo método de coprecipitação. As condições empregadas na etapa de envelhecimento por estes autores foram as mesmas empregadas na síntese da hidrocalumita (Met 1), ou seja, temperatura de 65 °C por um período de 18 horas. Os resultados de área específica e volume de poros obtidos por estes autores para a hidrocalumita foram iguais a 14 m^2/g_{HDL} e 0,02 cm^3/g_{HDL}.

Já para a hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2, observa-se que os valores de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros foram menores em relação aos da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1.

Campos-Molina et al. (2010) prepararam hidrocalumita intercalada com ânions cloretos pelo método de coprecipitação com razão molar de Ca/Al igual a 2. A temperatura e o tempo empregados na etapa de envelhecimento foram de 60 °C e 24 horas. Além disso, estes autores também prepararam um sólido com razão molar de Ca/Al igual a 12/14 pelo mesmo método de coprecipitação e empregaram as mesmas condições de temperatura e tempo na etapa de envelhecimento (60 °C e 24 horas). A hidrocalumita apresentou uma área específica igual a 2,1 m^2/g e um volume de poros igual a 0,023 cm^3/g, enquanto que o composto com razão Ca/Al igual a 12/14 apresentou área específica igual a 16,7 m^2/g e volume de poros igual a 0,062 cm^3/g. Os autores explicaram que a maior área específica e volume de poros encontrados para

o composto com razão Ca/Al igual a 12/14 em relação a hidrocalumita é devido a sua menor cristalinidade e tamanho de partícula.

Pérez-Barrado et al. (2013) sintetizaram oito hidrocalumitas pelo método de coprecipitação a pH constante. A síntese destas hidrocalumitas diferiram apenas na forma como empregou-se a etapa de envelhecimento, podendo o aquecimento ocorrer pelo método convencional ou por micro-ondas, em recipiente de autoclave ou por refluxo, em diferentes tempos de envelhecimento e em diferentes temperaturas. Os resultados de análise textural mostraram que todas as hidrocalumitas apresentaram baixa área BET. Sendo que, as amostras que apresentaram menor área BET, 2 e 5 m^2/g, foram as que possuíam maior cristalinidade e foram submetidas a um aquecimento por micro-ondas em autoclave. Quanto ao diâmetro médio dos poros, observou-se também que a amostra que apresentou menor valor foi uma das hidrocalumitas que possuía maior cristalinidade. Sendo assim, esses autores associaram que as hidrocalumitas mais cristalinas possuíam menores áreas BET e menores diâmetros médio de poros.

Baseado nos resultados encontrados por Campos-Molina et al. (2010) e Pérez-Barrado et al. (2013), pode-se sugerir que os valores de área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 são menores que os valores encontrados para a hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1 devido a sua maior cristalinidade.

Os poros das duas hidrocalumitas sintetizadas são classificados como mesoporos, segundo a IUPAC, pois encontram-se entre a faixa de 20 a 500 Å. As isotermas de adsorção/dessorção de ambas as hidrocalumitas (Figura 15) foram classificadas como do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H3. A histerese do tipo H3 evidencia que estes materiais sólidos não possuem uma estrutura mesoporosa bem definida e, portanto, não é muito correto utilizar as isotermas para determinar a distribuição de tamanho de poros ou o volume de poros (AMGARTEN, 2006). Pérez-Barrado et al. (2013) encontraram isotermas do mesmo tipo (tipo IV) e com o mesmo tipo de histerese (tipo H3) para as todas as hidrocalumitas sintetizadas.

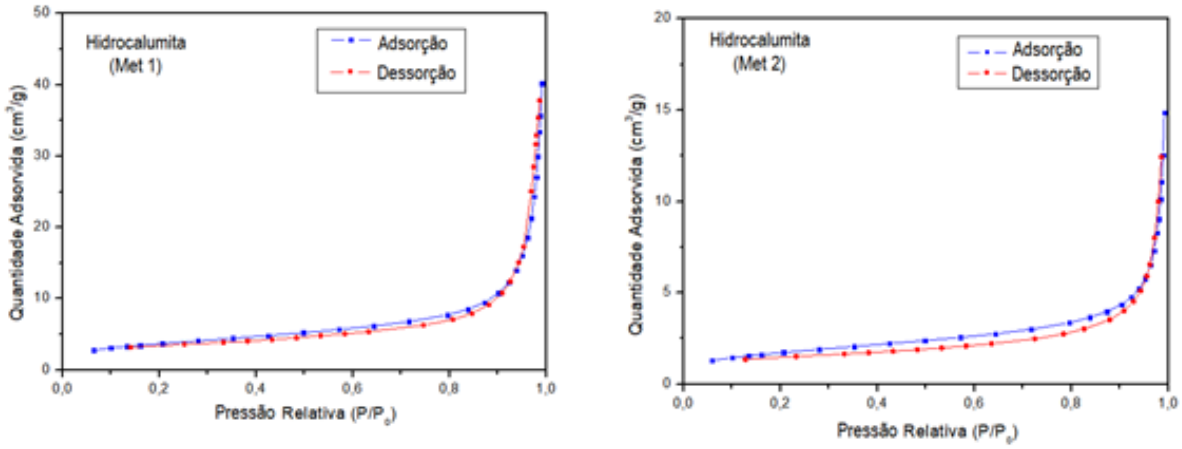


Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1 (Hidrocalumita (Met 1)) e da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 (Hidrocalumita (Met 2)).

4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD)

Os hidróxidos duplos lamelares tipo hidrocalumita apresentam frequentemente três estágios de perda de massa, sendo eles: desidratação através da perda de moléculas de água adsorvidas e presentes nas regiões interlamelares, perda de moléculas de água devido a desidroxilação das camadas e decomposição dos ânions presentes nas regiões interlamelares (PÉREZ-BARRADO et al., 2015).

A Figura 16 apresenta as curvas de ATG-ATD da hidrocalumita sintetizada através da metodologia 1.

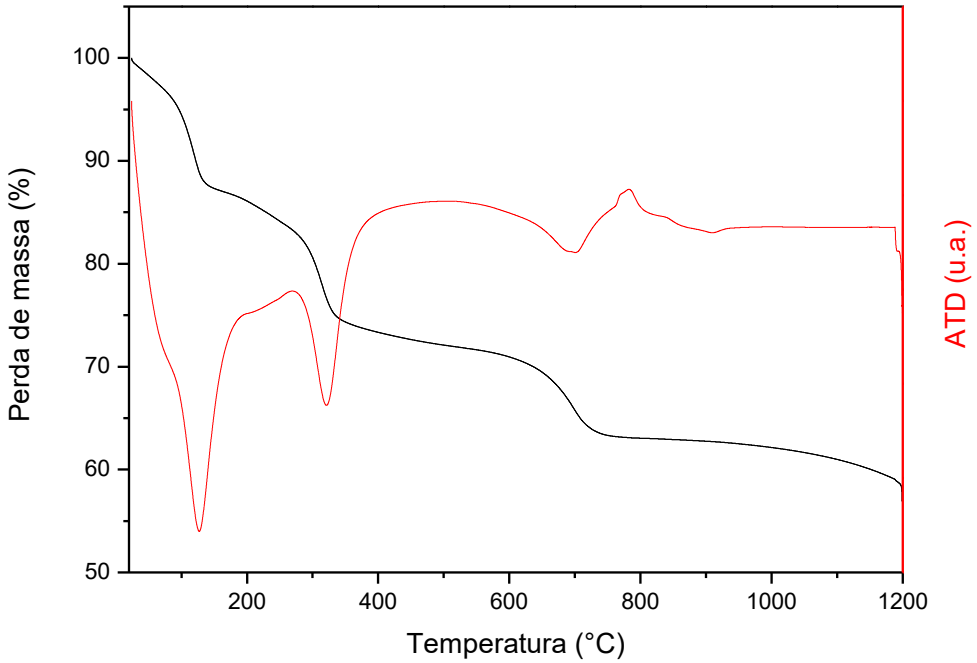


Figura 16 - Curvas de ATG-ATD da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1.

A curva de TG indica a existência de três estágios de perda de massa bem definidos associados a três picos endotérmicos, visíveis pela curva de ATD, centrados nas temperaturas 127, 321 e 700 °C. É possível também perceber uma pequena perda de massa ocorrendo próximo a 1000 °C e que é acentuada em 1200 °C. No entanto, não é possível obter maiores informações sobre este quarto estágio de perda de massa, devido a análise ter sido realizada até a temperatura de 1200 °C.

O primeiro estágio de decomposição térmica observado pela curva de TG ocorreu entre a temperatura ambiente até aproximadamente 160 °C, com perda de massa de aproximadamente 12,6 %. Nessa faixa de temperatura, observa-se pela curva de ATD a presença de um processo endotérmico com pico máximo centrado em 127 °C que pode estar associado a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície ou presente nas regiões interlamelares da estrutura da hidrocalumita.

O segundo estágio de decomposição térmica ocorreu entre aproximadamente 160 °C até 518 °C, apresentando uma perda de massa em torno de 15,1 %. Observando a curva de ATD nesta faixa de temperatura, percebe-se a presença de um processo endotérmico com pico máximo centrado em 321 °C e que pode estar associado a eliminação de moléculas de água

através da desidroxilação parcial das camadas lamelares da hidrocalumita, resultando em um colapso da estrutura lamelar.

Em relação ao terceiro estágio de decomposição térmica, que ocorreu entre aproximadamente 518 °C até 784 °C, uma perda de massa de cerca de 8,8 % foi notada. Pela curva de ATD, nota-se a presença de um evento endotérmico com pico máximo centrado em 700 °C e de um evento exotérmico com pico máximo centrado em 782 °C, que podem estar associados a descarbonatação da amostra e a recristalização da amostra nas fases $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (maienita) e CaO (óxido de cálcio), respectivamente. A presença de um estágio de perda de massa atribuído a descarbonatação da amostra demonstra que apesar de se utilizar a mistura água/etanol durante a síntese da hidrocalumita, a fim de evitar a absorção de CO_2, ainda assim isto não foi suficiente. E através deste resultado, pode-se sugerir com um pouco mais de certeza que o motivo da razão Cl/Al encontrada pela análise de fluorescência de raios X (FRX) não ser igual a 1 (como desejado) é devido à presença de íons CO_3^{2-} na região interlamelar, juntamente com os íons Cl^-.

Além destes três estágios de perda de massa, pode-se perceber que ocorre uma ligeira perda de massa próximo a temperatura de 1000 °C se intensificando perto da temperatura de 1200 °C e que parece continuar em temperaturas superiores a temperatura limite de operação do equipamento. Devido a isto, não foi possível obter informações sobre o quanto de massa se perde nesta etapa, mas pode-se sugerir que esta perda está associada a decomposição dos íons cloretos presentes nas regiões interlamelares.

Prado (2016) sintetizou um composto tipo hidrocalumita (Ca_2Al) pelo método de coprecipitação a pH constante. Para a realização da síntese, uma solução contendo os sais $CaCl_2.2H_2O$ (0,66 mol.L^{-1}) e $AlCl_3.6H_2O$ (0,33 mol.L^{-1}) e uma solução contendo NaOH (2 mol.L^{-1}) foram gotejadas sob uma mistura de água/etanol. Toda a síntese ocorreu em um sistema fechado aquecido a 65 °C e sob uma atmosfera inerte de N_2. O autor realizou uma análise termogravimétrica (TGA) acompanhada de uma espectrometria de massa (MS) deste composto sob atmosfera de ar sintético e encontrou resultados semelhantes aos encontrados neste estudo. Pela curva de TGA, observou-se a presença de três estágios de perda de massa bem definidos e uma leve perda de massa que ocorre perto da temperatura de 1200 °C. Através dos resultados obtidos pelo MS, associou-se que o primeiro estágio de perda de massa (13,6%) ocorreu devido a liberação de moléculas de água que podem estar adsorvidas ou presentes nas regiões interlamelares da hidrocalumita devido a detecção de um fragmento *m/z* = 18. O segundo estágio de perda de massa (16,3%) foi associado a desidroxilação das lamelas devido a detecção de um fragmento *m/z* = 18. Já o terceiro estágio de perda de massa (6,3%) foi atribuído a

descarbonatação do composto devido a detecção de um fragmento *m/z* = 44. Isso demonstra que apesar do autor realizar a síntese em ambiente inerte de N_2 e com o auxílio de uma mistura água/etanol, o CO_2 foi absorvido durante a síntese. O quarto estágio de perda de massa que ocorre perto de 1200 °C, aproximadamente 2,7%, não pôde ser caracterizado pelo MS.

Domínguez et al. (2011) sintetizaram hidrocalumita (razão Ca/Al = 2) pelo método de coprecipitação a pH constante e em temperatura ambiente. Este composto foi submetido a processo de decomposição térmica e os vapores/gases liberados foram analisados por espectrometria de massa, sendo os sinais *m/z* = 35 ou 36 (cloro ou HCl) e *m/z* = 17 ou 18 (vapor de água) acompanhados. O processo de decomposição térmica apresentou quatro estágios de perda de massa e pelo resultado da MS, sabe-se que o primeiro e segundo estágio apresentaram a uma perda de 13 e 16%, que correspondem a remoção de vapor de água. Já o último estágio de perda de massa, correspondendo a uma perda de 8% e ocorrendo próximo a 1000 °C, está relacionado a remoção de HCl. O terceiro estágio de perda de massa que apresentou uma perda de 3 % e ocorre em torno de 700 °C não pôde ser identificado. Sendo assim, pode-se sugerir que a perda de massa que ocorre em torno de 1200 °C encontrada para este presente estudo pode estar relacionada a remoção dos íons cloretos na forma de HCl.

Resultado semelhante foi encontrado por Zheng et al. (2015) em relação ao pico exotérmico com intensidade máxima ocorrendo na temperatura de 782 °C, que foi identificado pela curva de ATD para a hidrocalumita sintetizada neste presente estudo. Zheng et al. (2015) sintetizou uma hidrocalumita (Ca_2Al) pelo método de coprecipitação a pH constante. Este composto foi submetido a análise termogravimétrica (TG) e a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) a partir da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min^{-1} sob fluxo de N_2. Pela curva de DSC, observou-se a presença de um pico exotérmico com intensidade máxima em 786 °C e que não foi associado a nenhuma perda de massa. A este pico foi associado a decomposição das camadas $Ca_4Al_2O_7$ da hidrocalumita em $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (maienita) e CaO (óxido de cálcio).

A Figura 17 apresenta as curvas de ATG-ATD da hidrocalumita sintetizada seguindo a metodologia 2.

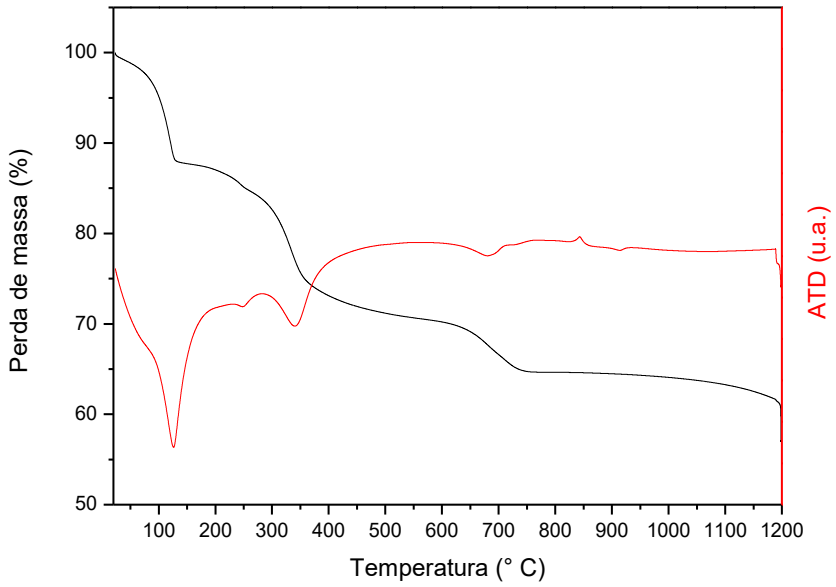


Figura 17 - Curvas de ATG-ATD para a hidrocalumita sintetizada seguindo a metodologia 2.

O comportamento de decomposição térmica desta hidrocalumita foi parecido com o da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1. A curva de TG apresentou quatro estágios de perda de massa e uma leve diminuição da massa próximo a temperatura de 1000 °C que se acentuou em 1200 °C, mas devido as limitações do equipamento não se pôde obter maiores informações sobre este último estágio de perda de massa. A curva de ATD apresentou também a presença de quatro processos endotérmicos associados aos quatro primeiros estágios de perda de massa e um processo exotérmico suave ocorrendo próximo a 800 °C.

O primeiro estágio de perda de massa ocorreu entre a temperatura ambiente e aproximadamente 147 °C e apresentou uma perda de massa de aproximadamente 12,2 %. Pela curva de ATD, percebe-se que este processo de perda é endotérmico e que a temperatura máxima foi de 126 °C. Sendo assim, pode-se sugerir que esta perda está ligada a remoção de moléculas de água presentes nas regiões interlamelares ou adsorvidas na estrutura da hidrocalumita.

O segundo e o terceiro estágios de perda de massa ocorreram entre aproximadamente 147-252 °C e 252-509 °C, e revelaram uma perda de 2,6 e 14 %, respectivamente. Pela curva de ATD, observa-se a ocorrência de um suave processo endotérmico com temperatura máxima ocorrendo em 247 °C e um outro processo endotérmico um pouco mais acentuado com temperatura máxima ocorrendo em 340 °C associados aos segundo e terceiro estágios de perda de massa, respectivamente. Desta forma, propõe-se que esta perda de massa é devido a remoção

de moléculas de água por meio da desidratação e por meio da desidroxilação parcial das camadas lamelares, acarretando na destruição da estrutura lamelar da hidrocalumita.

Já o quarto estágio de perda de massa apresentou uma perda de 6,4 % e ocorreu aproximadamente entre 509 e 783 °C. Associado a este estágio de perda de massa, percebe-se pela curva de ATD que ocorreu um processo endotérmico com temperatura máxima ocorrendo em 680 °C. Sugere-se que esta perda de massa é devido a descarbonatação da amostra. Comparando o estágio de perda de massa referente a descarbonatação das hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2, percebe-se que a hidrocalumita (Met 2) apresentou uma menor porcentagem de perda de massa. Isto pode ser explicado pelo fato que o processo de síntese da hidrocalumita (Met 2) foi um pouco mais protegido em relação a absorção de CO_2, já que todas as soluções utilizadas durante a síntese foram preparadas em um meio água/etanol, ao contrário da síntese da hidrocalumita (Met 1).

Além disso, observa-se pela curva de ATD a existência de um suave processo exotérmico com temperatura máxima ocorrendo em 843 °C. Este processo não está associado a nenhum estágio de perda de massa da hidrocalumita. Sendo assim, sugere-se que este processo é devido a recristalização do material sólido nas fases $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (maienita) e CaO (óxido de cálcio).

A Tabela 12 apresenta as faixas de temperatura e as perdas de massa observadas para as hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2.

Tabela 12 – Faixas de temperaturas e perdas de massa observadas para as hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2.

