

**JADERSON LOPES MILAGRES**

**PREPARO E AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE CÁLCIO  
E ALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE COBRE(II), NÍQUEL(II), ZINCO(II) E  
CROMO(VI) DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2015**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M637p  
2015

Milagres, Jaderson Lopes, 1990-

Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio na remoção de cobre(II), níquel(II), zinco(II) e cromo(VI) de solução aquosa / Jaderson Lopes Milagres. – Viçosa, MG, 2015.

xvii, 75f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.61-75.

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Precipitação (Química). 3. Íons metálicos. 4. Metal pesado. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 543

JADERSON LOPES MILAGRES

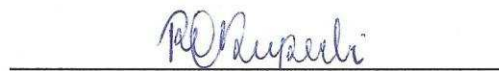
PREPARO E AVALIAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR DE CÁLCIO  
E ALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE COBRE(II), NÍQUEL(II), ZINCO(II) E  
CROMO(VI) DE SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa, como parte das  
exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agroquímica, para  
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

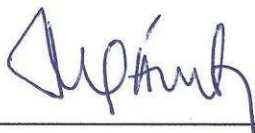
APROVADA: 15 de Julho de 2015



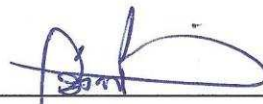
Sukarno Olavo Ferreira



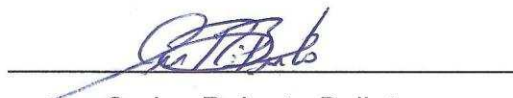
Rita de Cássia Superbi de Sousa



Maurício Paulo Ferreira Fontes  
(Coorientador)



César Reis  
(Coorientador)



Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

*Dedico este trabalho a todos os que sempre acreditaram em mim, especialmente à minha família e amigos.*

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”*

*José de Alencar*

## AGRADECIMENTOS

A Deus! Pela proteção e benção em todos os momentos e por me guiar em mais uma etapa da minha vida.

À minha mãe Graça e meu pai Clério pelo amor, incentivo e pelos exemplos de dedicação e determinação na vida.

À minha irmã Andressa e meu irmão Wanderson, pelo carinho, atenção e apoio nos estudos.

À minha namorada Lorena, pelo amor e companheirismo, pelos cuidados nos momentos mais difíceis e por me mostrar como superar os obstáculos que apareceram em meu caminho, vivenciando os meus sonhos e compartilhando os seus.

Ao Professor Carlos Roberto Bellato pela orientação, atenção e paciência na realização deste trabalho.

Aos professores César Reis e Maurício Paulo Ferreira Fontes por aceitarem o convite para serem meus coorientadores.

À professora Rita de Cássia Superbi de Sousa, por aceitar o convite para participar da banca examinadora e ao professor Sukarno Olavo Ferreira, pelas inúmeras amostras de raios-x analisadas em seu laboratório e também por aceitar o convite para participar da banca.

Ao professor Renê Chagas da Silva, do Departamento de Física, pela atenção e disposição para a realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Márcio, técnico do Departamento de Química, pela rapidez nas análises de infravermelho.

Ao José Neto, que além de um grande amigo, realizou as milhões de leituras no absorção atômica se mostrando sempre disposto a me ajudar nos experimentos e nas discussões dos meus resultados.

Ao Marciano, pelas discussões, sugestões, força e incentivo na realização deste trabalho, estando sempre disposto a me ajudar.

Aos meus amigos Rogério e Renata, que me ajudaram e muito durante este trabalho, me apoiando e incentivando na realização dos trabalhos experimentos que foram realizados.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Danilo de Castro, Carlos Henrique, Junielly, Paloma, Camila e Dudu pela amizade, momentos de descontração, exemplo de vida, e contribuições importantes para o aprimoramento deste trabalho.

Aos demais Professores do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela contribuição em minha formação científica.

Aos amigos do DEQ.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pelos serviços prestados assim como pelas condições materiais para realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

## ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiii
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xvi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Metais: ocorrência e toxicidade .....	4
2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) .....	6
2.2.1. Síntese dos HDLs .....	8
2.2.2. Estrutura dos HDLs .....	9
2.3. Hidróxidos duplos lamelares de cálcio e alumínio .....	13
2.3.1. Propriedade estrutural .....	14
2.3.2. Aplicação da hidrocalumita .....	16
3. OBJETIVOS .....	18
3.1. Objetivo geral .....	18
3.2. Objetivos específicos .....	18
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	19
4.1. Reagentes .....	19
4.2. Síntese do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio (HDL - CaAl) .....	19
4.3. Caracterização do HDL – CaAl e dos produtos formados pela troca catiônica com os metais .....	19
4.3.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) .....	19

4.3.2. Análise por difração de Raios-X.....	20
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	20
4.3.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). 20	
4.3.5. Determinação da razão molar dos metais constituintes dos compósitos .....	20
4.3.6. Cálculos.....	21
4.4. Estudos de remoção .....	22
4.4.1. Avaliação da remoção dos metais pela variação da proporção de cálcio em relação ao alumínio na hidrocalumita ....	22
4.4.2. Avaliação do pH na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	22
4.4.3. Efeito da dose de hidrocalumita na remoção dos íons metálicos .....	22
4.4.4. Estudo cinético da remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .	22
4.4.5. Estudo da capacidade de remoção dos metais a partir da hidrocalumita (HC).....	23
4.4.6. Efeito da remoção simultânea dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita (HC).....	23
4.4.7. Avaliação da adsorção de cromato .....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
5.1. Caracterização da hidrocalumita com diferentes proporções de cálcio e alumínio .....	24
5.2. Avaliação da proporção de cálcio e alumínio na hidrocalumita quando na remoção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	28
5.3. Avaliação do pH na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita.....	31
5.4. Efeito da dosagem da hidrocalumita na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	36

5.5. Caracterização do material obtido após a remoção.....	37
5.6. Estudo cinético da remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita.....	44
5.7. Estudo das curvas de precipitação na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	46
5.8. Efeito da remoção simultânea dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita.....	52
5.9. Avaliação da adsorção de cromato pelos produtos $\text{CuAl}$ , $\text{NiAl}$ e $\text{ZnAl}$ durante a reconstrução lamelar .....	54
6. CONCLUSÕES.....	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\beta$  - Constante de formação

4HC – Hidrocalumita na proporção 4:1 de Ca:Al

AFm – Fases cristalográficas dos compostos hidratados de alumínio e cálcio

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EAA – Espectrômetro de Absorção Atômica

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

HC – Hidrocalumita

HDL – Hidróxido duplo lamelar

K<sub>ps</sub> – Produto de solubilidade

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática das estruturas lamelares: (A) brucita (Mg(OH)); (B) HDL-MgAl/CO<sub>3</sub> ..... 6
- Figura 2.** Representação esquemática da estrutura de um HDL. (a) frontalmente e (b) topo da camada; L – Tamanho lateral e E - Espessura..... 10
- Figura 3.** Representação detalhada da estrutura de um HDL romboédrico (3R). ..... 11
- Figura 4.** Metais presentes nas lamelas de HDL:  $\diamond$  - publicados em revistas;  $\Delta$  - reivindicado nas patentes;  $\square$  – Metais com dificuldade na formação de HDL; O - Metais altamente favorecidos para formar HDLs.. ..... 12
- Figura 5.** Estrutura da hidrocalumita. (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura: decaedros. .... 15
- Figura 6.** Ilustração da sétima coordenação entre a molécula de água e um átomo de Ca na camada da hidrocalumita..... 15
- Figura 7.** Uso da hidrocalumita na remoção dos cátions metálicos divalentes da solução aquosa por meio do processo de reconstrução lamelar. .... 17
- Figura 8.** Difratoograma de raios-X da hidrocalumita na proporção 2:1. .... 24
- Figura 9.** Difratoogramas de raios-X da hidrocalumita em diferentes proporções de cálcio e alumínio. ■ Hidrocalumita (HDL-CaAl); Polimorfos de CaCO<sub>3</sub> - ● Vaterita; ◆ Calcita; ★ Aragonita. .... 25
- Figura 10.** Espectro no infravermelho da hidrocalumita em diferentes proporções de cálcio e alumínio. .... 26
- Figura 11.** Comparação da proporção de Ca:Al na hidrocalumita na remoção dos cátions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> da solução aquosa. Dosagem: 0,5 g L<sup>-1</sup>; Concentração: 300 mg L<sup>-1</sup> de Cobre, Níquel e Zinco; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura: 25 °C; pH: 4. .... 29

<b>Figura 12.</b> Estudo do pH na remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita 4:1 (4HC). Dosagem: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; Concentração: $300 \text{ mg L}^{-1}$ de Cobre, Níquel e Zinco; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	32
<b>Figura 13.</b> Espectro de difração de raio-X obtido após a remoção dos cátions metálicos da hidrocalumita (4HC). Dosagem: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; Concentração: $300 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ ; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH 4,0; * HDL- $\text{CuAl-NO}_3$ ; ▲ Paratacamita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ).....	34
<b>Figura 14.</b> Espectro no infravermelho obtido após a remoção dos cátions metálicos a partir da hidrocalumita (4HC). Dosagem: $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; Concentração: $300 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ ; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura: $25^\circ\text{C}$ ; pH 4,0. ....	36
<b>Figura 15.</b> Estudo da dose da hidrocalumita (4HC) na remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ da solução aquosa. Concentração: $300 \text{ mg L}^{-1}$ de Cobre, Níquel e Zinco; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH inicial: 3. ....	37
<b>Figura 16.</b> Espectro de difração de raio-X obtido após a remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita (4HC). ■ Hidrocalumita; ● Vaterita; ◆ Calcita; ▲ HDL ( $\text{CuAl}$ , $\text{NiAl}$ e $\text{ZnAl}$ ). (A) e (B) difração ampliadas para o Cu e Zn. ....	39
<b>Figura 17.</b> Espectro no infravermelho obtido após a remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita (4HC). ....	40
<b>Figura 18.</b> Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da hidrocalumita e dos produtos formados após a remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita (4HC). (A) HC-4; (B) $\text{CuAl}$ ; (C) $\text{NiAl}$ ; (D) $\text{ZnAl}$ . ....	41
<b>Figura 19.</b> Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) da hidrocalumita e dos produtos formados após a remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita (4HC). (A) 4HC; (B) $\text{CuAl}$ ; (C) $\text{NiAl}$ ; (D) $\text{ZnAl}$ . .	43

<b>Figura 20.</b> Estudo de curvas de precipitação da remoção dos cátions metálicos a partir da hidrocalumita (4HC). Dosagem: 1,0 mg L <sup>-1</sup> ; Concentração: 300 mg L <sup>-1</sup> de Zinco, Cobre e Níquel; Temperatura: 25 °C; pH: 3. ....	45
<b>Figura 21.</b> Avaliação das curvas de precipitação na remoção dos cátions metálicos pela hidrotalcita (4HC). Dosagem: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Tempo de agitação: 9 horas; Temperatura: 25 °C; pH: 3. ....	47
<b>Figura 22.</b> Avaliação da remoção simultânea e do efeito competitivo dos cátions Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> pelo processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC). Dosagem: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Tempo de contato: 8 horas; Temperatura: 25 °C; pH: 3. ....	52
<b>Figura 23.</b> Remoção do Cr(VI) pelos compostos de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos através do processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC) e por adsorção na hidrocalumita (4HC). Dosagem: 1,0 g L <sup>-1</sup> ; Concentração: 400 mg L <sup>-1</sup> de Cobre, Níquel e Zinco e 200 mg L <sup>-1</sup> de cromato; Tempo de contato: 8 horas; Temperatura: 25 °C; pH: 3. ....	55
<b>Figura 24.</b> Difrátogramas de raios-X dos compostos de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos através do processo de reconstrução lamelar da hidrocalumita (4HC) e remoção de Cr(VI). ♦ Calcita. ....	56
<b>Figura 25.</b> Espectro de infra-vermelho do material obtido após a remoção simultânea do cátion metálico e cromato (Cr(VI)) da solução aquosa a partir da hidrocalumita (4HC). ....	57
<b>Figura 26.</b> Fotografia dos HDLs obtidos após a reconstrução lamelar com os íons Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> . A) na ausência e B) presença de íons Cr(VI). ....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Programação do forno de microondas industrial.....	20
<b>Tabela 2.</b> Razão molar de Ca/Al obtida pelo espectrômetro de absorção atômica dos HDL's-CaAl.....	27
<b>Tabela 3.</b> Valores do logaritmo das constantes de formação ( $\beta$ ) dos hidroxocomplexos dos metais $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$ .....	29
<b>Tabela 4.</b> Quantidade de espécies liberadas pela dissolução da hidrocalumita. .....	30
<b>Tabela 5.</b> Valores dos produtos de solubilidade (Kps) dos carbonatos dos metais $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	31
<b>Tabela 6.</b> Porcentagem de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ removido e de $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Al}^{3+}$ livre em solução, referente ao estudo de pH apresentado na figura 12.....	33
<b>Tabela 7.</b> Remoção dos cátions metálicos $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita e a quantidade de cálcio e alumínio livres na solução obtidos nos estudos das curvas de precipitação.....	48
<b>Tabela 8.</b> Valores dos logaritmos das constantes de formação ( $\beta$ ) dos hidroxocomplexos dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	49
<b>Tabela 9.</b> Capacidade de remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ por diversos materiais e métodos de remoção.....	51
<b>Tabela 10.</b> Valores dos produtos de solubilidade (Kps) dos hidróxidos dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ .....	53
<b>Tabela 11.</b> Valores dos logaritmos das constantes da formação ( $\beta$ ) dos hidroxocomplexos dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ .....	54

## RESUMO

MILAGRES, Jaderson Lopes, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2015. **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio na remoção de cobre(II), níquel(II), zinco(II) e cromo(VI) de solução aquosa.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Coorientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes e César Reis.

O presente trabalho avaliou a aplicação do hidróxido duplo lamelar (HDL) de cálcio e alumínio (Hidrocalumita, HC) na remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , por meio do processo de reconstrução lamelar com base no método de precipitação química. A hidrocalumita obtida neste estudo foi sintetizada pelo método de coprecipitação em diferentes proporções de cálcio e alumínio (Ca:Al), sendo que a proporção de 4:1 (4HC) apresentou o melhor resultado na remoção dos cátions metálicos da solução aquosa. A 4HC mostrou-se adequada para ser utilizada na remoção dos cátions metálicos em soluções aquosas com valores de pH acima de 3. Os experimentos feitos com  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de 4HC e com soluções separadas de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , possibilitou obter uma remoção de 100 % dos metais. Nos estudos de cinética verificou-se que em um tempo de 10 minutos atingiram-se valores de remoção para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na ordem de 87,6; 97,2 e 77,5 %, sendo que neste tempo a solução atingiu valores de pH próximos a 9,0; 10,5 e 11,0, respectivamente. O pH da solução foi diminuindo com o tempo, onde atingiu o valor próximo a 7,0 em um tempo 420 minutos. A caracterização por difração de raio-x e espectrofotometria na região do infravermelho dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos no final do processo de remoção (pH 7,0), possibilitou verificar que os HDLs formados apresentam estruturas lamelares e contem como ânion interlamelar o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). A construção de curvas de precipitação para a remoção dos cátions metálicos pela 4HC, possibilitou verificar que ocorre uma troca equimolar entre o cálcio e os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  da solução. A capacidade de remoção utilizando a 4HC foi de 444,8; 410,0 e  $412,0 \text{ mg g}^{-1}$  para o cobre, níquel e zinco, respectivamente, sendo superior a outros trabalhos que envolvem a adsorção na remoção desses metais. Os estudos de competição entre os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram feitos com uma solução contendo  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de cada metal, onde determinou-se que, na reconstrução lamelar, a troca do cálcio da 4HC pelos metais segue a seguinte

ordem de preferência:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$ . O processo de reconstrução lamelar com a 4HC foi avaliado na remoção de oxiânions. Neste estudo foram preparadas soluções de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de íons  $\text{Cr(VI)}$  contendo separadamente  $400 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ . A reconstrução lamelar utilizando a 4HC com os íons metálicos em solução formaram os HDLs de  $\text{CuAl}$ ,  $\text{NiAl}$  e  $\text{ZnAl}$ , que possibilitaram realizar a adsorção do íons  $\text{Cr(VI)}$  com uma capacidade de remoção de 120,0; 113,0; 103,0  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. A 4HC quando utilizada com a solução contendo apenas  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de íon  $\text{Cr(VI)}$ , apresentou uma capacidade de remoção de 28,0  $\text{mg g}^{-1}$ . A hidrocalumita (4HC) pode ser utilizada com sucesso na remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e de oxiânions ( $\text{Cr(VI)}$ ) pelos HDLs formados no processo de reconstrução lamelar com base no método de precipitação química.

## ABSTRACT

MILAGRES, Jaderson Lopes, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2015. **Preparation and evaluation of layered double hydroxide calcium and aluminum in the removal of copper(II), nickel(II), zinc(II) and chromium(VI) of water solution.** Advisor: Carlos Roberto Bellato. Co-advisors: Maurício Paulo Ferreira Fontes and César Reis.

This study evaluated the application of the layered double hydroxide (LDH) of calcium and aluminum (Hydrocalumite, HC) in the removal of metal  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions, by means of layered reconstruction process based on the chemical precipitation method. The hydrocalumite obtained in this study was synthesized by coprecipitation method in different proportions of aluminum and calcium (Ca: Al), with the ratio of 4:1 (4HC) showed the best result in the removal of metal cations from aqueous solution. The 4HC proved to be suitable for use in the removal of metal ions in aqueous solutions with pH values above 3. The experiments made with  $1.0 \text{ g L}^{-1}$  of 4HC and separate solutions of  $300 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , possible to get a 100% removal of metals. In kinetic studies it was found that in a 10 minute time is reached, removal values for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  on the order of 87,6; 97,2 and 77,5%, and this time the solution reached pH close to 9.0; 10.5 and 11.0, respectively. The pH of the solution decreased with time, which reached a value close to 7,0 at a time of 420 minutes. The characterization by x-ray diffraction and infrared spectrophotometry in the region of LDHs CuAl, NiAl and ZnAl obtained at the end of the removal process (pH 7,0), allowed to verify that the lamellar structures formed LDHs present and contains as interlayer anion the carbonate ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). The construction of precipitation curves for the removal of metal cations by 4HC, it is possible to verify an equimolar exchange between the calcium and the  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  cations into the solution. The removal capacity using 4HC was 444,8; 410,0 and 412,0  $\text{mg g}^{-1}$  for copper, nickel and zinc, respectively, higher than other jobs involving adsorption in removing these metals. The competition studies between  $\text{Cu}^{2+}$  metal,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  were made with a solution containing  $200 \text{ mg L}^{-1}$  of each metal where it has been determined that in the lamellar reconstruction, the exchange of calcium of 4HC by metals follows the following order preferably:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$ . The

lamellar reconstruction process with 4HC was evaluated in the removal of oxyanions. In this study, solutions were prepared of 200 mg L<sup>-1</sup> Cr(VI) ion separately containing 400 mg L<sup>-1</sup> of each of the Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> cations. The layered reconstruction using 4HC with the metal ions in the solution formed LDHs of CuAl, NiAl and ZnAl, which make it possible adsorption of Cr(VI) ions with a removal capacity 120,0; 113,0; 103,0 mg g<sup>-1</sup>, respectively. The 4HC when used with the solution containing only 200 mg L<sup>-1</sup> of Cr(VI) ion showed a removal capacity of 28,0 mg g<sup>-1</sup>. The hydrocalumite (4HC) can be successfully used in the removal of the Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> cations and (Cr(VI)) oxyanions by LDHs formed in the layered reconstruction process based on the chemical precipitation method.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a intensificação das atividades industriais contribuiu fortemente com o desenvolvimento econômico de vários países. No entanto, o crescimento acelerado destas atividades culminou também no aparecimento de problemas ambientais tais como a poluição das águas e dos solos, destacando, sobretudo o aumento na quantidade de metais lançados no meio ambiente, representando uma ameaça significativa para o ecossistema devido à sua toxicidade e persistência, causando sérios problemas ambientais e de saúde pública em todo mundo (CHEN, J. H. *et al.*, 2013; ADELI, M. *et al.*, 2012; DMA, 2011).

A maioria dos metais é encontrada no meio ambiente por meio de processos naturais, como o intemperismo das rochas. Entretanto, as atividades antropogênicas ou industriais são as grandes responsáveis pela existência da enorme quantidade de metais disponíveis no meio ambiente. Muitas indústrias, tais como metalurgia, mineração, baterias, curtimento de couro, tintura, revestimento, dentre outras, geram quantidades significativas de efluentes contendo íons metálicos como o cobre, cádmio, níquel, zinco, cromo, mercúrio, chumbo e outros, que mesmo em concentrações relativamente baixas, são altamente tóxicos, podendo se acumular quando transferidos para os organismos na cadeia alimentar (SEKABIRA, K. *et al.*, 2010; VALE, M. S. *et al.*, 2011; LI, M. *et al.*, 2014).

Ao avaliar a toxicidade dos metais, estudos e pesquisadores demonstraram um grande interesse em relação ao cobre, sobretudo diante de características importantes como o seu efeito biológico. Outros metais como níquel, zinco e cromo, quando em concentrações maiores, podem atuar como um componente tóxico para o fitoplâncton em sistemas marinhos, além de plantas e seres humanos (DEBELIUS, B. *et al.*, 2011; NORDBERG, G. F. *et al.*, 2007).

