

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE ÂNIONS DE SOLUÇÕES
AQUOSAS UTILIZANDO HIDROXICARBONATOS
DE Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARINA AVENA MAIA

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE ÂNIONS DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO HIDROXICARBONATOS DE Mg-Al,
Zn-Al e Ca-Al**

MARINA AVENA MAIA

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento
de Processos

Orientadores: Profa. Dra. Mariliz Gutterres

Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **Adsorção de Ânions de Soluções Aquosas Utilizando Hidroxicarbonatos de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al**, elaborada por Marina Avena Maia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



Prof. Dra. Caroline Borges Agustini – PPGEQ/UFRGS



Prof. Dra. Fernanda Siqueira Souza – PPGAIA/LA SALLE



Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum – PPGE3M/UFRGS

*“And If I fly or if I fall, at least I can say I
gave it all.”*

— RuPaul

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo apoio e incentivo, principalmente para a minha mãe Patrícia e avó Itagira que me ensinaram a sempre correr atrás dos meus objetivos. Um agradecimento especial às minhas irmãs Juliana e Renata por todo o amor e carinho, vocês são o meu exemplo e inspiração diária!

Ao meu namorado Éder por todo companheirismo e por sempre acreditar em mim. Agradeço por todos os cafés, cervejas e formatações no meu computador que me ajudaram terminar a dissertação.

Às minhas amigas do coração Bibiana, Luisa, Lin e Samantha. Aos meus amigos maravilhosos do intercâmbio Bruno, Cíntia, Laura, Lucas e Victor. Aos meus amigos Carol e Eduardo que não sei como viveria sem o apoio incondicional deles.

Aos meus queridos orientadores Prof^ª Mariliz e Prof^º Oscar pela oportunidade e dedicação ao longo dessa caminhada. Muito obrigada pelos ensinamentos e confiança.

Ao Guilherme, que me repassou todo o conhecimento do complicadíssimo Cromatógrafo Iônico.

Aos amigos do LACOURO e do PROCAT pela convivência diária e ensinamentos: Ana Paula, Caroline, Taysnara, Aline, Lívia, Dirléia, Morgana. Vocês são demais gurias!

À UFRGS e ao Departamento de Engenharia Química e seus professores pelos conhecimentos transmitidos e estrutura oferecida.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Obrigada à todas as pessoas que contribuíram de alguma maneira para minha formação.

Resumo

A utilização de tecnologias de tratamento de efluentes para remoção de íons é necessária para evitar a contaminação de ambientes aquáticos. Este trabalho tem como objetivo utilizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) para remoção de espécies aniônicas de soluções aquosas e de efluentes industriais, através do processo de adsorção. Foram sintetizados três sólidos HDLs Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al pelo método de coprecipitação em pH variável através de um sistema semi-batelada. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, análise termogravimétrica em conjunto com análise térmica diferencial, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e por adsorção de nitrogênio para a determinação da área superficial específica. Através das análises de caracterização, observou-se que apenas os materiais Mg-Al e Zn-Al HDLs formaram a estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita. Os HDLs Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al apresentaram uma área superficial específica de 93,7, 133,2 e 29,3 m²/g, respectivamente. Nos ensaios de remoção individual para os ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato e em soluções multi-ânions contendo os cinco ânions no mesmo meio reacional, observou-se uma taxa de remoção mais significativa para o ânion fosfato demonstrando a seletividade dos materiais a esse ânion. Devido a sua maior remoção nos ensaios multi-ânions, o ânion fosfato foi investigado individualmente. Nos ensaios de adsorção para o ânion fosfato, ao utilizar uma dosagem de 5 g/L em solução aquosa, os HDLs Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al atingiram remoção de 97%, 94% e 50%, respectivamente. Os dados experimentais de adsorção para o ânion fosfato em solução aquosa indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a cinética de adsorção. Os dados experimentais ajustaram-se aos modelos Sips ($R^2_{aj} = 0,9806$) e Freundlich ($R^2_{aj} = 0,9701$) para os Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente. Foi avaliada a aplicabilidade industrial do processo de adsorção para a remoção de fosfato utilizando um efluente real. Foram alcançadas remoções de 73,7% e 67,1% para Mg-Al e Zn-AL HDLs, respectivamente. Portanto, é possível afirmar que os HDLS Mg-Al e Zn-Al podem ser utilizados como adsorventes promissores para remoção de fosfato de ambientes aquáticos.

Palavras-chave: hidróxidos duplos lamelares, adsorção, tratamento de efluente, fosfato, multi-ânions.

Abstract

The use of wastewater treatment technologies for environmental remediation is necessary to prevent contamination of aquatic environments. In the present work, layered double hydroxides (LDHs) were evaluated for the removal of anionic species from aqueous solutions and industrial effluents, through adsorption. Mg-Al, Zn-Al and Ca-Al LDHs were synthesized by the co-precipitation method at variable pH through a semi-batch system. The materials were characterized by XRD, BET surface area determination, TG-DTA and FTIR. XRD and TG-DTA analysis showed that only Mg-Al and Zn-Al LDHs formed the structure of the hydrotalcite-like compounds. The BET surface area of Mg-Al, Zn-Al and Ca-Al LDHs were 93.7, 133.2 and 29.3 m²/g, respectively. In the individual adsorption batch studies for chloride, bromide, nitrate, phosphate and sulfate and in the effect of co-existing anions studies, a more significant removal ratio was observed for phosphate. This fact showed a higher phosphate selectivity in the adsorption process using LDHs. In the phosphate adsorption experiments, when using a dosage of 5 g/L in aqueous solution, Mg-Al, Zn-Al and Ca-Al LDHs reached a removal ratio of 97%, 94% and 50% , respectively. Experiments indicated that pseudo-second-order model best described phosphate adsorption kinetics. The equilibrium isotherms showed that the phosphate uptake by Mg-Al and Zn-Al LDHs is in agreement with the Sips ($R^2_{adj} = 0.9806$) and Freundlich ($R^2_{adj} = 0.9701$) models, respectively. The industrial applicability of the adsorption process for phosphate removal using an industrial effluent was evaluated. A removal ratio of 73.7% and 67.1% was achieved for Mg-Al and Zn-AL LDHs, respectively. Therefore, LDHs Mg-Al and Zn-Al can be used as effective adsorbents for the removal of phosphate from aquatic environments.

Keywords: layered double hydroxides, adsorption, wastewater treatment, phosphate, multi-anions.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
Capítulo I.....	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
1.2 Estrutura do trabalho.....	3
Capítulo II.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares.....	5
2.1.1 Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	6
2.1.2 Natureza do cátion metálico no hidróxido duplo lamelar	8
2.1.3 Natureza do ânion no hidróxido duplo lamelar	9
2.2 Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares	9
2.2.1 Estabilidade térmica	9
2.2.2 Porosidade e área específica	10
2.2.3 Capacidade de troca iônica	10
2.2.4 Efeito memória.....	11
2.2.5 Obtenção de óxidos mistos	13
2.3 Métodos de sínteses dos Hidróxidos Duplos Lamelares	13
2.3.1 Coprecipitação	14
2.4 Efeito de espécies aniônicas como contaminantes	14
2.4.1 Brometo	14
2.4.2 Cloreto	15
2.4.3 Fosfato	15
2.4.4 Nitrato.....	15
2.4.5 Sulfato	16
2.5 Tratamento de efluentes	16
2.6 Adsorção	17

2.7 Aplicação dos Hidróxidos Duplos Lamelares como adsorventes para remoção de espécies aniônicas	20
2.7.1 Remoção de diversos íons	21
2.7.2 Remoção do fosfato.....	23
Capítulo III.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Reagentes	28
3.2 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	28
3.3 Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	30
3.3.1 Área superficial específica (S_{BET})	30
3.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTA).....	30
3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)	30
3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	30
3.4 Ensaio de adsorção em soluções aquosas.....	31
3.4.1 Quantificação dos ânions.....	32
3.4.2 Ensaio de adsorção com solução aquosa contendo somente um ânion.....	32
3.4.3 Ensaio de adsorção com uma solução aquosa multi-ânion	32
3.4.4 Ensaio de adsorção individual para o ânion fosfato	33
3.4.4.1 Efeito da dosagem de adsorvente	33
3.4.4.2 Efeito do tempo de contato.....	33
3.4.4.3 Isotermas de adsorção	34
3.4.4.4 Ajuste dos modelos.....	35
3.5 Ensaio de adsorção em um efluente real	35
3.5.1 Caracterização do efluente real.....	36
3.5.1.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	36
3.5.1.2 pH	36
3.5.1.3 Determinação da concentração aniônica.....	36
3.5.1.4 Sólidos voláteis.....	36
3.5.2 Ensaio de adsorção	37
Capítulo IV.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	38
4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	38
4.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTA).....	39

4.1.3	Área superficial específica (S_{BET})	41
4.1.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.2	Ensaio de adsorção em soluções aquosas	44
4.2.1	Ensaio de adsorção com uma solução aquosa contendo somente um ânion	44
4.2.2	Ensaio de adsorção com uma solução aquosa multi-ânion	46
4.2.3	Ensaio de adsorção individual para o ânion fosfato	48
4.2.3.1	Efeito da dosagem de adsorvente	48
4.2.3.2	Efeito do tempo de contato.....	50
4.2.3.3	Cinética de adsorção	51
4.2.3.4	Isotermas de adsorção	53
4.2	Ensaio de adsorção em efluente real	57
Capítulo V	59
5.	CONCLUSÕES	59
5.1	Conclusões e considerações finais.....	59
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	60
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
7.	APÊNDICE A.....	72
8.	APÊNDICE B	73
9.	APÊNDICE C	74
10.	APÊNDICE D.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura esquemática da Brucita (CREPALDI E VALIM, 1998).	6
Figura 2: Esquema tridimensional da estrutura do HDL e uma unidade octaédrica (Adaptado de GOH et al., 2008).	7
Figura 3: Esquema representado a propriedade efeito memória (Adaptado de TICHIT e COQ, 2003).	12
Figura 4: Representação esquemática do processo de adsorção e absorção (Adaptado de Calvete, 2011).	18
Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção (Adaptado de Giles et al., 1960).	20
Figura 6: Etapas da preparação dos HDLs através da coprecipitação em pH variável.	29
Figura 7: Soluções aquosas multi-ânion utilizadas no processo de adsorção.	33
Figura 8: Difractogramas de Raios-X dos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.	39
Figura 9: Perfis termogravimétricos dos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.	40
Figura 10: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.	42
Figura 11: Espectros FTIR dos Mg-Al (a), Zn-Al (b) e Ca-Al (c) HDLs.	43
Figura 12: Ensaio de remoção individual para os ânions cloreto (Cl ⁻), brometo (Br ⁻), nitrato (NO ₃ ⁻), fosfato (PO ₄ ³⁻) e sulfato (SO ₄ ²⁻).	44
Figura 13: Efeito da dosagem de adsorvente para Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.	49
Figura 14: Efeito do tempo de contato para Mg-Al e Zn-Al HDLs.	50
Figura 15: Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.	52
Figura 16: Isotermas de adsorção do ânion fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes com trivalentes na formação de HDLs.	8
Tabela 2: Reconstrução da estrutura do HDL pela reação de óxido metálico em solução aquosa 0,5M de Na ₂ CO ₃ e NaNO ₃	13
Tabela 3: Efeito da adição equimolar de ânions competitivos na adsorção de fosfato.....	25
Tabela 4: Relação de reagentes utilizados.....	28
Tabela 5: Variação do pH das soluções com os ânions antes e após os ensaios de adsorção.	45
Tabela 6: Ensaio de remoção com a presença dos cinco ânions juntos em solução. Análise da solução Multi-ânion 1.....	46
Tabela 7: Remoções com as soluções Multi-ânion 1, 2, 3 e 4 com o adsorvente Mg-Al HDL.	48
Tabela 8: Remoções com as soluções Multi-ânion 1, 2, 3 e 4 com o adsorvente Zn-Al HDL.	48
Tabela 9: Constantes de adsorção e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e da pseudo-segunda ordem da adsorção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.....	53
Tabela 10: Constantes de Langmuir, Freundlich e Sips e coeficientes de correlação para adsorção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.	55
Tabela 11: Diferentes adsorventes utilizados para a remoção de fosfato.	56
Tabela 12: Caracterização do efluente industrial.	57
Tabela 13: Remoção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs em efluente industrial.	58

LISTA DE ABREVIATURAS

BET: Brunauer, Emmett e Teller

BJH: Brunauer, Joyner e Hallenda

C₀: Concentração inicial

C_e: Concentração de equilíbrio

CI: Carbono Inorgânico

COT: Carbono Orgânico Total

CT: Carbono Total

DRX: Difração de raios X

DTA: Análise Térmica Diferencial

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

HDLs: Hidróxidos Duplos Lamelares

k₁: Constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem

k₂: Constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem

k_f: Constante de Freundlich

k_L: Constante de Langmuir

k_s: Constante de Sips

q₁: valor teórico para a capacidade de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem

q₂: valor teórico para a capacidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem

q_e: Capacidade de adsorção

q_m: Capacidade máxima de adsorção

R: Taxa de remoção

S_{BET}: Área superficial específica

TG: Análise Termogravimétrica

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

O grande volume de efluentes produzidos a partir da atividade industrial e doméstica, contendo concentrações elevadas de diversos íons e outros poluentes requer a utilização de tecnologias de tratamento eficientes para minimizar a emissão de contaminantes em ambientes aquáticos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil regulamenta através da resolução nº 357 de 2005 e da sua complementação através da resolução nº 430 de 2011, que os efluentes provenientes de atividades industriais não devem causar efeitos tóxicos aos corpos receptores e devem seguir os padrões e limites estabelecidos pelo órgão ambiental responsável (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011). A descarga de espécies aniônicas em corpos aquáticos pode ser prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana. Além disso, pode contaminar a água, ocasionando no aumento do custo do tratamento de efluentes. Logo, o controle da concentração de ânions em corpos receptores é muito importante.

A presença dos ânions cloreto e sulfato na água em altas concentrações ocasiona a corrosão de tubulações, degradando a qualidade da água para consumo (TAIT et al., 2009; LV et al., 2006). O brometo, ao ser convertido em bromato, tem propriedades carcinogênicas, sendo prejudicial à saúde humana e dos animais (JI et al., 2017). E ainda, a presença dos ânions fosfato e nitrato em corpos receptores pode resultar na proliferação de algas e eutrofização de ambientes aquáticos. O processo de eutrofização ocasiona a degradação do habitat local com perda de espécies vegetais e animais, e devido ao crescimento excessivo de algas prejudica a qualidade da água (ÖZTÜRK E BEKTAŞ, 2004; IFTEKHAR et al., 2018). Além da necessidade do

controle destes possíveis contaminantes, é preciso também compreender a sua remoção em soluções aquosas com mais espécies presentes.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) têm sido empregados com sucesso em estudos de remoção de diferentes espécies aniônicas, como cloreto (THEISS et al., 2014), brometo (LV et al., 2008), nitrato (HALAJNIA et al., 2013), sulfato (GOH et al., 2008) e fosfato (LUENGO et al., 2017), através do processo de adsorção. A adsorção é uma técnica promissora, devido a sua alta seletividade, simples operação e possibilidade de recuperação e posterior reutilização do adsorvente. Apresenta como vantagem, frente às técnicas de tratamento de efluentes convencionais, a alta capacidade de remoção mesmo para baixas concentrações (YANG et al., 2014; PICCIN et al., 2017).

Os HDLs são argilas aniônicas, naturais ou sintéticas, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita. As hidrotalcitas contém ânions carbonatos intercalados entre lamelas de hidróxidos duplos de magnésio e alumínio. Diversas combinações de cátions metálicos e ânions podem ser realizadas na sua estrutura, gerando uma ampla gama de HDLs que pode ser sintetizada em escala laboratorial (CAVANI, et al., 1991, FORANO, 2004). Devido às suas lamelas carregadas positivamente, os HDLs possuem a capacidade de remover espécies carregadas negativamente em soluções aquosas através da adsorção superficial e/ou da troca aniônica, a qual é possível através da sua região interlamelar flexível a espécies aniônicas (CREPALDI e VALIM, 1998). Os HDLs apresentam diversas aplicações dependendo das suas propriedades físico-químicas. Entre as aplicações mais exploradas, podem-se citar o uso como adsorventes para remoção de poluentes, estabilizadores poliméricos, catalisadores e para o desenvolvimento de compósitos para a liberação controlada de medicamentos e fármacos (MISHRA et al., 2018).

Neste contexto, este trabalho avaliou a eficiência da remoção de espécies aniônicas em meios aquosos através do processo de adsorção, utilizando três materiais diferentes baseados em hidróxidos duplos lamelares para fins de comparação. Além de experimentos individuais para cada ânion, foram realizados ensaios com soluções aquosas com diversos ânions no mesmo meio reacional, visto que não existem muitos estudos que analisam o processo de adsorção em soluções multi-ânions. E também, foi testada a possibilidade da aplicação industrial da técnica de adsorção para tratamento de efluentes.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Utilizar três sólidos tipo hidróxido duplos lamelares à base de Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al e verificar o emprego destes materiais como adsorventes na remoção de ânions presentes em soluções aquosas e em um efluente industrial.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar as características dos materiais sintetizados Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs através das técnicas de DRX, TG/DTA, FTIR e área superficial BET.
- Utilizar os Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs na remoção dos ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato em soluções aquosas individuais;
- Utilizar os Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs na remoção dos ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato em soluções aquosas multi-ânions e verificar a influência da concentração dos ânions no processo de adsorção;
- Estudar o efeito da dosagem de adsorvente na remoção do ânion fosfato em soluções aquosas;
- Estudar o efeito tempo de contato na remoção do ânion fosfato em soluções aquosas e verificar o modelo cinético que melhor esclarece a reação de adsorção do fosfato;
- Estudar as isotermas de adsorção de remoção de fosfato e avaliar qual modelo de isoterma que melhor descreve o processo
- Testar os Mg-Al e Zn-Al HDLs para tratamento de um efluente real industrial, que contém fosfato na sua composição.

1.2 Estrutura do trabalho

Este trabalho é composto por 5 capítulos, os quais são apresentados em síntese a seguir:

Capítulo I – Introdução: neste capítulo é feita uma introdução sobre o assunto da pesquisa realizada.

Capítulo II – Revisão bibliográfica: contém uma revisão bibliográfica sobre hidróxidos duplos lamelares, incluindo estrutura, métodos de síntese e propriedades. E também, são apresentados diversos estudos que utilizaram este material na remoção de espécies iônicas.

Capítulo III – Materiais e Métodos: descreve os procedimentos experimentais adotados e as técnicas analíticas empregadas.

Capítulo IV – Resultados e Discussão: são apresentados os resultados obtidos a partir das análises realizadas e relacionados com resultados já encontrados por outros autores.

Capítulo V – Conclusão: são apresentadas as conclusões obtidas a partir deste estudo e sugestões para continuidade deste trabalho.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

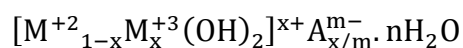
Neste capítulo é apresentada uma revisão teórica dos hidróxidos duplos lamelares, abordando aspectos relativos à sua estrutura, propriedades e principais métodos de síntese. Na sequência, são apresentados os efeitos de espécies aniônicas como contaminantes, as técnicas de tratamento de efluentes convencionais, uma breve revisão do processo de adsorção e a utilização dos hidróxidos duplos lamelares como adsorventes para a remoção de íons de soluções aquosas.