Tipo de hidrocalumita	Hidrocalumita (Met 1)			Hidrocalumita (Met 2)		
Estágio de perda de massa	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura máxima (°C)	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura máxima (°C)
1 º estágio	TA* – 160	12,6	127	TA* - 147	12,2	126
2 º estágio	160 – 518	15,1	321	147 - 252	2,6	247
3 º estágio	518 - 784	8,8	700	252 - 509	14	340
4 º estágio	-	-		509 - 783	6,4	680

*TA = Temperatura Ambiente

Comparando as curvas de ATD das duas hidrocalumitas, observa-se que a temperatura máxima referente ao estágio de desidroxilação da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 foi maior que a da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 1, sendo os valores iguais a 340 e 321 °C respectivamente. Pode-se sugerir que esta maior temperatura que ocorreu no caso da hidrocalumita sintetizada pela metodologia 2 é devido a sua maior cristalinidade frente a da outra hidrocalumita. E assim, quanto maior a cristalinidade, maior é a temperatura necessária para desidroxilizar as camadas lamelares. Resultado semelhante foi encontrado por Pérez-Barrado et al. (2013).

Pérez-Barrado et al. (2013) sintetizaram um conjunto de 8 hidrocalumitas pelo método de coprecipitação a pH constante variando apenas a temperatura, o tempo e o tipo de aquecimento empregados na etapa de envelhecimento. Três hidrocalumitas deste conjunto, nomeadas por $HCMW_1$(80), $HCMW_6$(80) e $HCMW_1$(180), apresentaram os maiores graus de cristalinidade em relação aos outros sólidos sintetizados. O aquecimento empregado nestas hidrocalumitas foi através de micro-ondas por um período de 1 ou 6 horas sob uma temperatura de 80 ou 180 °C, enquanto as outras hidrocalumitas foram aquecidas pelo método convencional por um período de 1, 3 ou 24 horas e sob uma temperatura de 60, 80 ou 180 °C. As hidrocalumitas $HCMW_1$(80), $HCMW_6$(80) e $HCMW_1$(180) que apresentaram maior cristalinidade em relação as outras, também apresentaram uma maior temperatura máxima no segundo estágio de perda de massa (desidroxilação) durante o processo de decomposição térmica, sendo elas iguais a 336, 338 e 340 °C, respectivamente. Enquanto, todas as outras hidrocalumitas apresentaram como temperatura máxima neste estágio de decomposição térmica temperaturas menores que 331 °C.

4.2 Estudo da calcinação da hidrocalumita em diversas temperaturas

A Figura 18 apresenta os difratogramas da hidrocalumita (Met 1) calcinada em diversas temperaturas com fluxo de ar sintético.

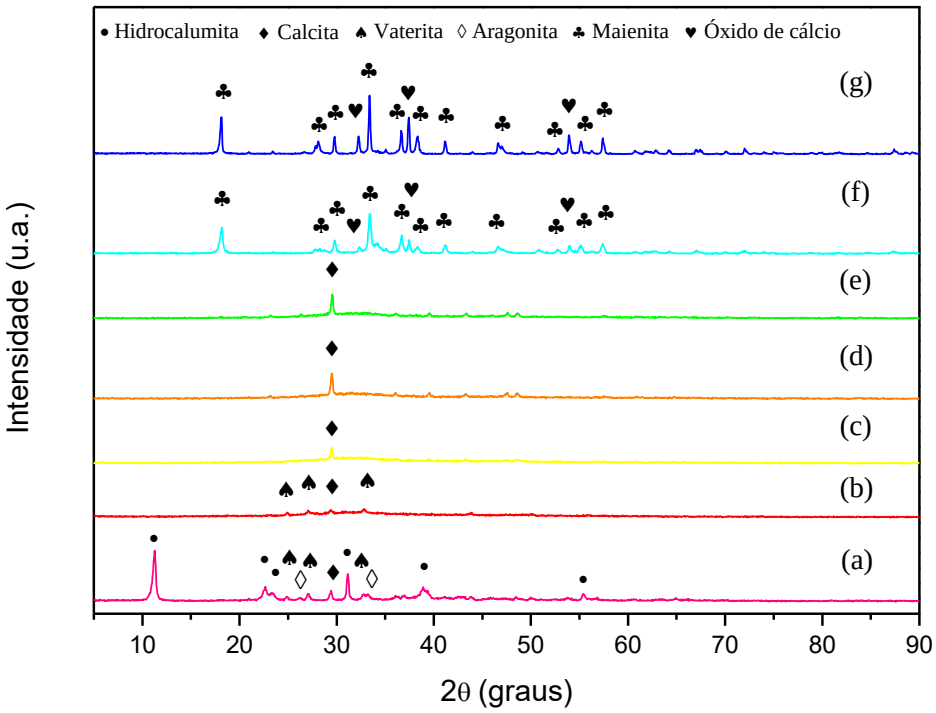


Figura 18 - Difratogramas da hidrocalumita (Met 1) calcinada nas temperaturas de 200 °C (a), 300 °C (b), 400 °C (c), 500 °C (d), 600 °C (e), 700 °C (f) e 800 °C (g).

O difratograma da hidrocalumita (Met 1) calcinada a 200 °C mostra que a estrutura cristalina da hidrocalumita, identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 35-0105, se manteve mesmo após a calcinação. Além disso, observou-se a presença das fases cristalinas vaterita (JCPDS 33-0268), calcita (JCPDS 47-1743) e aragonita (JCPDS 41-1475), que são polimorfos de $CaCO_3$. Para o pico de maior intensidade, que está associado ao plano cristalográfico (006), obteve-se a largura à meia altura e encontrou-se o valor de 0,358. Com isto, verificou-se que o pico está mais amplo e possui menor intensidade em relação a hidrocalumita (Met 1) não calcinada, pois para a hidrocalumita (Met 1) o valor da largura à meia altura encontrado foi igual a 0,264.

Resultado semelhante foi encontrado por Vieille et al. (2003). Estes autores realizaram DRX *ex situ* da hidrocalumita nas temperaturas de 25, 80, 100, 120, 160, 200, 240, 280, 300, 350, 400 e 450 °C. Observou-se que as amostras aquecidas até 280 °C e posteriormente resfriadas a temperatura ambiente, mantiveram a sua estrutura original. Esta característica pode ser explicada pela eliminação reversível de moléculas de água presentes na região interlamelar. Além desta característica, os autores observaram que as amostras aquecidas acima de 120 °C

apresentaram reflexões menos intensas e mais amplas. E isto pode ter ocorrido devido a concomitante desidroxilação parcial das camadas lamelares.

Sendo assim, pode-se afirmar que a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 200 °C manteve a estrutura cristalina da hidrocalumita (Met 1), porém com picos menos intensos e mais amplos, talvez devido a remoção de moléculas de água presentes nas regiões interlamelares e uma pequena desisdroxilação das camadas lamelares. Isto também pode ser validado pelas análises de ATG-ATD da hidrocalumita (Met 1), que mostraram que até a temperatura de 200 °C ocorreu a primeira perda de massa (referente a eliminação de água) e uma pequena perda de massa referente a eliminação de água pela desisdroxilação das camadas lamelares.

Os difratogramas da hidrocalumita calcinada a 300, 400, 500 e 600 °C mostram que a estrutura cristalina da hidrocalumita foi completamente destruída, sendo o material convertido em uma fase amorfa que apresenta uma banda larga que ocorre entre 25 e 40°. Este resultado está em concordância com os resultados encontrados nas análises de ATG-ATD para a hidrocalumita (Met 1), nas quais observou-se que entre 160 °C e 518 °C (segundo estágio de perda de massa) ocorreu uma eliminação de moléculas de água devido a desidroxilação parcial das camadas lamelares, provocando uma destruição da estrutura lamelar da hidrocalumita e gerando desta maneira um composto amorfo.

Observou-se também para as temperaturas de 300, 400, 500 e 600 °C, a presença de um pico de baixa intensidade ocorrendo em torno de 29° que foi identificado como sendo calcita ($CaCO_3$) através da ficha cristalográfica JCPDS 47-1743. E para a temperatura de 300 °C, identificou-se a presença da fase cristalina vaterita ($CaCO_3$) através da ficha cristalográfica JCPDS 33-0268. Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Vieille et al. (2003) e Sanchéz-Cantú et al. (2013), em que os autores observaram após a calcinação da hidrocalumita a 300, 400, 500 e 600 °C, a presença de uma fase amorfa e picos característicos das fases cristalinas calcita e aragonita (polimorfos de $CaCO_3$).

A presença das fases cristalinas calcita, vaterita e aragonita pode ser explicada pela alta basicidade e grande afinidade da hidrocalumita pelos ânions CO_3^{2-}, originados da absorção de CO_2 do ar atmosférico durante o processo de síntese, durante o processo de calcinação ou até mesmo durante a estocagem da hidrocalumita na sua forma calcinada (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2013; FORANO et al., 2006; PÉREZ-BARRADO et al., 2015).

Já os difratoframas da hidrocalumita calcinada a 700 e a 800 °C mostram a presença de uma mistura de duas fases cristalinas, sendo elas identificadas como maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, JCPDS 09-0413) e óxido de cálcio (CaO, JCPDS 48-1467). Resultados semelhantes para a

hidrocalumita calcinada a 700 e a 800 °C foram encontrados por Sankaranarayanan et al. (2012) e por Pérez-Barrado et al. (2015).

Em nenhuma das calcinações a 700 e a 800 °C identificou-se a presença de fases cristalinas associadas a formação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). E isto pode ser explicado, pois acima de 700 °C a fase cristalina calcita começa a ser transformada em óxido de cálcio (VIEILLE et al., 2003). Além disso, os resultados obtidos pelas análises de ATG-ATD estão em concordância com este resultado encontrado, pois pode-se verificar que a descarbonatação da amostra ocorre entre 518 °C até aproximadamente 784 °C.

Comparando os picos referentes a fase cristalina maienita para as temperaturas de calcinação a 700 e a 800 °C, percebeu-se que na temperatura de calcinação igual a 700 °C os picos formados eram mais largos e menos intensos que os picos presentes na temperatura de calcinação a 800 °C. Além disso, na temperatura de calcinação igual a 700 °C, verificou-se a existência de algumas regiões em que não há uma definição nítida dos picos. Isto pode ser explicado pela completa cristalização da maienita ocorrer apenas a 800 °C (PÉREZ-BARRADO et al., 2015).

Campos-Molina et al. (2010) identificaram que as moléculas de água removidas em temperaturas inferiores a 400 °C são principalmente responsáveis pela formação da fase cristalina maienita e que as moléculas de água removidas em temperaturas superiores a 400 °C podem estar associadas a formação da fase cristalina CaO.

A Tabela 13 apresenta os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para a hidrocalumita (Met 1) calcinada em todas as temperaturas.

Tabela 13 - Resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para a hidrocalumita (Met 1) calcinada nas temperaturas de 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C.

Temperatura de calcinação	Área específica (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Hidrocalumita (Met 1) não calcinada	13	0,03	165
200	7	0,009	86
300	12	0,016	84
400	13	0,039	220
500	15	0,021	87
600	12	0,034	209
700	6	0,020	229
800	3	0,009	126

Observando e comparando os valores de área específica para a hidrocalumita calcinada nas temperaturas de 200, 300, 400, 500 e 600 °C com o valor de área específica da hidrocalumita (Met 1) não calcinada, percebe-se que houve uma pequena variação. No entanto, esta variação pode até ser considerada irrelevante devido ao fato do equipamento não possuir tanta precisão na medida de valores tão baixos quanto os encontrados. No entanto, conforme a temperatura de calcinação aumentou para valores iguais a 700 e 800 °C, observou-se uma tendência de diminuição na área específica. Isto pode ser explicado pelo fato que nestas temperaturas, 700 e 800 °C, começa a haver um processo de recristalização do material e sinterização (PÉREZ-BARRADO et al., 2015).

Considerando os resultados obtidos pelas análises de difração de raios X e fisissorção de N_2 para a hidrocalumita calcinada em todas as temperaturas, decidiu-se utilizar a temperatura de calcinação igual a 400 °C para a hidrocalumita empregada nos testes de remoção de íons fluoretos. A escolha da temperatura de 400 °C ocorreu devido ao fato de que nesta temperatura tem-se um menor consumo de energia em relação as temperaturas superiores e formou-se menos fases cristalinas de carbonato de cálcio que em relação a temperatura de 300 °C.

4.3 Ensaios de remoção de íons fluoretos

4.3.1 Avaliação da concentração máxima de íons fluoretos removidos

Inicialmente, realizou-se um estudo preliminar com soluções sintéticas contendo diferentes concentrações iniciais de íons fluoretos, com o objetivo de determinar se o uso da hidrocalumita no tratamento destas soluções era capaz de diminuir as concentrações de íons fluoretos para níveis abaixo do limite estabelecido pelas legislações ambientais (10 mg F^- .L^{-1}).

As Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam as curvas de concentração final de íons fluoretos em função do tempo de contato das soluções sintéticas com a hidrocalumita (Met 1).

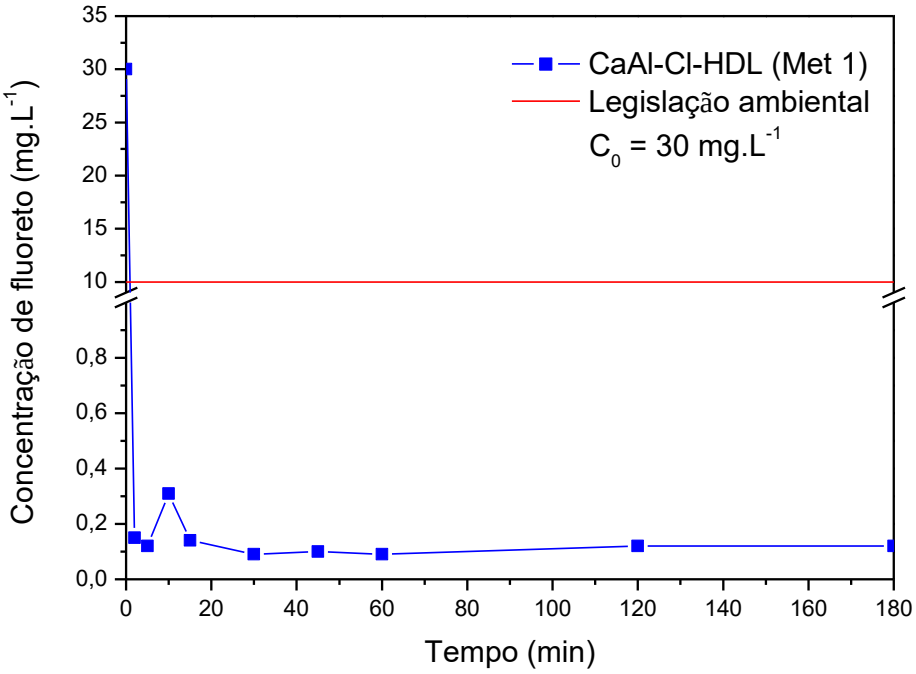


Figura 19 - Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 30 mg F^-.L^{-1}.

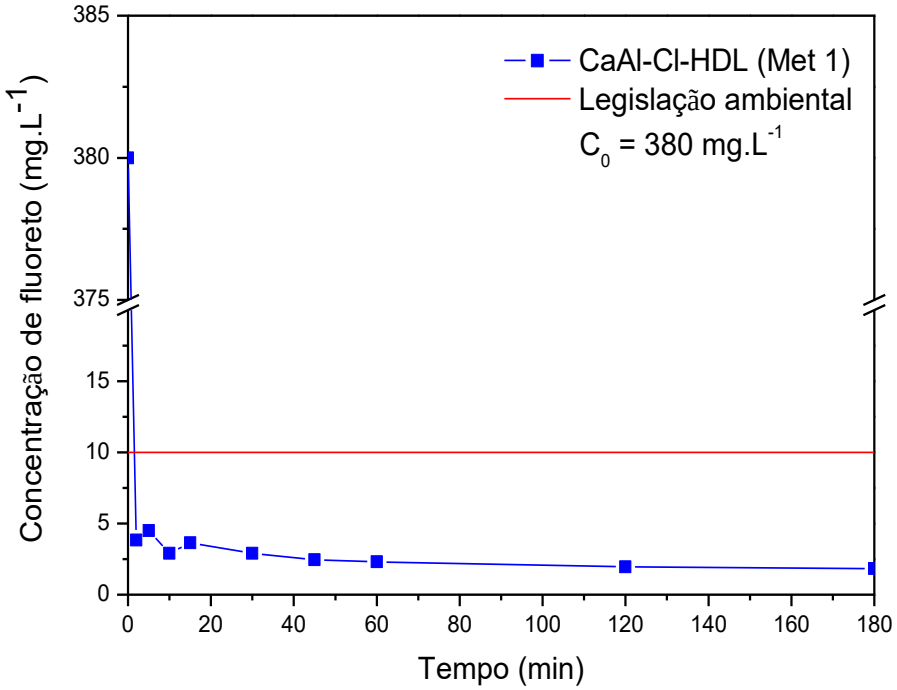


Figura 20 - Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$.

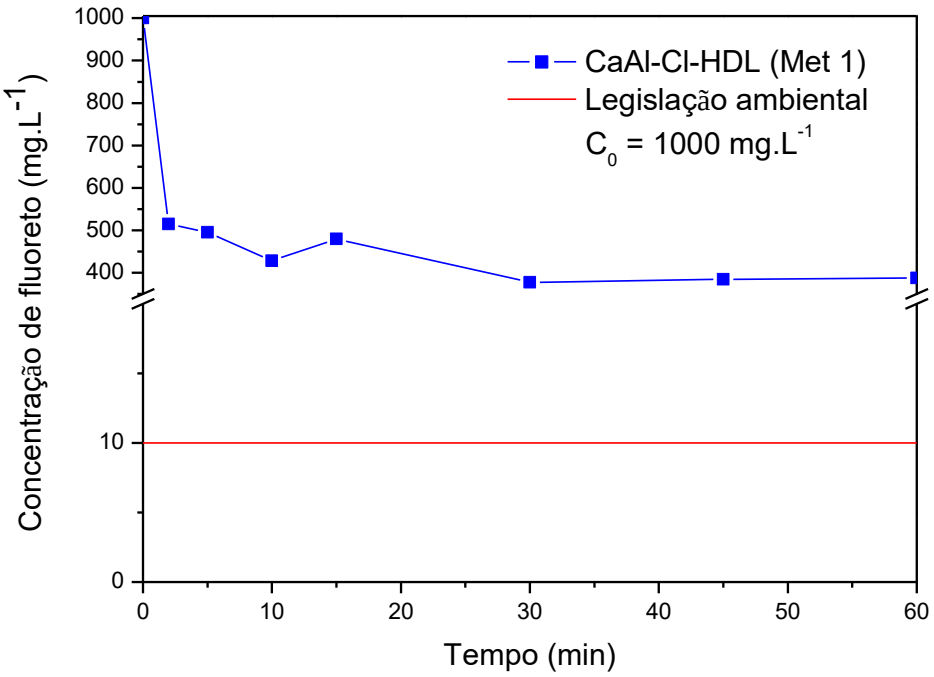


Figura 21 - Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 1000 mg $F^-.L^{-1}$.