Em se tratando do controle da qualidade de ambientes aquáticos, foram estabelecidos limites de concentração de variados metais pesados que possam ser lançados em corpos d'água receptores, assim como apresentado na resolução do CONAMA 430/2011, a qual estabelece um limite de 1,0 mg L<sup>-1</sup>

para o cobre, 2,0 mg L<sup>-1</sup> para o níquel, 5,0 mg L<sup>-1</sup> para o zinco e 0,1 mg L<sup>-1</sup> para o Cr(VI).

Há, portanto, um forte interesse em encontrar meios que possibilitem a descontaminação do meio ambiente gerada pelo descarte da água residuária industrial. Entretanto, a eliminação dos metais pesados é um dos principais problemas no tratamento de águas residuais, uma vez que não podem ser degradados por meio de formas químicas ou biológicas na natureza (LI, M. *et al.*, 2014). Assim, várias técnicas têm sido utilizadas para o tratamento destes resíduos, tais como precipitação físico-química, troca iônica, osmose inversa, adsorção, dentre outros. Dentre estes processos, pode-se destacar a precipitação química, como um dos métodos mais amplamente utilizados devido à sua simplicidade (LIU, Q. *et al.*, 2011).

Um dos materiais capaz de promover a precipitação química dos cátions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, e remoção dos íons de Cr(VI) da solução é a hidrocalumita (HC), um hidróxido duplo lamelar (HDL) formado por cátions Ca<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> podendo ser descrito por uma fórmula geral [Ca<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[(A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>].mH<sub>2</sub>O, onde M é um metal trivalente, x é a razão molar M<sup>3+</sup>/(Ca<sup>2+</sup> + M<sup>3+</sup>), A é o ânion interlamelar e n a carga do ânion. (TÓTH, V. 2014).

O composto lamelar de Ca e Al (HC), quando adicionado em solução aquosa se dissolve liberando os seus componentes que são os íons Ca<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> e A<sup>-</sup> (ânion interlamelar). Quando na presença de um cátion divalente (M<sup>2+</sup>), o aluminato (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) e o ânion interlamelar (A<sup>-</sup>) reagem com M<sup>2+</sup> promovendo a formação de um novo HDL (M<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>.A<sup>-</sup><sub>x</sub>.4H<sub>2</sub>O) (ROJAS, R. *et al.*, 2014). Durante a reconstrução do HDL, o ânion interlamelar intercalado na estrutura não necessariamente será o composto de partida, mas sim, possíveis contaminantes aniônicos dispostos juntamente dos cátions na solução, como o Cr(VI), por exemplo (THEISS, F. L. *et al.*, 2014).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) obtidos no processo de reconstrução lamelar exibem propriedades úteis para serem empregados em vários processos tecnológicos. Os HDLs podem ser utilizados na catálise, na melhoria significativa das propriedades dos plásticos ou na descontaminação de efluentes industriais, podendo remover contaminantes aniônicos por meio da intercalação destes resíduos entre suas camadas (ZÜMREOGLU-KARAN & AY, 2012; GOH *et al.*, 2008).

Diversos HDLs como MgAl, ZnAl, NiFe, dentre outros, têm sido amplamente utilizados para a remoção de oxianions de Cr(V) da solução (GOH, K.-H. *et al.*, 2008), no entanto, os mesmos materiais adsorptivos, demonstraram baixa eficiência quando aplicados na remoção de cátions metálicos como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , dentre outros (LIANG, X. *et al.*, 2013).

Neste contexto, o composto lamelar de cálcio e alumínio demonstra superioridade frente a outros HDLs, pois sua aplicação pode ser voltada tanto para a remoção de cátions metálicos como de ânions da solução, podendo ser amplamente vantajoso quando aplicado em uma solução contendo ambos os íons.

Portanto, neste trabalho será sintetizado o hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio, que será avaliado na remoção dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e Cr(VI) através do processo de reconstrução lamelar com base no método da precipitação química.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Metais: ocorrência e toxicidade

As atividades industriais proporcionam grandes volumes de efluentes que necessitam de um tratamento adequado antes de serem descartados. Efluentes contaminados por metais podem ser encontrados em diversos processos industriais como fabricações de metais, acabamento de superfícies (galvanoplastia), tintas e pigmentos, curtumes, dentre outros (RIANI, 2008). Entre essas atividades destaca-se a galvanoplastia, um ramo da indústria relacionada à proteção superficial de determinadas peças metálicas por meio de métodos químicos ou eletrolíticos (SILVA, 2002). Nestes processos são gerados efluentes contendo grandes quantidades de metais como cromo, cobre, estanho, níquel, zinco e outros. (CHOI, 2007). Estes metais, mesmo com uma concentração relativamente baixa, são dificilmente biodegradados, isto é, não podem ser decompostos pelos organismos, ou então são lentamente decompostos. A persistência destes metais no ambiente aquático causa uma conseqüentemente acumulação em micro-organismos, que por sua vez, entram na cadeia alimentar e causam efeitos significativos para a saúde humana, podendo ser considerados tóxicos e cancerígenos (COELHO, G. F. *et al.*, 2014; WANG, T. *et al.*, 2013).

Quando realizados testes de toxicidade de metais em meio aquoso, são comumente utilizados metais em soluções individuais. Porém, os resultados de toxicidade apresentados, geralmente não expressam a realidade, já que em uma matriz real, como um efluente, diversos metais se encontram presentes na solução, podendo se associar e interagir de diferentes maneiras no organismo, aumentando ou diminuindo a toxicidade da solução avaliada. Por isso, neste contexto, também se necessita de estudos com a presença de todos os metais que estão sendo avaliados em uma única solução (BALISTRERI & MEBANE, 2014; LE, T. T. Y. 2013).

O cobre é amplamente distribuído na natureza, podendo ser encontrado na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Pode ser encontrado mesmo em águas já tratadas, uma vez que o uso generalizado de tubos de cobre contamina a água durante a sua distribuição (NORDBERG, G. F. *et al.*, 2007). É considerado um elemento traço essencial, fazendo parte vital de

várias enzimas, mas seu consumo deve ser regulado, pois quando em excesso, causa ao ser humano, reações como alterações nas membranas celulares e dano dos receptores ou moléculas transportadoras. A intoxicação aguda por cobre causa erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose do fígado e rins (JANEGITZ, B. C. *et al.*, 2007). O cobre pode ser altamente tóxico para as plantas quando presente em concentrações ligeiramente superiores ao que é necessário, podendo interferir em muitos processos fisiológicos nas folhas, reduzindo o crescimento de plantas e a absorção de nutrientes minerais, assim como alterar a permeabilidade da membrana, a síntese de proteínas e atividades enzimáticas (CAMBROLLÉ, J. *et al.*, 2015).

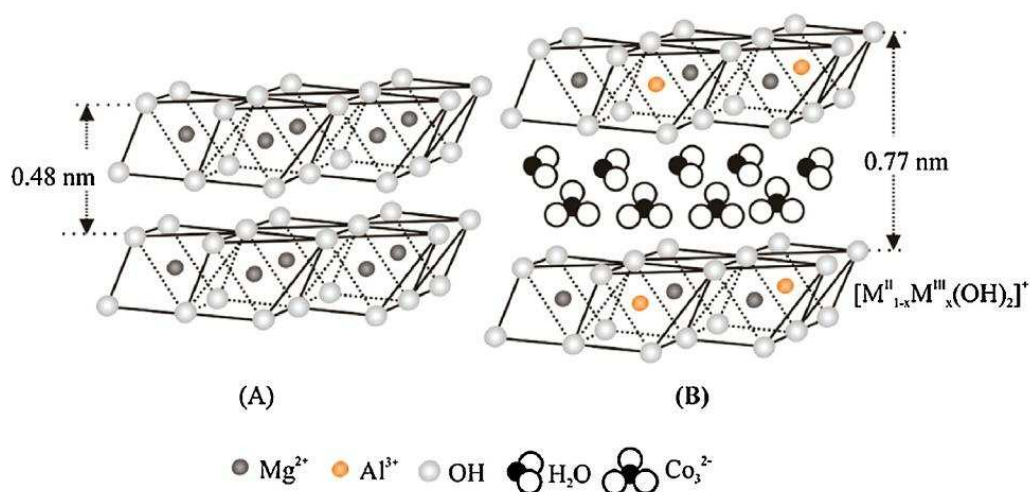
O zinco é um metal comumente encontrado em ambientes aquáticos, seja através dos processos de intemperismo e erosão ou de águas residuárias industriais, destacando-se as atividades de mineração e de galvanoplastia. Apesar de ser essencial para quase todos os organismos vivos, como um cofator de proteínas, por exemplo, quando em concentrações mais elevadas, este metal pode causar náuseas, vômitos, cólicas e diarreia, além de prejudicar na absorção intestinal de cobre, causando o aumento do colesterol e problemas cardiovasculares. Dados atuais sugerem que o risco de deficiência de cobre aumenta quando a quantidade de zinco na ingestão oral é maior do que 18 vezes a do cobre (WADIGE, C. P. M. M. *et al.*, 2014; VALE, M. S. *et al.*, 2011; NORDBERG, G. F. *et al.*, 2007).

O níquel ocorre naturalmente em baixas concentrações em ambientes aquáticos. É considerado um elemento traço essencial para alguns organismos vivos, estando presente em enzimas que desempenham reações metabólicas importantes, incluindo o metabolismo de hidrogênio e de metano. Ele se encontra presente em altas concentrações nos resíduos líquidos de uma ampla variedade de aplicações industriais, seja na criação de ligas metálicas, na eletrodeposição, na fabricação de baterias ou como catalisadores. Quando o níquel é consumido em quantidades mais elevadas, pode levar a dores de cabeça, vertigem, náusea, vômitos e pneumonia seguida de fibrose pulmonar. Os efeitos crônicos da exposição ao níquel podem incluir rinite, sinusite e asma (HENDERSON, R. G. *et al.*, 2012; POURKHABBAZ, A. *et al.*, 2011; NORDBERG, G. F. *et al.*, 2007).

O cromo é amplamente utilizado em várias indústrias, tais como o curtimento, metalurgia, galvanoplastia, proteção da madeira e na fabricação de corantes e pigmentos. Em ambientes naturais, o cromo existe predominantemente sob as formas de Cr(III) e Cr(VI). O Cr (III) é um elemento necessário para seres humanos participando do metabolismo de lipídios e glicose (PAN, J. 2013), entretanto, a presença do Cr(VI) mesmo em baixas concentrações, torna-se tóxico através da exposição oral ou dérmica, tem potencial carcinogênico e é relativamente móvel dentro do ambiente terrestre. (GEELHOED, J. 2002)

## 2.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) é um grupo de minerais de argila, também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas, uma vez que em sua maioria, possuem a capacidade de adsorverem compostos aniônicos na superfície de suas estruturas. Os HDLs possuem uma ampla gama de composições químicas com base em diferentes metais na estrutura e com diferentes tipos de ânions intercalados. Sua estrutura é similar ao mineral brucita ( $Mg(OH)_2$ ) ou gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) apresentando-se bidimensionalmente organizada e com carga positiva, permitindo fácil aplicação na remoção de numerosos poluentes aniônicos a partir da solução aquosa (THEISS, F. L. *et al.*, 2014; CUNHA, V. R. R. *et al.*, 2010; BASU, D. *et al.*, 2014).



**Figura 1.** Representação esquemática das estruturas lamelares: (A) brucita ( $Mg(OH)_2$ ); (B) HDL-MgAl/ $CO_3$  (BASU, D. *et al.*, 2014).

As argilas aniônicas são minerais descritos pelos mineralogistas desde o século XIX, sendo a hidrotalcita natural relatada por Hochstetter em 1842 e sintetizada 100 anos depois por Feitknecht (BRAVO-SUAREZ, J. J. *et al.*, 2004). Atualmente, existem diversos HDLs naturais ou sintéticos descritos na literatura, isto se deve à variação na composição estrutural com cátions divalentes e trivalentes, e de acordo com a composição e simetria, recebem diferentes nomes, se enquadrando em grupos que sugerem uma nomenclatura que é útil para análogos sintéticos, como o grupo das hidrotalcitas (contendo magnésio na estrutura) ou das hidrocalumitas (contendo cálcio na estrutura) (MILLS, S. J. *et al.*, 2012).

Os HDLs tem seu uso difundido em amplas áreas da ciência, como por exemplo, na área ambiental, atuando na remoção de cátions, ânions e oxiânions potencialmente tóxicos como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (LIANG, X. *et al.*, 2013),  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  (THEISS, F. L. *et al.*, 2014),  $\text{AsO}_4^{3-}$  (TOLEDO, T. V. *et al.*, 2011) e  $\text{CrO}_4^{2-}$  (TOLEDO, T. V. *et al.*, 2012). Os HDLs também são utilizados na área da ciência dos materiais, atuando principalmente como agentes de reforço ou adsorventes, como por exemplo, a adição de HDLs nos polímeros a fim de melhorar as propriedades mecânicas da borracha (BASU, D. *et al.*, 2014), adição de policarboxilato em um HDL de Ca/Al, para uso na tecnologia moderna de concreto (PLANK, J. *et al.*, 2006) além da intercalação de dodecilsulfato na adsorção do corante azul de metileno (MIRANDA, L. D. L. *et al.*, 2014). Sua utilização também se estende para adsorção de compostos orgânicos aniônicos e polares como na remoção de pesticidas (CORNEJO, J. *et al.*, 2008), corante alaranjado de metila (EXTREMERA, R. *et al.*, 2012) além de fenol e nitrofenol (CHEN, S. *et al.*, 2009). Outras áreas que têm chamado atenção são as da catálise onde o HDL original exibe forte propriedade básica e pode ser usado como catalisador heterogêneo, assim como na oxidação de alquilaromáticos com  $\text{O}_2$ , transesterificação, e reação de cicloadição de epóxidos com o  $\text{CO}_2$  atmosférico (KUWAHARA, Y. *et al.*, 2012) e na área medicinal onde moléculas biologicamente ativas podem ser intercaladas entre as camadas do HDL e o composto obtido aplicado para liberação controlada do fármaco utilizado (RIVES, V. 2014) ou até mesmo de vitamina C (GAO, X. *et al.*, 2014).

### 2.2.1. Síntese dos HDLs

A razão molar dos metais  $M^{2+}/M^{3+}$  nos HDLs varia entre 2 e 4, tanto nos HDLs de ocorrência natural como na maioria dos sintéticos. A síntese destes tipos de sólidos com razões molares fora deste intervalo tem sido contestada, embora seja difícil saber a composição precisa da camada lamelar, uma vez que durante a formação, partes dos íons podem ser encontrados como óxidos amorfos dispersos na estrutura. (RIVES, V. 2013).

Quanto aos ânions a serem intercalados, não existem limitações rígidas quanto à sua incorporação na estrutura lamelar, na maioria dos casos, são intercalados os ânions inorgânicos simples como carbonato, nitrato, halogenetos, etc.(RIVES, V. *et al.*, 2013), ânions orgânicos como dodecilsulfato (MIRANDA, L. D. L. *et al.*, 2014), policarboxilato (PLANK & YU, 2010) e vitamina C (GAO, X. *et al.*, 2014), compostos de coordenação como citrato, malato e tartarato (KAMEDA, T. *et al.*, 2011), polioxometalatos (OMWOMA, S. *et al.*, 2014) além de biomoléculas como monofosfatos nucleosídeos (AMP, CMP, GMP ou ATP) (NALAWADE, P. *et al.*, 2009).

De acordo com GOH, K.-H. *et al.*, (2008) e RIVES, V. *et al.* (2014), a síntese dos compostos lamelares HDL's, pode ser realizada por métodos diretos, que envolvem a síntese direta da estrutura lamelar ou por métodos indiretos que incluem as sínteses que utilizam o HDL como precursor. Destacam-se as rotas mais frequentemente utilizadas:

- *Coprecipitação*: que consiste na adição lenta de uma solução dos cátions metálicos ( $M^{2+} / M^{3+}$ ) numa solução de pH elevado contendo o ânion a ser intercalado;
- *Hidrólise da uréia*: semelhante a coprecipitação, a uréia possui uma taxa de hidrólise que pode ser facilmente controlada tornando-a um agente atraente para precipitar vários íons de metais como hidróxidos ou sais insolúveis quando na presença de um ânion adequado.
- *Troca aniônica*: útil quando o método de coprecipitação é inaplicável, como na instabilidade de alguns ânions na solução alcalina. O HDL contendo os ânions inorgânicos como cloreto ou nitrato realiza uma troca destes pelo ânion a ser intercalado;

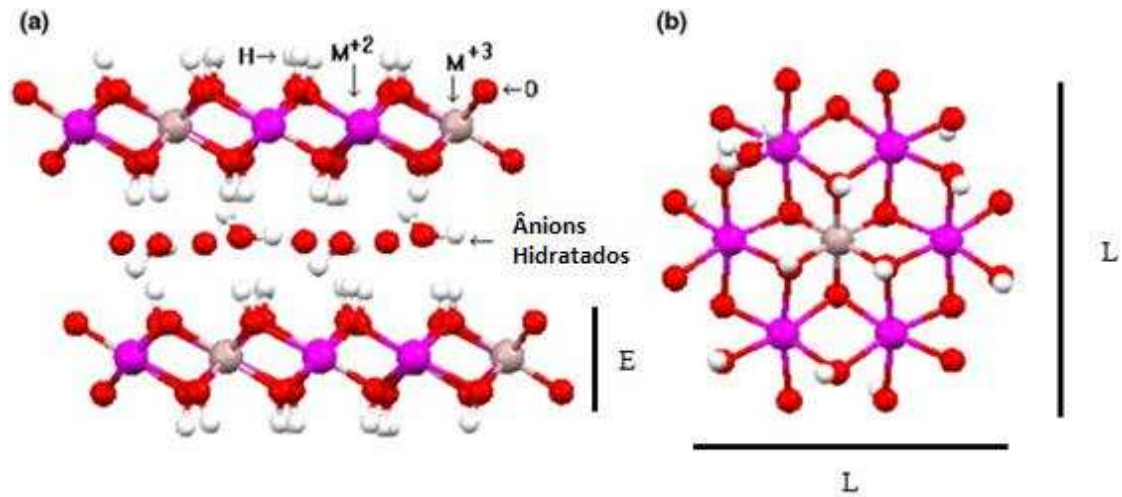
- *A reconstrução*: que envolve a calcinação de HDLs para remover a água e os ânions que rodeiam a estrutura, além dos grupos hidroxilo, o que resulta em óxidos de metal mistos, possibilitando o efeito de memória quando imerso em uma solução com o ânion de interesse a ser intercalado;

Das variadas sínteses dos HDLs que foram abordados neste tópico, pode-se destacar a coprecipitação, por ser um método rápido e prático na obtenção do HDL final. Neste trabalho foi utilizado o método de coprecipitação para a obtenção do HDL de cálcio e alumínio.

### 2.2.2. Estrutura dos HDLs

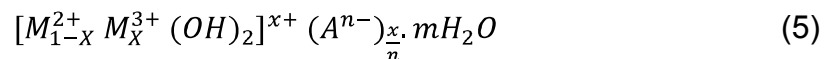
Similar ao mineral brucita ( $Mg(OH)_2$ ) ou gibbsita ( $Al(OH)_3$ ), os HDLs consistem de uma substituição parcial dos cátions divalentes ( $Mg^{2+}$ ) por um cátion trivalente como o  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , dentre outros, resultando numa estrutura lamelar que transporta uma carga líquida positiva (THEISS, F. L. et al., 2014). A compensação desta carga vem com a intercalação de moléculas aniônicas, tais como o carbonato que possibilita a formação de camadas nas quais são encontradas diferentes células unitárias, sendo as mais típicas a romboédrica (simetria 3R), presentes na maioria dos HDL's como a Takovita ( $Ni_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$ ), Piroaurita ( $Mg_3Fe(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot 2,25H_2O$ ) e Hidrocalumita ( $Ca_2Al(OH)_6(CO_3)_{0,11}(OH)_{0,78} \cdot 2,38H_2O$ ), a hexagonal (simetria 2H) que se encontram nos HDL's com uma frequência muito menor como a manasseita ( $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0,5} \cdot 2H_2O$ ), um análogo da hidrotalcita, e a ortorrômbica (O) que é encontrada em HDL's com proporção  $M^{2+}/M^{3+}$  igual a 1. (ARIZAGA, G. G. C. et al., 2007; CUNHA, V. R. R. et al., 2010; RIVES, V. et al., 2013) (Figura 2).

O HDL é encontrado na forma de placas com um tamanho lateral variando de dezenas de nanômetros a vários micrômetros e espessura de dezenas de nanômetros. Esta dimensão garante a estes materiais valores da área superficial específica variando de 20 a 120  $m^2 g^{-1}$  (ZAHO, M.-Q. et al., 2012).