2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares, de origem natural ou sintética, podem ser denominados de diversas maneiras, tais como argilas aniônicas, compostos do tipo hidrotalcita e hidróxidos metálicos mistos. Minerais da família das argilas aniônicas são reportados por mineralogistas desde o início do século XIX, sendo a hidrotalcita a argila aniônica natural mais conhecida, a qual contém ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Já os hidróxidos duplos lamelares sintéticos foram preparados pela primeira vez em 1933 por Feitknecht pela precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base (CREPALDI e VALIM, 1998).

2.1.1 Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares

O termo hidróxido duplo lamelar (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos referindo-se a características estruturais. Esse termo destaca a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Devido ao grande número de combinações entre cátions e ânions, uma ampla gama de HDLs pode ser sintetizada em laboratório. Esses compostos podem ser representados pela seguinte estrutura geral (FORANO, 2004):



Onde:

M^{+2} : representa um cátion metálico divalente;

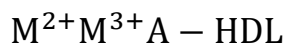
M^{+3} : representa um cátion metálico trivalente;

(A^{m-}) : representa um ânion intercalado com carga m-;

x: razão entre os cátions di e trivalentes;

n: o número de mols de água.

Que pode ser simplificada e representada por:



Para obter uma melhor compreensão da estrutura dos HDLs, pode-se partir de um composto com estrutura similar, a brucita, um mineral constituído de $Mg(OH)_2$. As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila. Estes octaedros compartilham arestas de modo a formar lamelas infinitas como a demonstrada na Figura 1. Essas camadas são neutras e mantidas empilhadas através das ligações de hidrogênio (CAVANI, et al., 1991; DA CONCEIÇÃO e PERGHER, 2007).

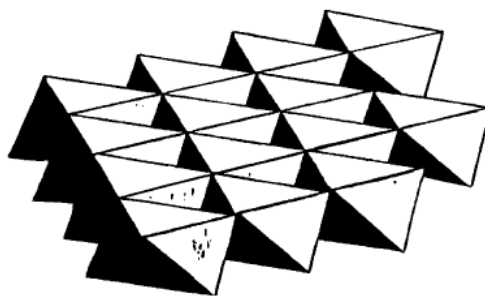


Figura 1: Estrutura esquemática da Brucita (CREPALDI E VALIM, 1998).

Com a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica à da lamela da brucita. Essa carga positiva gerada é compensada por ânions intercalados entre as lamelas, empilhando-as umas sobre as outras, resultando na estrutura da hidrotalcita, representada na Figura 2. No espaço interlamelar encontra-se também água de cristalização (CAVANI, et al., 1991; DA CONCEIÇÃO e PERGHER, 2007).

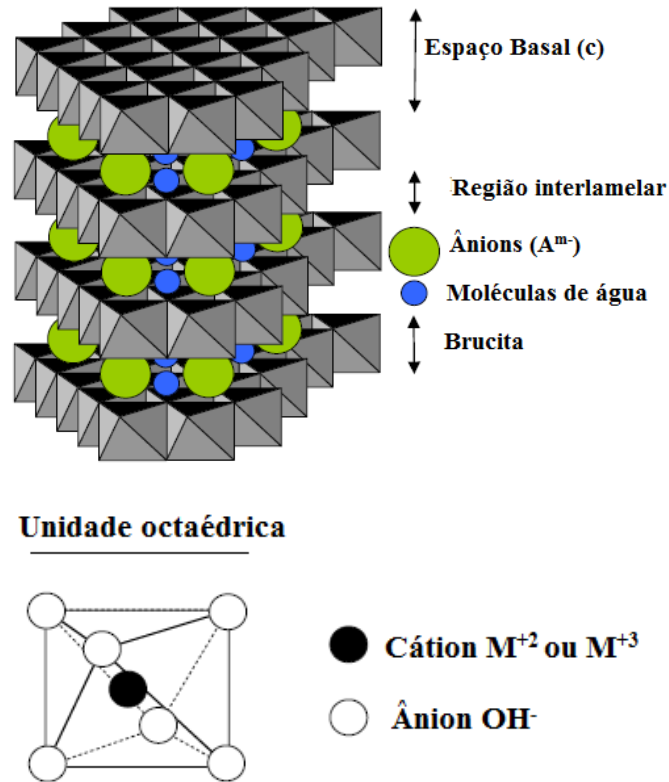


Figura 2: Esquema tridimensional da estrutura do HDL e uma unidade octaédrica (Adaptado de GOH et al., 2008).

Vários compostos aniônicos, orgânicos e inorgânicos podem ocupar a região interlamelar. A estrutura formada pelo compartilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando a região intermolecular, é comum a todos os HDLs.

2.1.2 Natureza do cátion metálico no hidróxido duplo lamelar

Uma grande quantidade de HDLs contendo cátions metálicos vem sendo estudada. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca, enquanto que os cátions trivalentes são os de Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni. A Tabela 1 apresenta várias combinações que já foram estudadas e produziram HDLs (DA CONCEIÇÃO e PERGHER, 2007).

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes com trivalentes na formação de HDLs.

Cátions Trivalentes	Cátions Divalentes								
	Mg	Ni	Zi	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Li*
Al	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X							
Cr	X	X	X	X					
Co		X			X				
Mn						X			
Ni		X							
Sc	X								
Ga						X			
Ti**					X				

* monovalente, **tetraivalente.

Fonte: (DA CONCEIÇÃO e PERGHER, 2007).

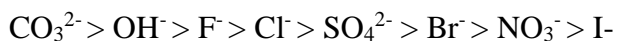
Para um composto ser um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Podem conter misturas de cátions, tanto di como trivalentes em suas estruturas, geralmente um deles em quantidade predominante e os outros em pequenas proporções. A razão entre os cátions di e trivalente nos HDLs (M^{2+}/M^{3+}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x na fórmula geral de $0,5 > x > 0,14$. Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL e possui grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e capacidade de troca iônica. Geralmente, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material. Já para as propriedades de troca iônica, o efeito é um pouco mais complexo: uma redução nesta razão resulta num aumento da densidade de carga da lamela, dificultando cineticamente a troca. Um aumento dessa razão, implica na redução da densidade de carga, diminuindo a capacidade total de troca (NAIME FILHO, 2009).

2.1.3 Natureza do ânion no hidróxido duplo lamelar

A intercalação de uma ampla variedade de espécies aniônicas é reportada na literatura, podendo ser tanto orgânicos como inorgânicos, dentre os quais estão:

- Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...);
- Ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$...);
- Polioxo-metalatos ($V_{10}O^{6-}_{28}$, $Mo_7O^{6-}_{24}$...)
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...)

Na preparação de HDLs, um fator de extrema importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que o ânion a ser intercalado apresenta. Quanto maior essa capacidade, mais facilmente o HDL se formará. Isto depende, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas do tipo brucita e o ânion interlamelar. A constante de equilíbrio aumenta com a diminuição do raio iônico da espécie intercalada. Através dos valores de constante de equilíbrio, há uma ordem comparativa, sendo o carbonato o mais estável. Ânions inorgânicos simples seguem a seguinte sequência de interação, e conseqüentemente, a facilidade de intercalação com as lamelas (RODRIGUES, 2007):



2.2 Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares

2.2.1 Estabilidade térmica

A decomposição térmica da hidrotalcita e seus similares sintéticos (sistema $[Mg-Al-CO_3]$) é um processo importante já que origina óxidos mistos de interesse industrial para catálise e outras aplicações práticas. Existem faixas de temperatura onde certas espécies são decompostas e estas faixas variam pouco de um material para outro.

De modo geral, a decomposição de HDLs pode ser caracterizada por três transições endotérmicas e é determinada através da análise termogravimétrica. A primeira transição corresponde a perda da água de hidratação em uma faixa que vai da temperatura ambiente até cerca de 200 °C. De 200 °C até cerca de 450 °C observa-se a decomposição de parte das hidroxilas e do carbonato intercalado, formando um oxi-hidróxido duplo. De 450 °C até cerca de 600 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas, formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar (CREPALDI e VALIM, 1998;

VACCARI, 1998; FORANO et al., 2006). Estudos mostraram que esta sequência pode sofrer variações, conforme a razão entre os cátions. Para razões de M^{2+}/M^{3+} iguais ou superiores a 3 observa-se uma sequência idêntica à descrita anteriormente. Porém, para razões menores que 3, observou-se que quando um HDL sintético deste sistema foi tratado a 500 °C por 2 horas, a amostra conservou cerca de 20 a 30% do carbonato, que se decompõe em duas faixas distintas, uma delas com temperatura média de 600 °C e outra a cerca de 900 °C (HIBINO, et al., 1995 apud CREPALDI e VALIM, 1998).

A estabilidade térmica dos ânions interlamelares é pouco influenciada pelas espécies constituintes da lamela, isto é, os tipos de cátions. Entretanto, é observado que a densidade de carga da mesma lamela pode influenciar esta decomposição. Este fato é atribuído ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion.

2.2.2 Porosidade e área específica

A porosidade e a área específica são propriedades interligadas de grande importância na aplicabilidade dos mesmos como adsorventes e catalisadores. Os valores de área específica normalmente encontrados na literatura para os HDLs estão na faixa de 50 a 80 m²/g. Contudo, Reichle preparou HDLs do tipo Mg-Al-CO₃ com tratamento hidrotérmico em temperaturas variando entre 65 °C e 300 °C, obtendo uma área específica de 200 m²/g para a amostra que foi tratada hidrotermicamente na menor temperatura utilizada (DE SOUZA, 2008).

Foi analisada a porosidade do HDL Mg-Al-CO₃, na sua forma original e na forma calcinada a 450°C. O material na forma original apresentou poros com diâmetros entre 75 e 300 Å. Já na sua forma calcinada, notou-se um aumento na quantidade de poros e uma diminuição no seu diâmetro apresentando valores entre 20 e 40 Å. No material calcinado estes poros de pequeno raio correspondem a 60% da área específica do material, demonstrando que a calcinação causa um aumento expressivo em sua área específica (CREPALDI e VALIM, 1998; CARDOSO, 2002).

Dentre os fatores que podem afetar a área específica dos HDLs, tem-se o tratamento hidrotérmico, o tempo utilizado nesse tratamento, a velocidade de adição na coprecipitação e no método do sal-óxido, e a concentração das soluções utilizadas (DE SOUZA, 2008).

2.2.3 Capacidade de troca iônica

A propriedade de troca iônica, característica dos HDLs contendo ânions inorgânicos simples é bastante estudada. Nessa propriedade, a capacidade relativa dos ânions de estabilizar

a estrutura lamelar deve ser considerada. Quanto mais fraca a interação do ânion com a lamela do HDL, maior será a facilidade de troca iônica. HDLs contendo ânions carbonato não são eficientes para a troca iônica, já que estes tornam as lamelas estáveis. (MIYATA, 1983; REIS, 2009).

Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion de interesse, que será intercalado. O ânion de interesse precisa ser estável no pH de troca. Além disso, para manter a razão M^{2+}/M^{3+} do HDL precursor durante a troca aniônica, a lamela de hidróxido também precisa ser estável neste pH (CARDOSO, 2002).

Os HDLs apresentam uma boa capacidade de troca iônica devido a sua estrutura. Porém, a capacidade de troca experimentalmente para a hidrotalcita (1,0 – 1,5 meq/g) é normalmente muito menor que a capacidade teórica (3,3 meq/g). Apesar disso, devido a sua maior resistência térmica em relação às resinas de troca iônica, os HDLs são utilizados para aplicações com temperaturas mais elevadas. Logo, os HDLs se tornam materiais com possibilidade de aplicações tecnológicas em vários campos, tais como na eletroquímica e em tecnologias de separação (CARDOSO, 2002).

2.2.4 Efeito memória

O termo “efeito memória” refere-se à propriedade que certos HDLs calcinados possuem de regenerar a sua estrutura lamelar quando são colocados em contato com uma solução aquosa contendo ânions passíveis de serem intercalados. A calcinação prévia deve ser realizada em temperaturas em torno de 400 °C e o HDL deve conter ânions voláteis como o carbonato. Esta propriedade é utilizada para indicar a capacidade de reconstituição da estrutura lamelar do material a partir da decomposição térmica e está representada na Figura 3. Os HDLs dos sistemas Mg-Al e Zn-Al são conhecidos por apresentarem esta propriedade (CAVANI et al., 1991; TICHIT e COQ, 2003).

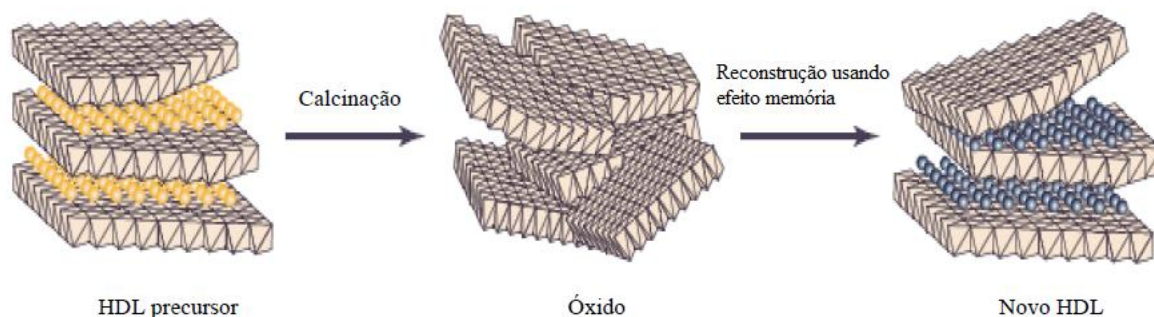


Figura 3: Esquema representado a propriedade efeito memória (Adaptado de TICHIT e COQ, 2003).

A regeneração estrutural do HDL calcinado pode ocorrer por contato com água, assim a regeneração ocorre através da intercalação de grupos hidroxilas provenientes da hidrólise. E também, a regeneração da estrutura lamelar pode ocorrer simplesmente pela exposição da suspensão aquosa do HDL calcinado ao dióxido de carbono da atmosfera, com intercalação de carbonato. Utilizando técnicas de caracterização como MEV e DRX, é possível confirmar o processo de dissolução e reconstrução da estrutura do HDL (CARDOSO, 2002; BASTIANI et al., 2004).

O efeito memória é altamente dependente da temperatura de aquecimento, pois em temperaturas acima de 600 °C os HDLs perdem esta propriedade em função da decomposição completa das hidroxilas com formação de fases cristalinas estáveis dos óxidos (DE SOUZA, 2008). A Tabela 2 apresenta resultados de estudos que analisaram a dificuldade da reação de reconstituição de óxidos metálicos, em uma solução sólida de óxidos de cátions divalentes (M^{2+}) e trivalentes (M^{3+}) (CAVANI et al., 1991).

Tabela 2: Reconstrução da estrutura do HDL pela reação de óxido metálico em solução aquosa 0,5M de Na₂CO₃ e NaNO₃.

Óxidos Mistos	Reação de reconstituição / condições da reação		
	80 °C, 2h	80 °C, 12h	25 °C, 4 Mpa, 12h
(Mg,Al)O	X	X	X
(Mg,Fe)O	X	X	X
(Co,Al)O	-	X	X
(Ni,Al)O	-	-	X
(Ni,Fe)O	-	-	X

X: reconstituído.

2.2.5 Obtenção de óxidos mistos

Os produtos originados na calcinação do HDL são os óxidos metálicos ($M^{2+}O$) e os óxidos mistos $(M^{2+}M^{3+})_2O_4$. Os íons metálicos M^{2+} e M^{3+} também podem formar espinélios, que são óxidos que apresentam uma estrutura caracterizada por apresentar dois tipos de sítios catiônicos, o primeiro sendo sítios tetraédricos ocupados por íons metálicos divalentes e o segundo são sítios octaédricos ocupados por íons metálicos trivalentes. A formação de espinélios é observada quando os HDLs são calcinados à temperaturas acima de 600 °C até 800 °C. Entre a temperatura na qual se inicia a decomposição do HDL e a temperatura de formação dos espinélios, uma série de fases metaestáveis podem ser formada, sejam cristalinas ou amorfas.

As propriedades destas fases dependem dos seguintes fatores:

- Dos elementos que constituem o HDL original (cátions e ânions);
- De pequenas diferenças na preparação, como o envelhecimento ou a temperatura da precipitação;
- Da temperatura, tempo e atmosfera de tratamento térmico, e da taxa de aquecimento;
- Da presença de impurezas (resíduos de síntese) (CAVANI, et al., 1991).

2.3 Métodos de sínteses dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Existem diversos métodos para sintetizar os HDLs os quais podem ser escolhidos em função da composição requerida. Os principais métodos existentes por rota direta de síntese são: método sal-base (também denominado de coprecipitação), método sal-óxido e síntese

hidrotérmica. Os métodos por rota indireta são aqueles que envolvem a substituição do ânion interlamelar e entre eles destacam-se: o método por troca iônica direta em solução, troca iônica em meio ácido e troca iônica por regeneração de material calcinado.

2.3.1 Coprecipitação

O método mais simples e comumente utilizado para a preparação de HDLs é a coprecipitação. Este método consiste na adição lenta de soluções aquosas que contém cátions de metal, M^{2+} e M^{3+} , em conjunto com uma solução do ânion a ser intercalado na sua estrutura. A coprecipitação pode ser realizada de duas maneiras diferentes: em pH constante e em pH variável. Para a síntese por coprecipitação a pH constante, a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina são adicionadas simultaneamente. Já o método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Na coprecipitação a pH variável é necessária que a precipitação seja realizada em temperaturas relativamente baixas para evitar a formação de hidróxidos simples. Além da concentração das soluções, para uma síntese por coprecipitação, as condições a serem controladas são: a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação e a temperatura da mistura. A precipitação é seguida pelo processo de cristalização que é conduzido por um período que pode variar de algumas horas até vários dias. Em seguida, os sólidos resultantes são lavados para a retirada dos precursores não reagidos e outros possíveis contaminantes. Logo após, os HDLs formados são secos e moídos para sua utilização (GOH et al., 2008).

2.4 Efeito de espécies aniônicas como contaminantes

O acesso a fontes limpas e confiáveis de água potável é vital para a população, porém muitas fontes naturais e antropogênicas podem contaminar as fontes de água. Caso não sejam devidamente removidos de efluentes, alguns ânions inorgânicos podem ser prejudiciais aos seres humanos e danificar o meio ambiente. A seguir, são descritos os principais danos que podem ser causados ao meio ambiente e aos seres humanos pelos ânions: brometo, cloreto, fosfato, nitrato e sulfato.

2.4.1 Brometo

O bromo é um elemento que ocorre naturalmente em algumas fontes de água. Brometo é benéfico para a saúde humana em níveis baixos mas é tóxico em altas concentrações. Os

sintomas clínicos da toxicidade do brometo incluem os seguintes: náusea, vômito, dor abdominal, coma e paralisia (THEISS et al., 2014). Além disso, o brometo pode ser convertido em bromato (BrO_3^-) através do tratamento de água potável durante a oxidação e desinfecção com ozônio. O bromato tem propriedades carcinogênicas potenciais para induzir tumores de células renais, aumentando assim os riscos à saúde da humanidade e dos animais (JI et al., 2017).