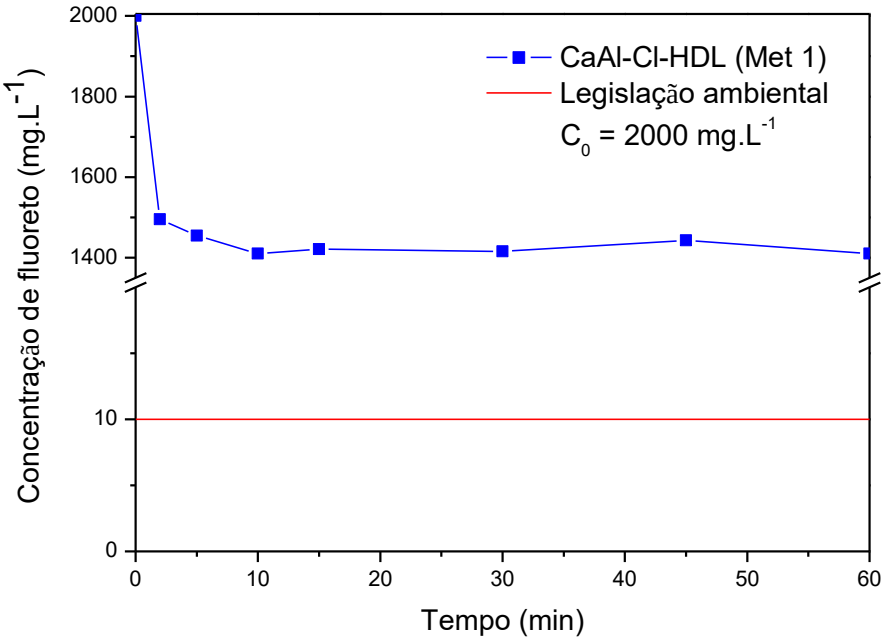


Figura 22 - Curva de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtida a partir do contato da hidrocalumita (Met 1) com a solução sintética de 2000 mg $F^-.L^{-1}$.

Pelas curvas apresentadas nas figuras acima, verifica-se que os quatro testes atingiram o equilíbrio em intervalo de tempo inferior a 30 minutos. E após este tempo, a concentração final de íons fluoretos nas soluções aquosas tratadas permaneceu aproximadamente estabilizada.

Guo e Tian (2013) observaram o mesmo resultado após o tratamento de efluentes com concentrações iniciais iguais a 5,7 e 190 mg $F^-.L^{-1}$, isto é, dentro de 1 hora a concentração remanescente de íons fluoretos atingiu seu nível mais baixo e se estabilizou.

Wu et al. (2010) também encontraram resultados semelhantes ao tratar soluções aquosas com concentrações iniciais de SeO_4^{2-} iguais a 0,25, 1,25 e 5 milimol.L^{-1} com hidrocalumita. Estes autores verificaram que a remoção dos íons selenatos foi um processo bem rápido, ocorrendo principalmente dentro dos primeiros 10 minutos de reação. E após 1 hora de reação, o equilíbrio foi atingido.

Sendo assim, pode-se sugerir que a razão pela qual o equilíbrio foi atingido rapidamente neste estudo seja talvez devido a pequena granulometria (125 µm) do pó da hidrocalumita e a alta velocidade de agitação (168 rpm) aplicada nos testes. Resultado semelhante a este foi encontrado por Hu et al. (2017).

Hu et al. (2017) sintetizaram hidróxidos duplos lamelares dos sistemas MgAl-NO_3, MgAl-Cl e MgAl-CO_3 pelo método de coprecipitação. Estes HDLs foram aplicados em testes de remoção de íons sulfonatos de perfluorooctano (PFOS). As cinéticas de remoção de PFOS para todos os três tipos de HDLs mostraram que após 5 minutos não houve mudança significativa na concentração residual de PFOS, sugerindo que o equilíbrio foi atingido rapidamente. O equilíbrio foi atingido em 10 minutos para todos os três tipos de HDLs. Estes autores sugeriram que o equilíbrio foi atingido rapidamente devido a pequena granulometria do pó dos HDLs (150 mesh) e a rápida velocidade de agitação aplicada durante os testes (150 rpm).

Além desta informação, pode-se verificar também que as soluções sintéticas que possuíam concentrações iniciais de íons fluoretos iguais a 1000 e 2000 $mg.L^{-1}$ ao serem tratados com a hidrocalumita (Met 1) utilizando a proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução não atingiram, após o equilíbrio, concentrações finais de íons fluoretos inferiores a 10 $mg.L^{-1}$. A capacidade de remoção dos íons fluoretos das soluções de concentrações iniciais iguais a 1000 e 2000 mg $F^-.L^{-1}$ pela hidrocalumita (Met 1) foi de 306,13 e 295,1 mg de $F^-.g^{-1}$ de HDC, respectivamente.

No entanto, verificou-se que as soluções sintéticas com concentrações iniciais de íons fluoretos iguais a 30 e 380 $mg.L^{-1}$ ao serem tratados com a hidrocalumita (Met 1), utilizando a proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de solução, atingiram concentrações finais bem menores que 10 $mg.L^{-1}$ após o equilíbrio ser estabelecido. Após 3 horas de reação, as soluções contendo inicialmente 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ atingiram uma concentração final igual a 0,12 e 1,83 $mg.L^{-1}$, respetivamente. Além disso, a capacidade de remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções de concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ pela hidrocalumita (Met 1) foi de 14,94 e 189,085 mg $F^-.g^{-1}$ de HDC, respectivamente.

Portanto, pode-se concluir a partir destes resultados que o tratamento das soluções sintéticas contendo íons fluoretos por hidrocalumita, utilizando a relação massa de hidrocalumita/volume de solução proposta neste estudo (0,2 g hidrocalumita/100 mL de solução), foi eficaz apenas em soluções com concentrações baixas ou intermediárias de fluoretos, não sendo possível tratar soluções com concentrações tão altas. Sendo assim, os testes posteriores com a hidrocalumita (Met 1), hidrocalumita (Met 2) e hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C foram realizados apenas com soluções contendo uma concentração inicial igual a 30 e 380 $mg.L^{-1}$.

Guo e Tian (2013) encontraram resultados semelhantes em relação à limitação da hidrocalumita em tratar efluentes com altas concentrações de íons fluoretos. Estes autores realizaram uma série de testes ao tratar efluentes com concentrações iniciais variando

continuamente de 5,7 mg $F^-.L^{-1}$ a 2280 mg $F^-.L^{-1}$ com hidrocalumita, utilizando uma proporção de 0,2 gramas de hidrocalumita para cada 100 mL de efluente. Os resultados obtidos das concentrações finais após tratamento com a hidrocalumita mostraram que a remoção dos íons fluoretos a níveis abaixo de 10 $mg.L^{-1}$ ocorreu apenas nos efluentes com concentrações iniciais que variavam de 5,7 $mg.L^{-1}$ a 570 $mg.L^{-1}$. O tratamento de efluentes com concentrações superiores a 570 $mg.L^{-1}$ com a hidrocalumita permitiu uma redução dos níveis de íons fluoretos, porém a diminuição da concentração não atingiu níveis abaixo do limite permitido pela legislação.

4.3.2 Avaliação da massa de hidrocalumita a ser utilizada nos testes de remoção

Após determinar que as concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ seriam as utilizadas durante todo o estudo, decidiu-se analisar a influência da massa de hidrocalumita utilizada durante os testes de remoção para cada 100 mL de solução sintética.

Desta forma, promoveu-se o contato das soluções sintéticas com aproximadamente 380 mg $F^-.L^{-1}$ com duas diferentes proporções de hidrocalumita, sendo elas: 0,1 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução e 0,15 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução (Figura 23). Os resultados obtidos destes dois testes foram comparados com o resultado apresentado na Figura 20, no qual promoveu-se o contato entre a hidrocalumita e uma solução sintética com concentração inicial aproximadamente igual a 380 mg $F^-.L^{-1}$ utilizando uma proporção de 0,2 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução.

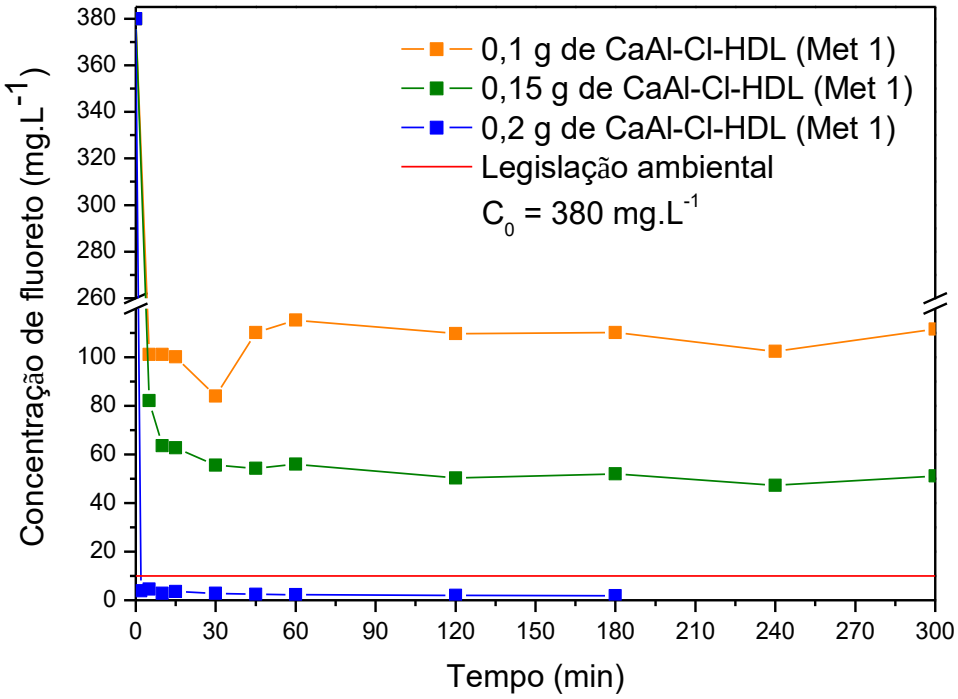


Figura 23 - Curvas de concentração final de íons fluoretos em função do tempo de contato com a hidrocalumita (Met 1) nas proporções de 0,1 g/100 mL, 0,15 g/100 mL e 0,2 g/100 mL.

Observando as curvas apresentadas na Figura 23, que estão relacionadas a utilização das proporções de 0,1 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução, de 0,15 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução e de 0,2 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução, percebe-se que ambas as reações químicas atingiram o equilíbrio em um intervalo de tempo menor que 1 hora.

No entanto, percebe-se que as concentrações finais dos íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas, quando tratadas com 0,1 g e 0,15 g da hidrocalumita (Met 1), são maiores que a concentração de íons fluoretos permitida pela legislação ambiental, que no caso é 10 mg $F^-.L^{-1}$. Após um período de 5 horas de contato entre a hidrocalumita e as soluções, atingiu-se concentrações finais iguais a 111,64 mg $F^-.L^{-1}$ (relação de 0,1 g de hidrocalumita/100 mL de solução) e 51,16 mg $F^-.L^{-1}$ (relação de 0,15 g de hidrocalumita/100 mL de solução). Comparando estes resultados com o resultado em que se utilizou 0,2 de hidrocalumita para cada 100 mL de solução, pode-se concluir que apenas a maior relação massa de hidrocalumita/volume de solução foi capaz de reduzir a concentração inicial de 380 $mg.L^{-1}$ de íons fluoretos para um nível permitido pela legislação ambiental.

A capacidade de remoção dos íons fluoretos presentes na solução de concentração inicial de 380 mg $F^-.L^{-1}$, utilizando estas relações de 0,1 g de hidrocalumita/100 mL de solução, 0,15 g de hidrocalumita/100 mL de solução e 0,2 g de hidrocalumita/100 mL de solução, foi de 134,18, 167,42 e 189,085 mg $F^-.g^{-1}$ de HDC, respectivamente.

Chen et al. (2016) encontraram resultados semelhantes a este quando trataram lixiviado de aterro sanitário com diferentes massas de hidrocalumita. Os testes foram realizados através do contato de 100 mL de lixiviado com diferentes massas de hidrocalumita, sendo as massas testadas iguais a 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 e 3 g. E objetivou-se estudar a massa de hidrocalumita que proporcionasse a maior remoção de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD), absorção de UV no comprimento de onda de 254 nm (UV_{254}) e intensidade de fluorescência (IF). Estes autores perceberam que a remoção de DQO, COD, UV_{254} e IF aumentou conforme a dosagem de hidrocalumita aumentou também. Uma maior eficiência de remoção foi observada quando a relação massa de hidrocalumita/volume de lixiviado aumentou de 0,5 g/100 mL para 1 g/100 mL, sendo a porcentagem de remoção de UV_{254}, COD e IF aumentada de 25,14%, 22,41% e 3,01% para 68,04%, 58,17% e 38,23%, respectivamente. A maior remoção foi observada quando se utilizou 3 g de hidrocalumita/100 mL de lixiviado, apresentando porcentagens de remoção iguais a 59,41% (DQO), 62,06% (COD), 70,56% (UV_{254}) e 42,53% (IF).

4.3.3 Avaliação da remoção dos íons fluoretos pelas hidrocalumitas obtidas por diferentes metodologias

As Figuras 24 e 25 apresentam os resultados de concentração final de íons fluoretos em função do tempo obtidos a partir do contato da hidrocalumita (Met 2) e da hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C com as soluções sintéticas de concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$. Em todos estes ensaios utilizou-se uma proporção de 0,2 g de hidrocalumita para cada 100 mL de solução.

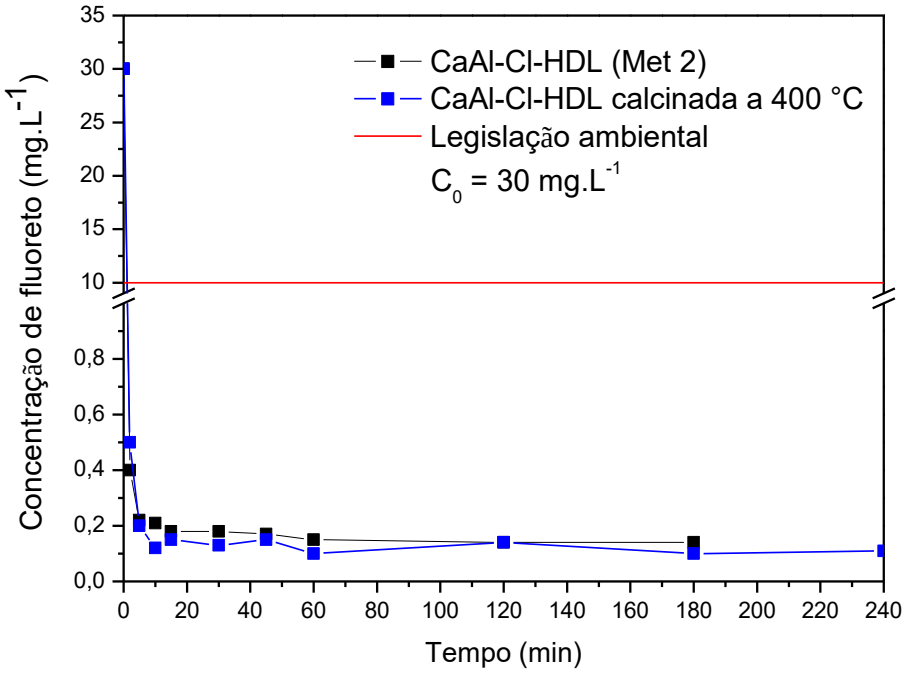


Figura 24 - Curvas de concentrações finais de íons fluoretos em função do tempo de contato com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C partindo de soluções sintéticas contendo 30 mg $F^-.L^-$.

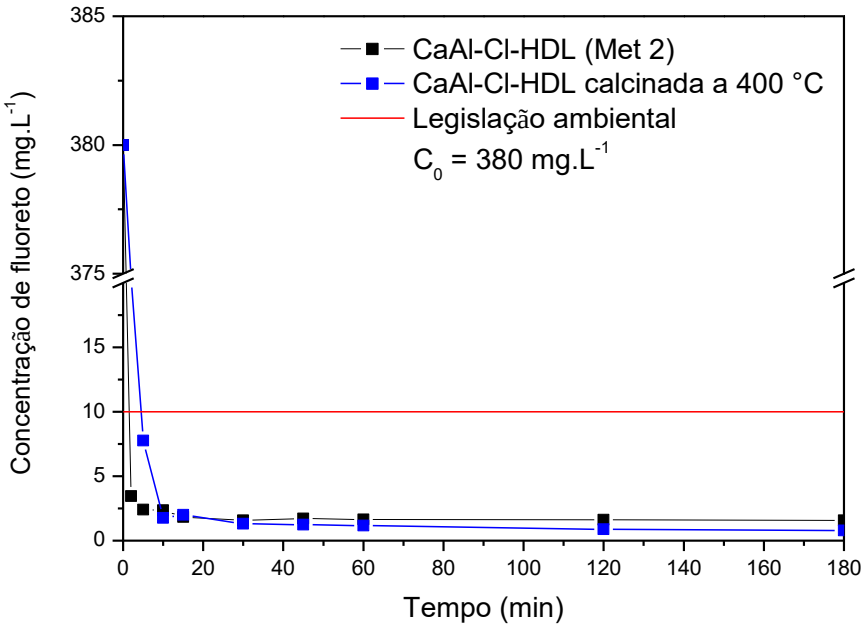


Figura 25 - Curvas de concentrações finais de íons fluoretos em função do tempo de contato com a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C partindo de soluções sintéticas contendo 380 mg $F^-.L^-$.

Observando as curvas apresentadas nas Figuras 24 e 25, percebe-se que o tratamento das soluções sintéticas com concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) gerou resultados semelhantes aos obtidos quando se tratou as soluções sintéticas com as mesmas concentrações iniciais com a hidrocalumita (Met 1). As concentrações iniciais das duas soluções atingiram rapidamente níveis abaixo do limite estabelecido pela legislação ambiental e em torno de 30 minutos o equilíbrio foi alcançado.

A capacidade de remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções de concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ através do uso da hidrocalumita (Met 2) foi de 14,93 e 189,215 mg $F^-.g^{-1}$ de HDC, respectivamente.

Em relação a remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas com concentrações iniciais de 30 e 380 $mg.L^{-1}$ pela hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C (Figuras 24 e 25), os resultados também são semelhantes aos até aqui abordados. As concentrações finais das soluções também atingiram níveis abaixo do permitido pela legislação. E de modo semelhante, o equilíbrio foi atingido em torno de 30 minutos, onde a concentração final se estabilizou.

Em relação a capacidade de remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções de concentrações de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ pelo uso da hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C, observou-se que esta hidrocalumita apresentou uma capacidade de 14,945 e 189,605 mg $F^-.g^{-1}$ de HDC, respectivamente.

Apenas uma pequena diferença foi observada para a solução sintética com concentração inicial de 380 $mg.L^{-1}$ ao ser tratado com hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C. A concentração nesta solução não caiu de forma tão rápida como ocorreu nos outros testes utilizando a mesma concentração inicial de íons fluoretos. Em todos os outros testes, soluções com concentração inicial em torno de 380 mg $F^-.L^{-1}$ apresentaram em um intervalo de tempo de 2 minutos uma concentração final de 3,84 $mg.L^{-1}$ (no caso da hidrocalumita (Met 1)) e 3,45 $mg.L^{-1}$ (no caso da hidrocalumita (Met 2)), enquanto que a solução nesta mesma concentração inicial ao ser tratada com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C apresentou em 2 minutos uma concentração final igual a 42,22 $mg.L^{-1}$.