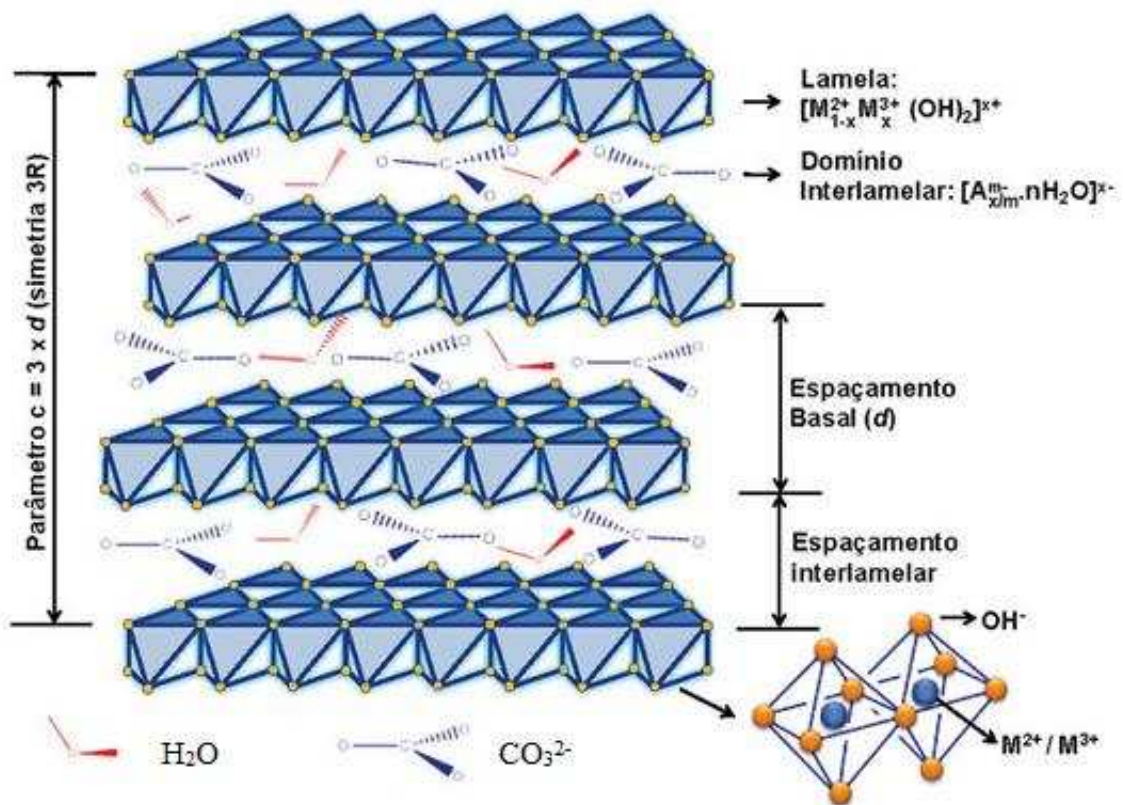


**Figura 2.** Representação esquemática da estrutura de um HDL. (a) frontalmente e (b) topo da camada; L – Tamanho lateral e E - Espessura (ARIZAGA, G. G. C. *et al.*, 2007).

Quanto à composição estrutural, os HDLs podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde  $M^{2+}$  é o cátion bivalente e  $M^{3+}$  é o cátion trivalente, e ocupam uma posição na parte central octaedros formados por grupos hidroxila que compartilham sua borda com outros octaedros possibilitando a construção de folhas lamelares infinitas,  $A^{n-}$  é o ânion a ser intercalado na estrutura (normalmente carbonato, cloreto ou nitrato) e  $x$  é a razão molar  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$  possuindo, geralmente, um valor oscilando entre 0,17 e 0,33 (THEISS, F. L. *et al.*, 2014; OMWOMA, S. *et al.*, 2014). A representação esquemática da estrutura dos HDL's é apresentada na Figura 3.



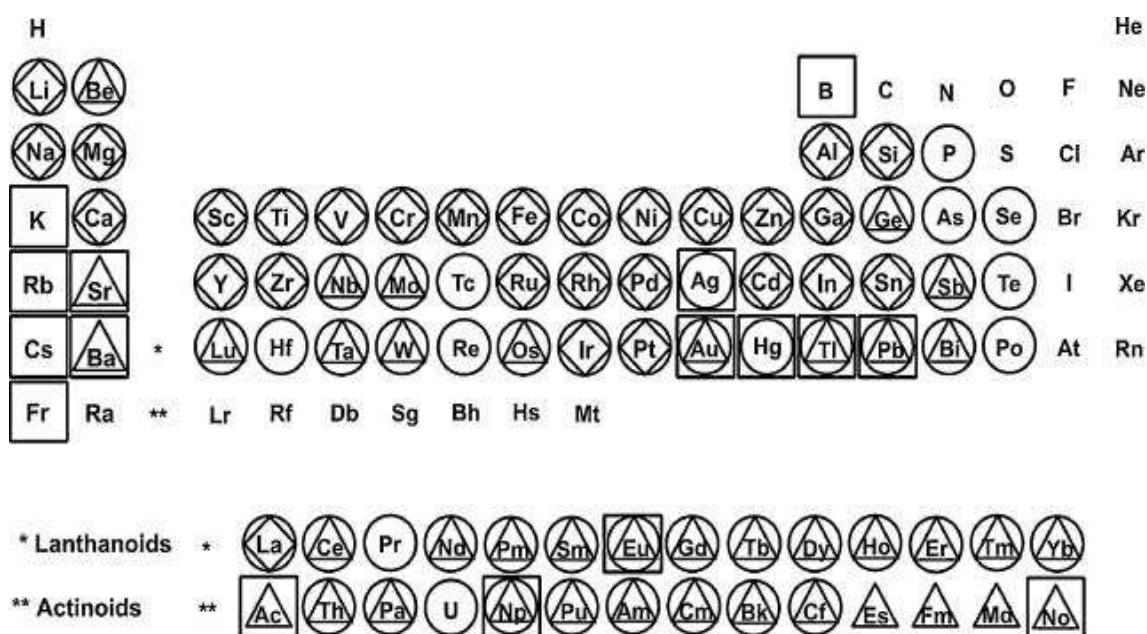
**Figura 3.** Representação detalhada da estrutura de um HDL romboédrico (3R)(CUNHA, V. R. R. et al., 2010).

De acordo com OMWOMA, S. et al. (2014), as lamelas formadas pelos óxidos dos cátions bivalentes e trivalentes interagem de várias maneiras com os ânions intercalados, podendo ser por ligação de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas através da molécula de água presente superficialmente nas camadas lamelares ou do grupo hidroxilo que recobre a superfície das lamelas.

Os HDLs em sua maioria podem ser representados por estruturas octaédricas (número de coordenação 6), nas quais estão presentes diferentes cátions, tanto divalentes como trivalentes. Nesta estrutura, os cátions divalentes possuem valores próximos ao raio iônico do  $Mg^{2+}$  (0,72 Å) como  $Zn^{+2}$  (0,74 Å),  $Co^{+2}$  (0,74 Å),  $Ni^{+2}$  (0,69 Å) e  $Cu^{+2}$  (0,73 Å) e os cátions trivalentes valores próximos ao raio iônico do  $Al^{+3}$  (0,54 Å) como  $Cr^{+3}$  (0,62 Å),  $Fe^{+3}$  (0,65 Å) e  $Mn^{+3}$  (0,65 Å), correspondendo, assim, a uma substituição isomórfica (de tamanho semelhante) sem a distorção substancial da estrutura (RIVES, V. et al., 2013; KLEIN C. & HURLBUT C.S., 1999).

Outros HDLs contendo cátions monovalentes ou tetravalentes também foram sintetizados, como o  $\text{Li}^+$  (0,74 Å) no HDL de Li/Al utilizado na área da catálise (FRENCH, D. *et al.*, 2010) ou tetravalente como o  $\text{Ti}^{4+}$  (0,61 Å) no HDL de Zn/Ti para a fotodegradação do corante azul de metileno (SHAO, M. *et al.*, 2011). Sistemas que contêm três ou mesmo quatro diferentes cátions na estrutura também foram sintetizados, como no HDL de Mg/Al/Fe que foi utilizado na determinação de ultra traço de arsênio de amostras de água através da pré-concentração (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H. *et al.*, 2013) e o HDL de Cu/Zn/Al/M onde M pode ser Cr ou Ga, que foi utilizado como um catalisador na produção de metanol (KÜHL, S. *et al.*, 2015).

Uma abundância de HDLs com diferentes combinações de metais bivalentes e trivalentes têm sido relatados na literatura, no entanto, ainda existem inúmeras oportunidades para projetar novos compostos de HDL, usando quase todo o metal na tabela periódica, cujas propriedades ainda não foram totalmente investigadas (BASU, D. *et al.*, 2014).



**Figura 4.** Metais presentes nas lamelas de HDL:  $\diamond$  - publicados em revistas;  $\Delta$  - reivindicado nas patentes;  $\square$  - Metais com dificuldade na formação de HDL;  $\circ$  - Metais altamente favorecidos para formar HDLs (BRAVO-SUAREZ, J. J. *et al.*, 2004).

Variados HDLs tem sido utilizado na remoção de ânions e oxiânions potencialmente tóxicos, tais como  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , dentre outros. Por outro lado, estes materiais também foram avaliados quanto à capacidade de remoção de cátions, tais como  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cu(II)$ , entre outros, ampliando a atuação dos HDLs na sorção de metais (LIANG, X. *et al.*, 2013).

### 2.3. Hidróxidos duplos lamelares de cálcio e alumínio

Os compostos lamelares contendo  $Ca(II)$  e  $Al(III)$ , muito encontrados nos resíduos de indústrias de cimento (XU, S. *et al.*, 2009), possibilitam remover tanto ânions como cátions por meio da dissolução seguida de precipitação, apresentando um grande potencial no tratamento de efluentes contendo íons metálicos (LIU, Q. *et al.*, 2011).

O processo de hidratação do cimento conduz à precipitação de vários compostos hidratados de alumínio e cálcio com variadas fases cristalográficas, originando um grupo denominado de fases AFm, que por sua vez, é um subgrupo da vasta família dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), apresentando estruturas em camadas compostas de lamelas principais carregadas positivamente e regiões intercalares carregadas negativamente (MESBAH, A. *et al.*, 2011). Um nome muito usual para estes compostos é o sal de Friedel (Friedel salt's) que foi dado em homenagem a Friedel, que em 1897 estudou a reatividade da cal com cloreto de alumínio, obtendo um material na seguinte composição:  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  ou  $Ca_4Al_2(OH)_{12} \cdot Cl_2(H_2O)_4$  (RAPIN, J. P. *et al.*, 2002).

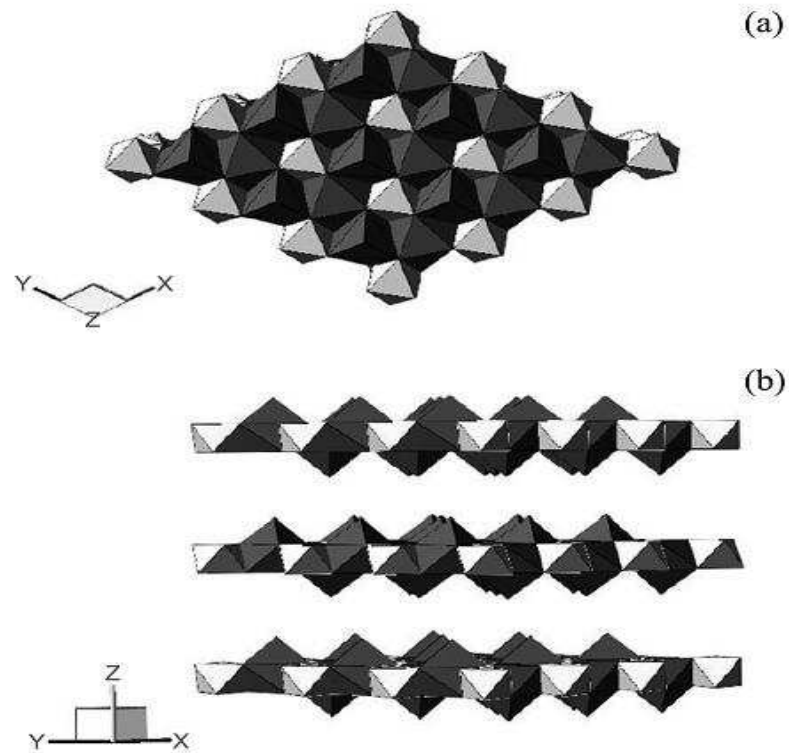
Em particular, o sal de Friedel é um importante e estável produto gerado na hidratação do cimento/concreto com água do mar ou determinados agentes químicos. Este material pode ser adquirido de maneira fácil e barata através da hidratação simples entre a pasta de cimento e uma solução salina, mas também pode ser sintetizado usando sais de cálcio e alumínio (DAI, Y. *et al.*, 2009).

Durante a hidratação do cimento, ocorre a formação dos principais produtos de hidratação, sendo o primeiro hidrato a precipitar, a etringita ( $[Ca_6Al_2(OH)_{12}]X_3 \cdot 26H_2O$ ; onde X representa o ânion). Na medida em que a concentração do ânion diminui, devido à precipitação da etringita, ocorre então

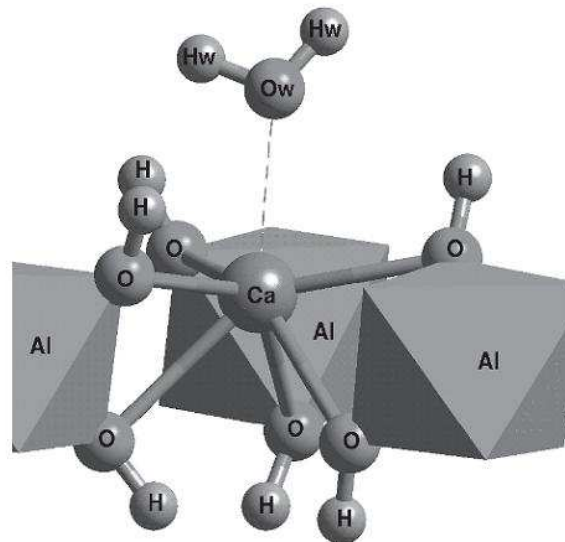
a precipitação da hidrocalumita ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} [\text{X}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (MESBAH, A. *et al.*, 2011). Ambos os precipitados tem sido formados em soluções com diferentes ânions, podendo ocorrer uma conversão entre estas duas fases, apresentando-se a hidrocalumita como a fase preferencial (SEGNI, R. *et al.*, 2006).

### 2.3.1. Propriedade estrutural

A hidrocalumita em geral, é formada por cátions  $\text{Ca}^{2+}$  junto de cátions trivalentes (M) e pode ser descrita por uma fórmula geral  $[\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2]^+[(\text{A}^{n-x/n}) \cdot \text{mH}_2\text{O}]$ , onde M é o metal trivalente, x é a razão molar  $\text{M}^{3+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{M}^{3+})$ , A é o ânion interlamelar e n a carga do ânion. A hidrocalumita possui uma estrutura lamelar bidimensionalmente organizada, similar ao apresentado por outros HDL's. No entanto, a hidrocalumita apresenta uma forte distinção das demais estruturas lamelares, devido ao largo tamanho relativo do  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\sim 1,10 \text{ \AA}$ ) se comparado ao do  $\text{Al}^{3+}$  ( $\sim 0,54 \text{ \AA}$ ). Na figura 5, se encontra a estrutura lamelar da hidrocalumita, apresentando lamelas onduladas com uma conformação e distribuição diferente para cada metal. Nesta estrutura, o íon  $\text{Ca}^{2+}$  se encontra sob a forma de um decaedro hepta-coordenado, enquanto que o  $\text{M}^{3+}$  se encontra como um octaedro hexa-coordenado, sendo diferente do encontrado na hidrotalcita ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ), onde os íons metálicos se encontram somente sob a forma de octaedros hexa-coordenados. A sétima coordenação nos átomos de  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 6) é realizada por moléculas de água, posicionadas acima e abaixo da lamela, ocupando determinadas posições ordenadas, que produz um ambiente estrutural aniônico bem definido (TÓTH, V. *et al.*, 2014; de SÁ, F. P. *et al.*, 2013; KIM, T.-H. *et al.*, 2012).



**Figura 5.** Estrutura da hidrocalumita. (a) vista superior (b) vista lateral. Região clara: octaedros; região escura: decaedros (KIM, T.-H., *et al.*, 2012).



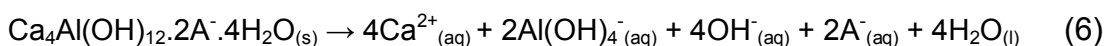
**Figura 6.** Ilustração da sétima coordenação entre a molécula de água e um átomo de Ca na camada da hidrocalumita (KALINICHEV, A. G. *et al.*, 2000).

### 2.3.2. Aplicação da hidrocalumita

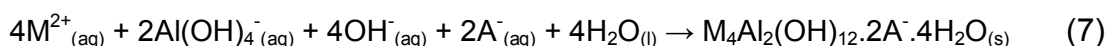
A hidrocalumita, quando utilizada na remoção de aniônions inorgânicos, se dissolve liberando parte de seus íons como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  e  $\text{A}^-$  para a solução. Após os íons serem liberados ocorre a precipitação do contaminante aniônico preferencialmente com os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , ou sob a forma de complexos com o íon aluminato  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (QIU, X. *et al.*, 2015; GUO & TIAN, 2013). Estudos com aplicação da hidrocalumita em soluções contendo cromato, arsenato, selenato(CHRYSOCHOU & DERMATAS, 2006), borato(QIU, X. *et al.*, 2015), e fosfato(ZHOU, J. Z. 2012), apresentaram mecanismos parecidos e com boa eficácia na remoção destes compostos.

Já a remoção de cátions metálicos pela hidrocalumita, tem sido descrito por LIU, P. *et al.* (2011) e WANG, T. *et al.* (2015) na remoção de  $\text{Zn}^{2+}$  e por ROJAS, R. (2014) na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Ambos apresentaram um mecanismo de remoção semelhante, utilizando-se da dissolução-precipitação entre os cátions divalentes e o alumínio liberado da dissolução da hidrocalumita.

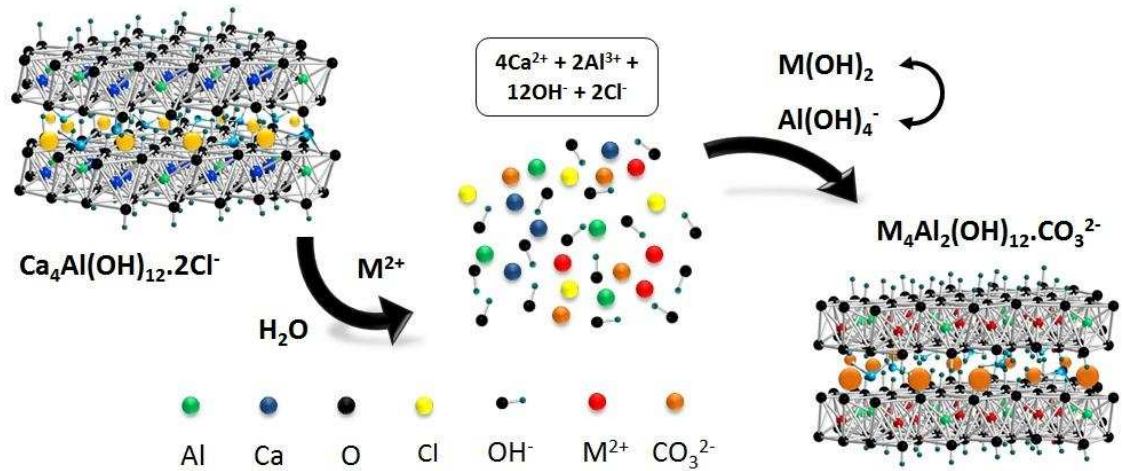
A reatividade da hidrocalumita quando em meio aquoso, pode ser mostrada por meio de mecanismos descritos em duas etapas: Na primeira etapa, quando a hidrocalumita é adicionada em solução aquosa, se dissolve liberando os seus componentes para a solução, conforme mostrado na equação 6.



Na segunda etapa, o aluminato reage com o íon metálico divalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) promovendo a formação de uma nova estrutura lamelar, conforme é mostrado na equação 7.



Para um melhor entendimento do processo de reconstrução lamelar, encontra-se na figura 7 um esquema geral da dissolução da hidrocalumita e consequente precipitação da nova estrutura lamelar.



**Figura 7.** Uso da hidrocalumita na remoção dos cátions metálicos divalentes da solução aquosa por meio do processo de reconstrução lamelar.

O processo de reconstrução lamelar utilizando-se a hidrocalumita envolve um mecanismo de dissolução seguido de precipitação, e sua aplicação pode ser voltada tanto para a remoção de cátions metálicos como de ânions da solução, removendo contaminantes e permitindo a obtenção de novos hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que podem ser úteis para o emprego em outros processos tecnológicos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto foi sintetizar o hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio, e avaliar a remoção de Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Cr(VI), através do processo de reconstrução lamelar com base no método de precipitação química.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio pelo método de coprecipitação;
- Caracterizar a hidrocalumita, e os produtos formados após a remoção dos cátions em estudo, CuAl, ZnAl e NiAl por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios-X e determinação da razão molar dos metais por espectroscopia de absorção atômica;
- Estudar inicialmente a relação molar entre cálcio e alumínio na hidrocalumita que proporcione a melhor remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  da solução aquosa;
- Avaliar o efeito das principais variáveis relacionadas ao processo de remoção dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  de uma solução aquosa, tais como pH, dosagem de HC e tempo de estudo;
- Realizar curvas de precipitação a fim de avaliar a capacidade máxima de remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  da solução aquosa;
- Avaliar a remoção competitiva entre os cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  presentes em uma mesma solução aquosa;
- Avaliar a remoção de Cr(VI) pela hidrocalumita e pelos compostos de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos através do processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada de alta pureza. Solução padrão estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) foi preparada dissolvendo-se 1,1521 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merk) 1,2525 g de NiCl<sub>2</sub> (Vetec) e 0,6445 g de ZnCl<sub>2</sub> (Vetec) em um balão de 1000 mL. Ambos os cloretos de metais utilizados na síntese, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaCl e NaOH foram obtidos da Vetec.