2.4.2 Cloreto

Efluentes contendo concentrações consideráveis do ânion cloreto são provenientes de certas indústrias, como curtumes, decapagens e conservas de frutos do mar. O alto teor de sal pode causar problemas nos sistemas de tratamento devido à corrosão de canos de esgoto e incrustações (LV et al., 2006). Para a saúde humana, o cloreto não é um problema significativo já que a ingestão dietética recomendada é de 9 mg/kg. Os efeitos do cloreto na saúde dependem da natureza do cátion, particularmente o sódio, a qual o ânion está associado (THEISS et al., 2014).

2.4.3 Fosfato

Fosfato é amplamente utilizado na produção de fertilizantes e outras aplicações industriais, como detergentes, alimentos, bebidas e metalurgia (NOVILLO et al., 2014). No entanto, se não for devidamente removido, o seu uso tem um impacto significativo sobre ambientes aquáticos, pois como um macronutriente limitante, a sua abundância excessiva pode resultar na proliferação de algas e na eutrofização de fontes de água. O processo de eutrofização causa a degradação da qualidade da água, diminui a diversidade biológica e, conseqüentemente, aumenta o custo do tratamento da água (JOHIR et al., 2016; YADAV et al., 2015).

2.4.4 Nitrato

A presença do ânion nitrato em efluentes deve-se a vários tipos de atividades humanas, especialmente ao uso intensivo de fertilizantes na agricultura que podem causar a contaminação de fontes de água subterrâneas e superficiais. Como o nitrato não permanece no solo, torna-se suscetível à lixiviação (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2011). O nitrato pode causar vários problemas ambientais. O nitrato, em conjunto com o ânion fosfato, pode estimular a eutrofização, ocasionando o crescimento excessivo de algas, depleção de oxigênio e morte de peixes. E ainda, o abastecimento de água contaminada com altas concentrações de nitrato para

a população está associado a surtos de doenças infecciosas. O excesso de nitrato na água potável pode causar metemoglobinemia, também chamada de doença do bebê azul, em recém-nascidos (ÖZTÜRK e BEKTAŞ, 2004).

2.4.5 Sulfato

O sulfato é um contaminante comum em efluentes provenientes de certas atividades industriais tais como: produção de fertilizantes e pesticidas, fábricas de papel e indústrias têxteis. Os danos causados pelas emissões de sulfato não são diretos, pois é um composto quimicamente inerte, não volátil e não tóxico (BENATTI et al., 2009). Entretanto, em doses acima de 250 mg/L produz sabor amargo e alto odor à água, ocasionando a corrosão em tubulações distribuidoras de água. Logo, caso a água para consumo contenha quantidade considerável de sulfato, provoca um efeito laxante, causa desidratação e irritação gastrointestinal em humanos e animais. Além disso, o acúmulo de altas concentrações de sulfato em ambientes aquáticos pode causar a liberação de sulfetos tóxicos, devido à redução do sulfato em sulfeto, que pode provocar danos ao meio ambiente (TAIT et al., 2009; IFTEKHAR et al., 2018).

2.5 Tratamento de efluentes

Existe uma grande variedade de sistemas de tratamento de água residuais industriais de acordo com o contaminante presente. O tratamento de efluentes convencional utilizado geralmente é composto pelas seguintes etapas: tratamento preliminar, tratamento primário (físico-químico), tratamento secundário (biológico) e em alguns casos também é empregado o tratamento terciário (PICCIN, 2013).

As operações de tratamento preliminar têm como objetivo eliminar materiais grosseiros e abrasivos, que podem entupir ou danificar bombas e tubulações. Assim, possibilita uma melhor homogeneização dos efluentes de modo que possam ser tratados de forma constante e uniforme (GUTTERRES e MELLA, 2015). O tratamento físico-químico consiste de coagulação/floculação, seguido por sedimentação primária. Com a adição de produtos químicos coagulantes e floculantes, o objetivo da floculação é formar agregados que possam ser facilmente removidos por sedimentação ou filtração. Esta etapa influencia positivamente o tratamento biológico, pois são minimizados os choques de carga e o pH pode ser estabilizado. O tratamento biológico possui como principal objetivo a degradação da matéria orgânica e pode ser operado em condições aeróbias ou anaeróbias, sendo predominante a utilização de processos

aeróbios (sistema de lodos ativados). No tratamento terciário, ocorre a remoção de poluentes específicos para aumentar da eficiência final do processo (GUTTERRES e AQUIM, 2013; BENVENUTI, 2015)

Apesar dos processos biológicos e físico-químicos serem amplamente utilizados e eficientes na remoção de DBO e DQO, a complementação destes tratamentos torna-se necessária a fim de remover componentes específicos e atender o limite máximo de descarga em fontes de água de acordo com as normas vigentes (COOPER et al., 2011). Dentre as técnicas que podem ser utilizadas no tratamento terciário, o processo de adsorção destaca-se devido ao tratamento eficaz de substâncias solúveis em efluentes e por possuir alta capacidade de remoção mesmo para baixas concentrações (DÁVILA, 2016).

2.6 Adsorção

Adsorção é um fenômeno de superfície no qual um material (soluto) é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. Esse processo pode ocorrer em várias interfaces, tais como gás-sólido, líquido-sólido, gás- líquido ou sólido-líquido (PICCIN, 2013). A espécie química a ser adsorvida é denominada de soluto e após a adsorção ela é denominada adsorvato. O material onde ocorre a adsorção é o adsorvente (MCCABE et al., 1993). Enquanto que a adsorção é um processo superficial, a absorção ocorre devido a penetração de moléculas de soluto no interior do adsorvente, como pode ser observado na Figura 4. O termo sorção é utilizado para ambos os processos de adsorção e absorção, quando ocorrem simultaneamente ou quando não é possível distingui-los (DABROWSKI, 2001).

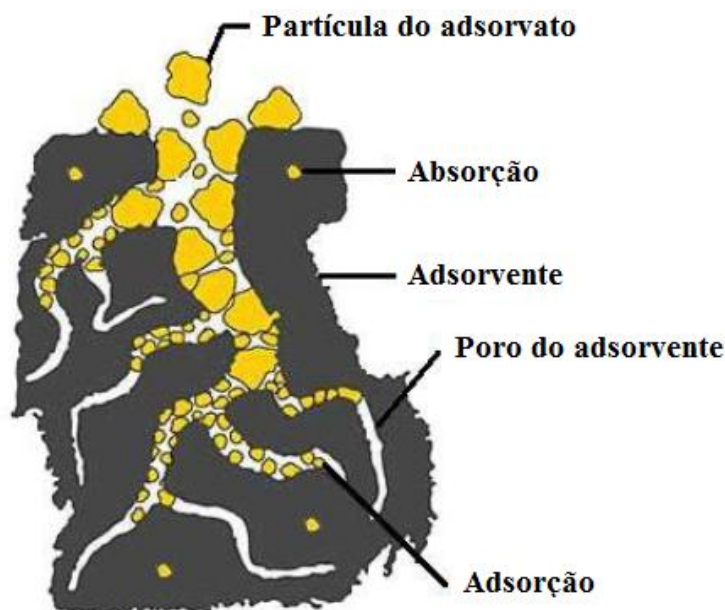


Figura 4: Representação esquemática do processo de adsorção e absorção (Adaptado de Calvete, 2011).

Em função da natureza das forças de adsorção envolvidas, esse fenômeno é classificado em dois tipos: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). A fisissorção é caracterizada por um baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente, sendo as forças envolvidas do tipo Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). Na fisissorção, quando uma partícula é adsorvida a energia envolvida é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Como a energia de interação com a superfície é fraca, a fisissorção atinge rapidamente o equilíbrio, sendo um processo reversível. A quimissorção caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente, sendo unidas através de ligações químicas, usualmente covalentes. As moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície e o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação química. Ao contrário da fisissorção, a quimissorção é irreversível. A entalpia da quimissorção é muito maior que a observada na fisissorção (DÁVILA, 2016).

As seguintes características do adsorvente podem contribuir para um processo efetivo de adsorção: área específica, tamanho e distribuição dos poros, tamanho de partícula e distribuição granulométrica. Adsorventes com elevada área específica apresentam maiores índices de adsorção, pois possuem maior área disponível para a interação entre os sítios

superficiais do adsorvente e o do adsorvato. Já, adsorventes com poros que apresentam diâmetro superior ao tamanho molecular do adsorvato serão mais eficientes no processo. E ainda, torna-se necessário determinar a melhor faixa granulométrica a ser aplicada considerando fatores técnicos e econômicos. Para adsorventes não porosos, a área específica aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho de partícula (FÉRIS, 2001).

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução, contendo o adsorvato em pressão e temperatura constante. As isotermas ajudam a determinar a capacidade de adsorção do material e a avaliar o desempenho do sistema de adsorção. Este estudo permite estimar a quantidade máxima de impurezas que será adsorvida, e assim avaliar economicamente o uso de determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (PORTINHO, 2016).

A classificação dos tipos de isotermas é importante na determinação do mecanismo de adsorção. A classificação segundo Giles et al. (1960) divide as isotermas em quatro classes principais de acordo com a inclinação inicial e cada classe foi subdividida em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant Partition*), e estão apresentadas na Figura 5.

A isoterma do tipo S é caracterizada por uma inclinação inicial com tendência à verticalização com o aumento da concentração de soluto na solução, seguido de uma pseudo-plataforma. A isoterma do tipo L é caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração de soluto na solução, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto a baixas concentrações. A isoterma do tipo H é caracterizada por uma inclinação inicial muito grande seguida por uma região quase horizontal, o que indica alta afinidade do adsorvente pelo soluto. A isoterma do tipo C apresenta um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (MELLA, 2017).

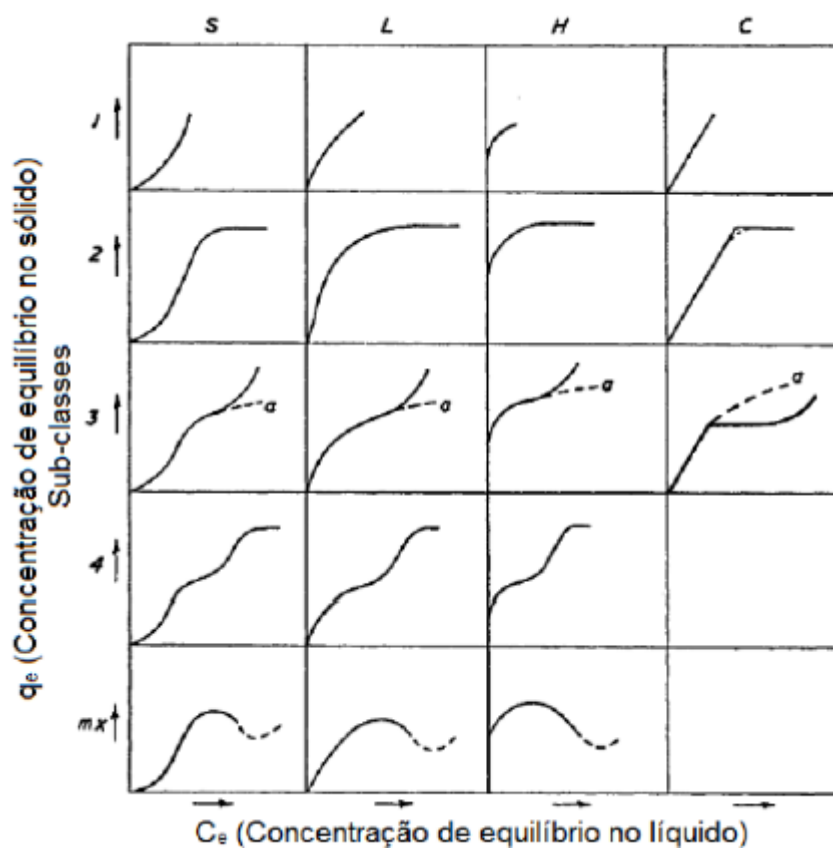


Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção (Adaptado de Giles et al., 1960).

2.7 Aplicação dos Hidróxidos Duplos Lamelares como adsorventes para remoção de espécies aniônicas

A elevada área específica, o efeito memória da hidrotalcita calcinada e a alta capacidade de troca aniônica tornam os HDLs uma opção promissora como adsorventes para a remoção de poluentes de sistemas aquosos. Estudos recentes de adsorção com HDLs demonstram a capacidade de remoção de contaminantes de efluentes, tais como: corantes (ZHU et al., 2005; AHMED e GASSER, 2012; SANTOS et al., 2017), metais pesados (HSU et al., 2007; LIANG et al., 2013; YUE et al., 2017), gases (CANTÚ et al., 2005), oxiânions e ânions monovalentes (GOH et al., 2008; PALMER E FROST, 2010; MISHRA et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2018).

A remoção de ânions de uma solução por HDLs, na sua forma original, geralmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. A troca aniônica acontece quando os ânions intercalados no material precursor tem menor capacidade de estabilização das lamelas que o ânion que foi adicionado à suspensão. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela

densidade de carga de cada ânion. Quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com a lamela. Porém, quando existem ânions orgânicos envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas também precisam ser levadas em consideração. Já a hidrotalcita calcinada, além da adsorção, tem a capacidade de remover os poluentes do meio aquoso pelo mecanismo de reconstrução da estrutura lamelar (efeito memória). Neste caso, o processo de sorção envolve a absorção do ânion no domínio interlamelar, acompanhado de adsorção do mesmo na superfície do material regenerado (DE SOUZA, 2008).

Em geral, a adsorção de ânions pelos HDLs diminui com o aumento do pH, com algumas exceções relatadas em trabalhos anteriores. Quando o pH corresponde ao ponto de carga zero (pH_{pcz}), a densidade de carga elétrica da superfície do HDL é zero. A superfície dos HDLs é negativamente carregada quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$. Logo, em uma faixa de pH mais alta do que o ponto de carga zero, os ânions serão repelidos pela superfície do material. Já para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ a superfície do HDL está carregada positivamente. Assim, valores de pH menores do que o ponto de carga zero favorecem a adsorção de ânions. No entanto, em valores de pH muito baixos ($\text{pH} \ll \text{pH}_{\text{pcz}}$), a estabilidade das estruturas dos HDLs é prejudicada, diminuindo a adsorção de ânions. A um pH muito alto ($\text{pH} \gg \text{pH}_{\text{pcz}}$), a adsorção de espécies aniônicas pode ser afetada devido ao efeito competitivo da presença de ânions hidróxidos (OH^-) (DELANEY et al., 2011).

2.7.1 Remoção de diversos íons

Em águas residuais e efluentes provenientes de atividades industriais, vários ânions coexistem, juntamente com outros constituintes, tais como cátions e substâncias húmicas que potencialmente influenciam a composição química do sistema aquoso. Portanto, estudos consistindo em sistemas com diversos íons são necessários para uma melhor compreensão do desempenho do processo de adsorção como uma possível técnica de tratamento de efluente (GOH et al., 2008).

Halajnia et al. (2013) avaliaram o processo de adsorção simultâneo dos ânions nitrato, sulfato e fosfato utilizando o HDL Mg-Al-Cl. Cerca de 72, 54 e 58% de adsorção ocorreram nos primeiros 5 min para nitrato, fosfato e sulfato, respectivamente. O equilíbrio de adsorção foi totalmente estabelecido após 120 min para o nitrato. Para fosfato e sulfato, a adsorção

continuou por mais de 120 min. Os resultados mostraram que a adsorção de nitrato foi maior e mais rápida do que a do sulfato e do fosfato.

Lu et al. (2015) utilizaram o HDL Zn-Fe intercalado com sulfato para a remoção simultânea de arseniato e antimoniato de soluções sintéticas e de efluentes reais. Ao realizar o processo de adsorção com solução sintética, obteve-se uma diminuição da concentração residual de arsênio e antimônio de 2 mg/L para menos de 0,005 mg/L quando a dosagem do adsorvente utilizada foi de 0,2 g/L. Para o efluente real, o qual foi coletado em uma área com contaminação de arseniato e antimoniato na China, quando a dosagem do HDL Zn-Fe foi de 0,2 g/L, a concentração residual de arsênio foi menor que 0,01 mg/L e a concentração residual de antimônio foi menor que 0,005 mg/L. Também foi avaliada a presença de cinco ânions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e H_2PO_4^-) coexistentes na adsorção de arsênio e antimônio. A presença dos ânions Cl^- e NO_3^- não mostrou influência notável na remoção de arsênio e antimônio, enquanto que a presença de SO_4^{2-} e HCO_3^- afetou a eficiência, diminuindo-a em cerca de 10%. Já a presença do ânion H_2PO_4^- causou a maior diminuição na remoção de arsênio e antimônio, devido a estrutura tetraédrica similar, competindo pelos sítios de adsorção.

Kameda et al. (2003) investigaram a remoção simultânea dos íons Ca^{2+} e Cl^- de soluções aquosas utilizando o HDL Mg-Al- CO_3 na sua forma calcinada. Ao utilizar uma solução de CaCl_2 obteve-se uma remoção de 60,6% de Ca^{2+} e 68,7% de Cl^- . Como comparativo, foi realizado ensaio de adsorção utilizando uma solução de NaCl para verificar a possível influência do cátion Ca^{2+} na adsorção do ânion cloreto. Obteve-se uma remoção de 51,4% de Cl^- devido a competição das hidroxilas presentes em solução, demonstrando que a presença do cátion não influencia a adsorção do ânion cloreto mas sim a presença de outros ânions.

Yue et al. (2017) avaliaram a remoção simultânea de Cu(II) e Cr(VI) em solução aquosa utilizando HDL Mg-Al-Cl. Ambos cátions foram completamente removidos em 30 min utilizando uma dosagem de 2,0 g/L de adsorvente partindo de uma concentração de 20 mg/L de Cu(II) e 40 mg/L de Cr(VI). Ao realizar a comparação entre o ensaio de remoção individual e de remoção com a coexistência dos cátions, notou-se que a taxa de remoção de Cu(II) foi acelerada na presença do Cr(VI). Além disso, ao analisar a adsorção individual de cada cátion, as capacidades de adsorção do HDL Mg-Al-Cl para Cu(II) e Cr(VI) foram melhoradas em 81,05% e 49,56%, respectivamente.

2.7.2 Remoção do fosfato

O fósforo é um macronutriente essencial para todas as formas de vida e tem um papel fundamental para a produtividade biológica em muitos ambientes terrestres e marinhos. O fósforo está frequentemente presente em águas residuais em baixas concentrações principalmente como fosfato, incluindo fosfato orgânico, fosfato inorgânico, oligofosfato e polifosfato. Em torno de 90% da produção mundial de fosfato é utilizada para produção de fertilizantes e para muitas aplicações industriais, como detergentes, metalurgia, alimentos e bebidas (NOVILLO et al., 2014). O efluente doméstico é relativamente rico em compostos de fósforo, pois os detergentes sintéticos contêm de 2 a 3 mg/L de fósforo inorgânico e de 0,5 a 1 mg/L de fósforo orgânico. A maior parte do fósforo orgânico é oriunda do esgoto doméstico como resultado do metabolismo das proteínas que é eliminado pela urina. Efluentes provenientes de atividades industriais, agrícolas e domésticas, contendo uma quantidade considerável de fosfato solúvel são descarregados em águas receptoras. Caso não sejam tratados corretamente podem resultar na eutrofização das fontes de água, levando ao crescimento excessivo de algas, depleção de oxigênio e morte de peixes. Logo, torna-se necessário a remoção de fosfato em ambientes aquáticos (DE SOUZA, 2008; LUENGO et al., 2017).