4.3.4 Avaliação da capacidade da hidrocalumita em incorporar os íons fluoretos em sua estrutura

Os íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas podem ser removidos pelas hidrocalumitas através de diferentes mecanismos de remoção, como troca iônica, adsorção e precipitação (GUO; TIAN, 2013).

Sendo assim, promoveu-se o contato entre os diferentes tipos de hidrocalumita e as soluções sintéticas contendo íons fluoretos a fim de se compreender os mecanismos de remoção envolvidos. Neste item, a remoção dos íons fluoretos será considerada como uma ação conjunta de processos adsortivos e outros mecanismos que serão discutidos no tópico 4.3.5.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros adquiridos após o ajuste dos dados experimentais, obtidos após o contato entre as hidrocalumitas e as soluções sintéticas com concentrações iniciais iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$, aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, utilizando as equações 21, 22 e 24. Os gráficos que mostram o ajuste das isotermas aos dados experimentais são mostrados no Apêndice A.

Tabela 14 – Parâmetros obtidos para o ajuste dos dados experimentais das reações entre as hidrocalumitas e as soluções sintéticas com concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tipo de hidrocalumita	Parâmetros	Freundlich			Langmuir			
	Concentração de F^- ($mg.L^{-1}$)	*Kf**	*N*	R^2	$q_{máx.}$*	*b*	R_L	R^2
Hidrocalumita (Met 1)	30	33	3,6	0,77	80	3,3	0,01	0,96
	380	66	4,03	0,91	270	0,2	0,01	0,98
Hidrocalumita (Met 2)	30	77	8,5	0,98	111	2,3	0,01	0,99
	380	163	8,2	0,94	333	0,3	0,01	0,99
Hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C	30	115	2,7	0,88	152	6	0,005	0,99
	380	221	7,3	0,92	435	1,1	0,002	0,99

*Unidades: Kf = (mg/g)(mg/L)1/n ; $q_{máx}$, (mg/g); b(L/mg)

De acordo com a literatura, sabe-se que os parâmetros *Kf* e *1/n* obtidos a partir do modelo de isoterma de Freundlich significam, respectivamente, a capacidade adsortiva do

adsorvente em relação ao adsorvato (fator de capacidade de Freundlich) e a força de ligação (fator de intensidade de Freundlich) (METCALF & EDDY, 2003; MACHADO, 2016).

Quando o valor da constante *n* é igual a unidade, significa que o processo de adsorção é linear. Quando o valor de *n* é menor que a unidade, o processo de adsorção não é favorável. Já quando o valor de *n* é maior que a unidade, significa que o processo adsortivo é favorável e que os íons presentes no efluente são favoravelmente adsorvidos pelo adsorvente, desta forma a capacidade adsortiva aumenta (MASSCHELEIN, 1992). Kadirvelu e Namasivayam (2000) relatam que quando o valor de *n* encontra-se entre 1 e 10, o processo adsortivo é favorável.

Os valores de *Kf* obtidos para o ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Freundlich (Tabela 14) mostram que as hidrocalumitas testadas possuem boas capacidades de remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções sintéticas de concentrações de 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$. Em relação ao parâmetro *n*, pode-se verificar que os processos de remoção são favoráveis em ambos os casos, levando-se em consideração que pode ocorrer adsorção e outros mecanismos de remoção, pois os valores de *n* encontrados são maiores que a unidade.

Em relação ao modelo de isoterma de Langmuir, é muito importante se avaliar o parâmetro $q_{máx}$. Este parâmetro significa a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente (TEXEIRA et al., 2018).

O ajuste dos dados experimentais obtidos pelas reações entre as hidrocalumitas e as soluções de concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ ao modelo de isoterma de Langmuir, forneceu valores para o parâmetro $q_{máx}$ que variam de 80 a 435 $mg.g^{-1}$. Portanto, pode-se sugerir que as hidrocalumitas possuem uma elevada capacidade de remoção dos íons fluoretos e que o mecanismo de remoção atuante não seja apenas adsorção, e sim a ação deste mecanismo com outros mecanismos, pois o valor de $q_{máx}$ sofre variações nas reações.

Além deste parâmetro, o fator de separação adimensional R_L é um outro parâmetro muito importante de ser avaliado em relação ao ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir, pois ele indica se o processo de adsorção é favorável, desfavorável, irreversível ou linear (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005). Quando o valor de R_L encontra-se entre zero e um, pode-se afirmar que a adsorção é viável e favorável (SOARES; ALLEONI; CASAGRANDE, 2005).

Desta forma, a partir dos valores de R_L apresentados na Tabela 14, referentes ao ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato das soluções sintéticas com as hidrocalumitas, pode-se concluir que os processos de remoção que ocorrem durante a remoção dos íons fluoretos são favoráveis.

Pode-se sugerir que o modelo de isoterma de Langmuir foi o melhor modelo capaz de descrever a remoção dos íons fluoretos em soluções de concentrações de 30 e 380 mg $F^{-}.L^{-1}$

pelas hidrocalumitas, devido aos maiores valores encontrados para os coeficientes de determinação (R^2).

Zhang et al. (2012) também observaram que o processo de adsorção entre a hidrocalumita e íons de dodecil sulfato de sódio se ajustou melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. O melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir, revelou que a hidrocalumita tinha uma superfície homogênea com adsorção dos íons dodecil sulfato de sódio em monocamada. O coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi de 0,9588 e a quantidade máxima adsorvida de dodecil sulfato de sódio por unidade de massa de hidrocalumita foi de 3,67 $mmol.g^{-1}$.

Hu et al. (2017) também obtiveram resultados semelhantes aos deste estudo ao tentarem ajustar os dados experimentais adquiridos em processo de adsorção aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Estes autores sintetizaram hidróxidos duplos lamelares dos sistemas MgAl-Cl-HDL, MgAl-NO_3-HDL e MgAl-CO_3-HDL através do método de coprecipitação com razão Mg/Al igual a 3:1. Estes HDLs foram testados como adsorventes em efluentes que continham sulfonato de perfluorooctano (PFOS). Os testes foram realizados com a concentração de PFOS variando de 50 a 500 $mg.L^{-1}$ e utilizou-se um tempo de equilíbrio de 48 h. Após a realização dos testes de adsorção, ajustou-se os dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Para todos os três tipos de HDLs, percebeu-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou-se, indicando que PFOS é adsorvido em uma monocamada nos HDLs. Os sistemas MgAl-Cl-HDL, MgAl-NO_3-HDL e MgAl-CO_3-HDL apresentaram coeficientes de determinação (R^2) em relação a isoterma de Langmuir iguais a 0,992, 0,974 e 0,994, respectivamente.

Comparando os resultados contidos na Tabela 14, pode-se perceber que a hidrocalumita calcinada apresentou as maiores capacidades máximas adsortivas ($q_{máx}$) em relação as hidrocalumitas não calcinadas. Resultado semelhante a este em que a hidrocalumita calcinada apresentou maior capacidade adsortiva em relação a hidrocalumita não calcinada foi encontrado por Santos et al. (2017).

Santos et al. (2017) sintetizaram um hidróxido duplo lamelar do sistema MgAl-CO_3-HDL (razão Mg/Al = 3) pelo método de coprecipitação a pH constante. O MgAl-CO_3-HDL na forma não calcinada e na forma calcinada foram testados como adsorventes em efluentes contendo corante têxtil amarelo ácido 42. No estudo, os dados experimentais foram analisados de acordo com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Pelo coeficiente de determinação, observou-se que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que o adsorvente possui uma superfície homogênea e que o corante

adsorvido formou uma monocamada na superfície do adsorvente. Além disso, observou-se que o CHDL apresentou uma capacidade adsortiva ($q_{máx}$) aproximadamente quatro vezes maior que a capacidade adsortiva do HDL, 1266 $mg.g^{-1}$ e 330 $mg.g^{-1}$, respectivamente. Os motivos que permitiram que o CHDL apresentasse uma maior capacidade adsortiva foram: o processo de recuperação da estrutura da hidrocalumita com o corante sendo intercalado e adsorvido ao material e seus sítios carregados positivamente.

Sendo assim, pode-se sugerir que os motivos apresentados por Santos et al. (2017), para que a hidrocalumita calcinada apresentasse maior $q_{máx}$, sejam os mesmos que possibilitaram a hidrocalumita calcinada a 400 °C testada neste estudo obtivesse maior capacidade de remoção em relação as hidrocalumitas sintetizadas pelas metodologias 1 e 2.

Nos últimos anos, muitos estudos sobre a remoção de íons fluoretos por diferentes materiais têm sido realizados. Apesar das diferentes condições utilizadas durante os experimentos, é possível comparar os valores de $q_{máx}$ de alguns dos materiais com os valores de $q_{máx}$ obtidos para a hidrocalumita (Met 1), para a hidrocalumita (Met 2) e para a hidrocalumita calcinada a 400 °C neste estudo.

Gong et al. (2012) investigaram a remoção de íons fluoretos em alumina preparada de diferentes formas, a temperatura ambiente (25 °C), e a máxima capacidade adsortiva ($q_{máx}$) encontrada foi de 83,33 $mg.g^{-1}$. Li et al. (2011) promoveram o contato entre grafeno e soluções aquosas de fluoreto a temperatura ambiente e a 50 °C, e encontraram que a capacidade máxima adsortiva ($q_{máx}$) do grafeno foi de 35,59 e 48,31 $mg.g^{-1}$, respectivamente. Jain e Jayaram (2009) estudaram a capacidade adsortiva de calcário e de calcário impregnado com hidróxido de alumínio em relação aos íons fluoretos e obtiveram os valores de 43,10 e 84,03 para o parâmetro $q_{máx}$, respectivamente.

4.3.5 Estudo dos mecanismos envolvidos na remoção dos íons fluoretos

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de fluorescência de raios X, que fornece a composição química dos materiais sólidos recuperados após os testes de remoção dos íons fluoretos pelas hidrocalumitas. As características das soluções líquidas recuperadas após os testes de remoção são mostradas nas Tabelas 16, 17 e 18. E as Figuras 26, 27 e 28 apresentam os difratogramas dos sólidos recuperados após os testes de remoção dos íons fluoretos pelos diferentes tipos de hidrocalumitas. Todos os dados experimentais apresentados neste tópico e no tópico 4.3.4 serão utilizados para compreender melhor os mecanismos de remoção dos íons fluoretos pelas hidrocalumitas.

A Figura 26 apresenta os difratogramas dos sólidos F30S(Met 1) e F380S(Met 1) que foram recuperados após as reações químicas entre a hidrocalumita (Met 1) e as soluções sintéticas contendo aproximadamente 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$.

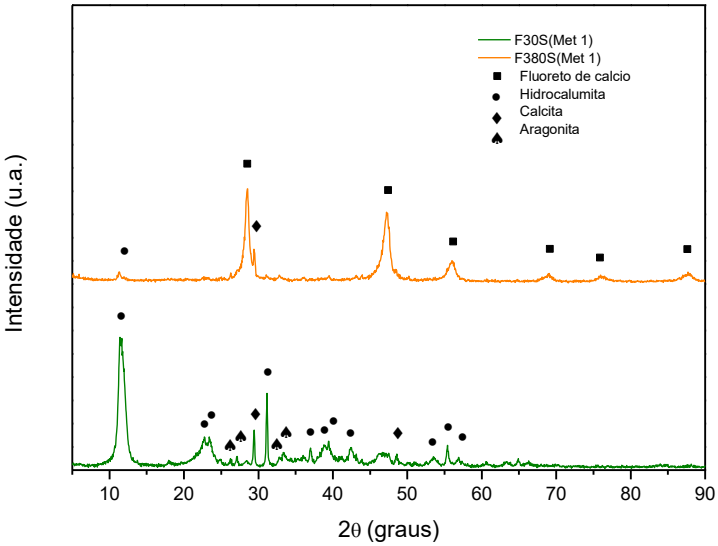


Figura 26 - Difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) (F30S(Met 1)) e após o tratamento da solução sintética contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) (F380S(Met 1)).

O difratograma do sólido F30S(Met 1) (Figura 26), recuperado após a reação química entre a hidrocalumita (Met 1) e a solução sintética com concentração inicial de 30 mg $F^-.L^{-1}$, demonstra que os picos característicos do material cristalino hidrocalumita (JCPDS 35-0105) permaneceram presentes mesmo após a reação química ocorrer. Além disso, picos característicos de calcita (JCPDS 05-0586) e aragonita (JCPDS 41-1475), que são minerais de $CaCO_3$, também se mostraram presentes na amostra sólida.

Guo e Tian (2013) encontraram resultados semelhantes a este ao observarem os difratogramas dos sólidos recuperados após o contato entre a hidrocalumita e efluentes com concentrações iniciais de fluoretos variando de 0,3 $mmol.L^{-1}$ (5,7 $mg.L^{-1}$) a 4 $mmol.L^{-1}$ (76 $mg.L^{-1}$). Os difratogramas demonstraram que a hidrocalumita adicionada a esses efluentes não foi completamente dissolvida e que alguns picos característicos da hidrocalumita ainda foram identificados mesmo após a reação química ocorrer. Além destes resultados mencionados, estes autores também realizaram análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) nos matérias sólidos recuperados após o tratamento de efluentes com concentrações iniciais iguais a 0,3 mmol $F^-.L^{-1}$ (5,7 $mg.L^{-1}$) e 5 mmol $F^-.L^{-1}$ (95 $mg.L^-1$) com a hidrocalumita.

Os resultados demonstraram que as composições químicas destes sólidos são características de hidrocalumita.

Obteve-se o valor do espaçamento basal para o sólido F30S(Met 1) através do pico de maior intensidade do difratograma, que está associado ao plano cristalográfico (006). O valor encontrado para o espaçamento basal foi de 7,65 Å. Comparando este valor de espaçamento basal com o da hidrocalumita (Met 1) original, encontrado através do mesmo pico, percebe-se que houve uma redução, pois para a hidrocalumita o valor do espaçamento basal encontrado foi de 7,83 Å.

Guo e Tian (2013) perceberam esta mesma característica ao compararem o espaçamento basal da hidrocalumita não reagida com os espaçamentos basais dos sólidos recuperados após o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações iniciais de íons fluoretos (5,7, 9,5, 30, 57 e 95 $mg.L^{-1}$). Estes autores verificaram que o espaçamento basal diminuiu de 7,89 Å para 7,832 Å, e a explicação da ocorrência deste fenômeno é uma possível troca parcial de ânions cloretos presentes nas regiões interlamelares da hidrocalumita pelos ânions fluoretos presentes nas soluções.

Além disso, percebe-se uma diminuição da intensidade do pico relacionado ao plano cristalográfico (006), possivelmente indicando uma reação de dissolução da hidrocalumita. Grover, Komarneni e Katsuki (2010) relataram o mesmo resultado em seu estudo ao observarem os difratogramas dos materiais sólidos recuperados após as reações de hidrocalumitas de CaAl-Cl e CaAl-NO_3 com soluções contendo 1 milimol $HAsO_4^{2-}.L^{-1}$. Houve uma diminuição da intensidade dos picos principais das hidrocalumitas, indicando a ocorrência de dissolução das hidrocalumitas ao reagirem com os efluentes.

Esta hipótese é confirmada quando se analisa os dados contidos nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Composição química (% em massa) das hidrocalumitas e dos sólidos recuperados após as reações das hidrocalumitas com as soluções sintéticas.

Amostras sólidas	Cálcio (%)	Alumínio (%)	Cloro (%)
CaAl-Cl-HDL (Met 1)	57,93	28,52	13,55
F30S(Met 1)	67,96	23,49	8,55
F380S(Met 1)	92,97	6,45	0,58
CaAl-Cl-HDL (Met 2)	58,77	26,30	14,93
F30S(Met 2)	63,59	25,25	11,17
F380S(Met 2)	88,67	10,10	1,22
CaAl-Cl-HDL Calcinada 400 °C	57,28	27,69	15,03
F30SC400	68,49	27,16	4,34
F380SC400	88,43	10,49	1,07

Tabela 16 - Valores obtidos para as concentrações dos íons presentes nas soluções líquidas e o pH antes e após as reações com a hidrocalumita (Met 1).

F^- inicial (mg/L)	F^- final (mg/L)	Al^{3+} inicial (mg/L)	Al^{3+} final (mg/L)	Ca^{2+} inicial (mg/L)	Ca^{2+} final (mg/L)	Cl^- inicial (mg/L)	Cl^- final (mg/L)	pH inicial	pH final
31,07	0,096	0,021	50	0	0	0,56	116,09	8,63	11,4
393,13	1,97	<0,02	330	0	11,5	4,55	186,94	8,6	11,8

Pela Tabela 15 percebe-se que a composição química do sólido F30S(Met 1) mudou em relação a da hidrocalumita (Met 1), ou seja, o conteúdo de alumínio e de cloro diminuiu enquanto o de cálcio aumentou. E pela Tabela 16, percebe-se que as concentrações finais dos íons Al^{3+} e Cl^- na solução líquida recuperada após a reação química ocorrer foram maiores que as concentrações iniciais destes íons na solução sintética não tratada. Além disso, verificou-se também que o pH da solução aumentou para em torno de 11 ao fim da reação. Em relação ao conteúdo de Ca^{2+}, pode-se sugerir que não sofreu mudanças ou a concentração deste íon na solução não pôde ser detectada pelo equipamento.

Pelos resultados da Tabela 16, é possível perceber que a solução de concentração inicial igual a 30 mg $F^-.L^{-1}$ foi satisfatoriamente tratado pela hidrocalumita, alcançando concentração final após o equilíbrio ser atingido igual a 0,096 mg $F^-.L^{-1}$.

Sendo assim, através da análise dos resultados apresentados no tópico 4.3.4, referentes a reação entre a hidrocalumita (Met 1) e a solução contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$, e dos resultados mencionados acima, pode-se sugerir que os íons fluoretos presentes em solução com baixa concentração são removidos pelos mecanismos de adsorção e de troca iônica.

Já o difratograma do sólido F380S(Met 1) presente na Figura 26, que foi obtido após a reação entre a hidrocalumita (Met 1) com a solução contendo inicialmente 380 mg $F^-.L^{-1}$, revelou a presença de picos característicos de fluoreto de cálcio (JCPDS 35-0816), de hidrocalumita e de calcita. Observa-se que os picos que correspondem à hidrocalumita neste sólido possuem baixíssima intensidade se comparados aos picos originais da hidrocalumita (Met 1) não reagida.

Observando a composição química deste sólido (Tabela 15), percebe-se que as porcentagens mássicas dos íons Al^{3+} e Cl^- diminuíram bastante, enquanto que a porcentagem mássica dos íons Ca^{2+} tornou-se bem alta. Pelos resultados demonstrados no difratograma e pela análise de composição, pode-se sugerir que a hidrocalumita utilizada na reação se dissolveu quase que completamente durante o teste. Esta sugestão é ainda confirmada pelos resultados contidos na Tabela 16, em que se observa o aumento do pH para um valor próximo de 11 e um aumento bem significativo das concentrações dos íons Al^{3+}, Cl^- e Ca^{2+} na solução recuperada após a reação entre a solução sintética com a hidrocalumita (Met 1).