### 4.2. Síntese do hidróxido duplo lamelar de cálcio e alumínio (HDL - CaAl)

A síntese do compósito foi realizada pelo método de coprecipitação a pH variável, nas razões molares Ca:Al iguais a 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 e 6:1, em presença de NaOH e NaCl. Para isto, na proporção de 4:1, foi utilizada uma solução contendo 2,7748 g de CaCl<sub>2</sub> e 1,5089 g de AlCl<sub>3</sub> diluídos em 50 mL de água purificada (Milli-Q, Millipore) e adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica (Gilson®, modelo Minipuls 3) a um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> a 150 mL de uma solução contendo 2,7500 g de NaOH e 2,0089 g de NaCl sob agitação.

Após este período, o precipitado formado permaneceu em agitação por uma hora sendo posteriormente filtrado, mantido em estufa a 80 °C por 12 h, macerado e passado em uma peneira de 200 mesh (0,074 mm).

### 4.3. Caracterização do HDL – CaAl e dos produtos formados pela troca catiônica com os metais

#### 4.3.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

O espectro no infravermelho foi obtido na região de 400 - 4000 cm<sup>-1</sup> com um espectrofotômetro Infravermelho Varian 660-IR com acessório de refletância atenuada PikeGladiATR.

### 4.3.2. Análise por difração de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raio-X modelo D8 DISCOVER (BRUKER) utilizando radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e variação angular de  $5-70^\circ$  ( $2\theta$ ).

### 4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro em um metalizador ("Sputter coating attachment"), modelo SCA 010 e analisadas, em seguida, em um microscópio marca LEO, modelo 1430 VP.

### 4.3.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Nesta análise, as amostras foram analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura LEO, modelo 1430 VP, por meio de uma microsonda que se encontra acoplada ao equipamento. Foram realizadas análises acerca da composição da amostra empregando uma tensão de 20 kV.

### 4.3.5. Determinação da razão molar dos metais constituintes dos compósitos

O HDL de CaAl e os HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos após a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , foram submetidos a uma digestão ácida em forno de microondas industrial, marca Milestone, modelo Ethos 1 de acordo com a programação descrita na tabela 1 (MILESTONE, 2012).

**Tabela 1.** Programação do forno de microondas industrial.

Programação	Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Potência (Watt)
Limpeza	1	10	160	1000
Digestão da amostra	2	10	25 - 220	1000
	3	30	220	1000

A quantificação de alumínio, cálcio, cobre, níquel e zinco após a digestão dos compósitos e durante os estudos de remoção dos cátions, foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA), marca Agilent, modelo Spectra 240FS AA, com lâmpadas de cátodo oco de cada elemento nos comprimentos de onda de 396,1; 422,7; 327,4; 341,5 e 213,9 nm e corrente da lâmpada de 10, 10, 4, 4 e 5 mA, respectivamente, com largura de fenda de 0,1 nm. O gás utilizado durante as leituras de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram acetileno e ar enquanto que nas leituras de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , foram utilizados acetileno e óxido nitroso.

#### 4.3.6. Cálculos

A quantidade removida ( $C_M$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$  dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foi calculada pela diferença entre a concentração inicial da solução ( $C_o$ ) e a concentração da solução de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) obtida após os testes de remoção, através da equação 8.

$$C_M = C_o - C_{eq} \quad (8)$$

A porcentagem de remoção (%R) e a capacidade de remoção (Q) em  $\text{mg g}^{-1}$  dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando a hidrocalumita, foi calculada segundo as equações 9 e 10.

$$\%R = \frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \times 100 \quad (9)$$

$$Q = \frac{C_o - C_{eq}}{d} \quad (10)$$

onde,  $C_o$  é a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e d é dosagem da hidrocalumita utilizada ( $\text{g L}^{-1}$ ).

Para a quantidade de cálcio e alumínio livre em solução foi utilizada o valor da concentração destes metais no equilíbrio ( $C_e$ ), enquanto que para a porcentagem livre (%L) em solução foi utilizada a equação 11.

$$\%L = \frac{C_e}{C_o} \times 100 \quad (11)$$

onde  $C_{eq}$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_o$  é a concentração inicial de cálcio e alumínio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) com base nos valores encontrados durante a determinação da razão molar dos metais constituintes dos compósitos.

#### **4.4. Estudos de remoção**

##### **4.4.1. Avaliação da remoção dos metais pela variação da proporção de cálcio em relação ao alumínio na hidrocalumita**

Os experimentos para avaliar a melhor proporção dos metais cálcio e alumínio na hidrocalumita (HC) foram realizados alterando a razão das quantidades dos metais a fim de se obter HC com razões molares de Ca:Al iguais a 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1. Utilizou-se uma massa de 2,5 mg do HDL em contato com 5 mL de soluções em pH 4,0, contendo separadamente 300,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. As concentrações dos cátions metálicos utilizados nos experimentos e o valor do pH foram selecionadas conforme apresentado por LINAG, X. et al., (2013). Os frascos foram mantidos sob agitação durante 12 horas e à temperatura de 25 °C.

##### **4.4.2. Avaliação do pH na remoção dos metais Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>**

No estudo de pH, utilizou-se uma dosagem de 0,5 g L<sup>-1</sup> de hidrocalumita, junto de soluções contendo separadamente 300,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. Nestas soluções o pH foi ajustado na faixa de 2 a 7 com soluções diluídas de HCl e NaOH. O sistema foi mantido sob agitação constante, por um período de 12 hs à temperatura de 25 °C.

##### **4.4.3. Efeito da dose de hidrocalumita na remoção dos íons metálicos**

Diferentes massas de hidrocalumita, com dosagens variando de 0,2 a 2,0 g L<sup>-1</sup>, foram colocadas em contato com 10,0 mL de soluções contendo separadamente 300,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. O pH foi ajustado para 3,0 (valor ótimo encontrado) e os frascos mantidos sob agitação durante 12 hs à temperatura de 25 °C.

##### **4.4.4. Estudo cinético da remoção dos metais Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>**

A cinética da remoção foi realizada em batelada e sob agitação. Foram utilizadas soluções contendo separadamente 300,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, adotando-se valores de dosagem de 1,0 g L<sup>-1</sup> (valor ótimo encontrado) de

hidrocalumita, pH 3,0 e em temperatura de 25 °C. O HC permaneceu em contato com a solução contendo o metal de interesse por um período de tempo de 0 a 12 hs. A cada intervalo de tempo pré-determinado foram retiradas alíquotas preparadas separadamente e diluídas a fim de quantificar a concentração do metal na solução.

#### **4.4.5. Estudo da capacidade de remoção dos metais a partir da hidrocalumita (HC)**

Na obtenção das curvas de precipitação foram utilizadas soluções contendo separadamente  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  nas concentrações de 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 e 1200  $\text{mg L}^{-1}$ , adotando-se valores de dosagem de 1,0  $\text{g L}^{-1}$  de hidrocalumita e pH 3,0. As soluções foram mantidas sob agitação constante num sistema termostaticado com temperatura de 25 °C e por um período de 12 horas.

#### **4.4.6. Efeito da remoção simultânea dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita (HC)**

Neste estudo foi preparada uma solução contendo uma mistura dos cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na concentração de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de cada íon, além de outras duas soluções contendo a mesma mistura nas concentrações de 150 e 200  $\text{mg L}^{-1}$ . Foram adotados valores de dosagem de 1,0  $\text{g L}^{-1}$  de hidrocalumita, pH 3,0, temperatura de 25 °C e tempo de estudo de 12 hs.

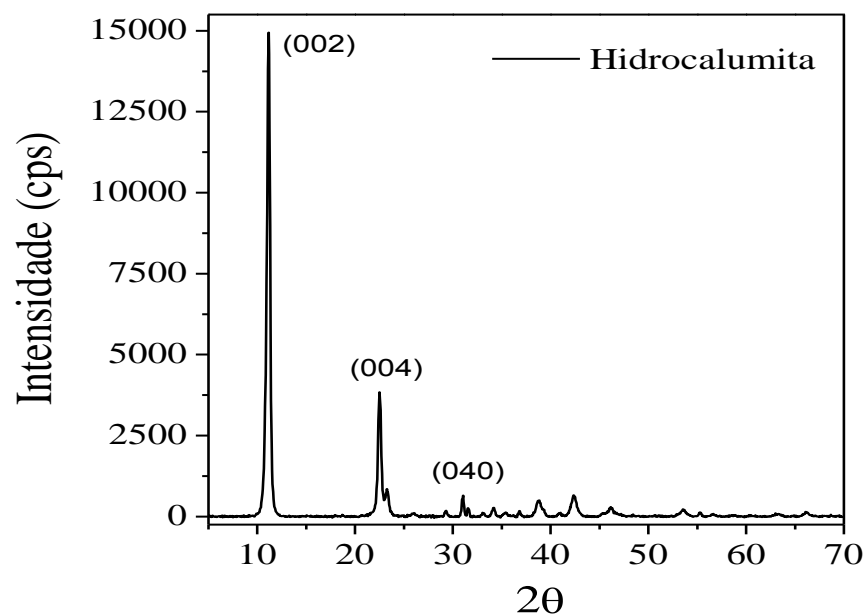
#### **4.4.7. Avaliação da adsorção de cromato**

A remoção de Cr(VI) foi realizada na ausência e na presença dos cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na solução. Foram preparadas soluções de 200  $\text{mg L}^{-1}$  de íons Cr(VI) contendo separadamente 400  $\text{mg L}^{-1}$  de cada um dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ . Foram adotados valores de dosagem de 1,0  $\text{g L}^{-1}$  de hidrocalumita, pH 3,0, temperatura de 25 °C e tempo de estudo de 12 hs.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização da hidrocalumita com diferentes proporções de cálcio e alumínio

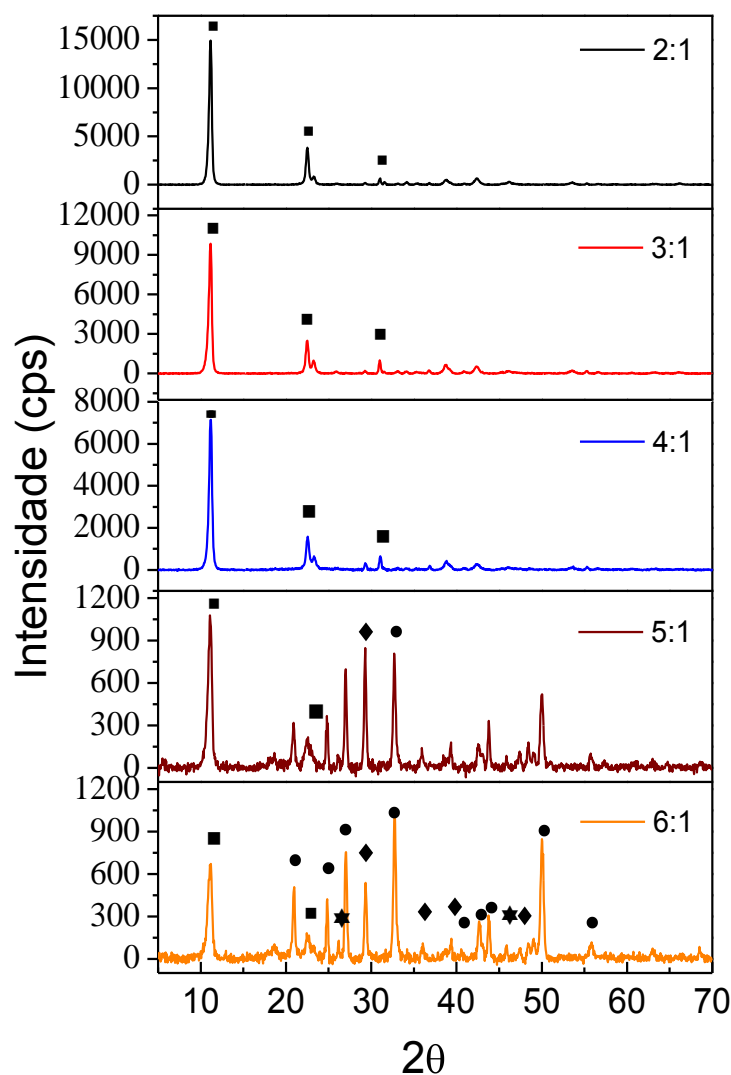
Na figura 8 é apresentado o difratograma de raios-x da hidrocalumita com proporção de cálcio e alumínio (Ca:Al) de 2:1. Verifica-se neste difratograma que a estrutura lamelar da hidrocalumita se ajusta ao padrão cristalográfico apresentado na literatura, indicando que o material sintetizado apresenta uma simetria romboédrica. Nesta figura são demonstrados os picos com  $d_{(HKL)}$  iguais a 7,90(002); 3,92(004) e 2,88(040) (GUO & TIAN, 2013).



**Figura 8.** Difratograma de raios-X da hidrocalumita na proporção 2:1.

Observam-se na figura 9, os difratogramas dos materiais obtidos durante a síntese da hidrocalumita nas proporções 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 e 6:1. Nos difratogramas da hidrocalumita em todas as proporções sintetizadas foram encontrados picos referentes à formação da estrutura lamelar. No entanto, para as proporções 5:1 e 6:1 também foram encontrados picos referentes aos polimorfos do  $\text{CaCO}_3$ , como aragonita, calcita e vaterita (Le Bail, A. *et al.*, 2011; Sitepu, H. 2009; YE, Y. *et al.*, 2012). Isto demonstra que a proporção de 4:1 é o máximo de Ca:Al que pode ser empregue na formação da estrutura lamelar. Para as proporções de 5:1 e 6:1, a estrutura lamelar não suporta todo o cálcio

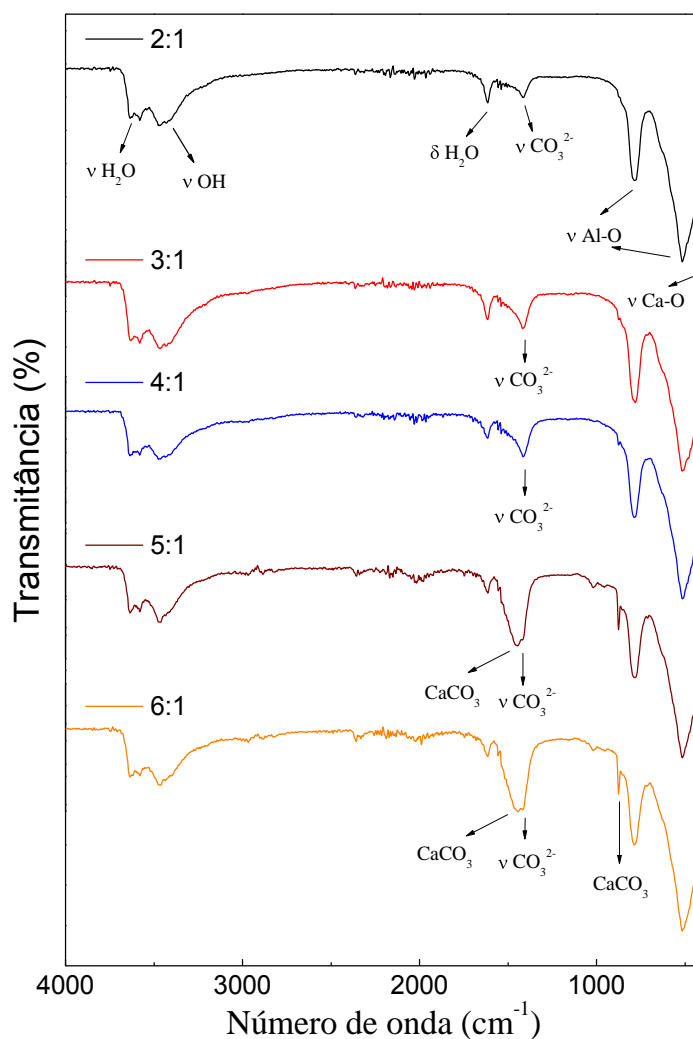
utilizado na síntese, uma vez que o tamanho iônico do cálcio (1,10 Å) é bem superior ao do alumínio (0,54 Å), indicando que apenas uma quantidade limitada de Ca pode ser estabilizada na estrutura do HDL (CHANG, P.-H. *et al.*, 2011). Como parte do cálcio permanece livre em solução, foi possível a interação com o carbonato que veio da solubilização do CO<sub>2</sub> do ar, proporcionando a formação de uma mistura de polimorfos de CaCO<sub>3</sub> (KUWAHARA, y. *et al.*, 2013).



**Figura 9.** Difratoigramas de raios-X da hidrocalumita em diferentes proporções de cálcio e alumínio. ■ Hidrocalumita (HDL-CaAl); Polimorfos de CaCO<sub>3</sub> - ● Vaterita; ◆ Calcita; ★ Aragonita.

Na figura 10, encontram-se os espectros no infravermelho obtidos após a síntese dos materiais contendo cálcio e alumínio nas proporções 2:1; 3:1; 4:1;

5:1 e 6:1. Pode-se observar que nestes espectros são apresentadas bandas em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos OH da camada lamelar, em  $3640 - 3560\text{ cm}^{-1}$  se encontram bandas referentes ao estiramento OH das moléculas de água, tanto intercaladas como na superfície da estrutura lamelar. Em  $1620\text{ cm}^{-1}$  é apresentada uma banda referente à deformação angular da água, as bandas em  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $515\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento Al-O da estrutura lamelar e em  $415\text{ cm}^{-1}$  se encontra uma banda referente ao estiramento Ca-O (VIEILLE, L. et al., 2003).



**Figura 10.** Espectro no infravermelho da hidrocalumita em diferentes proporções de cálcio e alumínio.

Nos espectros de infravermelho da figura 10, também se observa que em todas as proporções foram encontradas bandas em  $1410\text{ cm}^{-1}$ , representado o estiramento O-C do carbonato intercalado na região

interlamelar. A presença deste carbonato ocorreu durante a síntese da hidrocalumita, que embora tenha sido sintetizada com íons  $\text{Cl}^-$  para ocupar a região interlamelar, possibilitou a intercalação de uma pequena parte do carbonato que veio da solubilização do  $\text{CO}_2$  do ar (KUWAHARA, *y. et al.*, 2013). Verifica-se nas proporções de 5:1 e 6:1 a presença de bandas ao redor de  $1.450\text{ cm}^{-1}$  e  $875\text{ cm}^{-1}$ , que são referentes à vibração do carbonato que se encontra presente no  $\text{CaCO}_3$  formado durante a obtenção da hidrocalumita (LINARES, C. F. *et al.*, 2014; XU & PODUSKA, 2014).

Na tabela 2, são mostradas as razões molares obtidas pela digestão dos HDLs de hidrocalumita sintetizados nas proporções 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 e 6:1. Observam-se pelos resultados apresentados que na medida em que se aumenta a proporção molar utilizada durante a síntese, também aumenta o erro relativo para cada proporção. Assim como explicado anteriormente, a estrutura lamelar não comporta toda a quantidade de cálcio utilizado nas proporções 5:1 e 6:1, possibilitando com que parte do cálcio fique livre em solução, formando o carbonato de cálcio ou lixiviado durante a filtração da síntese da hidrocalumita. Isto demonstra que para maiores proporções, mais cálcio se encontrará livre em solução, e menor será a proporção real encontrada.

**Tabela 2.** Razão molar de Ca/Al obtida pelo espectrômetro de absorção atômica dos HDL's-CaAl.

Proporção Ca:Al	Razão molar real	Erro relativo (%)
2:1	$1,98 \pm 0,04$	1,00
3:1	$2,94 \pm 0,05$	2,00
4:1	$3,85 \pm 0,02$	3,75
5:1	$4,78 \pm 0,18$	4,40
6:1	$5,65 \pm 0,32$	5,83

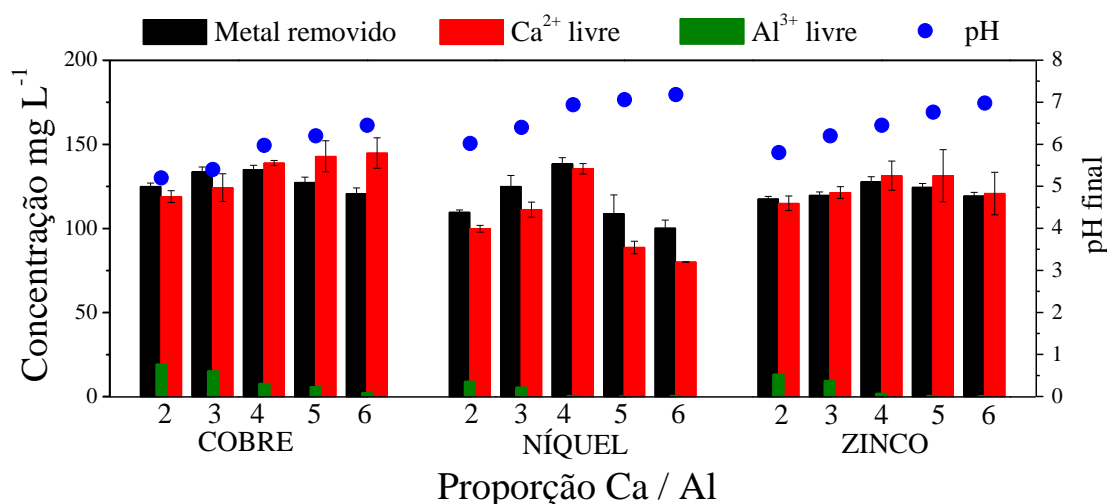
## 5.2. Avaliação da proporção de cálcio e alumínio na hidrocalumita quando na remoção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$

Diversos trabalhos têm sido relatados utilizando a hidrocalumita para a remoção de contaminantes do meio aquoso. No entanto, pouca discussão tem sido feita a respeito do efeito da proporção de cálcio e alumínio na eficiência desta estrutura, como nos trabalhos de KIM, J. Y. *et al.*, (2011), GUO & TIAN (2013) e De SÁ, F. P. *et al.*, (2013), onde aplicaram a hidrocalumita nas proporções de 2:1 e 3:1 para a remoção de compostos aniônicos.