A remoção de fósforo de efluentes pode ser realizada por processos físico-químicos e processos biológicos. Os processos físico-químicos incluem precipitação com sulfato de alumínio ou com cloreto férrico, onde o fósforo é precipitado na forma de fosfato de alumínio ou fosfato férrico. O processo de precipitação do fósforo é uma reação que ocorre paralelamente ao processo de floculação, que exige o uso de coagulantes, ocasionando a geração de lodo. Na precipitação com cálcio, ocorre a formação de hidroxiapatita, sendo um processo mais barato porém dependente da concentração de fósforo e do pH. A eficiência de remoção de fósforo por precipitação química gira em torno de 95% e o efluente produzido apresenta uma excelente qualidade. Todavia, apresenta um custo operacional relativamente elevado devido aos gastos com produtos químicos e o grande volume de lodo gerado (CHAO, 2006; DE SOUZA, 2008).

O processo de remoção biológica do fósforo se baseia na alternância entre condições aeróbias e anaeróbias, situação que faz com que um determinado grupo de bactérias assimile uma quantidade de fósforo superior à requerida para os processos metabólicos usuais. A alternância entre aeróbio e anaeróbio no sistema gera uma situação de estresse, levando ao desenvolvimento de organismos acumuladores de fósforo, chamados de poli-P. Ao se retirar estas bactérias do sistema, o fósforo absorvido por elas também está sendo retirado. O

tratamento biológico apresenta como vantagem em relação aos tratamentos físico-químicos um melhor custo/benefício, entretanto há um grande descarte de lodo (CALLADO et al., 2002).

O método de adsorção é uma técnica promissora para a remoção de fosfato devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e maior seletividade. Entre o grande número de adsorventes testados para remoção de fosfato, materiais inorgânicos incluindo hidróxidos de óxido de metal, óxidos metálicos, HDLs e seus produtos calcinados foram investigados. Entre eles, os HDLs têm atraído atenção devido à sua notável seletividade ao fosfato, à alta capacidade de troca aniônica e à alta eficiência de remoção mesmo para concentrações baixas de fosfato (HE et al., 2010; NOVILLO et al., 2014; YANG et al., 2014). Além disso, uma das vantagens é a possibilidade de regenerar o HDL, caso tenha sido utilizado na sua forma calcinada, ao final do processo e reutilizá-lo como adsorvente em outra batelada, além de poder regenerar o próprio fósforo para utilizá-lo na forma de nutriente em ciclos biológicos (CHITRAKAR et al., 2005; KUZAWA et al., 2006).

O ânion fosfato existe em diferentes estados iônicos de íons monovalentes, divalentes e trivalentes, dependendo do pH das soluções com $pK_1 = 2,15$, $pK_2 = 7,20$, $pK_3 = 12,33$, respectivamente. Para valores de pH abaixo de 4,0 existe a espécie $H_2PO_4^-$, entre valores de pH 4,0 e 10,0 coexistem $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} e em pH acima de 10 existe a espécie PO_4^{3-} . Para o estudo da remoção do ânion fosfato é preferível trabalhar em valores de pH neutro, pois em pH muito ácido pode haver a dissolução do HDL no meio. E também, isto é importante do ponto de vista ambiental, pois a maioria dos efluentes e corpos de água geralmente apresentam pH próximo da neutralidade, tendendo a uma pequena alcalinidade, exceto pelos efluentes provenientes de processos ácidos (DAS et al., 2006).

Novillo et al. (2014) estudou a remoção do ânion fosfato de soluções aquosas utilizando a hidrotalcita Mg-Al contendo o ânion nitrato no espaço interlamelar. A capacidade máxima de adsorção de fosfato obtida foi 71,2 mg/g para uma dose de 0,6 g/L de adsorvente. As isotermas de equilíbrio mostraram que a adsorção de fosfato pelo HDL Mg-Al foi um processo combinado de fisissorção e quimissorção de acordo com o modelo de Freundlich. Foi avaliada a capacidade de dessorção do HDL contendo o fosfato adsorvido através da sua dissolução em água deionizada. Em pH ácido, houve uma dessorção de 52,9% de fosfato em solução, enquanto que para pH básico obteve-se 64,4%. Estes resultados sugerem que a adsorção de fosfato é um processo reversível, podendo ser possível aplicar o HDL diretamente no solo para a liberação do fosfato adsorvido ao longo do tempo. Além disso, foi estudado o efeito de ânions

coexistentes em solução na remoção de fosfato. Os resultados demonstrados na Tabela 3 evidenciam que na presença de outros íons a adsorção de íons fosfato diminui na ordem $\text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Isso se deve ao fato que estudos anteriores mostraram que os HDLs possuem maior afinidade em relação aos ânions divalentes em comparação com os ânions monovalentes.

Tabela 3: Efeito da adição equimolar de ânions competitivos na adsorção de fosfato.

Ânion adicionado	Remoção de fosfato (%)
Apenas fosfato	45,56
Fosfato + NO_3^-	64,63
Fosfato + HCO_3^-	54,16
Fosfato + Cl^-	46,40
Fosfato + SO_4^{2-}	43,06

Fonte: (NOVILLO et al., 2014).

He et al. (2010) analisaram a adsorção seletiva de íons fosfato em HDLs Zn-Al contendo como ânion interlamelar CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- e na forma calcinada do HDL Zn-Al- CO_3 . Os HDLs Zn-Al- CO_3 na sua forma calcinada e Zn-Al- NO_3 mostraram alta seletividade apenas para o ânion fosfato. O HDL Zn-Al-Cl mostrou boa seletividade para o ânion fosfato e sulfato, enquanto que o HDL Zn-Al- CO_3 não demonstrou nenhuma notável seletividade. Para os HDLs calcinados, foram realizados ciclos de adsorção/dessorção para verificar sua possibilidade de reutilização. Após a adsorção de fosfato, o HDL foi tratado com uma solução alcalina aquosa ($\text{NaCl} + \text{NaOH}$) para retirar o fosfato e regenerar o material. O máximo de dessorção no HDL é quase alcançando em cada ciclo e foi possível utilizar o HDL em 5 ciclos com praticamente a mesma capacidade de adsorção.

Yang et al. (2014) realizaram a comparação dos HDLs Mg-Al- CO_3 e Zn-Al- CO_3 na adsorção do ânion fosfato. Uma taxa de remoção de mais de 96% foi obtida utilizando 0,10 g do HDL Mg-Al. Já para o HDL Zn-Al, foi atingida uma remoção de fosfato de aproximadamente 97%, utilizando 0,04 g de adsorvente. Analisando o tempo de contato durante os ensaios de adsorção, observou-se que a taxa de remoção de fosfato foi gradualmente aumentada nos primeiros 20 min e atingiu o equilíbrio em cerca de 40 min. Os dados experimentais mostraram uma boa conformidade com o modelo cinético de pseudo-segunda

ordem. Os modelos de Freundlich e Langmuir descreveram bem os dados de isoterma de adsorção. O mecanismo de adsorção foi avaliado através do espectro de FTIR, indicando a ocorrência de troca iônica e adsorção de fosfato na superfície dos adsorventes.

Ashekuzzaman e Jiang (2017) avaliaram o uso do HDL Mg-Fe-Cl na adsorção do fosfato realizando ensaios em escala laboratorial e também ensaios em uma coluna de leito fixo em modo contínuo para determinar a capacidade de aplicação do HDL em escala industrial. O uso do HDL nos experimentos em coluna de leito fixo e em batelada mostrou que a redução total de fosfato foi de cerca de 95% e a porcentagem de dessorção de fosfato foi 91% através de seis ciclos de processos de adsorção/dessorção. Tais resultados em ambos os sistemas de operação demonstraram que os HDLs possuem o potencial para serem aplicados para remover e recuperar fosfato de efluentes secundários em estações de tratamento de efluentes.

Capítulo III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia empregada na síntese dos hidróxidos duplos lamelares, sua caracterização e aplicação como adsorventes para a remoção de espécies aniônicas de soluções aquosas e efluentes. A caracterização dos HDLs foi realizada com a finalidade de verificar as propriedades estruturais e texturais. Os materiais foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: área superficial específica (S_{BET}), análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Foram realizados ensaios de adsorção com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção dos ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato. A remoção destes cinco ânions foi avaliada individualmente e em quatro sistemas multi-ânions, com diferentes concentrações, para verificar a seletividade de adsorção de cada HDL em relação às espécies aniônicas. Devido aos valores superiores de remoção nos ensaios multi-ânions, foi realizado um estudo mais detalhado para o ânion fosfato dos seguintes fatores influenciadores no seu processo de adsorção: efeito da dosagem de adsorvente, efeito do tempo de contato, estudo da cinética e das isotermas de adsorção. Além disso, foi avaliada a aplicabilidade industrial do processo de adsorção para a remoção de fosfato de soluções utilizando um efluente real. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) e no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT) no campus Centro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos hidróxidos duplos lamelares e nos ensaios de adsorção estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Relação de reagentes utilizados.

Reagentes	Pureza (%)	Marca
Brometo de Potássio P.A	99,5	Merck
Carbonato de Sódio P.A	99,5	Synth
Cloreto de Sódio P.A	99,0	Nuclear
Fosfato de Potássio Monobásico P.A	99,0	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Nitrato de Alumínio P.A	99,0	Synth
Nitrato de Cálcio P.A	99,0	Synth
Nitrato de Magnésio P.A	98,0	Vetec
Nitrato de Potássio P.A	99,0	Nuclear
Nitrato de Zinco P.A	98,0	Synth
Sulfato de Potássio P.A	99,8	Neon Comercial Ltda.

3.2 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

As hidrotalcitas foram sintetizadas através do método de coprecipitação em pH variável através de um sistema semi-batelada. Na Figura 6, são apresentadas as etapas envolvidas na preparação dos materiais.

Na etapa de coprecipitação, ocorre a mistura de soluções aquosas dos respectivos nitratos metálicos de cada HDL com a solução do agente precipitante. Para a síntese de cada HDL, duas soluções aquosas foram preparadas:

- Solução “A” composta pela mistura de sais metálicos:

$Mg(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ para o Mg-Al HDL;

$Zn(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ para o Zn-Al HDL;

$Ca(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ para o Ca-Al HDL.

- Solução “B” contendo o precipitante Na_2CO_3 (2M).

A relação atômica de cátions M^{2+}/M^{3+} foi fixada em 3. A coprecipitação foi conduzida em um reator de vidro com tanque agitado a temperatura ambiente. A solução “A” foi adicionada, com uma vazão constante de 1 mL/min, diretamente na solução “B” com o auxílio de bombas dosadoras tipo peristáltica. O precipitado foi coletado após a estabilização do pH da reação.

Após a coprecipitação, os precipitados formados foram coletados e mantidos sob agitação para a cristalização a temperatura ambiente por 24 h. Na etapa de cristalização, ocorre a estabilização e uniformização do precipitado, além de permitir a recristalização de partículas pequenas.

Logo após a cristalização, os precipitados foram filtrados em sistema a vácuo utilizando um funil de Büchner. Simultaneamente, os materiais foram lavados com água deionizada com o objetivo de remover íons remanescentes. O controle da remoção de íons foi avaliado pela condutividade da água de lavagem, medida por um condutivímetro digital. A lavagem foi realizada até atingir valores inferiores que 50 μ S.

Os materiais resultantes da lavagem foram submetidos à etapa de secagem em estufa por 12 horas a 80 °C. Essa etapa tem como finalidade eliminar solventes residuais da etapa de coprecipitação e lavagem. Após a secagem, os sólidos foram moídos até 180 μ m.

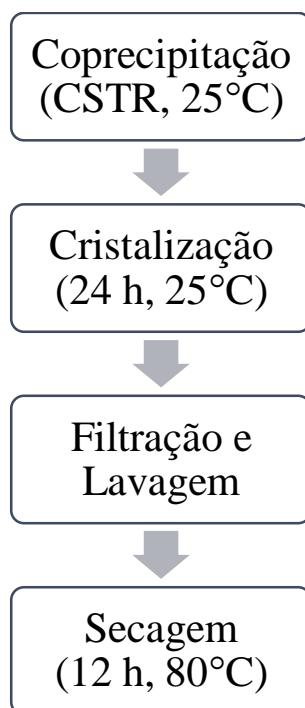


Figura 6: Etapas da preparação dos HDLs através da coprecipitação em pH variável.

3.3 Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Os HDLs foram caracterizados através da área superficial específica (S_{BET}), análise termogravimétrica (TG/DTA), difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.3.1 Área superficial específica (S_{BET})

A determinação da área superficial específica dos sólidos (por unidade de massa) e as medidas de porosidade foram determinadas por adsorção/dessorção de N_2 a 77 K em um analisador de área superficial Quantachrome Nova 1200. As amostras foram pré-tratadas a 250 ° C durante 24 h sob um fluxo de He de 30 ml/min antes das análises. A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada de acordo com o método padrão Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foi determinada pelo método Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH) aplicado aos dados de dessorção.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica (TG) em conjunto com a análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos HDLs. É possível observar o comportamento de cada material através da determinação quantitativa de variações de massa e eventos térmicos em função da elevação programada de temperatura. Os dados de TG/DTA foram obtidos usando uma termobalança (Modelo SDT600). As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 20-900 ° C a 10 ° C/min sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min.

3.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) fornecem informações sobre a estrutura e as fases cristalinas de cada material. Os dados de difração de raios-X dos HDLs foram coletados em um difratômetro Shimadzu XRD7000, entre 2° e 90° 2 θ usando radiação Cu-K α .

3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito importante de identificação molecular. As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram coletadas em um espectrofotômetro Frontier (PerkinElmer). Todos os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos na faixa entre 4000 e 650 cm^{-1} através da técnica

de refletância total atenuada universal (UATR) com resolução de 4 cm^{-1} , através de 32 varreduras por espectro.

3.4 Ensaios de adsorção em soluções aquosas

Os ensaios de adsorção foram realizados em tubos de centrifugação (tipo falcon) de 15 mL misturando 10 mL da solução aquosa de ânion com determinada quantidade de Mg-Al HDL, Zn-Al HDL e Ca-Al HDL sob agitação constante. Os tubos foram agitados em um agitador termostático (Marconi 832) a temperatura constante de 25°C e a uma velocidade de 200 rpm. Os ensaios foram conduzidos sem qualquer ajuste de pH às soluções para evitar a influência de ânions complementares provenientes da adição do ácido na solução. Após o término dos experimentos de adsorção, as amostras foram filtradas através de um filtro de membrana de nitrato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ e a concentração residual dos ânions foi determinada. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Avaliou-se a adsorção dos seguintes ânions: cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}). Todas soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (Gehaka) e a partir de NaCl para o ânion cloreto; KBr para o brometo; KNO_3 para o nitrato; K_2SO_4 para o sulfato e KH_2PO_4 para o fosfato.

A capacidade de adsorção q_e (Eq. 1) e a taxa de remoção R (Eq. 2) foram determinadas a partir das seguintes equações:

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

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde: C_0 e C_e são a concentração inicial e de equilíbrio de ânion em solução (mg/L), q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3.4.1 Quantificação dos ânions

A quantificação dos ânions na solução sobrenadante foi determinada por cromatografia de íons. Foi utilizado o equipamento Metrohm Professional IC 850 – AnCat e a separação foi realizada em uma coluna analítica Metrosep A Supp 5 (250 x 4,0 mm), utilizando um eluente de carbonato padrão (hidrogenocarbonato de sódio: 1,0 mmol/L e carbonato de sódio: 3,2 mmol/L) a uma taxa de fluxo de 0,7 mL/min. O equipamento foi calibrado com padrões na faixa de 0,1 a 10 mg/L e realiza a separação dos ânions fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato.

As soluções aquosas dos ânions foram diluídas para que ficassem dentro do limite de detecção do equipamento. O mesmo foi feito com as soluções resultantes do processo de adsorção. Assim, as soluções aquosas contendo os ânions foram quantificadas antes e depois dos ensaios de adsorção. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.4.2 Ensaio de adsorção com solução aquosa contendo somente um ânion

Foi realizado ensaio de adsorção com o objetivo de avaliar individualmente a capacidade de remoção dos ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato em uma mesma concentração de 100 mg/L. A concentração inicial de cada ânion foi estabelecida através de estudos multi-ânions anteriores (HALAJNIA et al., 2013; PAIKARAY et al., 2013; IFTEKHAR et al., 2018). Foi utilizado 0,01 g de cada HDL com um tempo de adsorção de 5 h.

3.4.3 Ensaio de adsorção com uma solução aquosa multi-ânion

Neste ensaio foi simulada a presença dos cinco ânions juntos em solução (cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato) com o objetivo de verificar a seletividade de adsorção de cada HDL em relação aos ânions. Foi utilizado 0,01 g de cada HDL com um tempo de contato de 5 h.

Foram avaliadas quatro soluções aquosas multi-ânions, as quais estão demonstradas na Figura 7. As soluções apresentam diferentes concentrações de cada espécie aniônica com o objetivo de analisar a influência da sua presença em solução no processo de adsorção. As soluções variam em um intervalo de concentração total entre 100 e 500 mg/L. Além da variação da concentração individual de cada ânion, foi avaliada a solução Multi-ânion 3 sem a presença do ânion fosfato para melhor compreender a sua interferência na adsorção dos outros ânions.

Solução Multi-ânion 1	Solução Multi-ânion 2	Solução Multi-ânion 3	Solução Multi-ânion 4
<ul style="list-style-type: none"> • 100 mg/L de cada ânion com a presença dos cinco ânions. • Concentração Total: 500 mg/L 	<ul style="list-style-type: none"> • 50 mg/L de cada ânion com a presença dos cinco ânions. • Concentração Total: 250 mg/L 	<ul style="list-style-type: none"> • 25 mg/L de cada ânion sem a presença do ânion fosfato. • Concentração Total: 100 mg/L 	<ul style="list-style-type: none"> • 20 mg/L de cada ânion com a presença dos cinco ânions. • Concentração Total: 100 mg/L

Figura 7: Soluções aquosas multi-ânion utilizadas no processo de adsorção.

3.4.4 Ensaio de adsorção individual para o ânion fosfato

Devido aos valores superiores de remoção nos ensaios multi-ânions para o ânion fosfato, foi realizado um estudo mais detalhado para este ânion. Para os ensaios de adsorção, foi avaliado o efeito da dosagem de adsorvente, o efeito do tempo de contato, a cinética e as isotermas de adsorção. A variação dos parâmetros avaliados foi baseada em estudos de adsorção de fosfato realizados por Novillo et al. (2014), Luengo et al. (2017) e Wan et al. (2017).

A avaliação dos ensaios de adsorção para o ânion fosfato foi realizada em pH natural de solução com um valor igual a 4,24 para evitar a influência de ânions complementares provenientes do ajuste do pH à solução. De acordo com estudos previamente realizados, o valor do pH do ponto de carga zero está em torno de 12 e 10 para os Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente (HAN et al., 1998; NOVILLO et al., 2014; YANG et al., 2014). Portanto, como o valor do pH da solução está abaixo do valor do pH do ponto de carga zero, o processo de adsorção do fosfato é favorecido.

3.4.4.1 Efeito da dosagem de adsorvente

Para os ensaios de adsorção, foi utilizada uma solução estoque com uma concentração de 100 mg/L do ânion fosfato. Para este estudo, foram usadas diferentes dosagens dos adsorventes Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs (1, 2, 3, 4 e 5 g/L), com um tempo de contato de 5 h.