Além disso, pela Tabela 16, é possível notar que os íons fluoretos presentes inicialmente na solução de concentração inicial igual a 380 $mg.L^{-1}$ foram satisfatoriamente removidos pela hidrocalumita, alcançando uma concentração final no equilíbrio de 1,97 mg $F^-.L^{-1}$.

Portanto, analisando todos os resultados apresentados neste tópico e no tópico 4.3.4, pode-se concluir que a remoção dos íons fluoretos presentes em solução com alta concentração ocorre através do mecanismo de adsorção e de precipitação de fluoreto na forma de fluoreto de cálcio. No entanto, não houve como mensurar quais destes dois mecanismos foi mais expressivo na remoção dos íons fluoretos contidos na solução com concentração de 380 mg $F^-.L^{-1}$.

A Figura 27 apresenta os difratogramas dos sólidos F30S(Met 2) e F380S(Met 2) que foram recuperados após as reações químicas entre a hidrocalumita (Met 2) e as soluções contendo aproximadamente 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$, enquanto que a Tabela 17 apresenta os valores de pH e das concentrações dos íons presentes nas soluções de concentração de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ e nas soluções recuperadas após as reações químicas com a hidrocalumita.

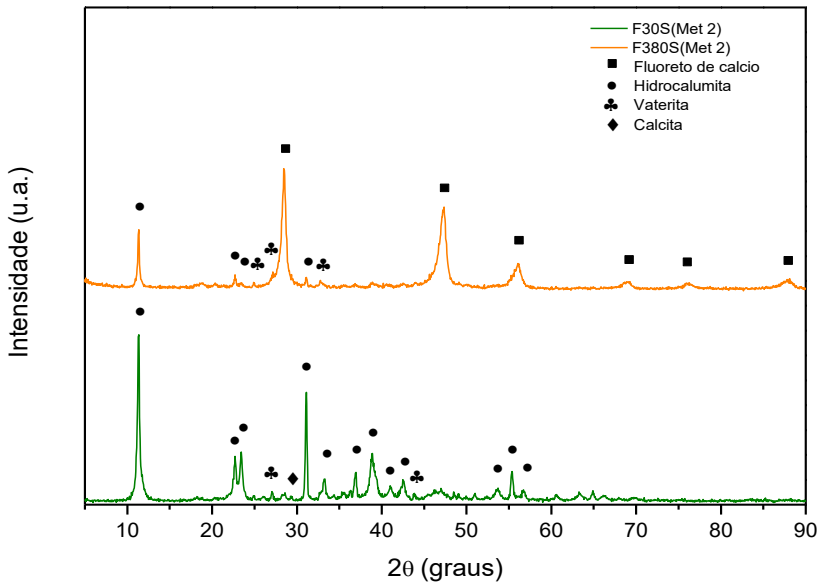


Figura 27 - Difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) (F30S(Met 2)) e após o tratamento da solução sintética contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) (F380S(Met 2)).

Pela análise do difratograma do sólido F30S(Met 2), obtido após a reação entre a hidrocalumita (Met 2) e a solução contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$, percebe-se que os picos característicos da hidrocalumita também se mostraram presentes mesmo após a reação química ocorrer. Além deste mineral, também foram identificados os minerais calcita (JCPDS 05-0586) e vaterita (JCPDS 33-0268), que são compostos de $CaCO_3$.

Novamente obteve-se o valor do espaçamento basal, através do pico de maior intensidade, para o sólido F30S(Met 2). O valor encontrado foi de 7,82 Å, que ao ser comparado com o valor do espaçamento basal encontrado através do mesmo pico para a hidrocalumita (Met 2), pode-se perceber que quase não houve variação. Já que para este último sólido o valor do espaçamento basal corresponde a 7,81 Å.

Grover, Komarneni e Katsuki (2010) observaram em seu estudo um resultado semelhante a este. Estes autores utilizaram um HDL do sistema MgAl-CO_3 (razão Mg/Al = 3:1), sintetizado pelo método da ureia, na remoção de íons $HAsO_4^{2-}$. Comparando o difratograma do HDL não reagido com o difratograma do sólido recuperado após o teste de remoção, estes autores perceberam que o sólido recuperado após o teste de remoção apresentou alta cristalinidade e que o valor do espaçamento basal variou muito pouco em relação ao do HDL. O espaçamento basal do HDL era de 7,58 Å e o do sólido foi de 7,59 Å. Isto pôde ser

explicado pelo fato que em materiais que possuem alta cristalinidade não é possível obter grandes mudanças no espaçamento basal depois de ocorrer a troca aniônica, pois a troca iônica ocorre principalmente na superfície e nas arestas dos cristalitos e não na região interlamelar.

Para este sólido também foi possível observar uma diminuição da intensidade do pico relacionado ao plano cristalográfico (006), possivelmente indicando uma reação de dissolução da hidrocalumita. Pela análise dos dados contidos nas Tabelas 15 e 17 pode-se confirmar esta sugestão.

Tabela 17 - Valores obtidos para as concentrações dos íons presentes nas soluções e o pH antes e após as reações com a hidrocalumita (Met 2).

F^- inicial (mg/L)	F^- final (mg/L)	Al^{3+} inicial (mg/L)	Al^{3+} final (mg/L)	Ca^{2+} inicial (mg/L)	Ca^{2+} final (mg/L)	Cl^- inicial (mg/L)	Cl^- final (mg/L)	pH inicial	pH final
33,25	0,16	0,021	109	0	0	0,767	109,31	6	11
393,13	2,11	<0,02	100	0	4,73	4,55	197,43	8,6	11,8

A Tabela 15 mostra que a composição química do sólido F30S(Met 2) mudou em relação a da hidrocalumita (Met 2), ou seja, o conteúdo de alumínio e de cloro diminuiu e a de cálcio aumentou no primeiro sólido em relação ao segundo. E pela análise da Tabela 17, percebe-se que as concentrações finais dos íons Al^{3+} e Cl^- na solução recuperada após a reação química ocorrer foram maiores que as concentrações iniciais destes íons na solução não tratada. Além disso, o valor do pH da solução aumentou para em torno de 11 ao fim da reação. A concentração dos íons Ca^{2+} não sofreu alteração após os testes de remoção ou não pôde ser detectada pelo equipamento.

Observando os dados contidos na Tabela 17 é possível perceber que a hidrocalumita (Met 2) foi capaz de promover uma boa remoção dos íons fluoretos, pois a concentração de íons fluoretos diminuiu de 30 $mg.L^{-1}$ para 0,16 $mg.L^{-1}$.

Avaliando-se todos os resultados apresentados acima e os apresentados no tópico 4.3.4, pode-se sugerir que os mecanismos de remoção dos íons fluoretos presentes na solução com concentração inicial de 30 mg $F^-.L^{-1}$ foram por meio de troca iônica, principalmente nas superfícies externas e nas arestas dos cristalitos e em pequena parte por troca iônica nas regiões interlamelares, e por meio de adsorção (GROVER; KOMARNENI; KATSUKI, 2010). A sugestão de haver troca iônica nas regiões interlamelares durante a remoção dos íons fluoretos

foi baseada no fato de se observar a presença de íons Cl^- na solução recuperada após o tratamento.

O difratograma do sólido F380S(Met 2) presente na Figura 27, que foi obtido após a reação entre a hidrocalumita (Met 2) com a solução contendo inicialmente 380 mg $F^-.L^{-1}$, revelou a presença de picos característicos de fluoreto de cálcio (JCPDS 35-0816), hidrocalumita e vaterita. Os picos correspondentes a hidrocalumita possuem baixíssima intensidade se comparados aos picos originais da hidrocalumita (Met 2).

Observando a composição química deste sólido (Tabela 15), percebe-se que as porcentagens mássicas dos íons Al^{3+} e Cl^- diminuíram bastante, enquanto que a porcentagem mássica dos íons Ca^{2+} tornou-se bem alta. Pelos resultados demonstrados pelo difratograma e pela análise de composição, pode-se sugerir que a hidrocalumita utilizada na reação se dissolveu quase que completamente durante o teste. Esta sugestão é ainda confirmada pelos resultados contidos na Tabela 17, em que se observa o aumento de pH para valores próximos de 11 e um aumento das concentrações dos íons Al^{3+}, Cl^- e Ca^{2+} nas soluções recuperadas após a reação da solução com a hidrocalumita em questão.

No entanto, pelo difratograma contido na Figura 27 e pelos resultados contidos nas Tabelas 15 e 17, pode-se afirmar que a hidrocalumita (Met 2) sofreu uma menor dissolução que a hidrocalumita (Met 1). Este efeito pode ser explicado devido à maior cristalinidade da hidrocalumita (Met 2) em relação à hidrocalumita (Met 1). E assim quanto maior a cristalinidade, mais difícil quebrar as ligações e o material se dissolver (GROVER; KOMARNENI; KATSUKI, 2010).

Pela Tabela 17, é possível notar que os íons fluoretos presentes inicialmente na solução de concentração de 380 mg $F^-.L^{-1}$ foram satisfatoriamente removidos pela hidrocalumita (Met 2), alcançando no equilíbrio concentração final igual a 2,11 mg $F^-.L^{-1}$.

Analisando todos os resultados, pode-se concluir que a remoção dos íons fluoretos presentes nesta solução ocorreu da mesma forma que aquela descrita para o caso da hidrocalumita (Met 1) ao entrar em contato com uma solução de concentração semelhante. Portanto, pode-se sugerir que a remoção dos íons fluoretos presentes na solução com concentração inicial de 380 mg $F^-.L^{-1}$ pela hidrocalumita (Met 2) ocorreu através dos mecanismos de adsorção e de precipitação na forma de fluoreto de cálcio (CaF_2). Porém, como mencionado anteriormente no caso da hidrocalumita (Met 1), não foi possível mensurar qual destes dois mecanismos foi o mais significativo na remoção dos íons fluoretos.

Guo e Tian (2013) observaram o mesmo mecanismo de remoção de íons fluoretos presentes em efluentes com altas concentrações iniciais. Estes autores verificaram pela análise

dos difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento dos efluentes com hidrocalumita, que conforme as concentrações iniciais dos efluentes foram aumentando, os picos característicos da hidrocalumita foram diminuindo de intensidade até desaparecerem e simultaneamente picos característicos de fluoreto de cálcio começaram a surgir.

Guo e Tian (2013) também realizaram uma análise de FRX do sólido obtido após o tratamento do efluente contendo 15 mmol $F^-.L^{-1}$ com hidrocalumita. E o resultado demonstrou que o sólido era formado por uma mistura de fluoreto de cálcio e gibsita ou baierita ($Al(OH)_3$). Estes autores chegaram a esta conclusão devido à baixa razão molar Ca/Al do sólido (bem menor que 2, que é a razão molar Ca/Al da hidrocalumita), à baixa porcentagem de íons cloreto e à alta porcentagem dos íons fluoretos presentes no sólido. Já os resultados de FRX dos sólidos obtidos após o tratamento dos efluentes contendo 40 e 90 mmol $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita, demonstraram que estes sólidos são formados apenas por fluoreto de cálcio. Sendo assim, estes autores concluíram que a dissolução da hidrocalumita e posterior precipitação de um sólido na forma de fluoreto de cálcio é o mecanismo responsável pela remoção dos íons fluoretos em soluções contendo altas concentrações iniciais deste íon.

Baseado nas discussões acima, pode-se utilizar as Equações 25 e 26 para compreender melhor os processos que ocorrem quando a hidrocalumita entra em contato com soluções contendo íons fluoretos (GUO; TIAN, 2013):

$$Ca_4Al_2(OH)_{12}Cl_2.6H_2O \leftrightarrow 4\,Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2Cl^- + 4OH^- + 6\,H_2O \qquad \text{(Eq. 25)}$$

$$Ca^{2+} + 2F^- \leftrightarrow CaF_2 \downarrow \qquad \text{(Eq. 26)}$$

Ao entrar em contato com soluções que possuem baixa concentração inicial de íons fluoretos, a hidrocalumita se dissolve (Eq. 25). Em seguida, os íons Ca^{2+} combinam com os íons $Al(OH)_4^-$ e F^-, precipitando novamente na forma lamelar da hidrocalumita com os íons fluoretos presentes nas regiões interlamelares. Alguns íons Cl^- podem ocupar também as regiões interlamelares, juntamente com os íons F^-. Sendo assim, sugere-se que os mecanismos de remoção que prevalecem durante a remoção dos íons fluoretos são adsorção e troca iônica.

A presença dos íons hidroxilas na solução devido à dissolução da hidrocalumita é o motivo pelo qual o pH da solução recuperada após o tratamento aumenta para valores próximos de 11 (LIU et al., 2011).

Já ao entrar em contato com soluções que possuem maior conteúdo de íons fluoretos, a hidrocalumita inicialmente se dissolve (Eq. 25). Sendo que neste caso, os íons Ca^{2+} preferem se combinar com os íons F^- precipitando na forma de CaF_2 (Eq. 26). Além deste mecanismo de

precipitação, também é possível que os íons fluoretos sejam removidos através de um mecanismo de adsorção que ocorre em conjunto com o mecanismo de precipitação.

A Figura 28 apresenta os difratogramas dos sólidos F30SC400 e F380SC400 que foram recuperados após as reações químicas entre a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C e as soluções contendo aproximadamente 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$.

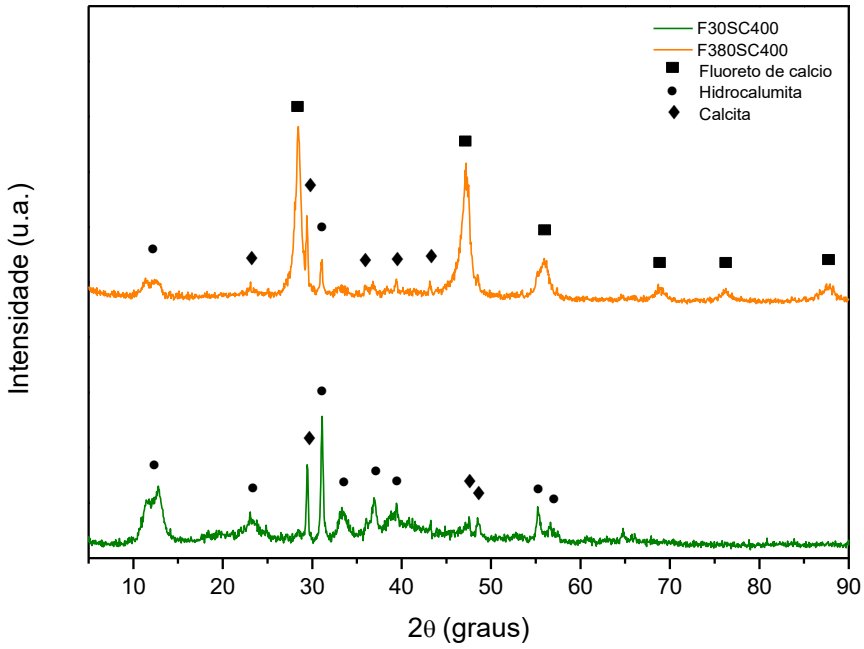


Figura 28 - Difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C (F30SC400) e após o tratamento da solução sintética contendo 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C (F380SC400).

Como mencionado no item 4.2, a hidrocalumita (Met 1) ao ser calcinada a 400 °C se transformou em um material amorfo, onde a estrutura lamelar original foi completamente destruída.

Ao se observar os difratogramas dos sólidos F30SC400 e F380SC400 presentes na Figura 28, percebe-se que os picos característicos do mineral hidrocalumita reapareceram quando o material calcinado foi exposto as soluções contendo íons fluoreto. Sendo que no material F380SC400, os picos correspondentes à hidrocalumita foram bem menos expressivos que no sólido F30SC400.

Apesar das intensidades dos picos característicos da hidrocalumita apresentados nos sólidos F30SC400 e F380SC400 serem diferentes das intensidades da hidrocalumita antes de

reagir, ambos são característicos para identificação do mineral hidrocalumita, visto que existem mais de uma estrutura possível de ser encontrada para este material.

Este fenômeno em que o material calcinado recupera a estrutura lamelar do hidróxido duplo lamelar é conhecido como efeito memória. E como demonstrado na Tabela 6, a regeneração da estrutura lamelar de hidrocalumitas calcinadas é um processo parcialmente reversível, ou seja, a estrutura lamelar não é totalmente recuperada.

Das et al. (2003) encontraram um resultado semelhante a este ao promover o contato do ZnAl-NO_3-HDL calcinado a 450 °C com soluções contendo íons fluoretos. O composto tipo hidrotalcita ao ser calcinado a esta temperatura teve sua estrutura lamelar convertida em um sólido amorfo, transformando-se em um óxido de zinco e alumínio. Após o processo de remoção dos íons fluoretos pelo composto calcinado, o sólido foi separado da fase líquida por meio de filtração. E o difratograma deste sólido demonstrou que a estrutura lamelar do composto tipo hidrotalcita foi recuperada.

Além do mineral hidrocalumita, também se identificou traços do mineral calcita no difratograma do sólido F30SC400. Enquanto que no difratograma do sólido F380SC400, identificou-se os minerais fluoreto de cálcio e calcita.

A Tabela 18 apresenta os resultados de pH e das concentrações dos íons presentes nas soluções sintéticas de concentrações iguais a 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$ e nas soluções recuperadas após as reações químicas com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.

Tabela 18 - Valores obtidos para as concentrações dos íons presentes nas soluções e o pH antes e após as reações com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C.

F^- inicial (mg/L)	F^- final (mg/L)	Al^{3+} inicial (mg/L)	Al^{3+} final (mg/L)	Ca^{2+} inicial (mg/L)	Ca^{2+} final (mg/L)	Cl^- inicial (mg/L)	Cl^- final (mg/L)	pH inicial	pH final
30	0,06	0,021	84	0	0	0,56	232,56	8,63	11,3
380	1,27	<0,02	90	0	3,98	4,55	261,36	8,6	11,6

Pela Tabela 18, ao se analisar as características da solução recuperada após o tratamento da solução sintética contendo 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita calcinada, percebe-se que ocorre um aumento nas concentrações dos íons Al^{3+} e Cl^-, além do aumento do valor do pH. Portanto, sugere-se que a hidrocalumita calcinada se dissolveu ao entrar em contato com a solução sintética, liberando os íons Al^{3+} e Cl^- para a solução. O aumento do pH pode ser explicado pela análise de ATG-ATD (Figura 16), onde se observa que a hidrocalumita (Met 1)

quando submetida à temperatura de 400 °C tem uma perda de moléculas de água devido a desidroxilação parcial das camadas lamelares. No entanto, como a desidroxilação não é total, quando a hidrocalumita calcinada entra em contato com a solução sintética e se dissolve, íons hidroxilas remanescentes são liberados para a solução e ocorre desta forma o aumento de pH.

O uso da hidrocalumita calcinada promoveu uma boa remoção dos íons fluoretos presentes na solução de concentração inicial de 30 $mg.L^{-1}$, pois após o tratamento o conteúdo destes íons caiu para 0,06 $mg.L^{-1}$ (Tabela 18).