Entretanto, o nosso trabalho apresentou como finalidade, a remoção de metais na forma catiônica ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) da solução aquosa através do processo de reconstrução lamelar com os constituintes liberados pela dissolução da hidrocalumita. Desse modo, a quantidade de cálcio e alumínio presente na hidrocalumita deve ter uma proporção adequada para se obter os melhores resultados na remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Na figura 11, se encontram os resultados de remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelas hidrocalumitas sintetizadas nas proporções 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 e 6:1.

Pela figura 11 verifica-se que com o aumento da quantidade de cálcio em relação ao alumínio ocorre um aumento no valor do pH final da solução. Isto ocorre porque durante a remoção dos cátions metálicos, a hidrocalumita libera para a solução os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{OH}^-$ . Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  liberados em solução tendem a formar com a hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) os hidroxocomplexos (Tabela 3). Considerando que a constante de formação dos hidroxocomplexos de alumínio ( $(\text{Al}(\text{OH})^{2+}; \text{Al}(\text{OH})_2^+; \text{Al}(\text{OH})_3)$ ) é superior ao do cálcio ( $(\text{Ca}(\text{OH})^+; \text{Ca}(\text{OH})_2)$ ), ocorre preferencialmente a formação de hidroxocomplexos de alumínio durante a reconstrução lamelar. Como nos experimentos do estudo de proporção foi utilizada a mesma massa de hidrocalumita, estima-se que com o aumento da proporção de Ca:Al, são adicionadas para a solução uma quantidade maior de cálcio do que alumínio. O alumínio estando em menor quantidade na solução, proporciona menor quantidade de seus hidroxocomplexos, e conseqüentemente, menos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) são retidas no alumínio, o que ocasiona a sua permanência em solução, o que justifica o aumento do pH final com o aumento da proporção.



**Figura 11.** Comparação da proporção de Ca:Al na hidrocálumita na remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  da solução aquosa. Dosagem:  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; Concentração:  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de Cobre, Níquel e Zinco; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 4.

**Tabela 3.** Valores do logaritmo das constantes de formação ( $\beta$ ) dos hidroxocomplexos dos metais  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  (HARRIS, D. C. 2010).

Hidroxocomplexos	Log $\beta$	Metais	
		Ca	Al
$\text{Ca}(\text{OH})^+$ ; $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	Log $\beta_1$	1,33	9,27
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; $\text{Al}(\text{OH})_2^+$	Log $\beta_2$	14	18,17
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Log $\beta_3$	-	25,47
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Log $\beta_4$	-	33,57

Observa-se na figura 11 que com o aumento das proporções 2:1; 3:1 e 4:1 de Ca:Al ocorreu um aumento na remoção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Isto se deve à menor quantidade de íons  $\text{Al}^{3+}$  liberados para solução com o aumento da proporção de Ca:Al. Devido a menor quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  em solução, a quantidade de íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) livres aumenta, o que ocasiona um aumento na quantidade dos cátions de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  precipitados como hidróxidos. Na tabela 4 são mostradas as quantidades de íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ )

e de hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>) liberados pelas diversas proporções de Ca:Al utilizadas no preparo da hidrocalumita.

**Tabela 4.** Quantidade de espécies liberadas pela dissolução da hidrocalumita.

Ca:Al	X	Fórmula geral $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{\frac{x}{n}} \cdot mH_2O$	Quantidade liberada				
			Ca <sup>2+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
2:1	0,33	[Ca <sub>0,67</sub> Al <sub>0,33</sub> (OH) <sub>2</sub> ].(Cl <sup>-</sup> ) <sub>0,33</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,67	0,33	1,01	0,33	4
3:1	0,25	[Ca <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> ].(Cl <sup>-</sup> ) <sub>0,25</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,75	0,25	1,25	0,25	4
4:1	0,20	[Ca <sub>0,80</sub> Al <sub>0,20</sub> (OH) <sub>2</sub> ].(Cl <sup>-</sup> ) <sub>0,20</sub> .4H <sub>2</sub> O	0,80	0,20	1,4	0,20	4

$$\text{Onde } x = \frac{\text{Metal(III)}}{(\text{Metal II} + \text{Metal(III)})}$$

Na caracterização dos materiais obtidos durante a síntese da hidrocalumita em diferentes proporções (figura 9), pôde-se verificar que durante a síntese com as proporções de 5:1 e 6:1 ocorre a formação de carbonato de cálcio. Quando utilizada a hidrocalumita nas proporções de 5:1 e 6:1 na remoção dos cátions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (Figura 11), verificou-se uma queda mais significativa na remoção do Ni<sup>2+</sup> da solução. Isto pode ser justificado pela formação de carbonato de cálcio quando se sintetiza a hidrocalumita nas proporções 5:1 e 6:1. O carbonato de cálcio, quando em solução pode se dissociar nos íons Ca<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, permitindo a precipitação dos cátions metálicos sob a forma de carbonato. No entanto, a formação do carbonato de níquel é menos favorecida quando na presença do carbonato de cálcio, uma vez que o NiCO<sub>3</sub> possui maior valor de Kps em relação ao CaCO<sub>3</sub> (Tabela 5), e consequentemente maior solubilidade, permitindo com que o níquel permaneça livre em solução. Nas proporções de 5:1 e 6:1 devido à presença do carbonato de cálcio, uma quantidade dos metais Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> puderam ser removidos na forma de carbonato, pois eles possuem um menor valor de Kps em relação ao carbonato de cálcio, ocasionando a diferença encontrada nos resultados da figura 11.

**Tabela 5.** Valores dos produtos de solubilidade (Kps) dos carbonatos dos metais  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (HARRIS, D. C. 2010).

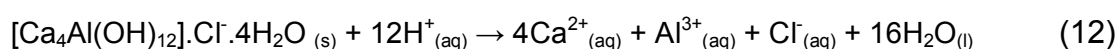
Metais	Produto de solubilidade (Kps)
$\text{CaCO}_3$	$4,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{CuCO}_3$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
$\text{NiCO}_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{ZnCO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-10}$

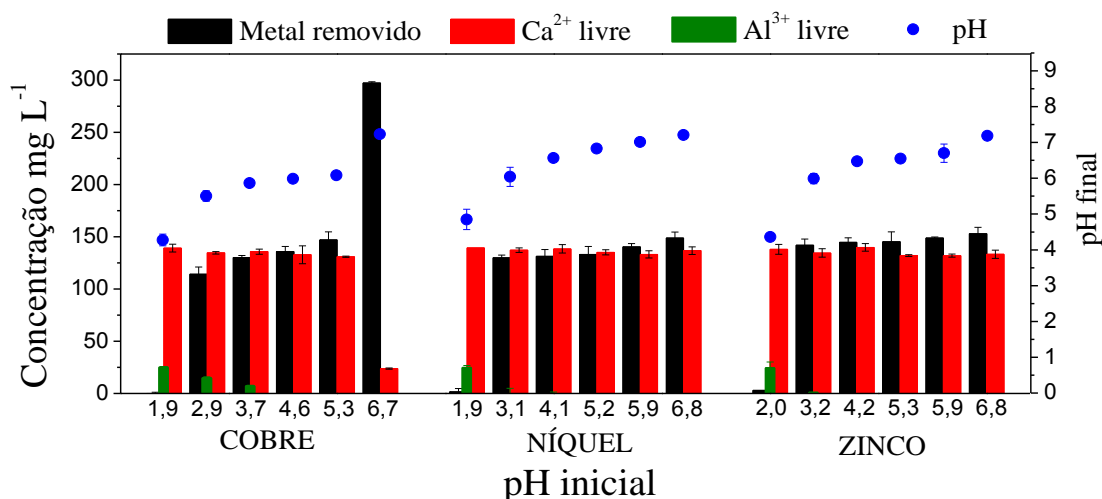
### 5.3. Avaliação do pH na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita

O pH é considerado um importante parâmetro que atua no controle da precipitação de íons metálicos presentes nos efluentes industriais, adquirindo um efeito considerável sobre a eficácia nos tratamentos destes efluentes (BOJIC, A. L. *et al.*, 2009).

Neste trabalho, a hidrocalumita na proporção 4:1 (4HC) foi adicionada em soluções aquosas contendo os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , separadamente, e em diferentes valores de pH, variando-se entre os valores 2 e 7, permitindo avaliar a remoção destes cátions por meio do processo de reconstrução lamelar.

Na figura 12, são apresentados os resultados de remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da aplicação do 4HC em soluções com diferentes valores de pH. Observa-se que para valores de pH em torno de 2, não ocorreu a precipitação dos cátions metálicos presentes na solução. Isto indica que durante a dissolução da hidrocalumita, os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) liberados não foram suficientes para precipitar os cátions metálicos na solução. Os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) livres em solução foram neutralizados pelo meio fortemente ácido, conforme pode ser mostrado na equação 12.





**Figura 12.** Estudo do pH na remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da hidrocalumita 4:1 (4HC). Dosagem:  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; Concentração:  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de Cobre, Níquel e Zinco; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Analisando-se a solução de cobre no valor de pH igual a 6,7 (Figura 12), verifica-se que aproximadamente 100 % do cobre foi removido da solução. Isto pode ser explicado pela completa precipitação do  $\text{Cu}^{2+}$  sob a forma de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  quando em soluções próximas ao pH 7,0 (ROJAS, R. 2014). Neste caso, o cobre presente na solução com pH inicial de 6,7 já se encontrava praticamente precipitado antes mesmo da utilização da hidrocalumita para a remoção.

Na tabela 6, são mostrados as porcentagens de remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  para cada valor de pH utilizado. Observa-se que os cátions apresentaram uma remoção próxima a 45,0 % para as soluções que continham os valores de pH inicial entre 3,0 e 7,0. Também foi observado que aproximadamente 100 % do cálcio que constituía a hidrocalumita permanece livre em solução. Isto demonstra que a hidrocalumita foi completamente dissolvida, e os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) liberados não foram suficientes para precipitar todo o cátion metálico presente na solução. Apesar da quantidade de hidrocalumita adicionada ser insuficiente para a completa remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , verificou-se que o pH 3,0 é o menor valor de pH em que se pode obter resultados significativos para a remoção dos cátions da solução, sendo este valor utilizado nos estudos posteriores.

**Tabela 6.** Porcentagem de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  removido e de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  livre em solução, referente ao estudo de pH apresentado na figura 12.

Cátion ( $\text{M}^{2+}$ )	pH inicial	Quantidade (%)		
		M removido	Ca livre <sup>a</sup>	Al livre <sup>b</sup>
Cu	1,9	0,02	99,45	98,00
	2,9	38,07	96,16	57,00
	3,7	43,37	96,96	26,00
	4,6	45,27	94,89	0,00
	5,3	49,02	93,5	0,00
	6,7	99,1	16,43	0,00
Ni	1,9	0,51	99,5	96,00
	3,1	43,28	97,96	0,00
	4,1	43,75	98,89	0,00
	5,2	44,34	96,48	0,00
	5,9	46,78	95,09	0,00
	6,8	49,6	97,66	0,00
Zn	2	0,97	98,57	95,60
	3,2	47,3	96,09	1,00
	4,2	48,22	99,84	0,00
	5,3	48,43	94,3	0,00
	5,9	49,64	94,25	0,00
	6,8	50,97	95,2	0,00

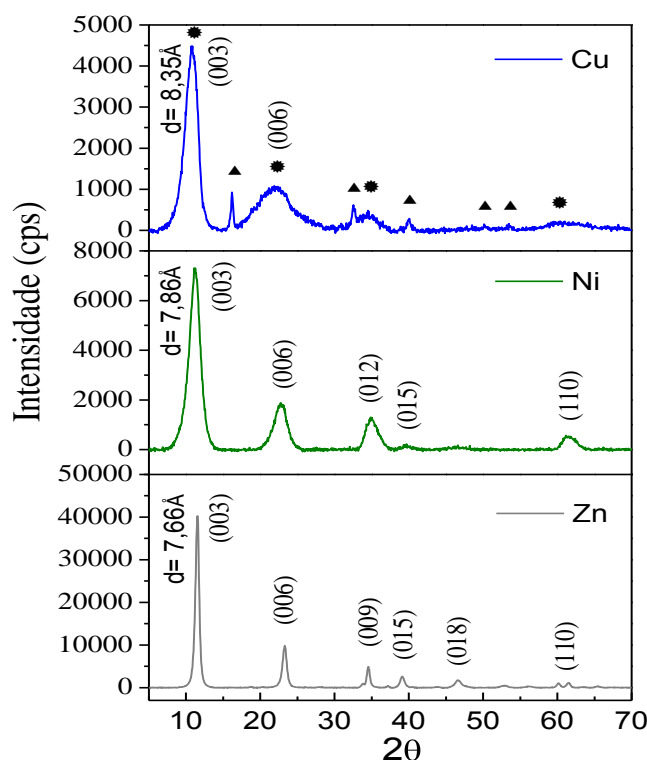
<sup>a</sup>Concentração total (100%) de cálcio livre em solução = 7,0 mmol L<sup>-1</sup>;

<sup>b</sup>Concentração total (100%) de alumínio livre em solução = 1,8 mmol L<sup>-1</sup>.

Segundo DUTTA, K. *et al.* (2012), durante a formação dos HDLs, torna-se necessário a presença do alumínio na solução sob a forma de seus hidroxocomplexos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Observou-se na tabela 6 que as soluções de  $\text{Cu}^{2+}$  com pH inicial de 2,9 e 3,7, apresentaram 57,0 e 26,0 % de alumínio livre, respectivamente. Isto indica que durante a obtenção do HDL de CuAl, não ocorreu a formação de hidroxocomplexos com todo o alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) liberado pela hidrocalumita, dificultando a formação do HDL-CuAl, e ocasionando a permanência de uma quantidade de alumínio livre em solução.

Observam-se na figura 13, os difratogramas dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos após a reconstrução lamelar com os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  que foram removidos da solução com pH inicial em torno de 4. Verificam-se nos difratogramas que a estrutura lamelar dos HDLs formados se ajusta ao padrão cristalográfico apresentado na literatura (KAMEDA, T. *et al.*, 2011; WANG, T. *et*

*al.*, 2015; MAMAT, M. *et al.*, 2014). Observa-se no difratograma do HDL de CuAl, uma distância de 8,35 Å ( $d_{(003)}$ ), o que é equivalente ao espaçamento basal da estrutura lamelar (MIRANDA, L. D. L., 2014). Este valor se mostra superior ao encontrado nos difratogramas dos HDLs de NiAl e ZnAl, apresentando valores das distâncias de 7,86 e 7,66 Å, respectivamente.



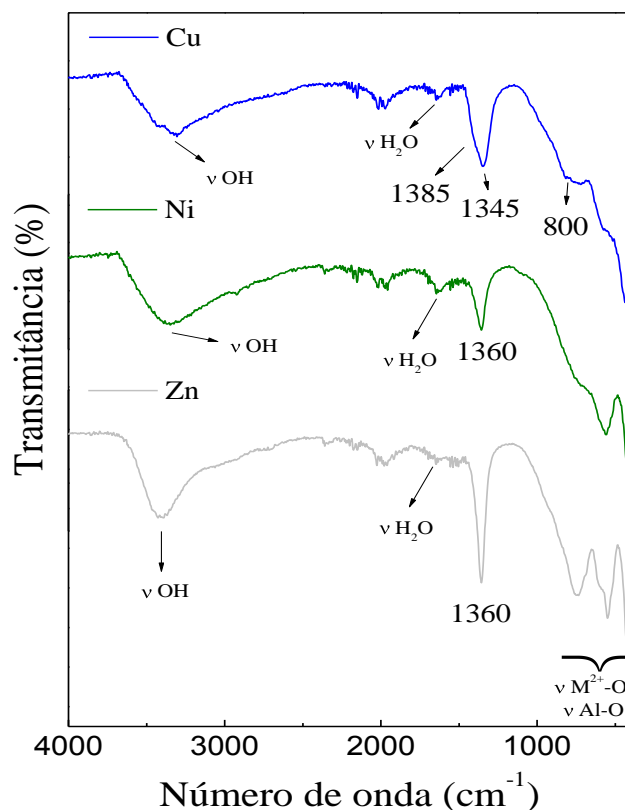
**Figura 13.** Espectro de difração de raio-X obtido após a remoção dos cátions metálicos da hidrocalumita (4HC). Dosagem: 0,5 g L<sup>-1</sup>; Concentração: 300 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura: 25 °C ;pH 4,0; \* HDL-CuAl-NO<sub>3</sub>; ▲ Paratacamita (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl).

Isto pode ser explicado pela intercalação de íons carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) nos HDLs de NiAl e ZnAl, que ao invés de intercalarem íons cloretos vindo do preparo das soluções (NiCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>), deram preferência ao íon carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) que veio da solubilização do CO<sub>2</sub> do ar na solução (KAMEDA, T. *et al.*, 2011). Neste caso, o valor de pH proporcionado pela reconstrução lamelar utilizando a 4HC (pH 6,0) permitiu a presença do carbonato na solução, na forma de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pKa = 6,34) e a consequente troca pelo ânion inicial (Cl<sup>-</sup>) (WAN, T. *et al.*, 2015). Para o HDL de CuAl, encontra-se intercalado o íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), o qual veio do sal metálico utilizado durante o preparo da

solução de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), o que indica que nas condições deste estudo, sendo  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de 4HC e pH 3,0, que o pH fornecido pelo uso da 4HC (pH 5,5) não foi suficiente para que os íons carbonato estivessem na concentração necessária para competirem com os íons nitrato pela intercalação na estrutura lamelar.

No difratograma do HDL de CuAl, também observou-se a formação do mineral paratacamita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ), formado pela interação do hidróxido de cobre com o cloreto liberado durante a dissolução da hidrocalumita (ELZEY, S. *et al.*, 2011). Isto se deve ao fato do cobre não utilizar todo alumínio fornecido pela hidrocalumita, conforme apresentado na tabela 6, o que ocasiona a preferência pela formação de seu hidróxido ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e consequente interação com o cloreto na solução.

Na figura 14, são mostrados os espectros de infravermelho dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos após a remoção dos cátions metálicos a partir da 4HC. Observa-se em todos os espectros a presença de bandas largas a  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos OH da camada de hidróxidos e das moléculas de água intercaladas. A banda em  $1620 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração correspondente à água. Nos espectros dos HDLs de NiAl e ZnAl, observa-se a presença de uma banda em  $1360 \text{ cm}^{-1}$  referente ao carbonato intercalado na estrutura interlamelar (TOLEDO T. *et al.*, 2013). Enquanto que para o HDL de CuAl, foram observadas bandas em  $1345 \text{ cm}^{-1}$ ,  $800 \text{ cm}^{-1}$  e um ombro em  $1385 \text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos a modos vibracionais de íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na superfície da estrutura lamelar e de íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) que se encontram livres no espaço interlamelar (AGUIRRE, J. M. *et al.*, 2011).



**Figura 14.** Espectro no infravermelho obtido após a remoção dos cátions metálicos a partir da hidrocalumita (4HC). Dosagem:  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; Concentração:  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura:  $25^\circ\text{C}$ ; pH 4,0.