3.4.4.2 Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato na remoção de fosfato foi realizado em tempos de agitação de 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min. A solução estoque foi agitada em diferentes intervalos de tempo utilizando a dosagem ótima para cada HDL definida na etapa anterior.

Os modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. 3) e pseudo-segunda ordem (Eq. 4) foram usados para esclarecer as reações de adsorção do fosfato (GERENTE et al., 2007). O modelo de pseudo-primeira ordem é geralmente aplicável nos 20 a 30 min iniciais do processo de adsorção, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem é adequado para toda a faixa de tempo de contato (DOTTO et al., 2013).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (4)$$

Onde: k_1 (1/min) e k_2 (g/mg.min) são constantes de velocidade dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem; q_1 e q_2 são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg/g).

3.4.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando soluções de fosfato com diferentes concentrações (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300 e 400 mg/L) com a dosagem e tempo de contato ótimos de cada HDL definidos nas etapas anteriores.

A capacidade de adsorção em diferentes concentrações de soluções pode ser representada pela isoterma de adsorção, o que ajuda a entender a interação entre adsorvente e adsorvato (GAN et al., 2016). Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados experimentais (NUR et al., 2014; ZHOU et al., 2016).

A isoterma de Langmuir (Eq. 5) assume uma superfície uniforme com sítios idênticos finitos e adsorção em monocamada, é dada pela relação (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

Onde: q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e k_L é a constante de Langmuir (L/mg).

O modelo de Freundlich (Eq. 6) é uma equação empírica que é frequentemente usada para descrever a quimissorção em superfícies heterogêneas e é representado pela equação (Freundlich, 1907):

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde: k_f é a constante de Freundlich ((mg/g)(mg/L)^{-1/n}) e n é uma constante que indica o favorecimento do processo de adsorção. Na equação de Freundlich, valores de $1/n$ entre 0 e 1 representam condições favoráveis de adsorção.

O modelo Sips (Eq. 7) é uma combinação dos modelos Langmuir e Freundlich e é dado pela equação (Sips, 1948):

$$q_e = \frac{q_m (k_s C_e)^m}{1 + (k_s C_e)^m} \quad (7)$$

Onde: k_s é a constante de Sips (L/mg), m o expoente do modelo que pode ser empregado para descrever o sistema heterogêneo. Quando $m = 1$, a equação de Sips se reduz à equação de Langmuir e implica em um processo de adsorção homogêneo.

3.4.4.4 Ajuste dos modelos

Os parâmetros dos modelos cinéticos e das isotermas de adsorção foram determinados por regressão não-linear, utilizando o software Statistica 10.0 (Statsoft, USA). A qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}) (EL-KHAIARY et al., 2011).

$$R^2_{aj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n - 1}{n - p} \right) \quad (8)$$

Onde: R^2 é o coeficiente de determinação encontrado experimentalmente, n é o número de pontos experimentais e p é o número de parâmetros do modelo ajustado.

3.5 Ensaios de adsorção em um efluente real

Efluente industrial, com alta concentração de fosfato, foi coletado em uma fábrica de máquinas agrícolas localizada no Sul do Brasil. O efluente primeiramente foi caracterizado e logo após utilizado em ensaios de adsorção.

3.5.1 Caracterização do efluente real

3.5.1.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de carbono orgânico total (COT), carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) do efluente foi realizada em um analisador de carbono modelo VCSH-OCT da marca Shimadzu. A oxidação da solução ocorre através do método de oxidação por combustão catalítica na temperatura de 680 °C e a detecção é realizada por infravermelho não dispersivo (NDIR). O efluente não foi diluído para a análise.

3.5.1.2 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com um pHmetro modelo DM-22 da marca Digimed equipado com um sensor de temperatura. Para calibração, utilizaram-se soluções padrão tampão de pH 6,86 (DM-S1A) e pH 4,01 (DM-S1B) e compensação de temperatura para 25 °C.

3.5.1.3 Determinação da concentração aniônica

A concentração de ânions no efluente industrial foi determinada por cromatografia iônica conforme o item 3.4.1.

3.5.1.4 Sólidos voláteis

Para a determinação do teor de sólidos voláteis, foi utilizado o método gravimétrico (NBR ISO 4684:2014) com o auxílio de uma balança analítica digital modelo EEQ9003F-B da marca Edutec, uma estufa de secagem da marca de Leio, um forno mufla modelo Q318M da marca Quimis e cadinhos de porcelana modelo B-47 marca Chiarotti. O procedimento consistiu em:

- Calcinar o cadinho durante 1 h a 600 °C no forno mufla (M_1);
- Adicionar a amostra (efluente real) no cadinho;
- Secar o cadinho com a amostra a 100 °C na estufa de secagem até peso constante (M_3);
- Calcinar o cadinho com a amostra seca a 600 °C no forno mufla por 1 h (M_4).

O teor de sólidos voláteis (Eq. 9) é dado a partir da seguinte equação:

$$\text{Sólidos voláteis (\%)} = \left(1 - \frac{M_4 - M_1}{M_3 - M_1}\right) \times 100 \quad (9)$$

3.5.2 Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados conforme o item 3.4 com diferentes dosagens dos adsorventes (1, 3 e 5 g/L) com um tempo de contato de 5 h.

Capítulo IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados. Além disso, são exibidos e analisados os resultados dos ensaios de adsorção para a remoção de espécies aniônicas de soluções aquosas individuais e multi-ânions.

4.1 Caracterização dos Hidróxidos Duplos Lamelares

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX dos materiais sintetizados estão ilustrados na Figura 8. A precipitação bem sucedida de compostos do tipo hidrotalcita foi observada apenas para Mg-Al e Zn-Al HDLs. Picos em aproximadamente $2\theta = 11^\circ$ e 22° correspondem respectivamente aos planos de difração (003) e (006), característicos da estrutura lamelar desse material (TRIANTAFYLLIDIS et al., 2010). Observou-se a formação de um hidroxicarbonato para o Ca-Al HDL, com picos em 29° , 36° , 39° , 43° , 47° e 48° correspondentes aos picos característicos do CaCO_3 (CHEN et al., 2018). Embora o material Ca-Al HDL não tenha formado a estrutura dos HDLs, apresentou uma maior cristalinidade devido à intensidade dos picos.

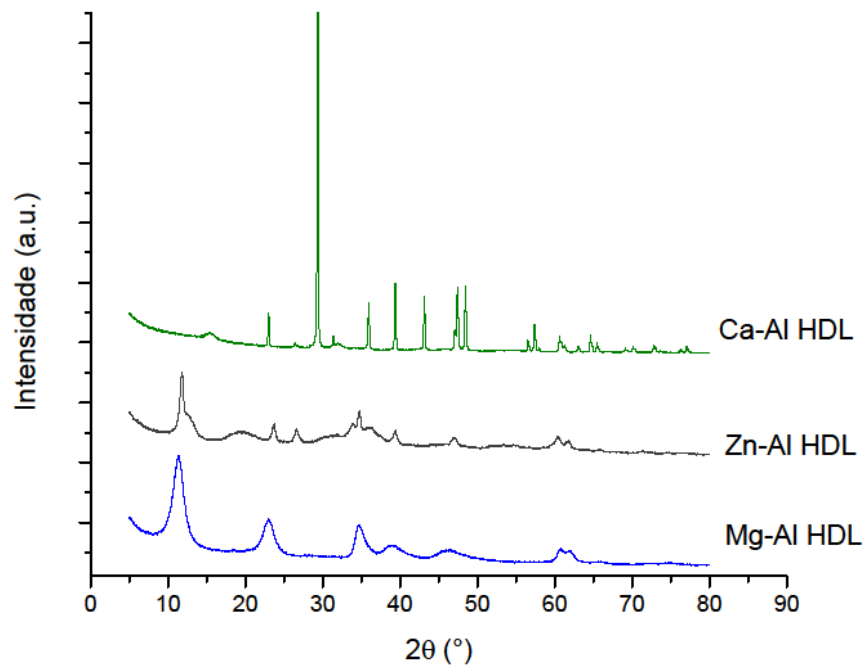


Figura 8: Difractogramas de Raios-X dos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TG/DTA)

Os perfis TG-DTA estão na Figura 9. Observou-se que Mg-Al e Zn-Al HDLs apresentaram dois intervalos de decomposição de massa, em concordância com resultados típicos para as hidrotalcitas (LOPEZ et al., 1997; ROJAS et al., 2008). Na primeira faixa, entre a temperatura ambiente até aproximadamente 200 ° C, a perda de massa pode ser atribuída à perda da água adsorvida superficialmente e da água interlamelar. A segunda decomposição térmica ocorreu em uma faixa de temperatura entre 200 e 400° C. A perda de massa nesta faixa é devido à desidroxilação e a decomposição do ânion carbonato intercalado. Em temperaturas mais altas, a perda de massa corresponde à formação do óxido misto e ao colapso da estrutura lamelar (LUENGO et al., 2017; ROSSET e PEREZ-LOPEZ, 2018). O hidroxicarbonato Ca-Al HDL apresentou uma boa estabilidade térmica até 300 ° C, demonstrando degradação estrutural em torno de 750 ° C. Embora na análise de DRX tenha sido verificada apenas a presença de CaCO_3 , na análise termogravimétrica evidenciou-se a presença de outro composto na sua estrutura devido à perda de massa à 350 ° C. Essa decomposição não corresponde ao carbonato

de cálcio, uma vez que sua degradação estrutural ocorre em temperaturas acima de 700 ° C, indicando a presença de alumínio no material (LEE et al., 2016).

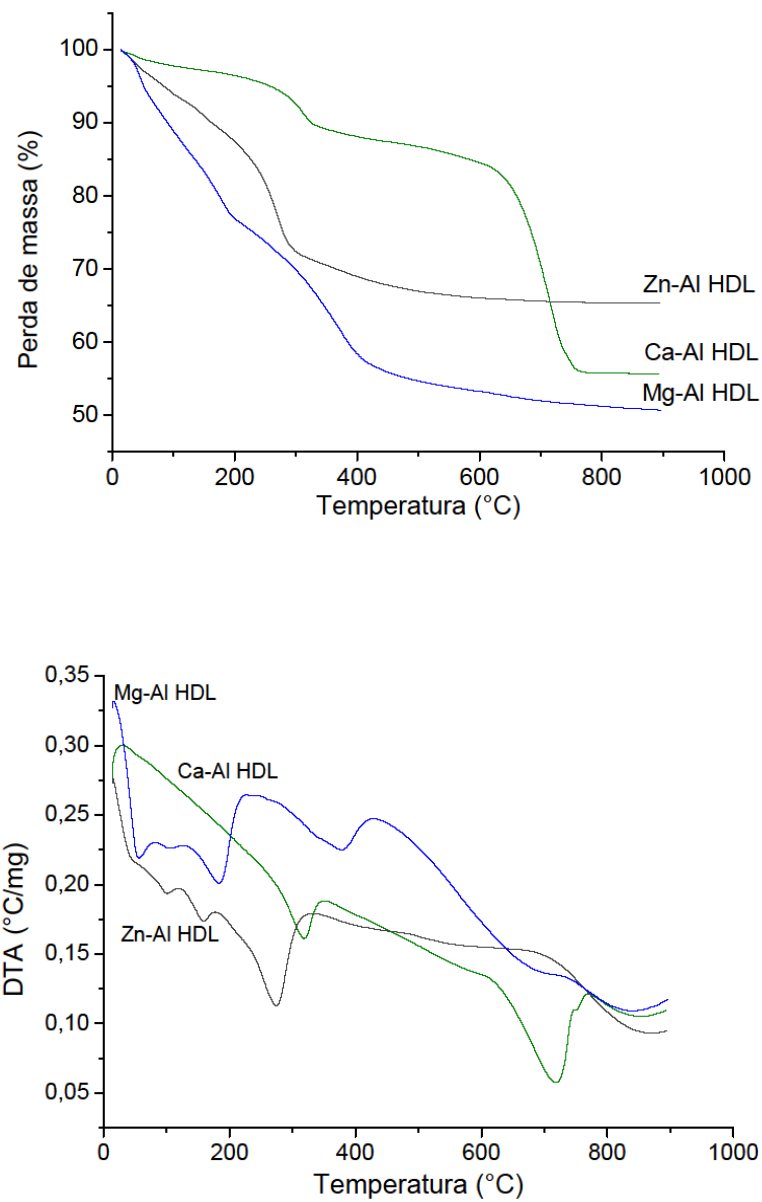


Figura 9: Perfis termogravimétricos dos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.

4.1.3 Área superficial específica (S_{BET})

Os Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs apresentaram uma área superficial específica de 93,7, 133,2 e 29,3 m²/g, respectivamente. Para adsorventes, um valor elevado de área superficial pode oferecer mais sítios ativos de adsorção. Portanto, os Mg-Al e Zn-Al HDLs podem ter uma capacidade de adsorção maior do que o Ca-Al HDL. As isotermas típicas de adsorção-dessorção de nitrogênio estão apresentadas na Figura 10. Os Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs exibem curvas de histerese com formato característico das isotermas de adsorção tipo IV (de acordo com a classificação IUPAC), as quais estão associadas a materiais mesoporosos. Todos os materiais sintetizados apresentam o formato da sua histerese do tipo H3, que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fenda. A histerese do tipo H3 caracteriza-se por dois ramos assintóticos relativamente à vertical $P/P_0 = 1$ (TRIANTAFYLLIDIS et al., 2010).

De acordo com a IUPAC (1985), a porosidade total é classificada em três grupos: microporos (poros com diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (poros com diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros com diâmetro maior que 50 nm). O tamanho define a acessibilidade do adsorvato aos poros do adsorvente. Desta forma, moléculas pequenas podem acessar microporos, enquanto que moléculas maiores tem acesso apenas a mesoporos e macroporos.

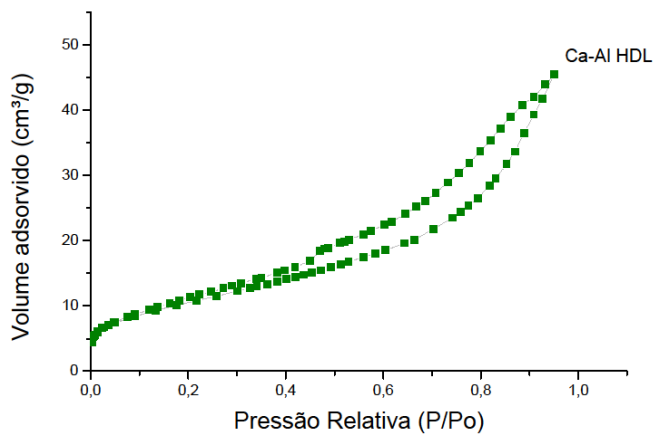
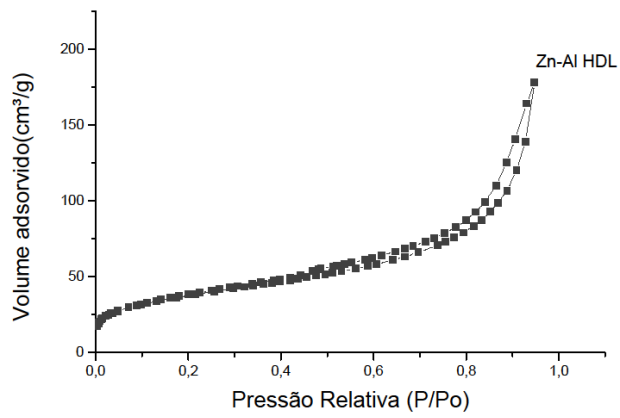
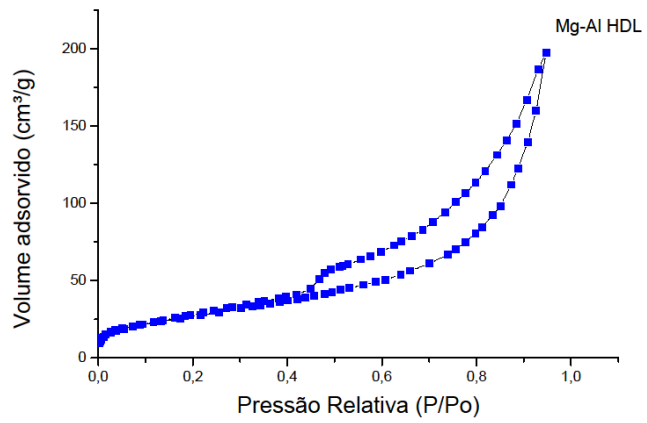


Figura 10: Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 dos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.

4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR dos materiais sintetizados estão exibidos na Figura 11. Os Mg-Al e Zn-Al HDLs apresentam bandas larga e intensa a $3350,60\text{ cm}^{-1}$ e $3308,67\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, que é atribuída ao estiramento do grupo OH das moléculas de água de hidratação e às hidroxilas das lamelas, comuns a todos os HDLs. Além disso, observa-se bandas intensas a $1634,89\text{ cm}^{-1}$ e $1427,90\text{ cm}^{-1}$, para Mg-Al e Zn-Al HDLs respectivamente, atribuídas à deformação angular das moléculas de água (YU e CHEN, 2015). E também, as bandas $1359,22\text{ cm}^{-1}$ e $834,13\text{ cm}^{-1}$ para Mg-Al e Zn-Al HDLs são atribuídas ao estiramento simétrico do carbonato interlamelar (YANG et al., 2014; LUENGO et al., 2017).

Os espectros FTIR do hidroxicarbonato Ca-Al HDL ajudaram a distinguir as três diferentes tipos de fases cristalinas do carbonato de cálcio: calcita, aragonita e vaterita. O Ca-Al HDL apresentou bandas características de calcita e vaterita a $874,2\text{ cm}^{-1}$ e $1096,71\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (LI e MANN, 2002; CHEN et al., 2018).

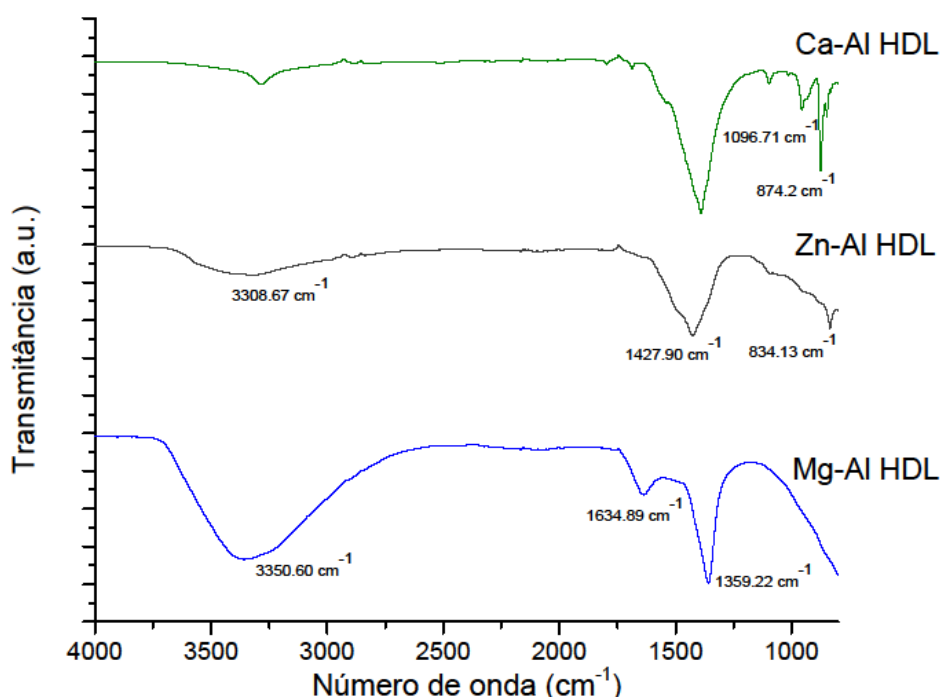


Figura 11: Espectros FTIR dos Mg-Al (a), Zn-Al (b) e Ca-Al (c) HDLs.