Os mecanismos propostos para remoção destes íons presentes em soluções de baixa concentração é a adsorção e a reconstrução parcial da estrutura lamelar da hidrocalumita com a inserção de íons fluoretos nas regiões interlamelares juntamente com alguns íons cloretos (SANTOS et al., 2017).

Em relação à remoção dos íons fluoretos presentes nas soluções com concentrações iniciais iguais a 380 mg $F^{-}.L^{-1}$, observa-se pelos resultados expostos na Tabela 18 que a hidrocalumita calcinada também apresentou um processo de dissolução, devido ao aumento das concentrações dos íons Ca^{2+}, Al^{3+} e Cl^{-} na solução recuperada após o tratamento. Observa-se também o aumento do valor do pH da solução final, que tem como razão a mesma explicação utilizada no caso da solução de baixa concentração de íons fluoretos tratados com a hidrocalumita calcinada.

Além disso, percebe-se que a remoção dos íons fluoretos contidos inicialmente nesta solução pela hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C também foi bastante eficaz, atingindo no equilíbrio uma concentração final igual a 1,27 $mg.L^{-1}$.

Ao se analisar o difratograma contido na Figura 28 para o sólido F380SC400, recuperado após o tratamento da solução contendo 380 mg $F^{-}.L^{-1}$ com a hidrocalumita calcinada, percebe-se que a estrutura lamelar foi levemente recuperada. Pela Tabela 15, observa-se que o sólido F380SC400 apresenta uma grande porcentagem mássica de cálcio, enquanto que as porcentagens mássicas dos íons alumínio e cloreto diminuíram bastante em relação as porcentagens mássicas da hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C. A Tabela 18, exibe que as soluções recuperadas após o tratamento apresentaram altas concentrações dos íons Al^{3+} e Cl^{-}, além de apresentar um aumento do pH e da concentração do íon Ca^{2+}.

Portanto, sugere-se que os mecanismos de remoção dos íons fluoretos contidos em soluções com altas concentrações seja através da precipitação dos íons Ca^{2+} com os íons F^{-} formando o mineral fluoreto de cálcio e da adsorção.

Como pôde ser visto nos difratogramas presentes nas Figuras 26, 27 e 28, os minerais de $CaCO_3$ estão presentes em todos os testes de remoção de fluoretos, tanto através do uso de hidrocalumita (Met 1), quanto hidrocalumita (Met 2) ou hidrocalumita calcinada.

Wu et al. (2010) também observaram a presença de picos característicos de $CaCO_3$ nos difratogramas dos sólidos recuperados após o tratamento de efluentes contendo diferentes concentrações de SeO_4^{2-} por hidrocalumita. A conclusão que estes autores chegaram foi que durante o processo de remoção dos íons SeO_4^{2-}, a hidrocalumita se dissolve um pouco, liberando íons $Al(OH)_4^-$ para o meio aquosa que provocam um aumento do pH da solução para valores próximos a 11. Devido a esta alta alcalinidade da solução, moléculas de CO_2 são capturadas do ar e transformam-se nos íons CO_3^{2-}. Estes íons CO_3^{2-} capturados pelas soluções podem, portanto, ser intercalados na estrutura lamelar da hidrocalumita ou precipitarem na forma de $CaCO_3$.

4.4 Estudo proposto para a remoção dos íons alumínio presentes nas soluções aquosas após o tratamento

Os resultados das soluções líquidas recuperadas após o tratamento das soluções sintéticas de íons fluoretos com as hidrocalumitas mostraram que o pH final e as concentrações dos íons alumínio estão bastante elevados.

De acordo com a Resolução n° 430 do CONAMA e com a Norma Técnica NT-202.R10, que estabelece os critérios e padrões de lançamento de efluentes líquidos em âmbito nacional e no estado do Rio de Janeiro, respectivamente, o efluente antes de ser destinado ao descarte final nos corpos hídricos precisa possuir pH entre 5 e 9. A concentração máxima de alumínio em efluentes destinados ao descarte é prevista apenas pela Norma Técnica NT-202.R10, que determina que esta seja de 3 $mg.L^{-1}$.

Diante destes padrões estabelecidos nas legislações, percebe-se que as soluções obtidas neste estudo após o tratamento com as hidrocalumitas ainda não estão aptas para serem lançadas nos corpos hídricos. Devido a isto, algumas propostas são feitas neste trabalho com o objetivo de reduzir os valores do pH a um nível aceitável e remover o conteúdo de alumínio excedente.

Em relação a remoção dos íons alumínio, propõe-se tratar as soluções utilizando materiais que promovam adsorção destes íons.

Goher et al. (2015) estudaram a remoção de íons alumínio, manganês e ferro presentes em uma solução sintética através do uso de carvão ativado granular (CAG) e Amberlite IR-

120H (AIR-120H). Para cada um dos experimentos realizados, utilizou-se 50 mL de solução sintética contendo 100 $mg.L^{-1}$ de alumínio, 10 $mg.L^{-1}$ de ferro e 2 $mg.L^{-1}$ de manganês. As concentrações destes íons foram baseadas em efluentes que são descartados no canal de Ismailia (Egito). Os experimentos foram realizados variando as condições de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8), dosagem de adsorvente (0,2, 0,4, 0,8, 1,2, 2, 3 e 5 g.L-1) e tempo de agitação (2, 5, 10, 20, 30 e 60 min). As soluções sintéticas preparadas foram adicionadas em frascos e posteriormente dispostos em um shaker sob agitação de 150 rpm e a temperatura ambiente. Os experimentos que avaliaram a dosagem de adsorvente foram realizados em pH igual a 5, e mostraram que foi possível alcançar uma porcentagem de remoção de 99,2% e 99,55% para o alumínio, 99,02% e 99,42% para o ferro e 79,05% e 95,75 % para o manganês ao se utilizar uma dosagem de 2 $g.L^{-1}$ de CAG e AIR-120H, respectivamente. Em relação aos experimentos que avaliaram a influência do pH na remoção dos íons, estabeleceu-se que os parâmetros de temperatura, volume da solução, dosagem de adsorvente e tempo de agitação deveriam ser de 25 °C, 50 mL, 0,1 g e 60 minutos. Estes ensaios mostraram que em elevados valores de pH obteve-se as maiores porcentagens de remoção dos íons, alcançando-se uma remoção de 79,05% e 96,65% para o manganês em pH igual a 7 após o tratamento com CAG e AIR-120H, respectivamente. E uma remoção de 99,2% e 99,55% para o alumínio e de 99,02% e 99,42% para o ferro em pH igual a 5 após o contato com CAG e AIR-120H, respectivamente. Os ensaios para descobrir qual o melhor tempo de retenção foram realizados em pH igual a 5 e utilizando uma dosagem de 0,1 g de adsorvente. Os resultados deste ensaio mostraram que em 10 minutos e em 30 minutos atingiu-se o equilíbrio na remoção dos metais ferro e alumínio e na remoção do metal manganês, respectivamente.

Goher et al. (2015) explicam que o aumento na remoção dos íons metálicos conforme o pH aumenta é devido ao aumento da carga negativa na superfície do adsorvente, o que proporciona interações eletrostáticas favoráveis à adsorção de espécies catiônicas.

Portanto, em estudos futuros, pode-se utilizar materiais adsorventes como o carvão ativado ou amberlite IR-120H como meio de reduzir o conteúdo de íons alumínio presentes em soluções recuperadas após o tratamento por hidrocalumita.

Posteriormente, pode-se realizar uma correção do pH das soluções. Isto pode ser realizado através da adição de ácidos fortes. No entanto, visa-se utilizar ácidos fortes que adicionem o menor custo possível ao processo (ECKENFELDER, 1999).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Com base nos resultados expostos nesta dissertação, pode-se concluir que:

A diferença da quantidade de etanol utilizada no preparo da hidrocalumita (Met 1) e da hidrocalumita (Met 2) proporcionou uma diferença na composição química destas hidrocalumitas. Apesar das duas hidrocalumitas apresentarem uma razão Cl/Al menor que a razão desejada (Cl/Al = 1), ainda assim a hidrocalumita (Met 2) apresentou uma razão Cl/Al maior que a hidrocalumita (Met 1). Isto foi atribuído ao maior conteúdo de etanol utilizado na síntese da hidrocalumita (Met 2).

Além da diferença do conteúdo de etanol utilizado na síntese das duas hidrocalumitas, as variáveis tempo e temperatura também influenciaram nas características destes sólidos. A hidrocalumita (Met 2), que foi envelhecida sob maiores condições de temperatura (70 °C) e tempo (24 h), apresentou um menor espaçamento basal, uma menor largura na meia altura e um maior tamanho de cristalito em relação à hidrocalumita (Met 1) que foi envelhecida sob temperatura de 65 °C e tempo de 18 h. Essas diferenças observadas entre as duas hidrocalumitas ocorreu devido à maior cristalinidade que a hidrocalumita (Met 2) apresentou. Sendo assim, conclui-se que o maior tempo e temperatura empregados no tratamento hidrotérmico da hidrocalumita proporcionou um sólido mais cristalino.

Ambas as hidrocalumitas apresentaram baixa área específica. A hidrocalumita (Met 1) apresentou uma área específica maior que a hidrocalumita (Met 2). Sugeriu-se que o motivo pelo qual a hidrocalumita (Met 2) apresentou uma área específica menor foi devido a sua maior cristalinidade.

Desta forma, conclui-se que as variáveis temperatura e tempo influenciam na cristalinidade da hidrocalumita.

A hidrocalumita (Met 2) apresentou uma menor porcentagem de perda de massa referente a descarbonatação em relação à hidrocalumita (Met 1) e isto foi devido à maior proteção do sistema à absorção de CO_2 pelo uso de maior quantidade de etanol durante a síntese do material.

A hidrocalumita calcinada a 200 °C manteve a estrutura original da hidrocalumita não calcinada. Quando a hidrocalumita foi calcinada em temperaturas iguais a 300, 400, 500 e 600

°C, a estrutura lamelar da hidrocalumita foi destruída e formou-se um material amorfo. Em temperaturas maiores iguais a 700 e 800 °C, a estrutura da hidrocalumita transforma-se em uma mistura de duas fases cristalinas, sendo elas identificadas como maienita ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) e óxido de cálcio (CaO).

A hidrocalumita (Met 1), a hidrocalumita (Met 2) e a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C mostraram-se efetivas no tratamento de soluções com concentrações iniciais de 30 e 380 mg $F^-.L^{-1}$. As reações químicas entre estas hidrocalumitas e as soluções alcançaram o equilíbrio químico em intervalos de tempos inferiores a 30 minutos e as concentrações remanescentes de íons fluoretos nas soluções tratadas foram inferiores ao limite máximo permitido pelas legislações ambientais (10 mg $F^-.L^{-1}$).

No entanto, o tratamento de soluções sintéticas com altas concentrações iniciais de íons fluoretos (1000 e 2000 mg $F^-.L^{-1}$) utilizando-se a hidrocalumita, em uma relação de 0,2 g de hicrocalumita/100 mL de solução sintética, não apresentou bons resultados. O tratamento de soluções sintéticas com concentrações iniciais de 1000 e 2000 mg $F^-.L^{-1}$ pela hidrocalumita (Met 1) mostrou que o conteúdo de fluoreto diminuiu, porém não se atingiu valores inferiores ao permitido pelas legislações ambientais.

Pelos testes que visavam obter as isotermas das hidrocalumitas não calcinadas e da hidrocalumita calcinada, percebeu-se que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir.

Verificou-se que para soluções contendo baixas concentrações de íons fluoretos, os mecanismos de remoção foram adsorção e troca iônica. Enquanto que para altas concentrações, os mecanismos envolvidos para a remoção desses íons foram adsorção e precipitação na forma de fluoreto de cálcio.

5.2 Sugestões

- Estudar os efeitos do pH e da temperatura no processo de remoção dos íons fluoretos.
- Avaliar os efeitos da coexistência de outros ânions nas soluções contendo íons fluoretos durante o processo de remoção.
- Realizar um estudo de remoção de íons fluoretos com a hidrocalumita (Met 1) calcinada em temperaturas altas, como por exemplo, a 800 °C.
- Calcinar a hidrocalumita (Met 2) em temperatura igual a 400 °C e em temperatura superior (800 °C), e testar estes materiais calcinados na remoção de íons fluoretos.

- Sintetizar a hidrocalumita aplicando uma temperatura superior a 70 °C e um tempo superior a 24 h durante o tratamento hidrotérmico, e, posteriormente, testá-la na remoção dos íons fluoretos.
- Aplicar o estudo proposto de remoção de íons alumínio no tratamento das soluções recuperadas após a remoção dos íons fluoretos.
- Avaliar a capacidade de remoção de íons fluoretos presentes em efluentes reais através do uso de hidrocalumita.

REFERÊNCIAS

American Public Health Association - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21st ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environ. Federation: Washington, D.C., 2012;1496 p, 2005

AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso.** 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250692>.

ASTM International - Standards Worldwide. ASTM D3860-98 – Standart Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique, 2003.

AYOOB, S.; GUPTA, A. K.; BHAT, V. T. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water. **Environmental Science and Technology,** v. 38, n. 6, p. 401-470, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10643380701413310>.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications.** 2 ed. [S. l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BASTOS, L. B. **Análise técnica e econômica de processos para a remoção de fluoreto em efluente industrial.** 2017. 107 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

BENDINELLI, E. V. **Tratamento e caracterização de hidróxido duplo lamelar para armazenamento de inibidor de corrosão.** 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

BENEFIELD, Larry D.; JUDKINS, Joseph F.; WEAND, Barron L. **Process chemistry for water and wastewater treatment.** Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1982

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E., SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption – A review. **Chemical Engineering Journal,** v. 171, n. 3, p. 811-840, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>.

CAMPOS-MOLINA, M. J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; BRUQUE-GÁMEZ, S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Base catalysts derived

from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil. **Energy & fuels,** v. 24, p. 979-984, 2010. Disponível em: < DOI:10.1021/ef9009394>.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.** CETESB, 2009.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today,** v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991. Disponível em: < 10.1016/0920-5861(91)80068-K>

CARDOSO, L. P. **Estudo da Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares na Remoção e Liberação Lenta de Pesticidas.** 2006. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006. Disponível em: <10.11606/T.59.2006.tde-01112006-133238>.

CHEN, H.; SUN, Y.; RUAN, X.; YU, Y.; ZHU, M.; ZHANG, J.; ZHOU, J.; XU, Y.; LIU, J.; QIAN, G. Advanced treatment of stabilized landfill leachate after biochemical process with hydrocalumite chloride (Ca/Al-Cl LDH). **Bioresource Technology,** v. 210, p. 131-137, 2016. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.035>.

CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 9, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

CORTECCI, G. Geologia e saúde, 2005. Traduzido por: Wilson Scarpelli, São paulo, Brasil. Disponível em: < http://www.cprm.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geologia_medica/geosaude.pdf.> Acesso em: 08 fev. 2018.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998. Disponível em: < http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol21No3_300_v21_n3_10.pdf>.

DAI, Y.; QIAN, G.; CAO, Y.; CHI, Y.; XU, Y.; ZHOU, J.; LIU, Q.; XU, Z. P.; QIAO, S.; Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt. **Journal of Hazardous Materials,** v. 170, p. 1086-1092, 2009. Disponível em: <DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.05.070>.

DAS, D. P.; DAS, J.; PARIDA, K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 261, p. 213–220, 2003.

DELAZARE, T. **Remoção de boro oriundo da água produzida de petróleo utilizando hidróxidos duplos lamelares sintéticos.** 2010. 153 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

DOMÍNGUEZ, M.; PÉREZ-BERNAL, M. E.; RUANO-CASERO, R. J.; BARRIGA, C.; RIVES, V.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J. Multiwavelenght Luminescence in Lanthanide-Doped Hydrocalumite and Myenite. **Chemistry of Materials,** v. 23, p. 1993-2004, 2011. Disponível em: <dx.doi.org/10.1021/cm200408x>.

ECKENFELDER, J.W.W. **Industrial Water Pollution Control**, 3 ed. Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. New York, USA. 1999.

EZZEDDINE, A.; MEFTAH, N.; HANNACHI, A. Removal of fluoride from an industrial wastewater by a hybrid process combining precipitation and reverse osmosis. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 10, p. 2618–2625, 2015. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2014.959737>.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 1021–1095, 2006. Disponível em: < DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01039-1>.

GOHER, M. E.; HASSAN, A. M.; ABDEL-MONIEM, I. A.; FAHMY, A. H.; ABDO, M. H.; EL-SAYED, S. M. Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. **Egytian Journal of Aquatic Research,** v. 41, p. 155-164, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2015.04.002>.

GONG, W. X.; QU, J. H.; LIU, R. P.; LAN, H. C. Adsorption of fluoride onto different types of aluminas. **Chemical Engineering Journal,** v. 189-190, p. 126-133, 2012. Disponível em: < doi:10.1016/j.cej.2012.02.041>.

GOUIDER, M.; FEKI, M.; SAYADI, S. Treatment of Wastewaters from Phosphate Fertilizer Industry. **Environmental Progress & Sustainable Energy,** 2013. Disponível em: < DOI 10.1002/ep.11811>.

GROVER, K.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides for arsenate uptake. **Applied Clay Science,** v. 48, n. 4, p. 631-637, 2010. Disponível em: <DOI: 10.1016/j.clay.2010.03.017>.

GUO, Q.; TIAN, J. Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 121–131, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.025>.

HABUDA-STANIĆ, M.; RAVANČIĆ, M.; FLANAGAN, A. A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6317–6366, 2014. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/9/6317/>.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HOSNI, K.; SRASRA, E. Evaluation of Fluoride Removal from Water by Hydrotalcite-Like

Compounds Synthesized from the Kaolinic Clay. **Journal of Water Chemistry and Technology,** v. 33, n. 3, p. 164-174, 2011. Disponível em: < DOI: 10.3103/S1063455X11030064>.

HU, Z.; SONG, X.; WEI, C.; LIU, J.; Behavior and mechanisms for sorptive removal of perfluorooctane sulfonate by layered double hydroxides. **Chemosphere,** v. 187, p. 196-205, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.082>.

JADHAV, S. V.; BRINGAS, E.; YADAV, G. D.; RATHOD, V. K.; ORTIZ, I.; MARATHE, K. V. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. **Journal of Environmental Management**, v. 162, p. 306–325, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>.

JAIN, S.; JAYARAM, R.V. Removal of Fluoride from Contaminated Drinking Water using Unmodified and Aluminium Hydroxide Impregnated Blue Lime Stone Waste. **Separation Science and Technology,** p. 1436-1451, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/01496390902766074>.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for Industrial Wasterwater Recovery and Re use.** [S.l.]: Elsevier Ltd, 2003.

KADIRVELU, K., NAMASIVAYAM, C., Agriculture byproducts as metal adsorbents: sorption of lead from aqueous solution onto coir-pith carbon. **Environmental Technology,** v, 21, p. 1091–1097, 2000. Disponível em: <DOI: 10.1080/09593330.2000.9618995>.

LEE, M. T.; LI, C. W.; LIU, J. C. Recovery of fluoride as perovskite-like minerals from industrial wastewater. **Separation and Purification Technology,** v. 156, p. 1057-1063, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.058>.

LI, D.; GUO, X.; TIAN, Q.; XU, R.; XU, Z.; ZHANG, J. Dearsenization of caustic solution by synthetic hydrocalumite. **Hydrometallurgy,** v. 161, p. 1-6, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.027>.