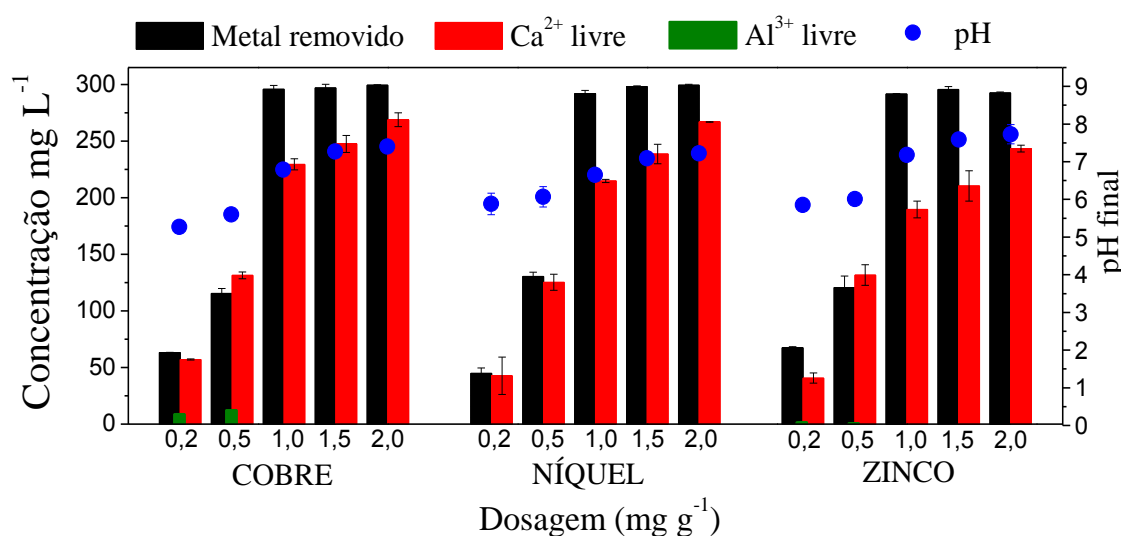
Pelos espectros da figura 14, pode-se verificar a presença dos metais nas estruturas lamelares através das bandas presentes entre  $450$  a  $850 \text{ cm}^{-1}$ , que são correspondentes às vibrações das ligações Al-O e  $\text{M}^{2+}\text{-O}$  (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH & KOHANSAL, 2012).

#### 5.4. Efeito da dosagem da hidrocalumita na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$

A determinação da dosagem ótima foi avaliada mediante o uso de diferentes massas de hidrocalumita (4HC) em soluções contendo  $300 \text{ mg L}^{-1}$  dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , separadamente.

Na figura 15, são mostrados os resultados obtidos para o efeito da dosagem do 4HC na remoção dos cátions metálicos da solução. Observa-se

que o aumento da massa de 4HC proporciona maior porcentagem de remoção para os cátions metálicos avaliados. Além disso, também se observa que a utilização da dosagem de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de 4HC, possibilitou a remoção de aproximadamente 100 % dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  presentes na solução. Isto pode ser explicado através do aumento de massa do 4HC que foi utilizado, possibilitando maior quantidade de íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) liberado para a solução, sendo suficiente para precipitar todo o cátion metálico utilizado.



**Figura 15.** Estudo da dose da hidrocalumita (4HC) na remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  da solução aquosa. Concentração:  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de Cobre, Níquel e Zinco; Tempo de contato: 12 horas; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH inicial: 3.

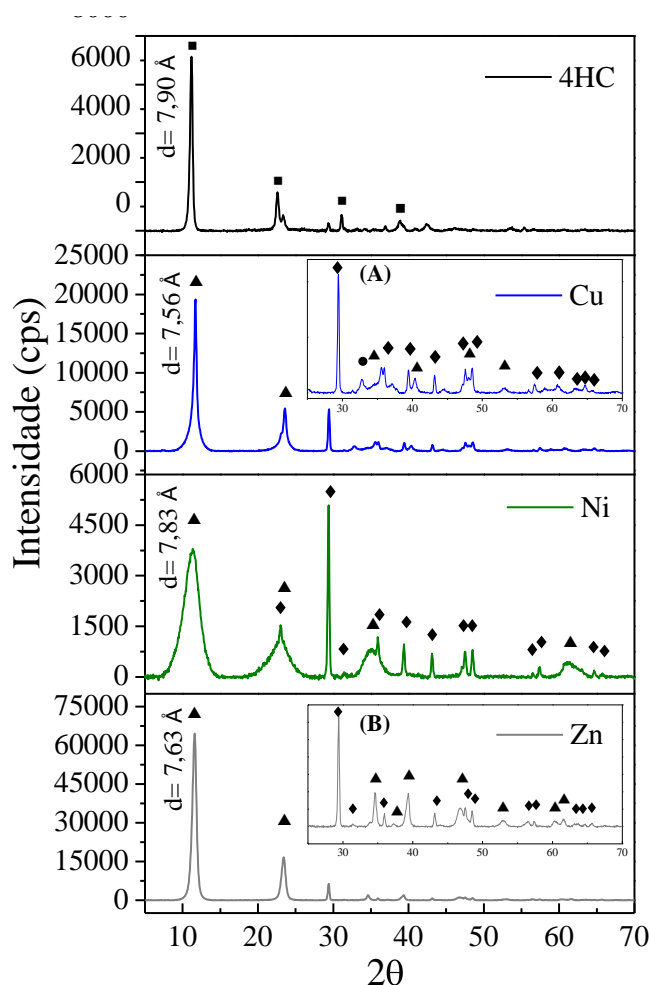
Observa-se também que para a solução de  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 15), que na dosagem de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de 4HC, não foi verificada a presença de alumínio livre na solução, o que indica que todo o alumínio liberado pela hidrocalumita, agora se encontra presente na estrutura lamelar que foi formada.

### 5.5. Caracterização do material obtido após a remoção

Após os parâmetros obtidos nos estudos anteriores, como a proporção de cálcio e alumínio em 4:1, a solução contendo os cátions metálicos no pH 3,0 e dosagem de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de 4HC como a ideal, realizaram-se as caracterizações dos produtos formados após a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC).

Observam-se na figura 16, os difratogramas dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos após a reconstrução lamelar com os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  que foram removidos da solução. Verificam-se nos difratogramas que a estrutura dos HDLs formados se ajusta ao padrão cristalográfico apresentado na literatura (MILLS, S. J. *et al.*, 2012; WANG, T. *et al.*, 2015; MAMAT, M. *et al.*, 2014). Observa-se no difratograma do HDL de CuAl, uma distância de 7,56 Å ( $d_{(003)}$ ). Isto se deve a uma maior basicidade da solução gerada pelo aumento de HC utilizado na remoção do cobre, o que possibilitou a intercalação do ânion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) na região interlamelar, sendo agora capaz de substituir o íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) que demonstrou estar intercalado na estrutura do HDL de CuAl durante o estudo de pH (Figura 13). Também se observa que o espaçamento interlamelar do HDL de CuAl (Figura 16) demonstrou-se inferior ao espaçamento gerado pela presença de nitrato, permanecendo com uma distância próxima do que é apresentado nos HDLs de NiAl e ZnAl.

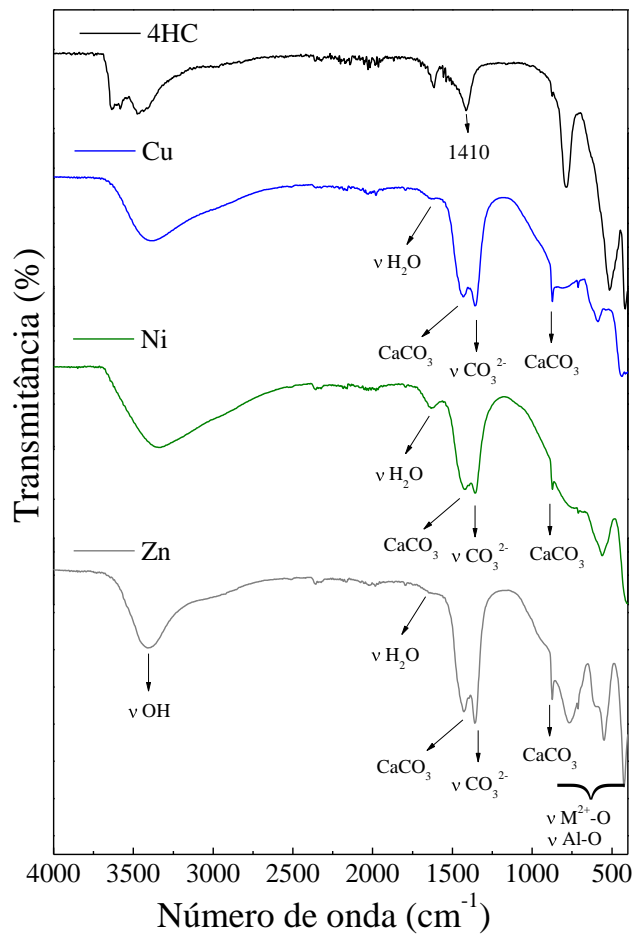
Nos difratogramas dos HDL's da figura 16, também se encontram os picos referentes aos polimorfos do carbonato de cálcio, como a calcita (destacando-se  $d_{(104)} = 3,04$  Å) que se encontra presente em todos os HDLs formados. Verifica-se também, a presença de um sinal de baixa intensidade no HDL de CuAl, sendo referente à estrutura da vaterita (destacando-se  $d_{(220)} = 2,73$  Å) que foi formada junto da estrutura lamelar. Isto demonstra que nem todo cálcio liberado pela hidrocalumita se encontra livre em solução, estando parte do cálcio precipitado sob a forma de carbonato de cálcio presente junto do HDL formado.



**Figura 16.** Espectro de difração de raio-X obtido após a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da hidrocalumita (4HC). ■ Hidrocalumita; • Vaterita; ◆ Calcita; ▲ HDL (CuAl, NiAl e ZnAl). (A) e (B) difração ampliadas para o Cu e Zn.

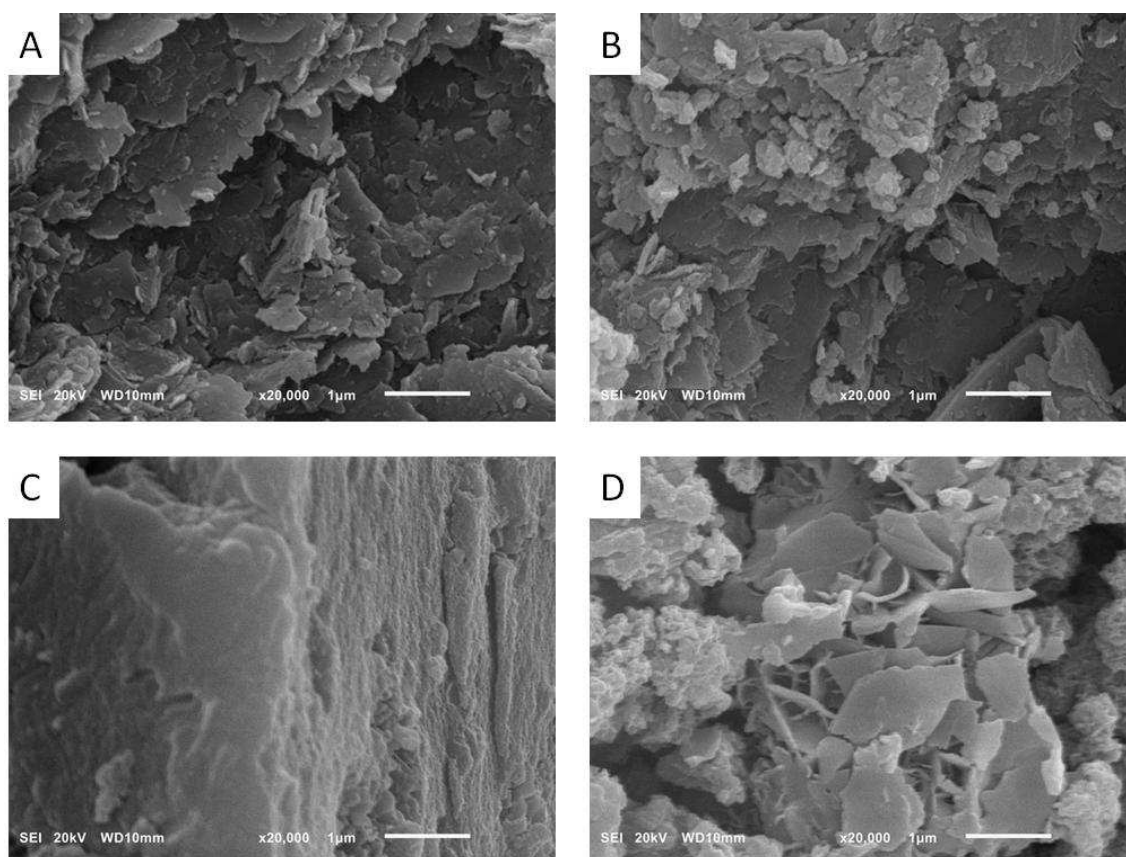
Na figura 17, são mostrados os espectros de infravermelho dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos após a remoção dos cátions metálicos a partir da 4HC. No espectro da 4HC é observado uma banda em  $1410\text{ cm}^{-1}$  referente ao carbonato intercalado na estrutura lamelar, apresentando-se com um pequeno deslocamento para  $1360\text{ cm}^{-1}$  para os HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl. Isto ocorre devido à redução da simetria do carbonato e à desordem natural no espaço interlamelar (TOLEDO T. *et al.*, 2013), além disso mostra-se um aumento na intensidade desta banda, demonstrando a absorção de  $\text{CO}_3^{2-}$  que veio do  $\text{CO}_2$  do ar. O aparecimento das bandas ao redor de  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $875\text{ cm}^{-1}$  é devido a espécies de carbonato associados ao carbonato de cálcio formado em conjunto com os HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl, assim como observado nas hidrocalumitas

com proporções de 5:1 e 6:1 da figura 10 (LINARES, C. F. *et al.*, 2014; XU & PODUSKA, 2014).



**Figura 17.** Espectro no infravermelho obtido após a remoção dos cátions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> a partir da hidrocalumita (4HC).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia e a topografia dos materiais obtidos antes e após o uso da hidrocalumita na remoção dos cátions metálicos. A MEV fornece informações tais como, a forma do material, presença de materiais amorfos, tamanho dos cristais, entre outros (WILLE, G. *et al.*, 2014). Na figura 18, são mostradas as micrografias da hidrocalumita e dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl obtidas pela reconstrução lamelar.



**Figura 18.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da hidrocalumita e dos produtos formados após a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da hidrocalumita (4HC). (A) HC-4; (B) CuAl; (C) NiAl; (D) ZnAl.

Observa-se que a hidrocalumita se apresenta como pequenos cristais lamelares que possuem uma superfície lisa e bordas acentuadas. Muitos autores como TIAN & GUO (2014) e ZHANG, P. et al., (2011), estudaram a hidrocalumita e observaram que sua morfologia se apresenta em um formato hexagonal, fato este, não muito bem definido na figura 18A. Neste trabalho a hidrocalumita sintetizada não passou por um tratamento térmico ou outros processos que buscassem a melhor cristalinidade do material, focando-se apenas na obtenção da hidrocalumita para a realização do processo de dissolução seguida da reconstrução lamelar.

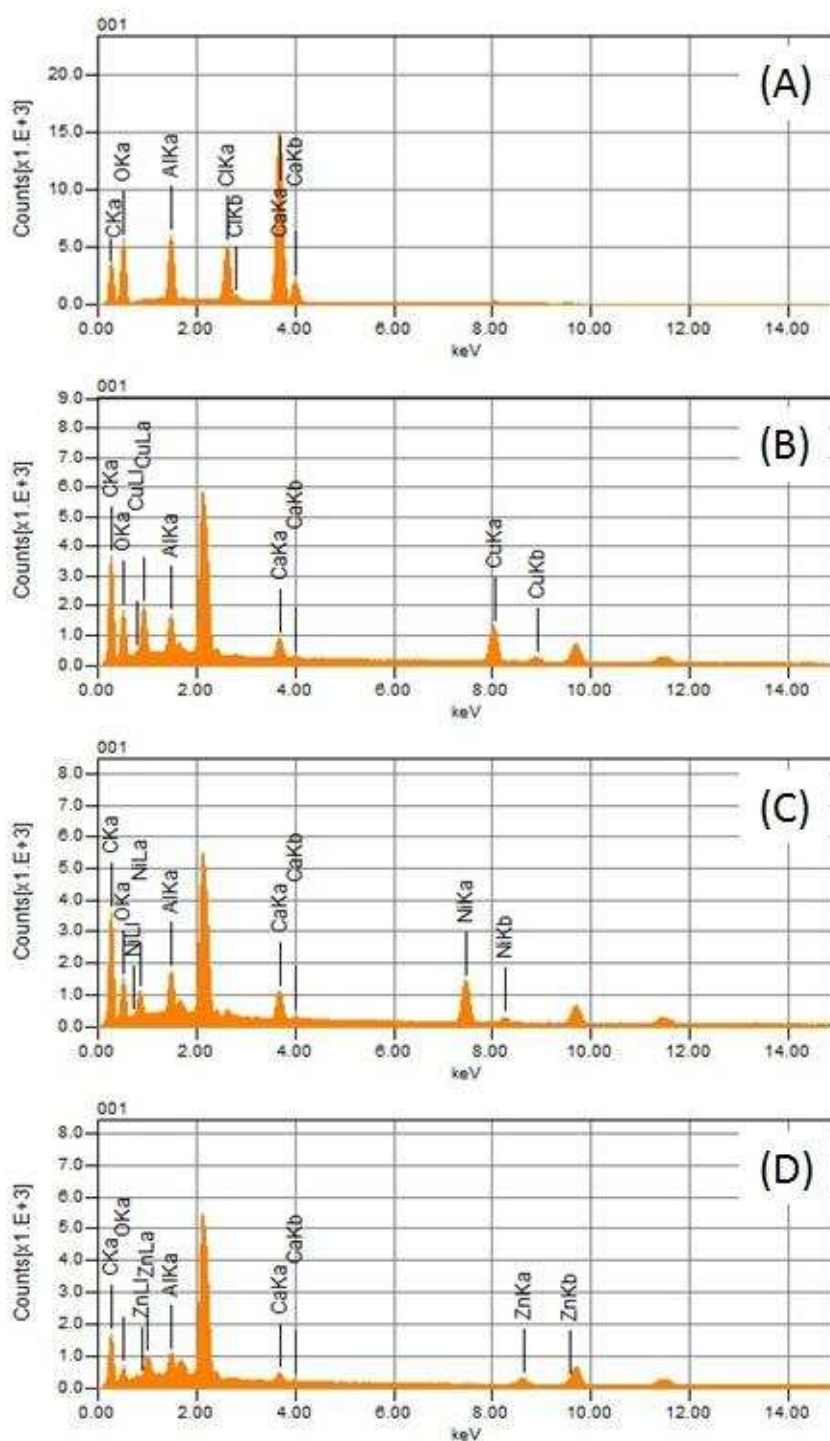
Na figura 18A, observou-se que o HDL de CuAl apresenta estruturas lamelares de bordas bem definidas mas irregulares. Observou-se também, que sobre suas camadas se encontram pequenos aglomerados, os quais são distintos das estruturas formadas, podendo estar relacionado ao carbonato de cálcio formado durante a remoção do  $\text{Cu}^{2+}$ . No caso do HDL de NiAl (Figura

18C), foram encontradas estruturas lamelares compactas distribuídas perfeitamente em camadas bidimensionais, as quais originam uma espécie de resma de folhas distribuídas umas sobre as outras. Para o HDL de ZnAl (Figura 18D), observou-se um conjunto de estruturas lamelares de bordas bem definidas, dispersas aleatoriamente uma sobre as outras, assim como também encontrado por YANCHUN, H. *et al.*, (2014). Na figura 18D, além das estruturas lamelares, também se encontram pequenos aglomerados diferentes das estruturas analisadas, os quais podem estar relacionados ao carbonato de cálcio formado durante a remoção do zinco.

Outra análise que pode ser realizada em conjunto com o MEV é a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) que fornece informações a respeito dos componentes que constituem o material, assim como a porcentagem de cada elemento no composto analisado (FREITAS, R. B. 2008).

Na figura 19, são apresentados os resultados dos espectros relativos aos elementos que compõe a amostra. O eixo y representa a intensidade da fluorescência emitida pelos componentes da amostra, enquanto que o eixo x indica a energia associada ao elétron excitado.

Observa-se também, que na figura 19A, estão presentes os elementos que constituem a estrutura lamelar da hidrocalumita, como o cálcio, alumínio e o oxigênio, além do cloreto que se encontra intercalado na região interlamelar. Para os HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl, apresentados na figura 19B, C e D, respectivamente, podem ser observadas a presença do alumínio, oxigênio e o metal correspondente para cada HDL. Na figura 19B, C e D, também se observa a presença do cálcio junto dos outros componentes, que como relatado no difratograma de raios-x da figura 16, se encontra presente sob a forma de calcita em conjunto com o HDL formado. Picos do carbono foram observados em todas as imagens, devido ao fato de que as análises foram feitas com a utilização da pasta de carbono para que possibilitasse a fixação da amostra. No caso dos HDLs (figura 19B, C e D), observa-se também, picos de alta intensidade próximos a 2,00 keV, o que indica a presença de ouro na estrutura, sendo este utilizado para a realização das análises de MEV.



**Figura 19.** Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) da hidrocalumita e dos produtos formados após a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da hidrocalumita (4HC). (A) 4HC; (B) CuAl; (C) NiAl; (D) ZnAl.

## 5.6. Estudo cinético da remoção dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita

O estudo cinético foi realizado mediante coletas de alíquotas ao longo do tempo durante a remoção dos cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC).