4.2 Ensaios de adsorção em soluções aquosas

4.2.1 Ensaio de adsorção com uma solução aquosa contendo somente um ânion

Foram realizados ensaios com cada um dos ânions individualmente para verificar o potencial de remoção dos HDLs. Foram avaliados os ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato, na concentração de 100 mg/L e tempo de contato de 5 h. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 12 e estão disponíveis no Apêndice A.

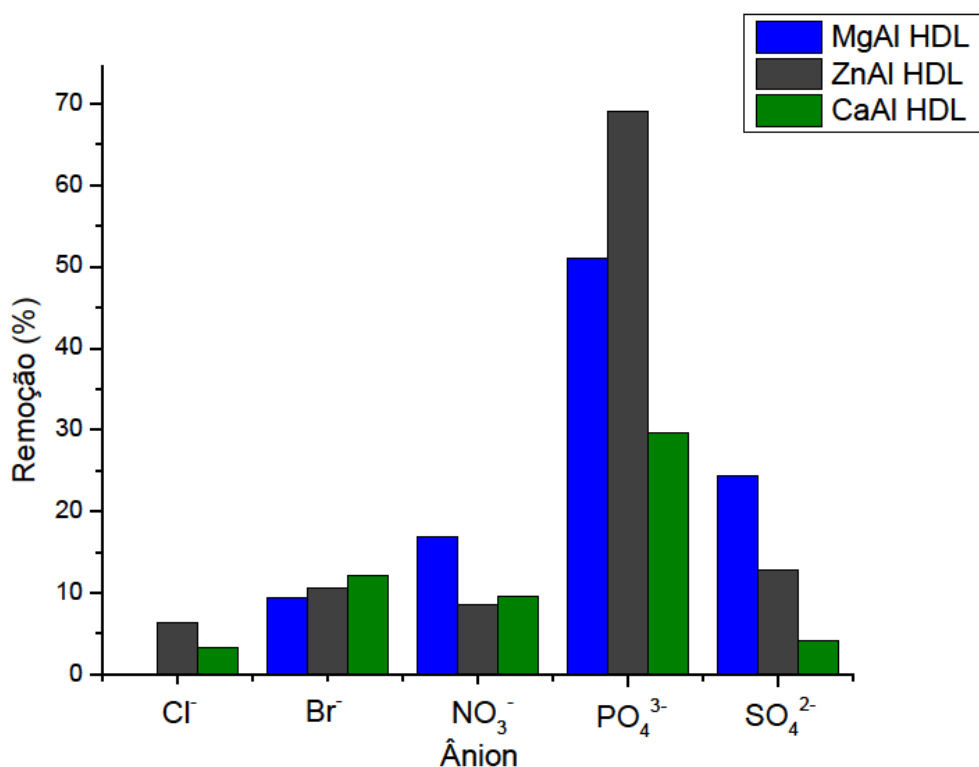


Figura 12: Ensaio de remoção individual para os ânions cloreto (Cl⁻), brometo (Br⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻) e sulfato (SO₄²⁻).

É possível notar que o ânion fosfato obteve o maior valor de remoção para os três adsorventes entre os cinco ânions analisados, alcançando valores de remoção de 51%, 69,07% e 29,6% utilizando os adsorventes Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs respectivamente. O ânion polivalente sulfato também apresentou valores ligeiramente superiores de remoção de 24,34% e 12,76%, utilizando os adsorventes Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente, quando comparado aos outros ânions monovalentes. Estudos realizados por Das et al. (2006), Lv et al. (2008) e Halajnia et al. (2013) mostraram que os compostos do tipo hidrotalcita geralmente

possuem maior afinidade para ânions inorgânicos multivalentes em comparação com ânions inorgânicos monovalentes.

É possível observar uma capacidade de remoção inferior do hidroxicarbonato Ca-Al HDL quando comparado aos outros dois adsorventes. Somente para a remoção do ânion brometo foi obtido um desempenho superior a ambos HDLs, alcançando uma remoção de 12,16%. A menor capacidade de remoção deve-se ao fato de que o Ca-Al HDL, além de possuir uma área superficial específica menor, não formou a estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita a qual apresenta uma região interlamelar flexível que é acessível para várias espécies aniônicas.

O pH das soluções aquosas antes de serem colocadas em contato com os adsorventes e após os ensaios de adsorção foram medidos e estão apresentados Tabela 5. Os ânions monovalentes Cl^- e Br^- obtiveram remoções inferiores a 15%, enquanto que o ânion NO_3^- obteve uma taxa de remoção superior a esse valor somente para o adsorvente Mg-Al HDL. A baixa adsorção desses ânions pode ser devido ao fato de que em pHs elevados, o aumento da presença de ânions hidróxidos (OH^-) em solução contribui para o aumento da concorrência entre os ânions monovalentes para os sítios de adsorção.

Tabela 5: Variação do pH das soluções com os ânions antes e após os ensaios de adsorção.

Soluções	pH inicial	pH final Mg-Al HDL	pH final Zn-Al HDL	pH final Ca-Al HDL
NaCl	7,21	9,11	9,24	11,9
K ₂ SO ₄	6,39	8,20	8,31	9,13
KBr	6,54	8,87	9,05	9,53
KNO ₃	7,19	8,75	8,45	8,95
KH ₂ PO ₄	4,24	5,61	6,0	7,29

Ânions monovalentes são adsorvidos mais dificilmente do que ânions multivalentes na estrutura dos HDLs (LV et al., 2006). Estudos têm sido desenvolvidos utilizando HDLs na sua forma calcinada para a remoção de ânions monovalentes. Ao realizar a ativação térmica do HDL, pode ocorrer a reconstrução estrutural através do “efeito memória”. Assim, ao expor o

HDL calcinado a ânions em uma solução aquosa, os ânions podem ser absorvidos e a estrutura do HDL reconstruída. Lv et al. (2008) investigaram a remoção de brometo de água utilizando Mg-Al HDLs calcinados a 500°C durante 3 h. Com uma dosagem ótima de adsorvente de 1 g/L, obtiveram uma remoção de brometo de 91,6%. Realizaram também uma avaliação da capacidade de adsorção q_e utilizando o material calcinado e o material na sua estrutura original. Ao estudar a capacidade de remoção do ânion brometo, o HDL não calcinado apresentou uma capacidade de adsorção de 27,5 mg/g, enquanto que o material calcinado apresentou um valor de 94,0 mg/g.

4.2.2 Ensaio de adsorção com uma solução aquosa multi-ânion

Para a avaliação dos ensaios de remoção de ânions presentes em um mesmo meio reacional, primeiramente foi analisada a solução Multi-ânion 1, a qual possuía a presença dos cinco ânions Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} em solução, todos com a mesma concentração de 100 mg/L totalizando uma concentração de 500 mg/L no meio reacional. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6: Ensaio de remoção com a presença dos cinco ânions juntos em solução. Análise da solução Multi-ânion 1.

Ânion	Mg-Al HDL		Zn-Al HDL		Ca-Al HDL	
	Remoção (%)	Remoção (%)	Remoção (%)	Remoção (%)	Remoção (%)	Remoção (%)
	Ensaio Individual	Ensaio Multi-ânion 1	Ensaio Individual	Ensaio Multi-ânion 1	Ensaio Individual	Ensaio Multi-ânion 1
Cl^-	0,00	0,00	6,34	0,00	3,33	0,00
Br^-	9,41	1,66	10,56	5,84	12,16	2,81
NO_3^-	16,82	1,23	8,55	7,33	9,52	4,27
PO_4^{3-}	51,00	50,81	69,07	54,56	29,60	18,11
SO_4^{2-}	24,34	6,79	12,76	8,35	4,09	0,00

Através dos resultados obtidos, nota-se um decréscimo na remoção de todos os ânions quando comparado às respectivas remoções dos ensaios individuais. A competição entre os ânions pelos sítios de adsorção gerou menores remoções. Entretanto, para o adsorvente Mg-Al HDL, a presença de outros ânions em solução praticamente não afetou a taxa de remoção do

ânion fosfato. Já para os adsorventes Zn-Al e Ca-Al HDLs, a taxa de remoção do ânion fosfato apresentou uma diminuição em torno de 15% e 12%, respectivamente, quando comparada aos ensaios individuais. Apesar de que o ânion sulfato obteve diminuição nos seus valores de remoção no ensaio multi-ânion, ainda assim apresentou remoções maiores de adsorção pelos HDLs quando comparado aos ânions monovalentes. Logo, foi observada novamente a preferência pelos ânions com maior carga efetiva, o fosfato e o sulfato. Das et al. (2006) estudaram o efeito de ânions coexistentes na adsorção de fosfato. O estudo mostrou uma diminuição de aproximadamente 25% na remoção de fosfato quando adicionado o ânion sulfato no meio reacional, enquanto que ânions monovalentes ocasionaram a diminuição da taxa de remoção em 15%.

Foram analisadas outras três soluções de multi-ânions para melhor compreender a influência da coexistência de ânions em um mesmo meio reacional no processo de adsorção. Os experimentos com essas soluções foram realizados somente para os adsorventes Mg-Al e Zn-Al HDLs devido aos seus desempenhos superiores no ensaio de adsorção com a solução Multi-ânion 1.

Os resultados obtidos para os adsorventes Mg-Al e Zn-Al HDLs estão exibidos nas Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente. Para ambos os adsorventes, nota-se que a remoção de ânions aumenta com a diminuição da concentração total das soluções aquosas multi-ânion. Portanto, é possível afirmar que o processo de adsorção com diversos ânions é mais efetivo em soluções aquosas com menores concentrações. Percebe-se novamente a seletividade dos Mg-Al e Zn-Al HDLs para o ânion fosfato, apresentando também um aumento na sua remoção com a diminuição da concentração total das soluções. Além da adsorção seletiva para o fosfato, entre os ânions presentes em solução, os sítios ativos de adsorção apresentaram uma preferência pelo ânion polivalente sulfato. Ao realizar o ensaio de adsorção com a solução Multi-ânion 3, sem a presença do ânion fosfato, a remoção de sulfato aumenta consideravelmente. Também é observado no ensaio de adsorção com a solução Multi-ânion 3 que os ânions cloreto, brometo e nitrato obtiveram valores de remoções superiores quando comparado aos ensaios com as outras soluções multi-ânion. Logo, pode-se concluir que os ânions de maior valência tem um efeito interferente mais significativo do que os ânions monovalentes no processo de adsorção utilizando HDLs.

Tabela 7: Remoções com as soluções Multi-ânion 1, 2, 3 e 4 com o adsorvente Mg-Al HDL.

Ensaio multiânions – Remoções (%)				
Ânion	Multi-ânion 1	Multi-ânion 2	Multi-ânion 3	Multi-ânion 4
	(500 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ (100 mg/L)	(250 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ (50 mg/L)	(100 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (25 mg/L)	(100 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ (20 mg/L)
Cl ⁻	0,00	0,00	10,27	0,00
Br ⁻	1,66	0,00	14,20	0,00
NO ₃ ⁻	1,23	0,00	11,16	0,00
PO ₄ ³⁻	50,81	71,46	-	97,00
SO ₄ ²⁻	6,79	13,38	63,14	42,77

Tabela 8: Remoções com as soluções Multi-ânion 1, 2, 3 e 4 com o adsorvente Zn-Al HDL.

Ensaio multiânions – Remoções (%)				
Ânion	Multi-ânion 1	Multi-ânion 2	Multi-ânion 3	Multi-ânion 4
	(500 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ (100 mg/L)	(250 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ (50 mg/L)	(100 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (25 mg/L)	(100 mg/L) Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ (20 mg/L)
Cl ⁻	0,00	5,95	11,47	0,00
Br ⁻	5,84	7,81	10,00	0,00
NO ₃ ⁻	7,33	4,74	9,33	0,00
PO ₄ ³⁻	54,56	78,12	-	97,48
SO ₄ ²⁻	8,35	8,49	45,6	21,15

4.2.3 Ensaio de adsorção individual para o ânion fosfato

Devido ao fato de que o fosfato apresentou uma taxa de remoção superior aos outros ânions avaliados no ensaio individual e nos ensaios multi-ânions, foi realizado um estudo mais detalhado dos fatores influenciadores no seu processo de adsorção. Foram avaliados: o efeito da dosagem de adsorvente, o efeito do tempo de contato, a cinética e as isotermas de adsorção.

4.2.3.1 Efeito da dosagem de adsorvente

A influência da dosagem dos adsorventes Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs na remoção do ânion fosfato em solução aquosa foi determinada em pH natural da solução igual a 4,24 e tempo

de contato de 5 h. Para os ensaios de adsorção, foi preparada uma solução de fosfato com uma concentração de 100 mg/L diferentes quantidades de cada HDL (1 a 5 g/L). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 13 e estão disponíveis no Apêndice B.

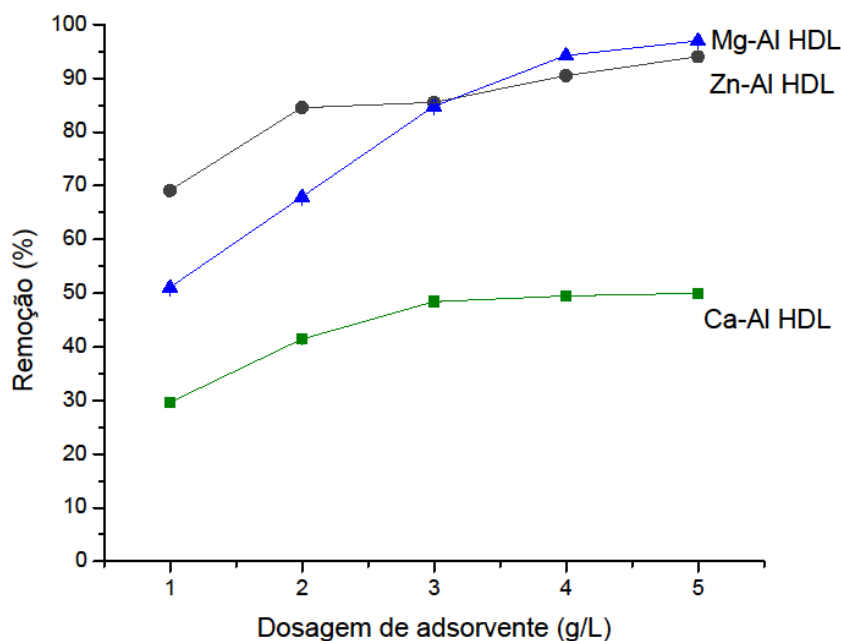


Figura 13: Efeito da dosagem de adsorvente para Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al HDLs.

Através dos resultados exibidos na Figura 13, nota-se que a remoção de fosfato aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente. O aumento da quantidade de adsorvente no meio reacional possibilita a redução de fosfato em solução devido ao aumento da área total de adsorção disponível (ZANELLA, 2012). Ambos Mg-Al e Zn-Al HDLs apresentaram remoção de fosfato, atingindo uma remoção superior a 50% quando utilizado apenas 1 g/L de adsorvente. Mg-Al e Zn-Al HDLs alcançaram valores máximos de remoção 97% e 94%, respectivamente, quando foi utilizada uma dosagem de 5 g/L. Foi determinado como dosagem ótima 4 e 3 g/L para Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente, pois alia o máximo de adsorção na menor quantidade possível de adsorvente.

Já o hidroxicarbonato Ca-Al HDL apresentou valores inferiores de remoção de fosfato. É possível observar que mesmo com o aumento da dosagem de adsorvente no meio reacional, entre 2 e 5 g/L a taxa de remoção de fosfato aumenta somente em torno de 10%. Na sua dosagem máxima, alcançou apenas 50% de remoção. Nota-se um melhor desempenho para os materiais

sintetizados que formaram a estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita. Isso deve ao fato de que além da sua maior área superficial, a sua estrutura apresenta uma região interlamelar flexível que é acessível para várias espécies aniônicas. O material Ca-Al HDL não foi posteriormente avaliado nos outros estudos devido ao seu menor desempenho.

4.2.3.2 Efeito do tempo de contato

A influência do tempo de contato no processo de adsorção foi conduzida em pH natural da solução igual a 4,24 e à temperatura ambiente. Nos experimentos, foi utilizada solução de fosfato com concentração de 100 mg/L com a dosagem ótima dos adsorventes de 4 e 3 g/L para Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente. Os ensaios de adsorção foram analisados no intervalo de tempo entre 5 e 300 min. O efeito do tempo de contato na remoção do ânion fosfato está apresentado na Figura 14 e estão disponíveis no Apêndice C.

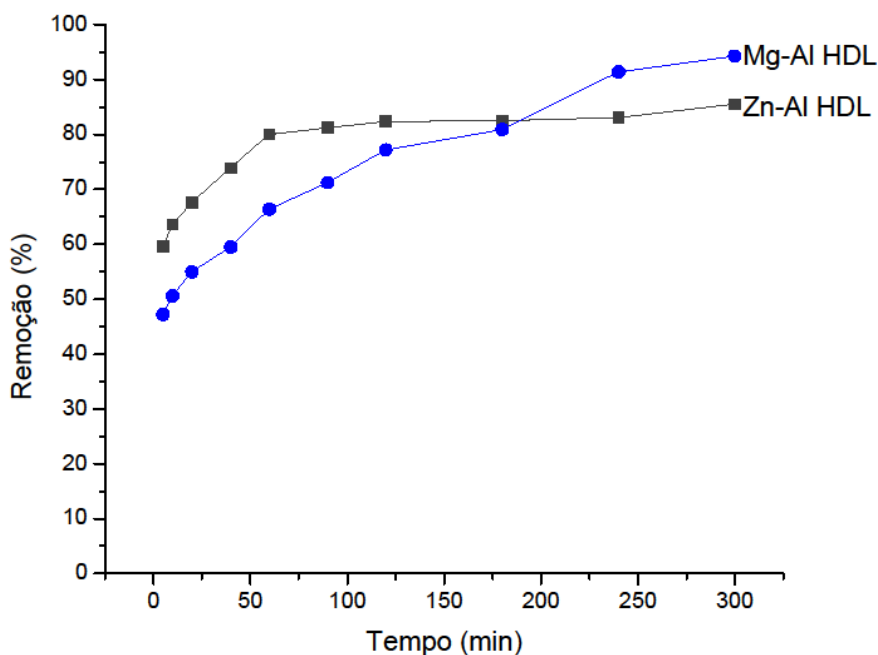


Figura 14: Efeito do tempo de contato para Mg-Al e Zn-Al HDLs.