LI, Y.; ZHANG, P.; DU, Q.; PENG, X.; LIU, T.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D.; Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 363, p. 348-354, 2011. Disponível em: <doi:10.1016/j.jcis.2011.07.032>.

LIU, Q.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHI, Y.; RUAN, X.; LIU, J.; QIAN, G. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite. **Chemical Engineering Journal,** v. 175, p. 33-38, 2011. Disponível em: < doi:10.1016/j.cej.2011.09.022>.

LV, L. Adsorption behaviour of calcined layered double hydroxides towards removal of fluoride from aqueous solution. **Journal of Water Supply: Research and technology-AQUA,** p. 413–418, 2006. Disponível em: < doi: 10.2166/aqua.2006.026>

MACHADO, C. R. de A. **Estudo dos mecanismos atuantes no tratamento de efluentes pelo processo de lodos ativados combinado com carvão ativado.** 2016. 177 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: < http://www.minerva.ufrj.br>.

MARQUES, E. G. **Avaliação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento à osmose inversa aplicada a efluente de biodisel.** 2016. 160 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

MASSCHELEIN, W.J. Adsorption In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment.** Serie Environmental science and pollution control, v.3, pp. 321-363. Dekker, Nova York, EUA. 1992.

MEENAKSHI; MAHESHWARI, R. C. Fluoride in drinking water and its removal. **Journal of Hazardous Materials,** v. B137, p. 456-463, 2006. Disponível em: < doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** 4 ed. McGraw-Hill Companies, 2003.

MOHAPATRA, M.; ANAND, S.; MISHRA, B.K.; GILES, D. E.; SINGH, P. Review of fluoride removal from drinking water. **Journal of Environmental Management,** v. 91, p. 67-77, 2009. Disponível em: < doi:10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.

NDIAYE, P. I.; MOULIN, P.; DOMINGUEZ, L.; MILLET, J. C.; CHARBIT, F. Removal of fluoride from electronic industrial effluentby RO membrane separation. **Desalination**, v. 173, n. 1, p. 25–32, 2005. Disponível em: < doi: 10.1016/j.desal.2004.07.042>.

INEA. NT-202R-10 – Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos. Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro, 1986.

CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, p. 9, 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>.

PÉREZ-BARRADO, E.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; CESTEROS, Y.; DÍAZ, F.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F.; SALAGRE, P. Fast aging treatment for the synthesis of hydrocalumites using microwaves. **Applied Clay Science,** v. 80-81, p. 313-319, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.05006>.

PÉREZ-BARRADO, E.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; LLORCA, J.; CESTEROS, Y.; DÍAZ, F.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F.; SALAGRE, P. Influence of acid-base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. **Chemical Engineering Journal,** v. 264, p. 547-556, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.117>.

POLATO, C. M. S. **Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita na remoção catalítica de SOx.** 2005. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: < http://www.minerva.ufrj.br>.

PRADO, R. G. **Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos duplos lamelares de Mg-Al e Ca-Al em reações de transesterificação para a produção de biodiesel.** 2016. 154 f. Tese (Doutorado em Ciências-Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. Disponível em: < http://hdl.handle.net/1843/SFSA-AA3PCB>.

REIS, M. J. dos. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares.** 2004. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004. Disponível em:<10.11606/D.59.2004.tde-07122006-090742>.

REIS, M. J. dos. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas.** 2009. 111 f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009. Disponível em: <10.11606/T.59.2009.tde-16062009-134859>.

ROUSSELOT, I.; TAVIOT-GUÉHO, C.; LEROUX, F.; LÉONE, P.; PALVADEAU, P.; BESSE, J. P.; Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl.2H_2O$ (M^{3+}: Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 167, n. 1, p. 137-144, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9635>.

SÁ, F. P. **Adsorção e Fotodegradação de Corantes, Amarelo Crepúsculo e Azul Brilhante, para Tratamento de Efluentes de Indústrias Alimentícias.** 2013. 109 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013. Disponível em: <http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4384>.

SAHLI, M. A. M.; ANNOUAR, S.; TAHAIKT, M.; MOUNTADAR, M.; SOUFIANE, A.; ELMIDAOUI, A. Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis. **Desalination,** v. 212, p. 37-45, 2007. Disponível em: <doi:10.1016/j.desal.2006.09.018>.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; TEPALE-OCHOA, N.; GONZÁLEZ-CORONEL, V. J.; RAMOS-CASSELIS, M. E.; MACHORRO-AGUIRRE, D.; VALENTE, J. S. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel,** v. 110, p. 23-31, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.078>.

SANKARANARAYANAN, S.; ANTONYRAJ, C. A.; KANNAN, S. Transesterification of edible, non-edible and used cooking oils for biodiesel production using calcined layered double hydroxides as reusable base catalyst. **Bioresource Technology,** v. 109, p. 57-62, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.022>.

SANTOS, R. M. M.; GONÇALVES, R. G. L.; CONSTANTINO, V. R. L.; SANTILLI, C. V.; BORGES, P. D.; TRONTO, J.; PINTO, F. G.; Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: effect time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science,** v. 140, p. 132-139, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.005>.

SHARMA, D.; SINGH, A.; VERMA, K.; PALIWAL, S.; SHARMA, S.; DWIVEDI, J. Fluoride: A review of pre-clinical and clinical studies. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 56, n. April, p. 297–313, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2017.10.008>

SHEN, J.; SCHÄFER, A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. **Chemosphere**, v. 117, n. 1, p. 679–691, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.090>.

SILVA, L. L. S. **Utilização de UV/H2O2 e osmose inversa para remoção de estrogênios presentes em esgoto sanitário biotratado.** 2016. 143 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova,** v. 28, n. 6, p. 1014-1022, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000600016>.

SOUZA, L. G. de. **Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares.** 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

SZABADOS, M.; MÉSZÁROS, R.; ERDEI, S.; KÓNYA, Z.; KUKOVECZ, Á.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. ultrasonically-enhanced mechanochemical synthesis of CaAl-layered double hydroxides intercalated by a variety of inorganic anions. **Ultrasonics Sonochemistry,** v. 31, p. 409-416, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.026>.

TAYLOR, H. F. W. Crystal structures of some double hydroxide minerals. **Mineralogical Magazine,** v. 39, n. 304, p. 377-389, 1973. Disponível em: < http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_39/39-304-377.pdf>.

TEIXEIRA, M.A.; MAGESTE, A. B.; DIAS, A.; VIRTUOSO, L.S.; SIQUEIRA, K. P. F. Layered double hydroxides for remediation of industrial wastewater containing manganese and fluoride. **Journal of Cleaner Production,** v. 171, p. 275-284, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.010>.

THEISS, F. L.; COUPERTHWAITE, S. J.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 417, p. 356-368, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.040>.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today,** v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8>.

VIEILLE, L; ROUSSELOT, I; LEROUX, F; BESSE, J. P.; TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel's Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 23, p. 4361–4368, 2003. Disponível em: < DOI: 10.1021/cm031069j>.

VIEIRA, M. M. **Determinação de fluoreto livre em águas superficiais e subterrâneas.** 2010. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.minerva.ufrj.br>.

WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. **Handbook of environmental engineering: Physicochemical Treatment Processes.** New Jersey: Humana Press, 2005. vol 3.

WU, Y.; CHI, Y.; BAI, H.; QIAN, G.; CAO, Y.; ZHOU, J.; XU, Y.; LIU, Q.; XU, Z. P.; QIAO, S.; Effective removal of selenate from aqueous solutions by the Friedel phase. **Journal of Hazardous Materials,** v. 176, p. 193-198, 2010. Disponível em: <doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.012>.

XU, S.; ZHANG, B.; CHEN, Z.; YU, J.; EVANS, D. G.; ZHANG, F. A general and scalable formulation of pure CaAl-layered double hydroxide via an organic/water solution route. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 50, n. 11, p. 6567-6572, 2011. Disponível em: < dx.doi.org/10.1021/ie102135k>.

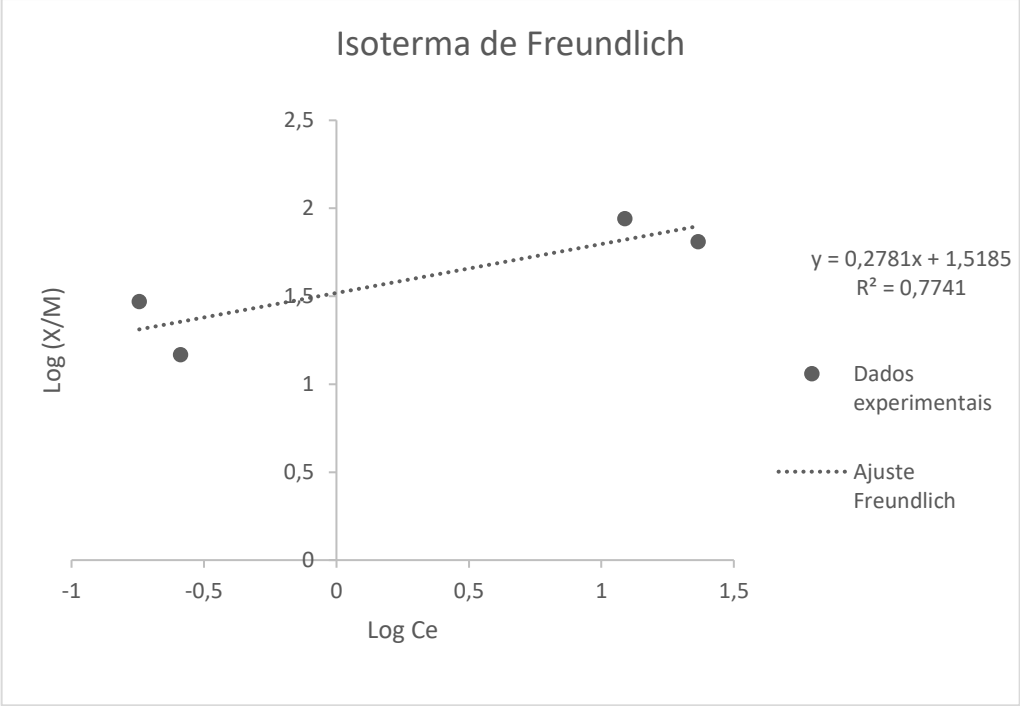
ZHANG, P.; QIAN, G.; XU, Z. P.; SHI, H.; RUAN, X.; YANG, J.; FROST, R. L. Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 367, n. 1, p. 364-271, 2012. Disponível em: <DOI: 10.1016/j.jcis.2011.10.036>.

ZHENG, L.; XIA, S.; LU, X.; HOU, Z. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over calcined Ca-Al hydrocalumite. **Chinese Journal of Catalysis,** v. 36, n. 10, p. 1759-1765, 2015. Disponível em: <10.1016/S1872-2067(15)60915-9>.

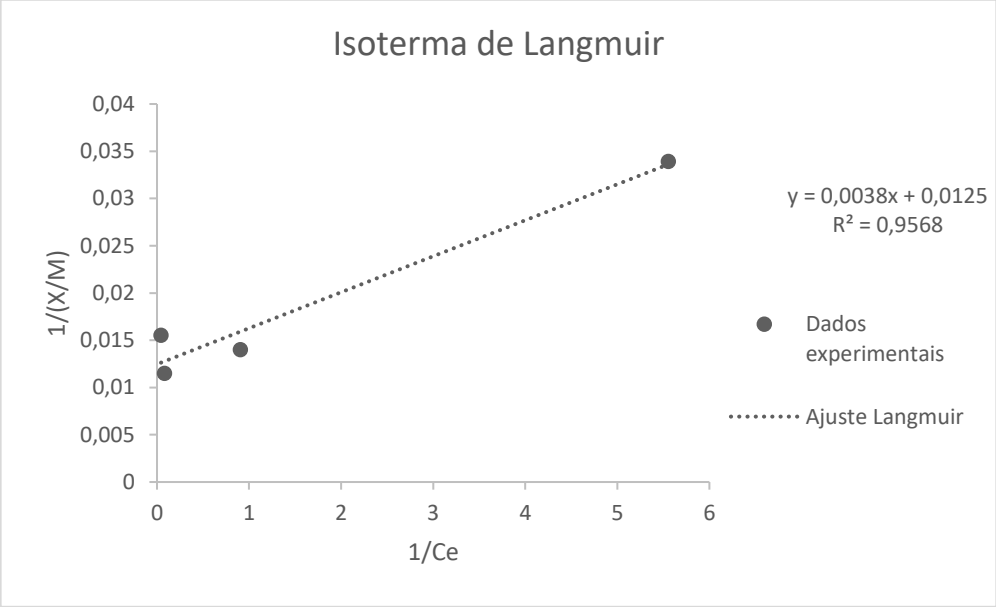
ZHOU, J. Z.; FENG, L.; ZHAO, J.; LIU, J.; LIU, Q.; ZHANG, J.; QIAN, G. Efficient and controllable phosphate removal on hydrocalumite by multi-step treatment based on pH-dependent precipitation. **Chemical Engineering Journal,** v. 185-186, p. 219-225, 2012. Disponível em: <doi:10.1016/j.cej.2012.01.086>.

APÊNDICE A

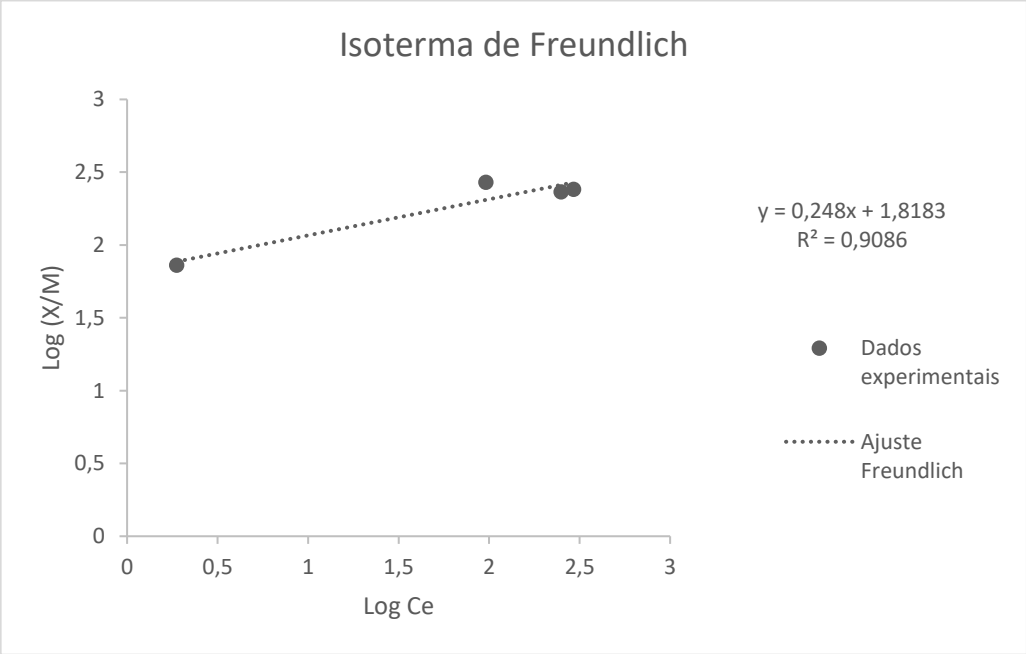
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) ao modelo de isoterma de Freundlich



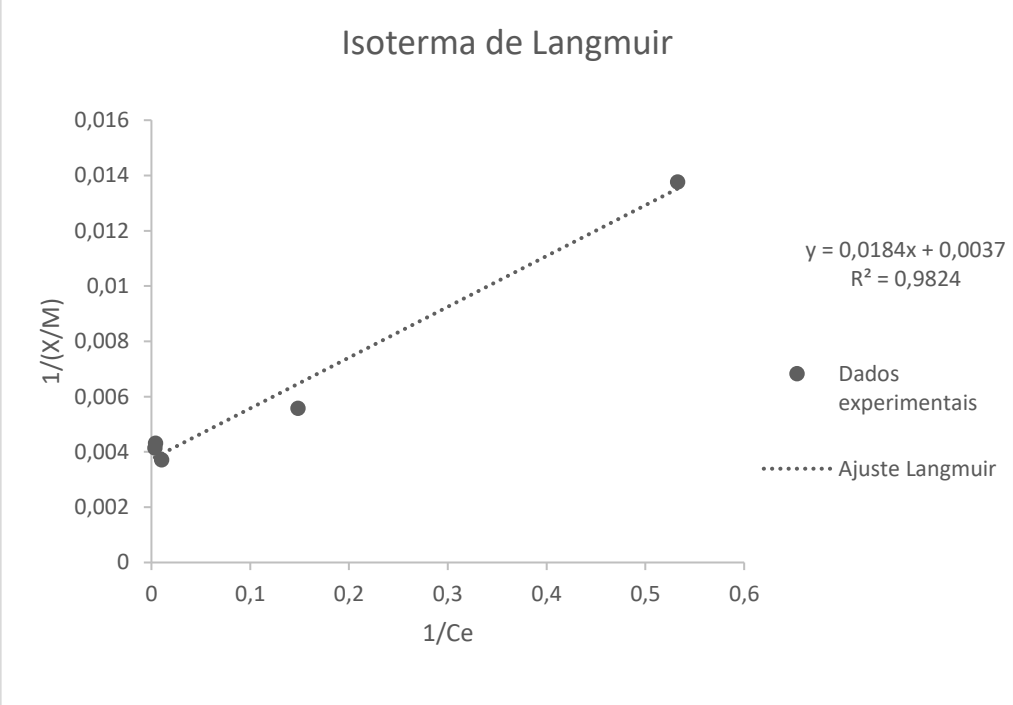
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 30 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) ao modelo de isoterma de Langmuir



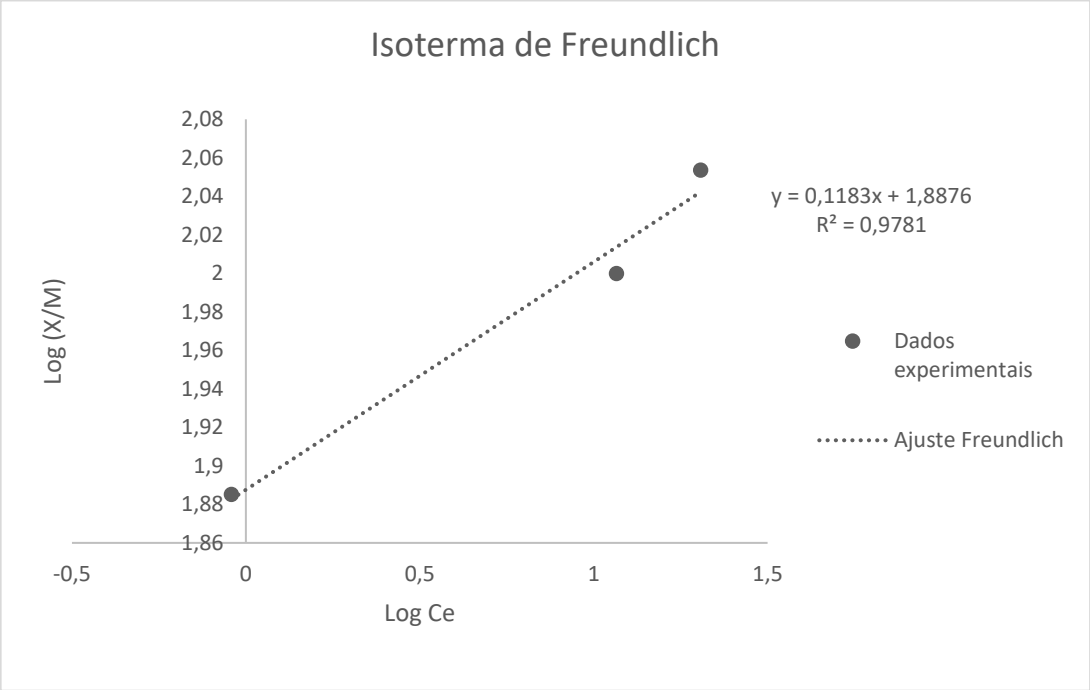
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) ao modelo de isoterma de Freundlich