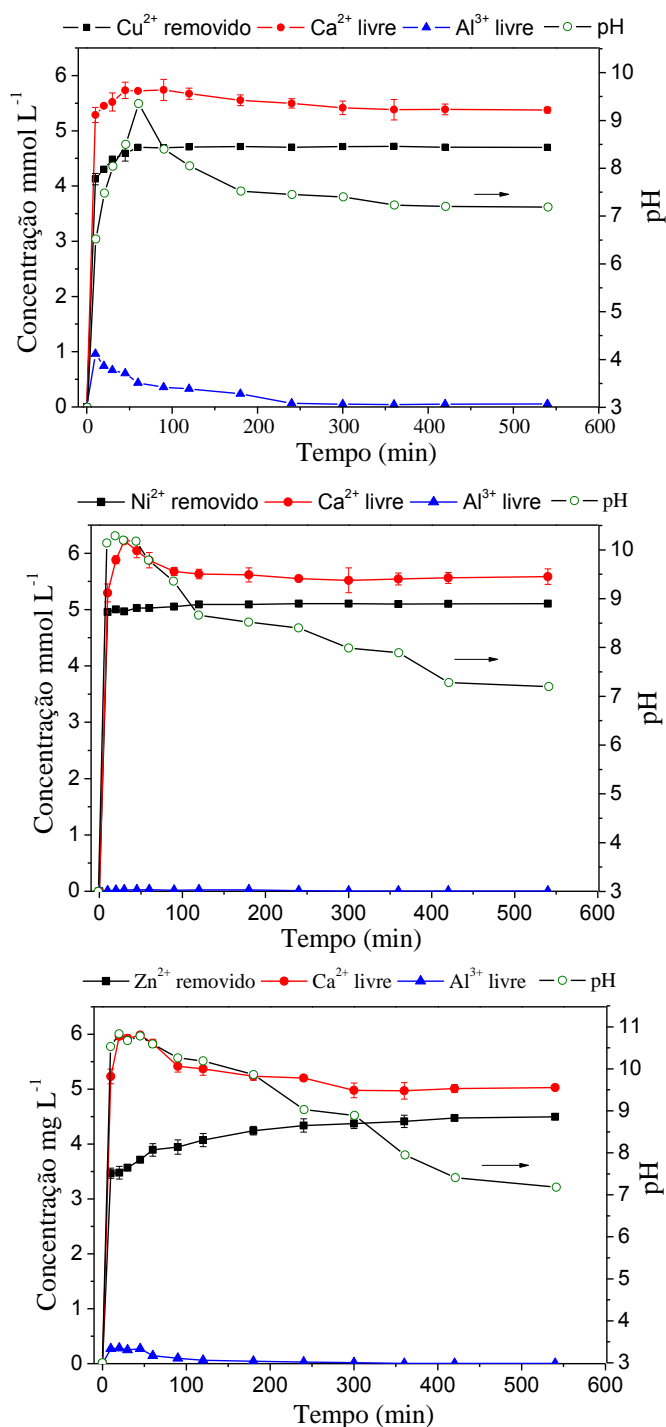
Nos gráficos da figura 20, pode-se observar uma rápida remoção dos cátions metálicos da solução a partir dos 10 minutos iniciais, atingindo-se valores de remoção para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na ordem de 87,6; 97,2 e 77,5 %, respectivamente. No entanto, nestes mesmos 10 minutos, ainda se tem certa quantidade de alumínio em solução, indicando que este tempo não foi o suficiente para o término da formação dos HDL's contendo  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Durante a obtenção dos HDL's de CuAl e ZnAl foram necessários cerca de 240 minutos (4 horas) e 180 minutos (3 horas), respectivamente, para que todo alumínio fosse removido da solução. Quanto ao HDL-NiAl observou-se uma rápida formação da estrutura lamelar, sendo que a quantidade de alumínio livre em solução foi próxima a zero nos minutos iniciais.

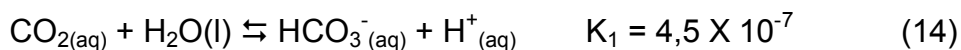
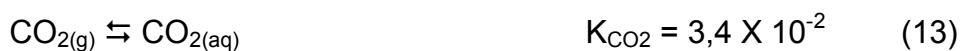
Na figura 20 observa-se que o  $\text{Ca}^{2+}$  livre em solução, ou seja, a liberação do cálcio pela hidrocalumita ocorreu nos primeiros 30 minutos para os três cátions avaliados, sendo que nos tempos posteriores, a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  livre diminuiu até atingir um valor constante em solução. O valor de pH das soluções de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  aumentaram para 9,0; 10 e 11 nos primeiros 30 minutos, respectivamente, e em seguida diminuiu permanecendo com o pH final em torno de 7.

A quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  livre e o pH da solução, variaram conjuntamente com a precipitação do  $\text{Ca}^{2+}$  com o carbonato na obtenção da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Isto se deve ao equilíbrio apresentado nas equações 13 e 14, onde o consumo do carbonato desloca os equilíbrios no sentido da solubilização do  $\text{CO}_2$  do ar na solução, favorecendo a liberação de  $\text{H}^+$  para o meio obtendo-se menores valores de pH. O carbonato da solução também é consumido durante a formação dos HDLs, ocupando o espaço interlamelar da estrutura e permitindo a estabilidade das camadas lamelares. Este consumo de carbonato também favorece a uma maior solubilização de  $\text{CO}_2$  do ar na solução, o que contribui para a obtenção de menores valores de pH. O carbonato intercalado nos HDLs

pode ser confirmado pela caracterização dos materiais, conforme mostrado nos difratogramas da figura 16 e nos infravermelhos da figura 17.



**Figura 20.** Estudo de curvas de precipitação da remoção dos cátions metálicos a partir da hidrocalumita (4HC). Dosagem: 1,0 mg L<sup>-1</sup>; Concentração: 300 mg L<sup>-1</sup> de Zinco, Cobre e Níquel; Temperatura: 25 °C; pH: 3.



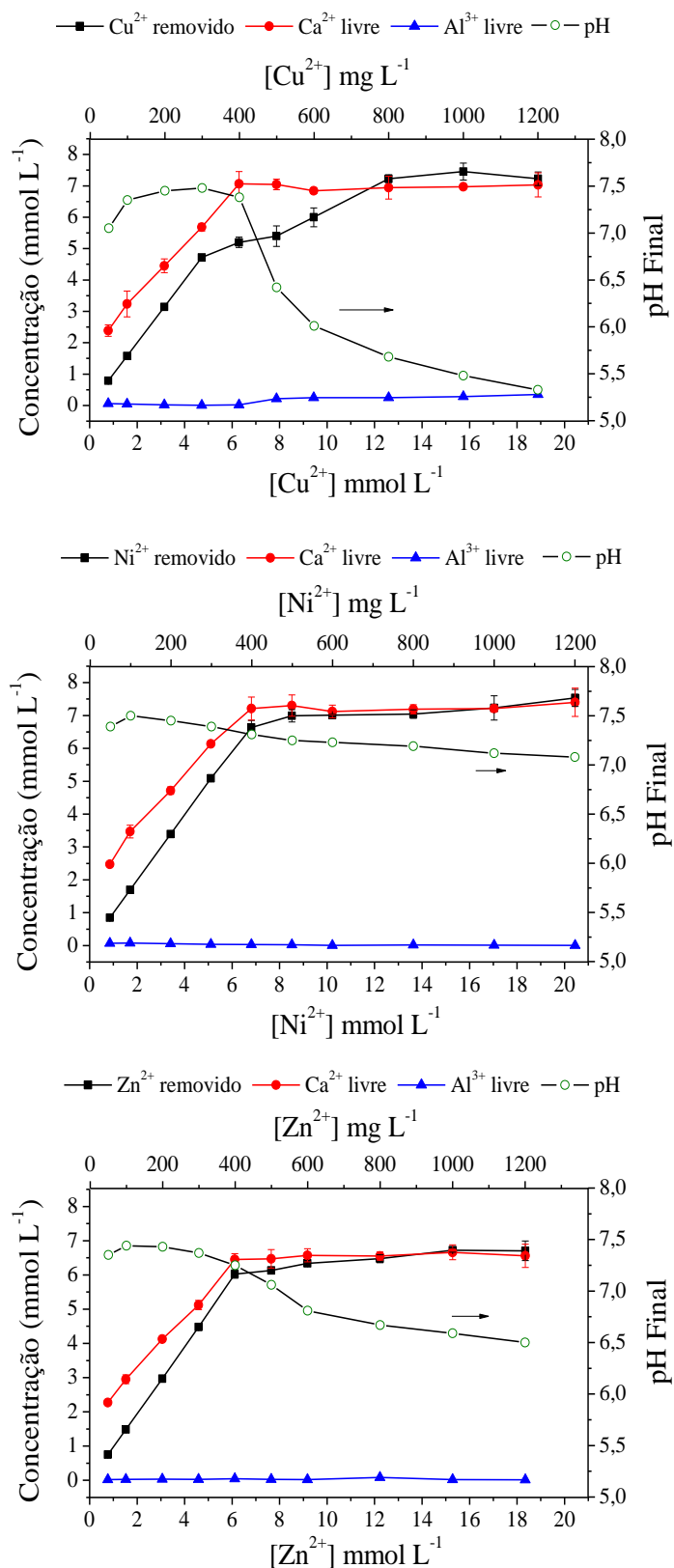
### 5.7. Estudo das curvas de precipitação na remoção dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$

Os estudos das curvas de precipitação foram realizadas para verificar a viabilidade do método de reconstrução lamelar e o comportamento dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  quando se aplica o 4HC em soluções com diferentes concentrações dos metais.

Na figura 21 observa-se um comportamento similar na remoção de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com relação ao valor do pH final, da quantidade de cálcio e alumínio livre e da quantidade de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  removida da solução. Na remoção do cobre verifica-se um comportamento diferenciado em relação ao  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Na figura 21 e tabela 7, verifica-se para o  $\text{Cu}^{2+}$  que a partir da concentração de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  ocorre um aumento na sua quantidade removida e também um aumento da quantidade de alumínio livre em solução, sendo que o pH final da solução diminui significativamente de 7,5 a 5,5.

O cobre forma hidroxocomplexos em valores de pH inferiores aos hidroxocomplexos de níquel e zinco, que pode ser confirmado pelos seus valores de constante formação ( $\text{Log } \beta_{\text{cobre}} > \text{Log } \beta_{(\text{níquel ou zinco})}$ ), conforme mostrados na tabela 8.

Nos estudos de cinética (figura 20) observa-se na formação do HDL CuAl que o pH atinge um valor máximo próximo a 9 e diminui com o tempo até obter um pH final da solução em torno de 7. Na figura 21 verifica-se que o pH final da solução permanece em torno de 7 até a concentração de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , acima desta concentração ocorre uma diminuição do pH final, onde obtém-se o valor de 5,5 para a concentração de  $1200 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto indica que durante a formação do HDL-CuAl a solução ficou com valores de pH abaixo de 9, não sendo suficiente para a formação de hidroxocomplexos com todo o alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), o que dificulta a formação do HDL-CuAl, e ocasiona a permanência de uma quantidade de alumínio livre em solução (Figura 21 e Tabela 7).



**Figura 21.** Avaliação das curvas de precipitação na remoção dos cátions metálicos pela hidrotalcita (4HC). Dosagem:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; Tempo de agitação: 9 horas; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 3.

**Tabela 7.** Remoção dos cátions metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  a partir da hidrocalumita e a quantidade de cálcio e alumínio livres na solução obtidos nos estudos das curvas de precipitação.

Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	% Remoção % Livre em solução <sup>b</sup>			% Remoção % Livre em solução <sup>b</sup>			% Remoção % Livre em solução <sup>b</sup>		
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$
50	99,92	34,06	3,21	99,39	35,29	3,61	98,52	32,42	1,00
100	99,96	46,20	2,40	99,62	49,58	4,21	97,33	42,19	1,60
200	99,83	63,55	1,20	99,61	67,35	3,21	97,02	58,90	2,00
300	99,87	81,16	0,20	99,56	87,69	2,00	97,61	73,16	1,60
400	82,59	100,89	1,00	97,40	103,05	1,60	98,52	92,12	2,40
500	68,58	100,64	11,62	82,07	104,35	1,40	80,20	92,44	1,40
600	63,50	97,76	13,42	68,59	101,75	0,20	69,12	93,91	1,20
800	57,38	99,20	13,42	51,67	102,71	1,00	52,93	93,57	4,41
1000	47,36	99,56	15,22	42,45	103,01	0,60	43,98	95,16	1,20
1200	38,26	100,41	18,82	36,86	105,74	0,20	36,55	93,69	0,80

<sup>a</sup>Concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  utilizados na obtenção das curvas de precipitação.

<sup>b</sup>Concentração total (100%) de cálcio livre em solução =  $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; Concentração total (100%) de alumínio livre em solução =  $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Tabela 8.** Valores dos logaritmos das constantes de formação ( $\beta$ ) dos hidroxocomplexos dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (HARRIS, D. C. 2010).

Equações	Log $\beta$	Metais		
		Cu	Ni	Zn
$\text{M}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_1$	7	4,97	4,17
$\text{M}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_2$	13,68	8,55	8,33
$\text{M}(\text{OH})_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^- + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_3$	17	16,3	9,02
$\text{M}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^- + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_4$	18,5		8,62

M = Cu, Ni ou Zn

Na tabela 7 observa-se que o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$  quando adicionados em concentrações acima de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1 \text{ g L}^{-1}$  de 4HC, permanece livre em solução em torno de 100 % do cálcio. Enquanto que na remoção de  $\text{Zn}^{2+}$  em concentrações acima de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , encontra-se livre em solução em torno de 93% de cálcio. Neste caso não se obteve 100% de cálcio livre em solução, devido a uma pequena quantidade de cálcio reagir com o  $\text{CO}_3^{2-}$  precipitando na forma de  $\text{CaCO}_3$ . ZEPPEFELD, Q. (2010), mostra que ocorre uma inibição parcial na formação do carbonato de cálcio pela adição de pequenas quantidades ( $\sim 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução, o qual é incorporado na rede cristalina do  $\text{CaCO}_3$  inibindo a formação de seus cristais. Neste mesmo estudo, mas com adições de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , foi observado que mesmo em concentrações superiores a  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , não foi relatado uma inibição na formação do carbonato de cálcio. Embora as concentrações empregadas neste trabalho sejam muito inferiores as de nosso trabalho, verificou-se o mesmo comportamento na quantidade de cálcio livre em solução quando na presença de íons  $\text{Zn}^{2+}$ .

Na figura 21 observa-se que ocorre uma troca aproximadamente equimolar entre o cálcio e o cátion metálico. A troca equimolar é evidenciada para concentrações de  $400 \text{ mg L}^{-1}$  para o  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e de  $600 \text{ mg L}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$ . Na remoção dos cátions metálicos pela 4HC, a capacidade de troca equimolar é de aproximadamente  $7,0 \text{ mmol g}^{-1}$  para cada metal, ou seja, 444,8; 410,0 e  $412,0 \text{ mg g}^{-1}$  para o cobre, níquel e zinco, respectivamente.

É interessante comparar os resultados com os dados experimentais relatados na remoção de cátions metálicos. Na Tabela 9 foi feita uma comparação de trabalhos publicados com a remoção de cátions metálicos por diferentes materiais. A capacidade de remoção dos cátions metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) pela 4HC apresentou um desempenho satisfatório se comparado a outros materiais (Tabela 9).

Na tabela 9 verifica-se também que os estudos que envolvem a precipitação dos cátions metálicos por meio da hidrocalumita, apresentaram os mais altos valores de capacidade de remoção.

LIU, Q. *et al.* (2011) preparou a hidrocalumita por processo de calcinação seguida de hidratação. O processo envolve o aquecimento da mistura dos óxidos de alumínio e de cálcio a  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posterior hidratação em uma solução contendo cloreto de cálcio. Neste estudo, quando se utilizou soluções de zinco com concentrações abaixo de  $325,0\text{ mg L}^{-1}$  na reconstrução lamelar para formação do HDL-ZnAl, a solução resultante apresentava uma alta quantidade de alumínio livre. Em nosso trabalho, quando utilizada 4HC na remoção de concentrações de zinco no intervalo de 50 a  $1200\text{ mg L}^{-1}$ , não se observou alumínio livre na solução final. Isto mostra que 4HC sintetizada neste trabalho se mostrou mais adequada para ser utilizada no processo de reconstrução lamelar e remoção de cátions metálicos, pois sendo o alumínio o elemento tóxico (NORDBERG, G. F. *et al.*, 2007), a sua liberação para a solução torna o processo inviável.

**Tabela 9.** Capacidade de remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  por diversos materiais e métodos de remoção.

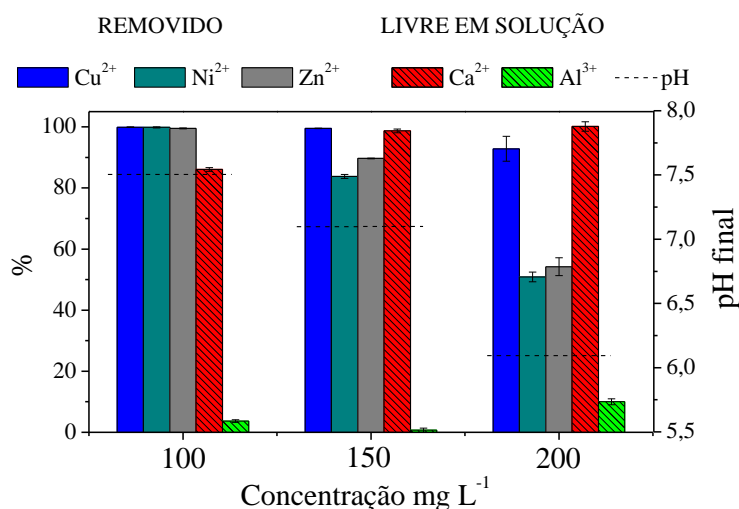
Materiais	Métodos	Condições experimental				Ref.
		pH	Dose (g L <sup>-1</sup> )	M <sup>2+</sup> removido	Capacidade de remoção (mg g <sup>-1</sup> )	
Membrana + zeólitas	Ultra./Ads.	6,0	10,0	$\text{Pb}^{2+}$ ; $\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ ; $\text{Zn}^{2+}$	50,0; 50,0; 20,0; 27,5	KATSOU, E. (2011)
Palha de trigo	Ads.	5,0	-	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ ; $\text{Zn}^{2+}$	5,0; 2,5; 3,25	GORGIEVSKI, M. (2013)
Magnetita + dodecil sulfato	Ads.	4,0 - 6,0	2,6	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ ; $\text{Zn}^{2+}$	24,3; 41,2; 59,2	ADELI, M. (2012)
Sementes de moringa	Ads.	-	1,0	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Cr}^{3+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$	6,07; 5,50; 5,53	MATOUQ, M. (2015)
Nanotubos de carbono + quitosana (fluxo contínuo)	Ads.	7,0	8,0	$\text{Cd}^{2+}$ ; $\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ ; $\text{Zn}^{2+}$	0,125 para cada	SALAM, M. A. (2011)
Hidrocalumita (2:1) <sup>a</sup>	Prec.	4,0	1,0	$\text{Zn}^{2+}$	495,1	LIU, Q. (2011)
Hidrocalumita (3:1) – EDTA <sup>b</sup>	Prec.	4,0	1,0	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Cd}^{2+}$ ; $\text{Pb}^{2+}$	381,7; 359,7; 973,8	ROJAS, R. (2014)
Hidrocalumita (4:1) <sup>b</sup>	Prec.	3,0	1,0	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Ni}^{2+}$ ; $\text{Zn}^{2+}$	444,8; 410,0; 412,0	Este estudo

Ultra. – Ultrafiltração; Ads. – Adsorção; Prec. – Precipitação; <sup>a</sup>HC preparada na temperatura de 1350 °C e <sup>b</sup>HC preparada na temperatura de 25 °C.

### 5.8. Efeito da remoção simultânea dos cátions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ a partir da hidrocalumita

Foi realizado o estudo para a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  presentes em uma única solução através do processo de reconstrução lamelar utilizando-se como material de partida a hidrocalumita (4HC). Foram utilizadas três concentrações diferentes que permitissem a análise da remoção simultânea dos metais e o efeito competitivo dos cátions pelo alumínio durante a reconstrução lamelar.

Observa-se pela figura 22 que o método aplicado demonstrou preferência na remoção do cobre pela 4HC. Isto ocorre devido ao cobre ter preferência na formação dos hidroxocomplexos quando comparado aos hidroxocomplexos de níquel e zinco ( $\text{Log } \beta_{\text{cobre}} > \text{Log } \beta_{\text{(níquel ou zinco)}}$ ) (tabela 8), o que permite que o cobre seja o primeiro a precipitar com o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  presente na solução.



**Figura 22.** Avaliação da remoção simultânea e do efeito competitivo dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  pelo processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC). Dosagem:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; Tempo de contato: 8 horas; Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH: 3.

A concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  (figura 22) dos metais ocasionou uma diminuição do pH final da solução, sendo que permaneceu em um valor abaixo 6,5. Da mesma forma como observado no estudo das curvas de precipitação,

uma quantidade de alumínio permaneceu livre em solução para valores de pH final abaixo de 6,5. A solução permanecendo com valores de pH abaixo de 9 durante a remoção dos cátions metálicos, dificulta a formação dos hidroxocomplexos de alumínio ( $\text{Al(OH)}_3$  e  $\text{Al(OH)}_4^-$ ) da solução, não gerando a formação dos HDLs com todos os metais presentes na solução. Assim verifica-se pela figura 22, que uma quantidade de alumínio permanece livre em solução.