De acordo com os resultados demonstrados na Figura 14, nota-se que o processo de adsorção de fosfato ocorre rapidamente na superfície dos HDLs. Em apenas 10 minutos de tempo de contato, ocorre a remoção de mais de 50% do ânion fosfato para ambos materiais. Para o adsorvente Mg-Al HDL, a adsorção de fosfato ocorre rapidamente nos minutos iniciais

e logo após a remoção aumenta lentamente até 240 min quando começa a atingir o equilíbrio com valor de remoção de 91,39%. O material Zn-Al HDL alcança rapidamente o equilíbrio após 60 min com uma taxa de remoção de fosfato de 80%. Este comportamento com uma rápida adsorção inicial de ânion seguida por um processo mais lento até atingir o equilíbrio completo foi relatado em estudos anteriores (HOSNI e SRASRA, 2010; NOVILLO et al., 2014; THEISS et al., 2014; KAMEDA et al., 2015). A remoção rápida e o alcance do equilíbrio em um curto período de tempo indicam que os materiais utilizados são adsorventes eficientes na remoção do ânion fosfato.

Devido às cargas positivas das lamelas, os HDLs interagem fortemente com espécies aniônicas no meio. A remoção de ânions pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes: adsorção na superfície externa (processo rápido) e troca aniônica (processo lento). Geralmente, o processo de adsorção é mais rápido que a troca aniônica devido às fortes interações entre os íons negativos e a superfície externa positiva, enquanto a troca aniônica é um processo de difusão (HOSNI e SRASRA, 2010).

Foi determinado como tempo de contato ótimo para cada adsorvente o ponto inicial de equilíbrio do meio reacional. Para Mg-Al e Zn-Al HDLs foram definidos 240 min e 60 min, respectivamente.

4.2.3.3 Cinética de adsorção

Acredita-se que três mecanismos estejam envolvidos na adsorção de ânions por HDLs: transferência de massa externa (difusão entre a superfície externa do adsorvente e a solução aquosa), transporte intraparticular e quimissorção (processo de adsorção geralmente controlado pela formação de ligações) (NOVILLO et al., 2014). Para identificar o mecanismo dominante de adsorção de fosfato pelos HDLs, foram utilizados os modelos de cinética pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O ajuste dos dados experimentais aos modelos está exibido na Figura 15.

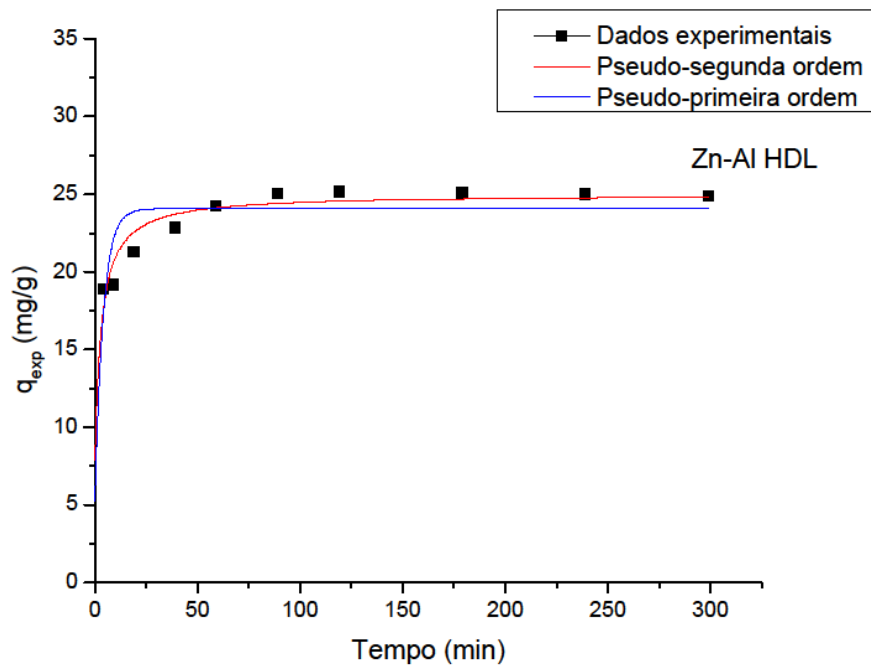
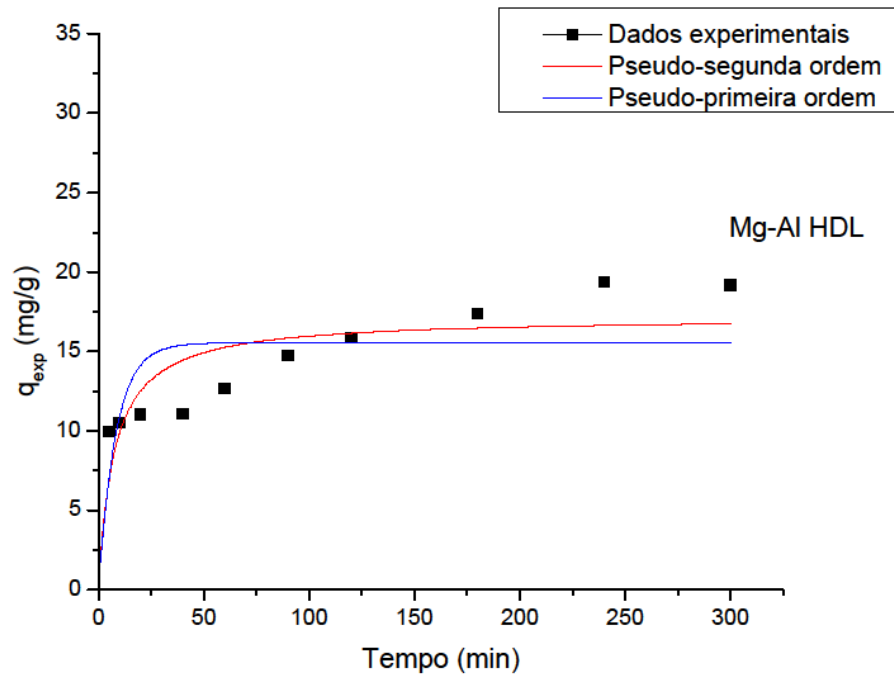


Figura 15: Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.

Os parâmetros e coeficientes de determinação obtidos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão representados na Tabela 9. Observou-se que os coeficientes de determinação R^2 do modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram valores superiores ao do modelo de pseudo-primeira ordem para ambos HDLs. Além disso, os valores da capacidade de adsorção q_e obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem estão mais próximos dos valores obtidos experimentalmente, indicando a aplicabilidade deste modelo. Tais resultados estão de acordo com estudos anteriores que descreveram a adsorção de fosfato em HDLs através do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (HALAJNIA et al., 2013; NOVILLO et al., 2014; YANG et al., 2014).

Tabela 9: Constantes de adsorção e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e da pseudo-segunda ordem da adsorção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.

Adsorvente	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		q_1 (mg/g)	k_1	R^2	q_2 (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2
Mg-Al HDL	19,16	15,53	0,1196	0,8623	17,15	0,0077	0,9211
Zn-Al HDL	24,91	24,07	0,2451	0,9713	24,99	0,0184	0,9932

4.2.3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas através da utilização de diferentes soluções de fosfato com concentrações iniciais entre 10 e 400 mg/L. Nos experimentos, foi utilizada a dosagem e tempo ótimo de cada adsorvente: 4 g/L e 240 min para Mg-Al HDL, 3 g/L e 60 min para Zn-Al HDL. Os dados experimentais ajustados aos modelos de Langmuir Freundlich e Sips estão apresentados na Figura 16 e os dados estão disponíveis no Apêndice D. Através dos dados experimentais exibidos na Figura 16, nota-se que a capacidade de adsorção q_e aumenta com a concentração de equilíbrio de fosfato em solução até a saturação do adsorvente. Logo após, os valores de q_e permanecem aproximadamente constante não aumentando com a concentração de fosfato na solução. Tal comportamento indica uma alta afinidade dos adsorventes com o ânion fosfato em baixas concentrações.

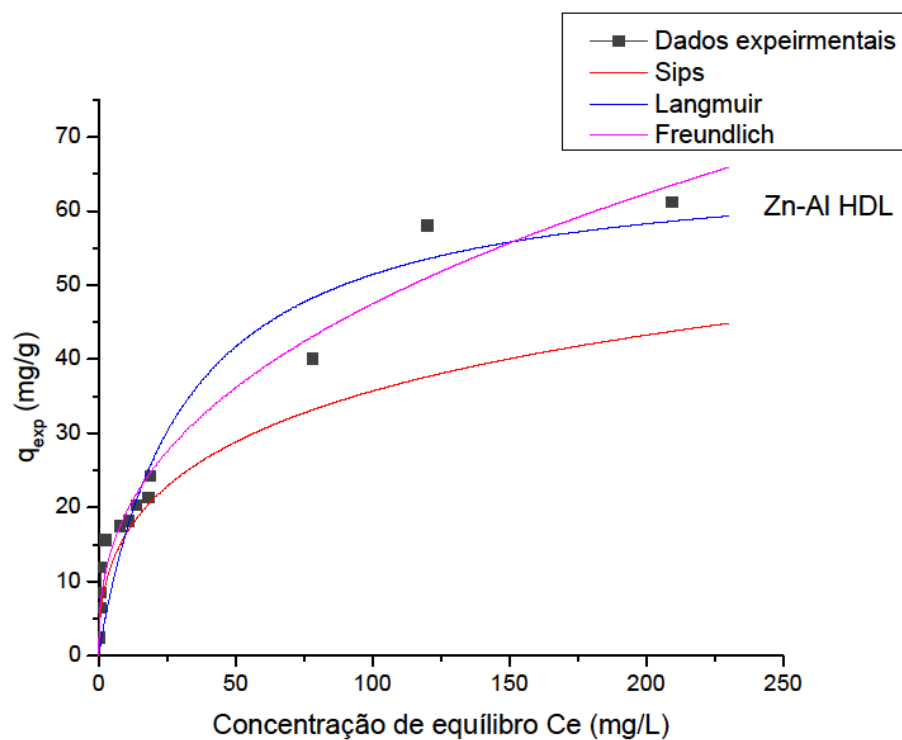
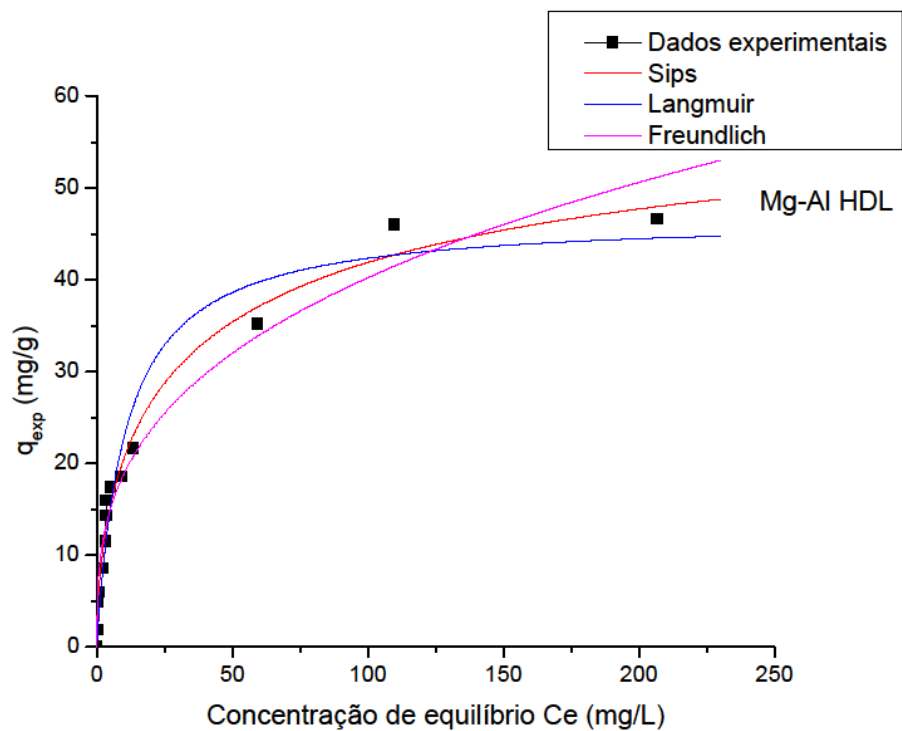


Figura 16: Isotermas de adsorção do ânion fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos três modelos estão apresentados na Tabela 10. Comparando os valores de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}), pode-se concluir que o processo de adsorção de fosfato se ajusta melhor ao modelo Sips com $R^2_{aj} = 0,9806$ para Mg-Al HDL e ao modelo Freundlich com $R^2_{aj} = 0,9701$ para Zn-Al HDL. O valor calculado de $1/n$ na equação de Freundlich indicou um processo de adsorção favorável para ambos adsorventes. Além disso, com base nos valores de q_m calculado pelas equações de Langmuir e Sips, a capacidade de adsorção de fosfato para o Zn-Al HDL foi maior do que para o Mg-Al HDL. Os valores "m" obtidos a partir do modelo Sips indicaram um processo de adsorção heterogêneo e em vários sítios de adsorção.

Tabela 10: Constantes de Langmuir, Freundlich e Sips e coeficientes de correlação para adsorção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs.

Modelo	Mg-Al HDL	Zn-Al HDL
Langmuir		
q_m (mg/g)	46,82	67,24
k_l (L/mg)	0,094	0,032
R^2	0,9603	0,9130
R^2_{aj}	0,9570	0,9057
Freundlich		
$k_f ((\text{mg/g})(\text{mg/L})^{-1/n})$	8,74	7,73
$1/n$	0,331	0,394
R^2	0,9668	0,9724
R^2_{aj}	0,9640	0,9701
Sips		
q_m (mg/g)	65,96	102,67
K_s (L/mg)	0,0256	0,0024
m	0,58	0,45
R^2	0,9836	0,9729
R^2_{aj}	0,9806	0,9680

Com base no modelo Sips, as capacidades máximas de adsorção obtidas neste trabalho foram 65,96 e 102,67 mg/g para Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente. A Tabela 11 compara as capacidades de adsorção de diferentes materiais com os HDLs estudados neste trabalho. Os resultados mostram que os materiais sintetizados neste estudo exibem desempenho similar a outros adsorventes. Além disso, os HDLs são simples de preparar, apresentam altas áreas de superfície e boa estabilidade térmica. Portanto, os Mg-Al e Zn-Al HDLs são adsorventes promissores para a remoção de fosfato em soluções aquosas.

Tabela 11: Diferentes adsorventes utilizados para a remoção de fosfato.

Adsorvente	Temperatura (°C)	pH	Dosagem de adsorvente (g/L)	Concentração de fosfato (mg/L)	Máxima capacidade de adsorção (mg/g)	Referência
Mg-Al HDL	25	-	4,0	10-400	65,96	Este trabalho
Zn-Al HDL	25	-	3,0	10-400	102,67	Este trabalho
Mg-Fe-Cl HDL calcinado	25	7	2	5-40	9,8	Ashekuzzaman e Jiang, 2017
Zn-Al HDL	25	-	1,6	200	68,4	Yang et al., 2014
Zeólita ZSM-5	22	6	5	200	59,8	Pham et al., 2019
Zeólita La ₂ O ₃	20	6	0,8	1,5	24,6	Ning et al., 2008
Óxido trimetálico Fe-Al-Mn	25	6,8	0,2	0-5	62,98	LÜ et al., 2013
Carvão ativado a base de Prosopis Juliflora	30	6,7	1	1-100	13,55	Manjunath and Kumar, 2018
Óxido binário Fe-Mn	25	5,6	0,2	2-40	33,2	Zhang et al., 2009
Hidróxido Fe-Al	25	4,5	1	10-200	51,81	Wang et al., 2013
Mg-Al HDL calcinado	29,85	6	1	30-70	51,47	Das et al., 2006
Mg-Fe HDL	25	8,4	5	1-1500	15,5	Seida e Nakano, 2002

4.2 Ensaios de adsorção em efluente real

O efluente bruto foi coletado diretamente de uma fábrica de máquinas agrícolas e não foi tratado previamente pela empresa. Os resultados obtidos nas análises de caracterização do efluente industrial estão exibidos na Tabela 12. O efluente é composto principalmente pelo ânion fosfato com uma concentração de 244,05 mg/L e apresenta baixas concentrações dos ânions fluoreto, cloreto, nitrato e sulfato. Além disso, os valores obtidos nas análises de TOC e sólidos voláteis indicam uma pequena presença de compostos orgânicos.

Tabela 12: Caracterização do efluente industrial.

Parâmetro	Efluente industrial
pH	6,65
Sólidos voláteis (%)	34,41
COT (mg/L)	24,85
Fluoreto (mg/L)	3,52
Cloreto (mg/L)	6,19
Nitrato (mg/L)	4,33
Fosfato (mg/L)	244,04
Sulfato (mg/L)	12,37

Para os experimentos de adsorção utilizando efluente industrial, os adsorventes Mg-Al e Zn-Al HDLs foram testados, devido aos seus melhores desempenhos nos estudos de adsorção em soluções aquosas. De acordo com os resultados da Tabela 13, é possível observar que uma dosagem de adsorvente mais alta precisa ser utilizada para obter uma remoção satisfatória do ânion fosfato. Ambos adsorventes apresentaram um comportamento de remoção similar.

A concentração dos ânions cloreto, nitrato e sulfato permaneceu inalterada durante os ensaios de adsorção, ocorrendo o processo de remoção apenas para o fosfato. Apesar de estarem presentes no efluente industrial em pequenas concentrações e não terem sido adsorvidos, a presença dos ânions cloreto, nitrato e sulfato em solução pode ter interferido na adsorção do fosfato. Sendo assim, seria necessária a utilização de uma dosagem mais alta para um processo efetivo de remoção.

Tabela 13: Remoção de fosfato com Mg-Al e Zn-Al HDLs em efluente industrial.

Dosagem de adsorvente (g/L)	Mg-Al HDL Remoção (%)	Zn-Al HDL Remoção (%)
1	38,89	34,22
3	55,72	53,31
5	73,67	67,13

Foi alcançada uma remoção de fosfato de 73,67 % e de 67,13% para Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente, com uma dosagem de adsorvente de 5 g/L. Como foram obtidos resultados satisfatórios utilizando um efluente proveniente de atividades industriais, tal fato indica a aplicabilidade da técnica de adsorção para tratamento de efluentes. O padrão estabelecido para o limite máximo de descarga de fósforo pela organização Mundial de Saúde (OMS) é de 0,5 a 1 mg/L (KARTASHEVSKY et al., 2015). Como os métodos de tratamento de efluentes convencionais, processos biológicos e físico-químicos, não são capazes de reduzir a tais concentrações de fosfato no efluente final, o processo de adsorção pode ser incorporado como um tratamento adicional. Assim, esta técnica pode ser utilizada como um método de tratamento terciário para atender o limite de descarga de fosfato em ambientes aquáticos.

Capítulo V

5. CONCLUSÕES

5.1 Conclusões e considerações finais

Neste trabalho foram sintetizados os adsorventes hidróxidos duplos lamelares compostos dos cátions metálicos Mg-Al, Zn-Al e Ca-Al, dos quais foram avaliadas as suas propriedades químicas e texturais. Os HDLs foram aplicados para a remoção de ânions de soluções aquosas e de um efluente industrial através do processo de adsorção.

Através das análises de DRX, TG/DTA e FTIR, observou-se que apenas os materiais Mg-Al e Zn-Al formaram a estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita. Zn-Al HDL apresentou o valor mais elevado de área superficial BET entre os três materiais sintetizados, com um valor de 133,2 m²/g, enquanto que Mg-Al e Ca-Al HDLs apresentaram valores de 93,7 e 29,3 m²/g, respectivamente.