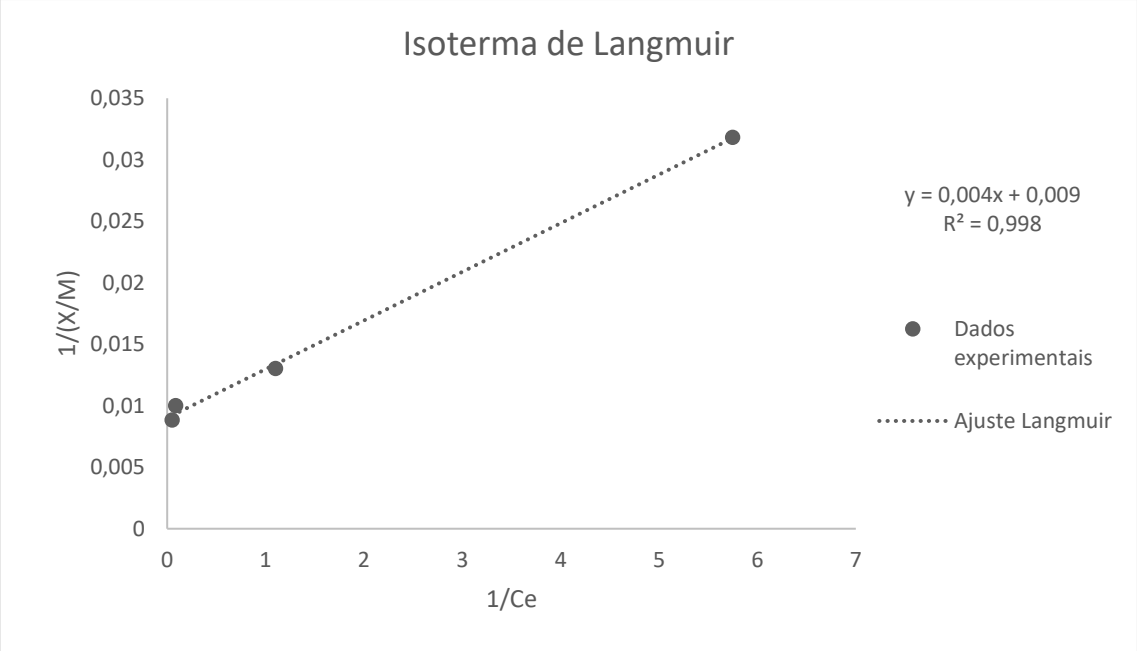
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) ao modelo de isoterma de Langmuir



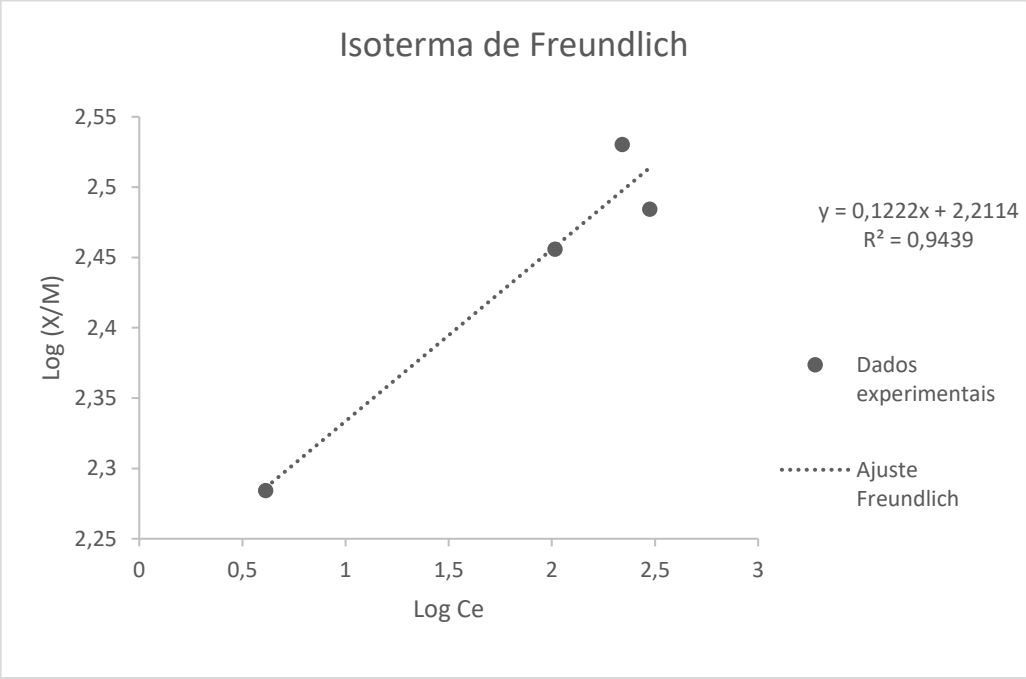
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 30 mg $F^{-}.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) ao modelo de isoterma de Freundlich



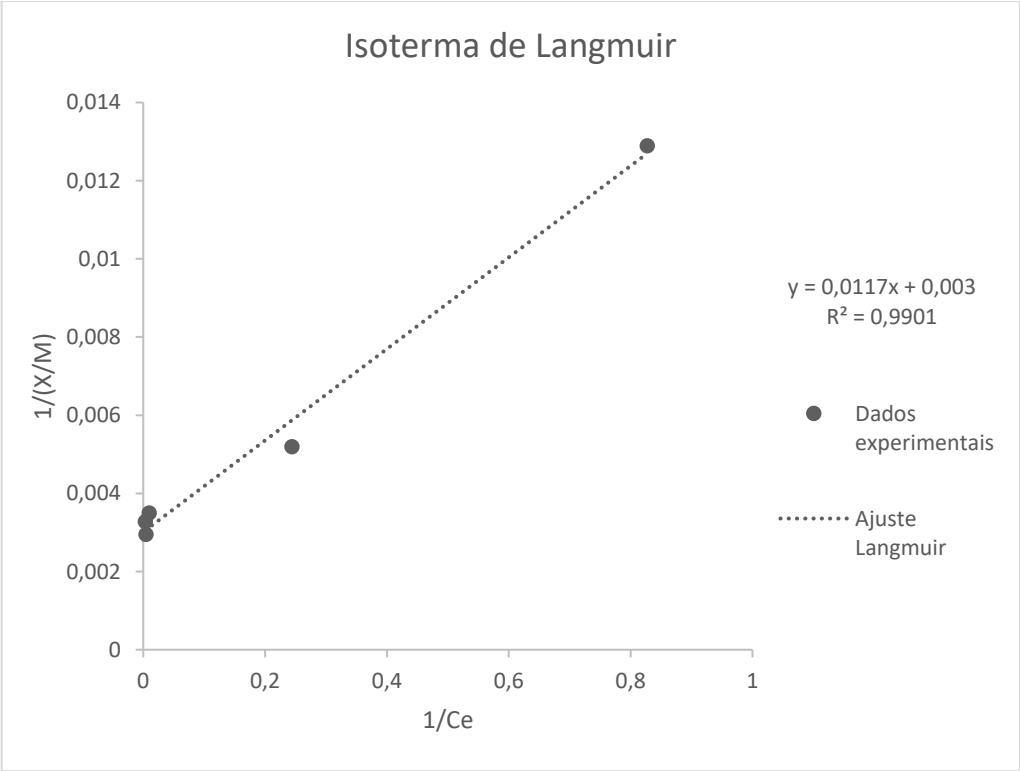
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 30 mg $F^{-}.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) ao modelo de isoterma de Langmuir



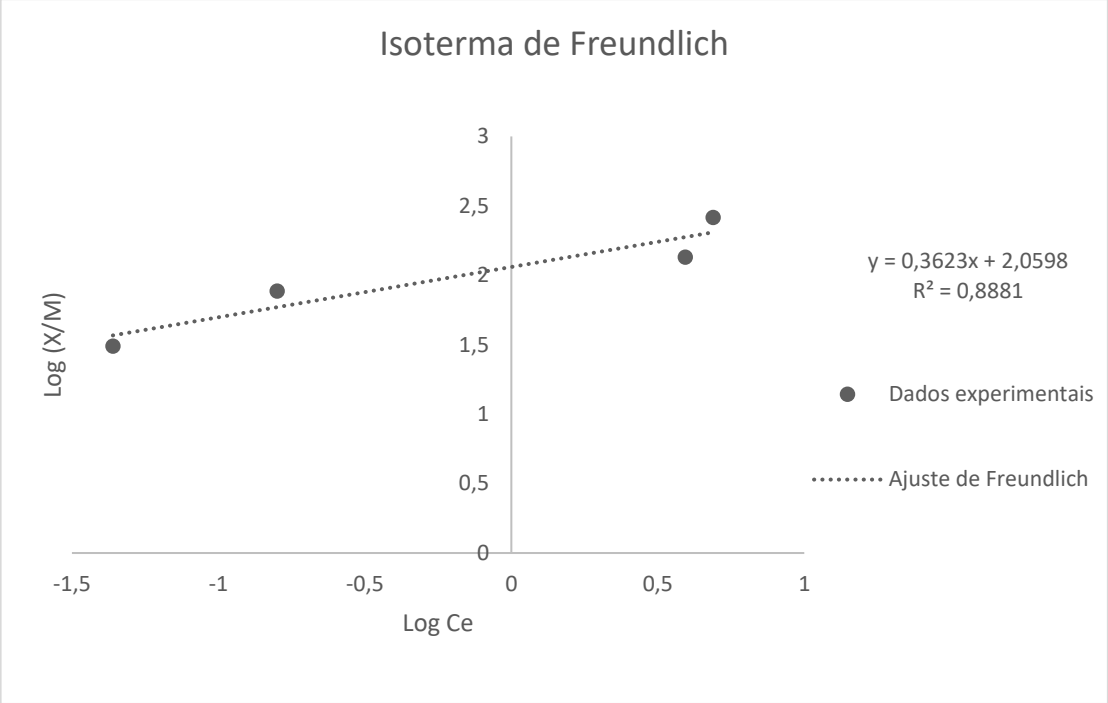
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) ao modelo de isoterma de Freundlich



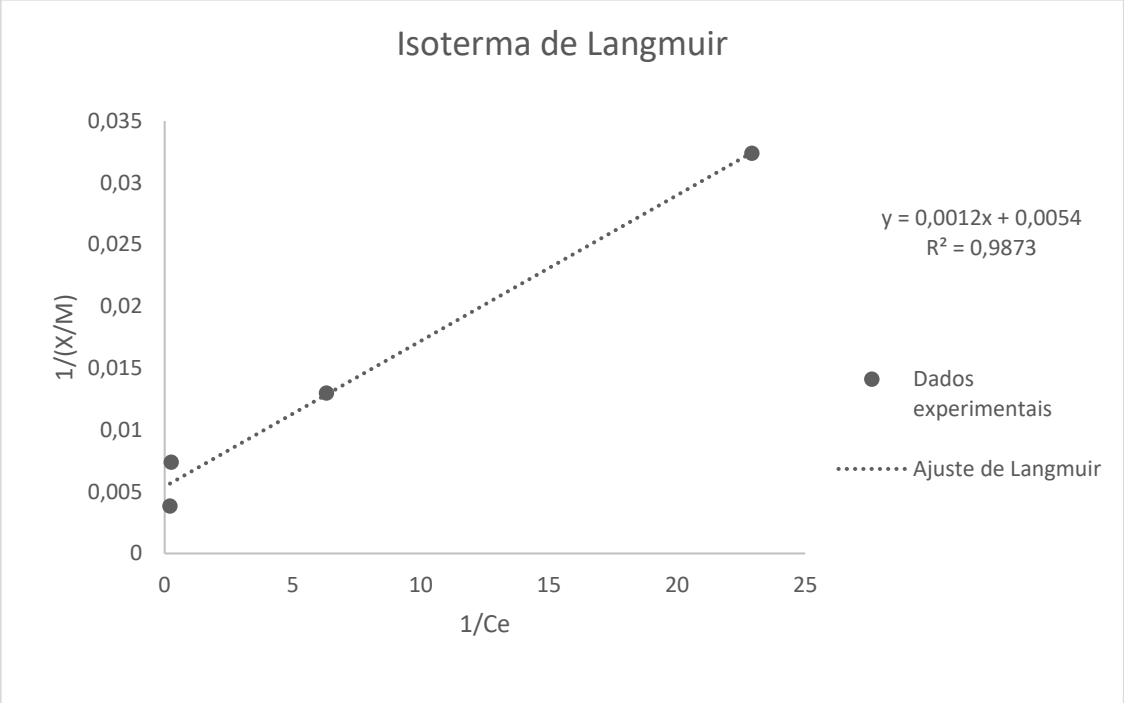
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 2) ao modelo de isoterma de Langmuir



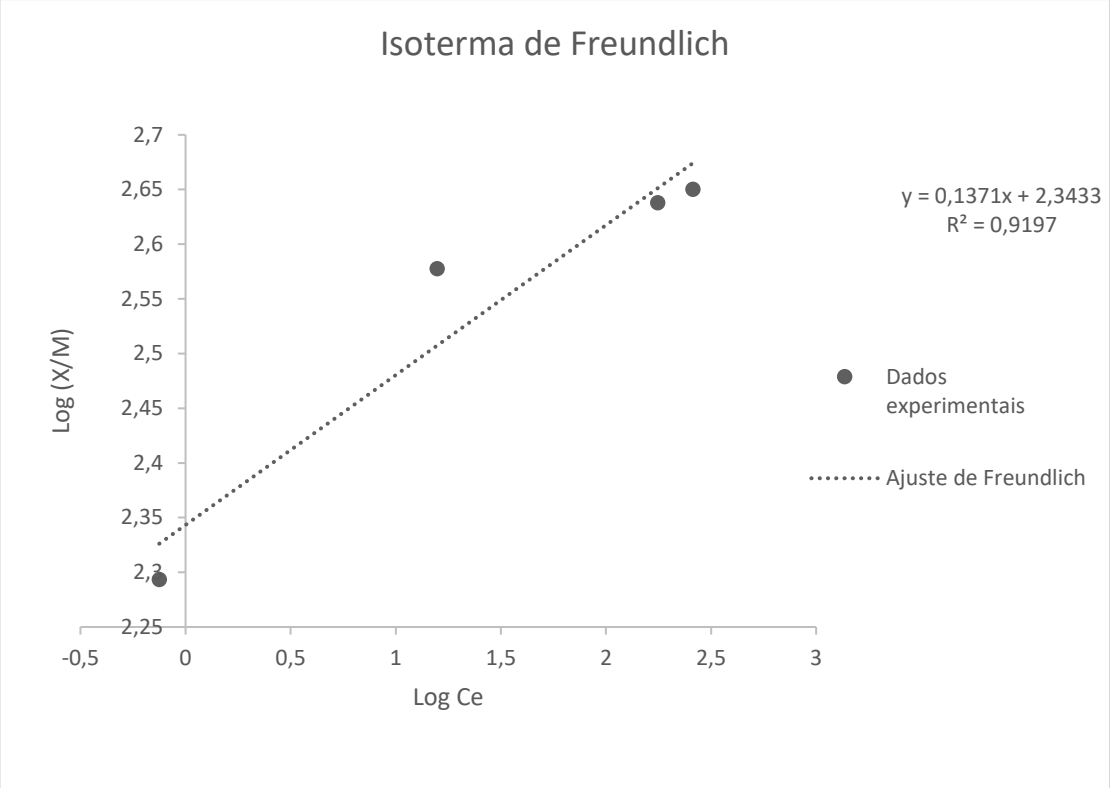
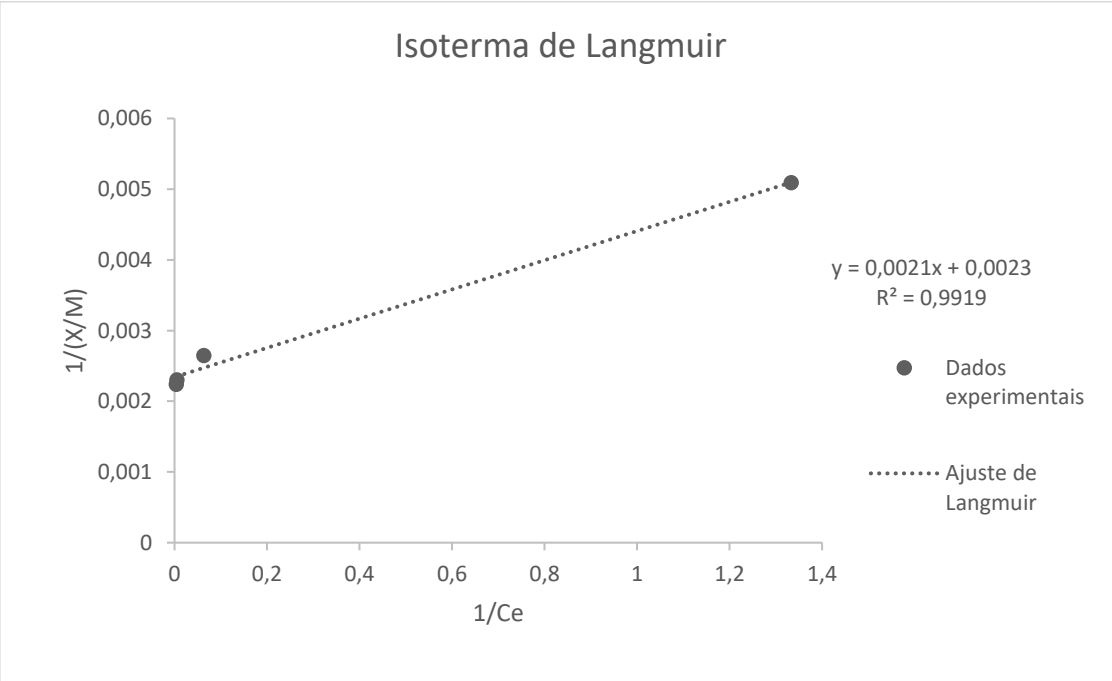
Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 30 mg $F^{-}.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C ao modelo de isoterma de Freundlich



Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 30 mg $F^{-}.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C ao modelo de isoterma de Langmuir



Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C ao modelo de isoterma de Freundlich



Ajuste dos dados experimentais obtidos após o contato da solução sintética de 380 mg $F^-.L^{-1}$ com a hidrocalumita (Met 1) calcinada a 400 °C ao modelo de isoterma de Langmuir