Nos ensaios de remoção individual para os ânions cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato, o fosfato obteve a taxa de remoção mais significativa seguida pelo sulfato. Além dos ensaios individuais, foram analisadas quatro soluções multi-ânions para analisar a influência da coexistência aniônica em um mesmo meio reacional no processo de adsorção. Foi observada uma diminuição na taxa de remoção de todos os ânions quando comparado às respectivas remoções nos ensaios individuais. Notou-se a seletividade dos Mg-Al e Zn-Al HDLs com o

ânion fosfato. Além disso, o material Ca-Al HDL apresentou uma menor capacidade de remoção em todos os ensaios quando comparado aos outros dois adsorventes.

Nos ensaios de adsorção individual para o ânion fosfato, ao utilizar uma dosagem de 5 g/L em solução aquosa, ambos Mg-Al e Zn-Al HDLs atingiram remoção de fosfato maior que 90%, enquanto que Ca-Al HDL atingiu apenas 50%. Experimentos do tempo de contato indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor descreveu a cinética de adsorção de fosfato. Os ajuste dos dados experimentais às isothermas mostraram que a adsorção de fosfato pelos Mg-Al e Zn-Al HDLs está de acordo com os modelos de Sips e Freundlich, respectivamente. Os valores da máxima capacidade de adsorção dos Mg-Al e Zn-Al HDLs são similares a outros adsorventes publicados em estudos anteriores.

Foi avaliada a aplicabilidade industrial do processo de adsorção para a remoção de fosfato de soluções utilizando um efluente real. Com uma dosagem de adsorvente de 5 g/L, foi obtida remoção de fosfato de 73,67 % e de 67,13% para Mg-Al e Zn-Al HDLs, respectivamente. Portanto, a partir destes resultados é possível afirmar que os materiais Mg-Al e Zn-Al HDLs podem ser utilizados com adsorventes eficazes para a remoção de fosfato de efluentes industriais através de um tratamento terciário.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar testes de adsorção com HDLs calcinados com o objetivo de realizar uma comparação da remoção de ânions com HDLs na sua forma original;
- Avaliar a capacidade de regeneração e possibilidade de reutilização dos HDLs na sua forma calcinada para analisar o número máximo de ciclos de reconstrução lamelar;
- Executar os ensaios de adsorção variando a faixa de temperatura, valor de pH inicial da solução e diferentes velocidades de agitação para obter as melhores condições experimentais de reação;
- Modificar a combinação de cátions metálicos divalentes e trivalentes utilizados na estrutura do HDL. E também, estudar diferentes relações atômicas de cátions

em cada composição para avaliar a influência das modificações estruturais no processo de adsorção;

- Explorar outras possíveis aplicações dos HDLs como fármacos, trocadores iônicos e catalisadores;
- Testar o uso de HDLs na remoção de outros poluentes, como corantes e cátions;
- Utilizar outras técnicas de caracterização como MEV, EDX e espectrometria de absorção atômica para melhor avaliar os HDLs.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, I. M.; GASSER, M. S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃ layered double hydroxide (LDH). **Applied Surface Science**, v. 259, p. 650–656, 2012.

ASHEKUZZAMAN, S. M.; JIANG, Jia Qian. Strategic phosphate removal/recovery by a reusable Mg–Fe–Cl layered double hydroxide. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 107, p. 454–462, 2017.

BASTIANI, R. et al. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 193-202, 2004.

BENATTI, Cláudia Telles; TAVARES, Célia Regina Granhen; LENZI, Ervim. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 504-511, 2009.

BENVENUTI, J. Sílicas híbridas com impressão molecular para adsorção de compostos de taninos. 2015. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGEQ – UFRGS. Porto Alegre, 2015.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 493-504, 2011.

CALLADO, Nélia Henriques et al. Remoção biológica de fósforo em reator sequencial em batelada tratando esgoto sanitário sintético utilizando acetato de sódio como fonte exógena de carbono. **Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. FEMISCA, 28, p. 1-7, 2002.

CALVETE, T. Casca de Pinha-in natura e carvão ativo- Adsorvente para Remoção de Corantes em Efluentes Aquosos. 2011. Tese de Doutorado em Química. Programa de Pós graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGQ – UFRGS. Porto Alegre, 2011.

CANTÚ, Manuel et al. SO_x removal by calcined Mg-AlFe hydrotalcite-like materials: Effect of the chemical composition and the cerium incorporation method. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 24, p. 9715–9720, 2005.

CARDOSO, Lucelena Patricio. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃. Tese de Doutorado em Química. Universidade de São Paulo – PPGQ –USP. Ribeirão Preto, 2002.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991.

CHAO, Iara Regina Soares. Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água. Dissertação de mestrado em Engenharia. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2006.

CHEN, Tao et al. Crystallization of calcium carbonate mineral with hierarchical structures regulated by silk fibroin in microbial mineralization system. **Journal of Crystal Growth**, v. 493, p. 51–57, 2018.

CHITRAKAR, Ramesh et al. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 45–51, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

COOPER, M., GUTTERRES, M., MARCÍLIO, N.R. Environmental developments and researches in Brazilian leather sector. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, 95, 243-249, 2011.

CREPALDI, Eduardo L. et al. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2-3, p. 103-114, 2002.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

DA CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077–1081, 2007.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 93, p.135-224, 2001.

DAS, J. et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 32, n. 3–4, p. 252–260, 2006.

DÁVILA, I.V.J. Remoção de Vermelho Reativo 120 em Solução Aquosa Usando Hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como Sólidos Sorventes. 2016. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGEQ – UFRGS. Porto Alegre, 2016.

DE SOUZA, Liliane Gonçalves. Estudo da remoção de ânions de soluções aquosas por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares. Dissertação de mestrado em Química. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro – PPG TPQB - UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

DOTTO, Guilherme Luiz; COSTA, Jorge Alberto Vieira; PINTO, Luiz Antonio de Almeida. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1137-1143, 2013.

EL-KHAIARY, Mohammad I.; MALASH, Gihan F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3-4, p. 314-320, 2011.

FÉRIS, L. Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola De Engenharia, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul – PPGEM– UFRGS. Porto Alegre, 2001.

FORANO, C. et al. Chapter 13.1-Layered Double Hydroxides. **Developments in Clay Science**, v. 1, p. 1021–1095, 2006.

FORANO, Claude. Environmental remediation involving layered double hydroxides. **Interface Science and Technology**. Elsevier, 2004.

FREUNDLICH, Herbert. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1907.

GAN, Fangqun et al. Heterocoagulated clay-derived adsorbents for phosphate decontamination from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 23–30, 2016.

GERENTE, C. et al. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 37, n. 1, p. 41-127, 2007.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, n. 6–7, p. 1343–1368, 2008.

GOH, Kok Hui et al. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 818–827, 2010.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M. DE. Wastewater Reuse Focused on Industrial Applications Wastewater Reuse and Management. **London Springer**, 2013.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. **RSC Publishing**, 2015.

HALAJNIA, A. et al. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 80–81, p. 305–312, 2013.

HE, Hongmei et al. High adsorption selectivity of Zn-Al layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 225–231, 2010.

HOSNI, Khaled; SRASRA, Ezzeddine. Evaluation of phosphate removal from water by

calcined-LDH synthesized from the dolomite. **Colloid Journal**, v. 72, n. 3, p. 423-431, 2010.

HSU, L. C. et al. The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 242–249, 2007.

IFTEKHAR, Sidra et al. Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic. **Chemosphere**, v. 209, p. 470–479, 2018.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

JI, Huashun et al. Enhanced adsorption of bromate from aqueous solutions on ordered mesoporous Mg-Al layered double hydroxides (LDHs). **Journal of hazardous materials**, v. 334, p. 212-222, 2017.

JOHIR, M. A. H. et al. Phosphate adsorption from wastewater using zirconium (IV) hydroxide: Kinetics, thermodynamics and membrane filtration adsorption hybrid system studies. **Journal of Environmental Management**, v. 167, n. 3, p. 167–174, 2016.

KAMEDA, Tomohito et al. The simultaneous removal of calcium and chloride ions from calcium chloride solution using magnesium-aluminum oxide. **Water Research**, [s. l.], v. 37, n. 16, p. 4045–4050, 2003.

KAMEDA, Tomohito; KONDO, Eisuke; YOSHIOKA, Toshiaki. Equilibrium and kinetics studies on As (V) and Sb (V) removal by Fe²⁺-doped Mg–Al layered double hydroxides. **Journal of environmental management**, v. 151, p. 303-309, 2015.

KARTASHEVSKY, Moti; SEMIAT, Raphael; DOSORETZ, Carlos G. Phosphate adsorption on granular ferric hydroxide to increase product water recovery in reverse osmosis–desalination of secondary effluents. **Desalination**, v. 364, p. 53–61, 2015.

KUZAWA, Kazumichi et al. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 45–52, 2006.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEE, Seung-Woo et al. Behavior and characteristics of amorphous calcium carbonate and calcite using CaCO₃ film synthesis. **Materials & Design**, v. 112, p. 367-373, 2016.

LI, Mei; MANN, Stephen. Emergent Nanostructures: Water-Induced Mesoscale Transformation of Surfactant-Stabilized Amorphous Calcium Carbonate Nanoparticles in Reverse Microemulsions. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 11-12, p. 773-779, 2002.

LIANG, Xuefeng et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, n. 31, p. 122–131, 2013.

LOPEZ, T. et al. DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. **Materials Letters**, v. 31, n. 3-6, p. 311-316, 1997.

LU, Hongtao et al. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 276, p. 365–375, 2015.

LÜ, Jianbo et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe–Al–Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, v. 233, p. 146-154, 2013.

LUENGO, Carina V.; VOLPE, María A.; AVENA, Marcelo J. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4656–4662, 2017.

LV, Liang et al. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1130-1137, 2008.

LV, Liang et al. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 119-128, 2006.

LV, Liang et al. Phosphate removal and recovery with calcined layered double hydroxides as an adsorbent. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, v. 183, n. 2-3, p. 519-526, 2008.

MANJUNATH, S. V.; KUMAR, Mathava. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 525-534, 2018.

McCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill, 1993.

MELLA, B. Resíduo sólido de depilação como adsorvente de corantes para tingimento de couros. 2017. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGEQ – UFRGS. Porto Alegre, 2017.

MISHRA, Geetanjali; DASH, Barsha; PANDEY, Sony. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172-186, 2018.

MIYATA, Shigeo. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305–311, 1983.

NAIME FILHO, J. F. Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. 2009. Tese de Doutorado em Química. Universidade de São Paulo – PPGQ – USP. Ribeirão Preto, 2009.

NING, Ping et al. Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 6, p. 670-674, 2008.

NOVILLO, C. et al. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. **Fuel**, v. 138, p. 72–79, 2014.

NUR, T. et al. Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 93-102, 2014.

ÖZTÜRK, Neşe; BEKTAŞ, T. Ennil. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. **Journal of hazardous materials**, v. 112, n. 1-2, p. 155-162, 2004.

PAIKARAY, Susanta; HENDRY, M. Jim; ESSILFIE-DUGHAN, Joseph. Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. **Chemical Geology**, v. 345, p. 130-138, 2013.

PALMER, Sara J.; FROST, Ray L. Use of hydrotalcites for the removal of toxic anions from aqueous solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 19, p. 8969–8976, 2010.

PHAM, Thi-Huong et al. La-modified ZSM-5 zeolite beads for enhancement in removal and recovery of phosphate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 279, p. 37-44, 2019.

PICCIN, J. S. Resíduo Sólido da Indústria Coureira como Adsorvente Alternativo de Corantes. 2013. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGEQ – UFRGS. Porto Alegre, 2013.

PICCIN, Jeferson S. et al. Mass transfer models for the adsorption of Acid Red 357 and Acid Black 210 by tannery solid wastes. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, n. 3-4, p. 300-316, 2017.

PORTINHO, R. Aproveitamento do engaço da uva para remoção da cafeína por adsorção. 2016. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGEQ – UFRGS. Porto Alegre, 2016.

REIS, Márcio José dos. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas. Tese de Doutorado em Química. Universidade de São Paulo – PPGQ – USP. Ribeirão Preto, 2009.

RODRIGUES, J. Q. Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita. 2007. Dissertação de mestrado em Química. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGQ – UFRGS. Porto Alegre, 2007.

ROJAS, Ricardo et al. Intercalation of metal-EDTA complexes in Ni–Zn layered hydroxysalts and study of their thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1-3, p. 262-272, 2008.

ROSSET, Morgana; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Catalytic properties of Cu–Mg–Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 123, n. 2, p. 689-705, 2018.

SANTOS, Rodrigo Morais Menezes Dos et al. Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 132–139, 2017.

SEIDA, Yoshimi; NAKANO, Yoshio. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1306-1312, 2002.

SIPS, Robert. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

- TAIT, Stephan et al. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 762-772, 2009.
- TEIXEIRA, Mariana A. et al. Layered double hydroxides for remediation of industrial wastewater containing manganese and fluoride. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 275–284, 2018.
- THEISS, Frederick L. et al. 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.
- TICHIT, Didier; COQ, Bernard. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Cattech**, v. 7, n. 6, p. 206-217, 2003.
- TRIANAFYLLIDIS, Kostas S. et al. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 2, p. 427–436, 2010.
- VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 53–71, 1998.
- WAN, Stefan et al. Functionalizing biochar with Mg–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 246-253, 2017.
- WANG, Xin-Hua et al. Individual and competitive adsorption of Cr (VI) and phosphate onto synthetic Fe–Al hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 423, p. 42-49, 2013.
- YADAV, Deepak et al. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 402–409, 2015.
- YANG, Kun et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 124, p. 36–42, 2014.

YU, Yang; CHEN, J. Paul. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe–Mg–La tri-metal composite sorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 303–311, 2015.

YUE, Xianyang et al. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg–Al–Cl layered double hydroxide and mechanism insight. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 53, n. 11, p. 16–26, 2017.

ZANELLA, Odivan. Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: estudo de ciclos de sorção/regeneração. Dissertação de mestrado em Engenharia. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul – PPGEQ – UFRGS. Porto Alegre, 2012.

ZHANG, Gaosheng et al. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. **Journal of colloid and interface science**, v. 335, n. 2, p. 168-174, 2009.

ZHOU, Qingqing et al. Reactive orange 5 removal from aqueous solution using hydroxyl ammonium ionic liquids/layered double hydroxides intercalation composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 198-206, 2016.

ZHU, Mao Xu et al. Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: A case study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1–3, p. 163–171, 2005.

7. APÊNDICE A

Tabela 7.1: Resultados obtidos nos ensaios de remoção individual para os ânions cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}). Concentração inicial: 100 mg/L. Tempo de contato: 5 h.

Ânion	Remoção com Mg-Al HDL (%)	Remoção com Zn-Al HDL (%)	Remoção com Ca-Al HDL (%)
Cl^-	$0,00 \pm 0,02$	$6,34 \pm 0,01$	$3,33 \pm 0,005$
Br^-	$9,41 \pm 0,012$	$10,56 \pm 0,002$	$12,16 \pm 0,002$
NO_3^-	$16,82 \pm 0,022$	$8,55 \pm 0,003$	$9,52 \pm 0,001$
PO_4^{3-}	$51,00 \pm 0,007$	$69,07 \pm 0,01$	$29,60 \pm 0,005$
SO_4^{2-}	$24,34 \pm 0,013$	$12,76 \pm 0,0003$	$4,09 \pm 0,001$

8. APÊNDICE B

Tabela 8.1: Resultados obtidos nos ensaios do efeito da dosagem de adsorvente na remoção de fosfato. Concentração inicial de fosfato: 100 mg/L. Tempo de contato: 5 h.

Dosagem de adsorvente (g/L)	Remoção com Mg-Al HDL (%)	Remoção com Zn-Al HDL (%)	Remoção com Ca-Al HDL (%)
1	51,00 ± 0,011	69,07 ± 0,013	29,60 ± 0,003
2	67,87 ± 0,003	84,53 ± 0,011	41,4 ± 0,004
3	84,75 ± 0,004	85,54 ± 0,021	48,38 ± 0,017
4	94,28 ± 0,002	90,49 ± 0,017	49,50 ± 0,004
5	96,98 ± 0,001	94,02 ± 0,004	50 ± 0,051

9. APÊNDICE C

Tabela 9.1: Efeito do tempo de contato para Mg-Al e Zn-Al HDLs. Concentração inicial de fosfato: 100 mg/L. Dosagem de adsorvente: 4 g/L para Mg-Al HDL e 3 g/L para Zn-Al HDL.

Tempo (min)	Mg-Al HDL		Zn-Al HDL	
	q (mg/g)	Remoção (%)	q (mg/g)	Remoção (%)
5	9,95 ± 0,094	47,2 ± 0,005	18,92 ± 0,07	59,61 ± 0,002
10	10,53 ± 0,319	50,55 ± 0,011	19,17 ± 0,138	63,51 ± 0,002
20	11,04 ± 0,450	54,96 ± 0,016	21,30 ± 0,429	67,55 ± 0,017
40	11,07 ± 0,352	59,47 ± 0,016	22,85 ± 0,6	73,88 ± 0,013
60	12,67 ± 0,191	66,37 ± 0,012	24,23 ± 0,692	79,99 ± 0,016
90	14,76 ± 0,155	71,24 ± 0,003	25,03 ± 0,712	81,20 ± 0,023
120	15,83 ± 0,255	77,18 ± 0,004	25,18 ± 0,166	82,34 ± 0,007
180	17,37 ± 0,088	80,91 ± 0,002	25,08 ± 0,121	82,55 ± 0,009
240	19,36 ± 0,176	91,39 ± 0,007	25,00 ± 0,041	83,08 ± 0,014
300	19,16 ± 0,101	94,28 ± 0,007	24,91 ± 0,364	85,54 ± 0,016

10. APÊNDICE D

Tabela 10.1: Efeito da variação da concentração inicial de fosfato para Mg-Al HDL.

Condições ótimas: dosagem de 4 g/L e tempo de contato de 240 min.

C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	q (mg/g)
10	0,48	$1,91 \pm 0,253$
20	0,35	$4,89 \pm 0,784$
30	0,7	$5,99 \pm 0,042$
40	2,49	$8,60 \pm 0,125$
50	3,01	$11,49 \pm 0,530$
60	3,61	$14,29 \pm 0,890$
70	3,59	$15,99 \pm 0,609$
80	5,09	$17,37 \pm 0,398$
90	9,13	$18,51 \pm 0,018$
100	13,61	$21,66 \pm 0,258$
200	59,34	$35,16 \pm 1,639$
300	109,62	$46,03 \pm 0,415$
400	206,62	$46,64 \pm 0,021$

Tabela 10.2: Efeito da variação da concentração inicial de fosfato para Zn-Al HDL.

Condições ótimas: dosagem de 3 g/L e tempo de contato de 60 min.

C_i (mg/L)	C_f (mg/L)	q (mg/g)
10	0,47	$2,41 \pm 0,033$
20	0,63	$6,43 \pm 0,012$
30	0,87	$8,45 \pm 0,049$
40	0,97	$11,94 \pm 0,041$
50	2,53	$15,59 \pm 0,013$
60	7,95	$17,50 \pm 0,158$
70	10,99	$18,14 \pm 0,535$
80	13,78	$20,26 \pm 0,029$
90	18,36	$21,36 \pm 0,540$
100	19,12	$24,23 \pm 0,259$
200	78,29	$40,06 \pm 0,331$
300	120,19	$57,97 \pm 0,896$
400	209,56	$61,20 \pm 0,429$