Os estudos de competição dos cátions metálicos possibilitaram avaliar que a remoção segue a seguinte ordem de preferência pela 4HC:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$ . A preferência de iniciar pela remoção do cobre, se deve á ordem das variáveis que regem o equilíbrio de formação de hidróxidos dos metais, ou seja, a ordem para os valores de constante de formação ( $\text{Log } \beta_{\text{cobre}} \gg \text{Log } \beta_{(\text{níquel ou zinco})}$ ) (Tabela 8) e de produto de solubilidade ( $\text{Kps}_{\text{cobre}} \ll \text{Kps}_{(\text{níquel ou zinco})}$ ) (Tabela 10).

ROJAS (2014), estudou a remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  pela hidrocalumita. Durante seu estudo de pH, verificou que ao adicionar a hidrocalumita nas soluções contendo separadamente os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , ocorreu um aumento no valor do pH da solução. O íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi precipitado quando o pH atingiu um valor próximo a 7, enquanto que os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  obtiveram sua completa remoção quando o pH da solução atingiu valores próximos a 9. Estes resultados são similares aos obtidos no nosso trabalho e também seguem a ordem de constante de formação de cada metal, como mostrado na tabela 11.

**Tabela 10.** Valores dos produtos de solubilidade (Kps) dos hidróxidos dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (HARRIS, D. C. 2010).

Metais	Produto de solubilidade (Kps)
$\text{Cu(OH)}_2$	$4,8 \cdot 10^{-20}$
$\text{Ni(OH)}_2$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn(OH)}_2$	$6,0 \cdot 10^{-16}$

**Tabela 11.** Valores dos logaritmos das constantes da formação ( $\beta$ ) dos hidroxocomplexos dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (HARRIS, D. C. 2010).

Equações	Log $\beta$	Metais		
		Cu	Cd	Pb
$\text{M}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_1$	7	3,9	6,4
$\text{M}(\text{OH})^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_2$	13,68	7,7	10,9
$\text{M}(\text{OH})_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^- + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_3$	17	10,3	13,9
$\text{M}(\text{OH})_{3(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^- + \text{H}^+_{(\text{aq})}$	Log $\beta_4$	18,5	12	

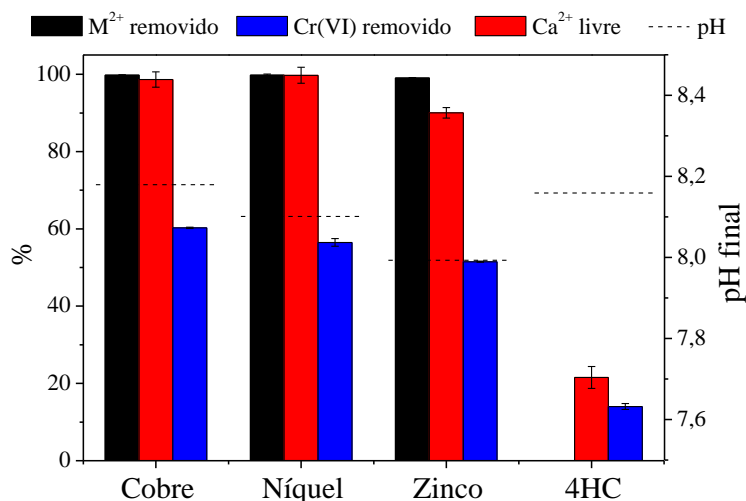
M = Cu, Cd ou Pb

### 5.9. Avaliação da adsorção de cromato pelos produtos CuAl, NiAl e ZnAl durante a reconstrução lamelar

Neste trabalho foi utilizado o método de reconstrução lamelar, para avaliar a capacidade de remoção do Cr(VI), através da remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando o processo de reconstrução lamelar a partir da adição da hidrocalumita (4HC) na solução.

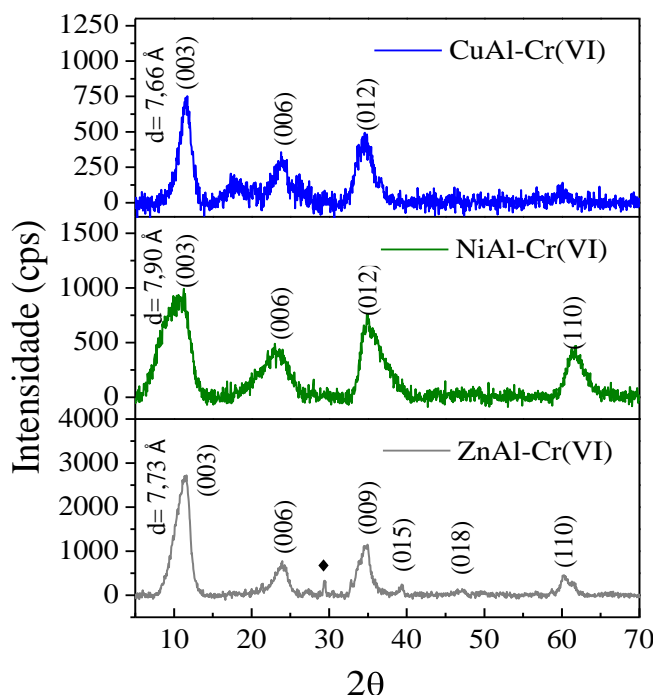
Observa-se na figura 23, uma remoção próxima de 100 % para os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizados durante a remoção de Cr(VI) da solução. O alumínio liberado pela hidrocalumita (4HC) foi completamente consumido para a formação dos HDL's de CuAl, NiAl e ZnAl, não sendo apresentado na figura 23.

O Cr(VI) apresentou significativa melhora em sua remoção para o processo de reconstrução lamelar quando comparado à adsorção do 4HC, onde foram obtidos os valores de capacidades de remoção para o Cr(VI) de 120,0; 113,0; 103,0 e 28,0;  $\text{mg g}^{-1}$  para o HDL-CuAl, HDL-NiAl, HDL-ZnAl e 4HC, respectivamente.



**Figura 23.** Remoção do Cr(VI) pelos compostos de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos através do processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC) e por adsorção na hidrocalumita (4HC). Dosagem: 1,0 g L<sup>-1</sup>; Concentração: 400 mg L<sup>-1</sup> de Cobre, Níquel e Zinco e 200 mg L<sup>-1</sup> de cromato; Tempo de contato: 8 horas; Temperatura: 25 °C; pH: 3.

Na figura 24 encontram-se os difratogramas para os HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl formado no final do processo de remoção dos cátions metálicos e do Cr(VI). Nesta figura verifica-se que as estruturas lamelares dos HDL's de CuAl, NiAl e ZnAl contendo íons Cr(VI) adsorvidos, mantém os mesmos planos de reflexão dos HDLs apresentados na figura 16. No entanto, os picos formados pelos HDLs (figura 24) apresentam um menor valor de intensidade e um alargamento de sua base, o que provavelmente pode ser atribuído à piora na cristalinidade com uma possível diminuição das partículas (AKLALOUCH, M. et al., 2009) ou na desorganização estrutural que surgiu a partir da intercalação do cromato na estrutura lamelar (KAMEDA, T. et al., 2014).



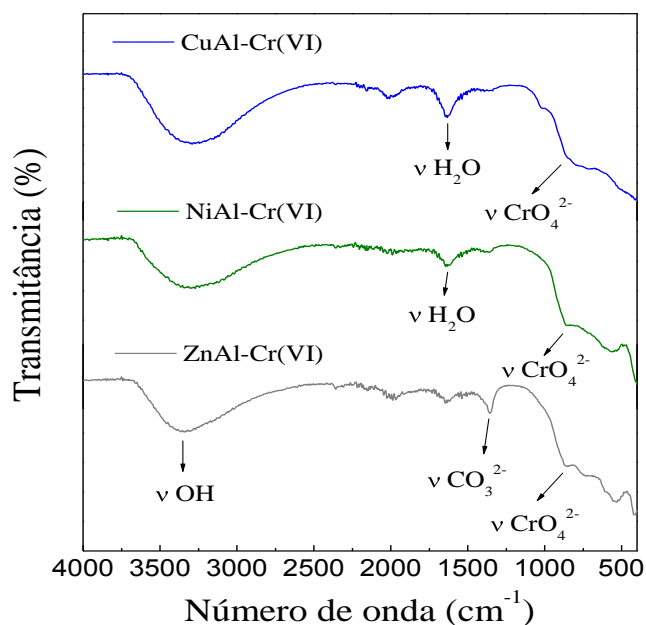
**Figura 24.** Difratogramas de raios-X dos compostos de CuAl, NiAl e ZnAl obtidos através do processo de reconstrução lamelar da hidrocalumita (4HC) e remoção de Cr(VI). ♦ Calcita.

Durante a formação dos HDLs e adsorção dos íons de Cr(VI) ocorre a liberação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  para solução. Verifica-se pela Figura 23 que após a formação do CuAl-Cr(VI), NiAl-Cr(VI) e ZnAl-Cr(VI) a quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  livre em solução foram de 100%, 100% e 90%, respectivamente. A quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  que não foi quantificada na solução de ZnAl-Cr(VI) se deve à formação de carbonato de cálcio (Calcita) junto do HDL formado. Isto pode ser confirmado pelo difratograma do ZnAl-Cr(VI) (figura 24), onde se encontra presente o pico em  $d_{(104)} = 3,03 \text{ \AA}$  característico da calcita.

No espectro de infravermelho da figura 25, são observadas bandas largas presentes em ambos os espectros a  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos OH da camada lamelar. A banda presente em  $1620 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da água, a qual se encontra em menor intensidade no HDL de ZnAl-Cr(VI), indicando uma pequena quantidade de água na sua região interlamelar (TOLEDO T. *et al.*, 2013). Também foi observado em torno de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  no HDL de ZnAl-Cr(VI), uma banda referente à vibração do carbonato que se encontra presente no

CaCO<sub>3</sub> formado durante a remoção do Zn<sup>2+</sup> da solução (LINARES, C. F. *et al.*, 2014; XU & PODUSKA, 2014).

A figura 25 mostra a formação de ombros ou até mesmo pequenas bandas presentes ao redor de 860 cm<sup>-1</sup>, que representam a deformação assimétrica dos íons CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que se encontram intercalados na região interlamelar dos HDLs formados (PRASANNA, S. V. *et al.*, 2007).



**Figura 25.** Espectro de infra-vermelho do material obtido após a remoção simultânea do cátion metálico e cromato (Cr(VI)) da solução aquosa a partir da hidrocalumita (4HC).

A figura 26 mostra que os HDLs apresentam as cores correspondentes aos íons Cu<sup>2+</sup> (azul), Ni<sup>2+</sup> (verde) e Zn<sup>2+</sup> (branco) utilizados na reconstrução lamelar. Quando os HDLs são utilizados no processo de remoção de Cr(VI) adquirem uma coloração amarela referente ao oxianion de Cr(VI) (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que fica adsorvido no espaço interlamelar.



**Figura 26.** Fotografia dos HDLs obtidos após a reconstrução lamelar com os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . A) na ausência e B) presença de íons  $\text{Cr(VI)}$ .

## 6. CONCLUSÕES

A hidrocalumita (HC) sintetizada nas proporções de Ca:Al de 2:1; 3:1; 4:1; 5:1 e 6:1 foi avaliada no processo de remoção dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , onde verificou-se que a proporção de 4:1 (4HC) apresentou maior porcentagem de remoção dos cátions. Os experimentos com 4HC foram feitos utilizando a dose de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , pH 3,0 e com uma concentração de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  para cada um dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , onde obteve-se uma remoção de 100 % dos metais e a formação dos HDLs CuAl, NiAl e ZnAl pelo processo de reconstrução lamelar.

A caracterização por difração de raio-x e espectrofotometria de infravermelho dos HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl formados no processo de reconstrução lamelar permitiu comprovar a formação das estruturas lamelares e a intercalação do ânion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) na região interlamelar.

Nos estudos de cinética verificou-se que em um tempo de 10 minutos atingiram-se valores de remoção para o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na ordem de 87,6; 97,2 e 77,5 %, apresentando valores de pH próximos a 9,0; 10,5 e 11,0, respectivamente. Com o prolongar do estudo, o pH da solução foi diminuindo, onde atingiu o valor próximo a 7,0 em um tempo 420 minutos.

A construção das curvas de precipitação dos cátions metálicos pela 4HC, possibilitou verificar que ocorre uma troca equimolar entre o cálcio e os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  da solução. A capacidade de remoção utilizando a 4HC foi de 444,8; 410,0 e 412,0  $\text{mg g}^{-1}$  para o cobre, níquel e zinco, respectivamente, sendo superior a outros trabalhos que envolvem o adsorção na remoção desses metais.

Os estudos de competição entre os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram feitos com uma solução contendo  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de cada metal, onde determinou-se que na reconstrução lamelar a troca do cálcio da 4HC pelos metais segue a seguinte ordem de preferência:  $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+}$ .

O processo reconstrução lamelar com a 4HC foi avaliado na remoção de oxianions. Neste estudo foram preparadas soluções de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de íons Cr(VI) contendo separadamente  $400 \text{ mg L}^{-1}$  de cada um dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . A reconstrução lamelar utilizando a 4HC com os íons metálicos em solução formaram os HDLs de CuAl, NiAl e ZnAl, que possibilitaram realizar a

adsorção do íons Cr(VI) com uma capacidade de remoção de 120,0; 113,0; 103,0 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. A 4HC quando utilizada com a solução de contendo apenas 200 mg L<sup>-1</sup> de íon Cr(VI), obteve-se uma capacidade de remoção de 28,0 mg g<sup>-1</sup>.

O processo de reconstrução lamelar a partir da hidrocalumita (4HC) demonstrou bom potencial para ser aplicada no tratamento de soluções aquosas contendo cátions metálicos divalentes (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>). Os HDLs CuAl, NiAl e ZnAl formados durante processo de reconstrução lamelar, permite a remoção por adsorção de oxiânions contido na mesma solução. Assim, o processo de reconstrução lamelar com 4HC pode ser utilizado na remoção simultânea de cátions e ânions contidos em uma mesma solução aquosa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H. & KOHANSAL, S. Determination of Mesalamine by Spectrofluorometry in Human Serum after Solid-Phase Extraction with Ni-Al Layered Double Hydroxide as a Nanosorbent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.23, No.3, p.473-481, 2012.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; JOUYBAN, A.; AMINI, R. Ultratrace determination of arsenic in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pre-concentration with Mg–Al–Fe ternary layered double hydroxide nano-sorbent. **Talanta**, v.116 p.604–610, 2013.

ADELI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.10.012>.

AGUIRRE, J. M.; GUTIÉRREZ, A.; GIRALDO, O. Simple Route for the Synthesis of Copper Hydroxy Salts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, No.3, p.546-551, 2011.

AKLALOUCHE, M.; ROJAS, R. M.; ROJO, J. M.; SAADOUNE, I.; AMARILLA, J. M. The role of particle size on the electrochemical properties at 25 and at 55 °C of the  $\text{LiCr}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$  spinel as 5V-cathode materials for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.54, p.7542–7550, 2009.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v.178, p.1143–1162, 2007.

BALISTRERI, L. & MEBANE, C. A. Predicting the toxicity of metal mixtures. **Science of the Total Environment**, v.466–467, p.788–799, 2014.

BASU, D.; DASA, A.; STÖCKELHUBERA, K. W.; WAGENKNECHTA, U.; HEINRICH, G. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites, **Progress in Polymer Science**, v.39, p.594–626, 2014.

BOJIC, A. L.; BOJIC, D.; ANDJELKOVIC, T. Removal of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> from model wastewaters by spontaneous reduction–coagulation process in flow conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.813–819, 2009.

BRAVO-SUÁREZ, J. J.; PÁEZ-MOZO, E. A.; OYAMA, S. T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Quimica Nova**, v.27, No.4, p.601-614, 2004.

CAMBROLLÉ, J.; GARCÍA, J. L.; FIGUEROA, M. E.; CANTOS, M. Evaluating wild grapevine tolerance to copper toxicity. **Chemosphere**, v.120, p.171–178, 2015.

CAMPOS-MOLINA, M. J.; SANTAMARÍA-GONZÁLES, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; BRUQUE-GÁMEZ, S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPES, A.; MAIRELES-TORRES, P. Base Catalysts Derived from Hydrocalumite for the Transesterification of Sunflower Oil. **Energy Fuels**, v.24, p.979-984, 2010.

CHANG, P.-C.; CHANG, Y.-P.; CHEN, S.-Y.; YU, C.-T.; CHYOU, Y.-P. Ca-Rich Ca–Al-Oxide, High-Temperature-Stable Sorbents Prepared from Hydrotalcite Precursors: Synthesis, Characterization, and CO<sub>2</sub> Capture Capacity. **Chemistry & Sustainability Energy & Materi**, v.4, p.1844 – 1851, 2011.

CHEN, J. H.; XING, H. T.; GUO, H. X.; LI, G. P.; WENG, W.; HU, S. R. Preparation, characterization and adsorption properties of a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized sodium alginate porous membrane adsorbent for Cr(III) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.248–249, p.285–294, 2013.

CHEN, S.; XU, Z. P.; ZHANG, Q.; MAX LU, G. Q.; HAO, Z. P.; LIU, S. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from

MgAl-layered double hydroxide. **Separation and Purification Technology**, v.67, p.194–200, 2009.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca-iônica**. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2001.

CHOI, L.C.Y. **Efficiency of chitosan compared to alum in electroplatingwaste treatment**. Tese (Doutorado em engenharia civil) – Faculty of Civil Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2007.

CHRYSOCHOU, M. & DERMATAS, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.20–33, 2006.

COELHO, G. F.; GONÇALVES Jr., A. C.; TARLEY, C. R. T.; CASARIN, J.; NACKE, H.; FRANZISKOWSKI, M. A. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v.73, p.514–525, 2014.

CORNEJO, J.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; ULIBARRI, M. A. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. **Clay Minerals**, v.43, p.155–175, 2008.

COTA, I.; RAMÍREZ, E.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E.; LAYRAC, G.; TICHIT, D. New synthesis route of hydrocalumite-type materials and their application as basic catalysts for aldol condensation. **Applied Clay Science**, v.50, p.498–502, 2010.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v.33, No.1, p.159-171, 2010.

DAI, Y.; QIAN, G.; CAO, Y.; CHI, Y.; XU, Y.; ZHOU, J.; LIU, Q.; XU, Z. P.; QIAO, S. Effective removal and fixation of Cr(VI) from aqueous solution with Friedel's salt. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.1086–1092, 2009.

De SÁ, F. P.; CUNHA, B. N.; NUNES, L. M. Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>). **Chemical Engineering Journal**, v.215–216, p.122–127, 2013.

DEBELIUS, B.; FORJA, J. M.; LUBIÁN, L. M. Toxicity of copper, nickel and zinc to *Synechococcus* populations from the Strait of Gibraltar. **Journal of Marine Systems**, v.88, p.113–119, 2011.

DMA - Departamento de Meio Ambiente – FIESP. **Informações básicas sobre áreas contaminadas**. 1ªed. 32p. 2011.

DUTTA, K. & PRAMANIK, A. Synthesis of a novel cone-shaped CaAl-layered double hydroxide (LDH): its potential use as a reversible oil sorbent. **Chemical Communications**, v.49, p.6427—6429, 2013.

DUTTA, K.; DAS, S.; PRAMANIK, A. Concomitant synthesis of highly crystalline Zn–Al layered double hydroxide and ZnO: Phase interconversion and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.366, p.28–36, 2012.

ELZEY, S.; BALTRUSAITIS, J.; BIAN, S.; GRASSIAN, V. H. Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media. **Journal of Materials Chemistry**, v.21, p.3162–3169, 2011.

EXTREMERA, R.; PAVLOVIC, I.; PÉREZ, M. R.; BARRIGA, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chemical Engineering Journal**, v.213, p.392–400, 2012.

FREITAS, R. B. **Avaliação da utilização de espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS), em amostras de porta-enxerto de macieira “Marubakaido”, para um futuro estudo de bioprospecção.** Monografia. (Curso de Especialização em Biologia Celular e Tecidual), Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, 2008.

FRENCH, D.; SCHIFANO, P.; CORTÉS-CONCEPCION, J.; HARGROVE-LEAK, S. Li–Al layered double hydroxides as catalysts for the synthesis of flavanone. **Catalysis Communications**, v.12, p.92–94, 2010.

GAO, X.; CHEN, L.; XIE, J.; YIN, Y.; CHANG, T.; DUAN, Y.; JIANG, N. In vitro controlled release of vitamin C from Ca/Al layered double hydroxide drug delivery system. **Materials Science and Engineering C**, v.39, p.56–60, 2014.

GEELHOED, J. S.; MEEUSSEN, J. C. L.; HILLIER, S.; LUMSDON, D. G.; THOMAS, R. P.; FARMER, J. G.; PATERSON, E. Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.66, No.22, p. 3927–3942, 2002.

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

GORGIEVSKI, M.; BZIC, D.; STANKOVIC, V.; STRBAC, N.; SERBULA, S. Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions biosorption using wheat straw. **Ecological Engineering**, v.58, p.113– 122, 2013.

GUO, Q. & TIAN, J. Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. **Chemical Engineering Journal**, v.231, p.121–131, 2013.

HARRIS, D. C. **QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS**. 8ed., editora W. H. Freeman and Company, Michelson Laboratory, China Lake, California, Estados Unidos, 2010.

HENDERSON, R. G.; DURANDO, J.; OLLER, A. R.; MERKEL, D. J.; MARONE, P. A.; BATES, H. K. Acute oral toxicity of nickel compounds. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.62, p.425–432, 2012.

JANEGITZ, B. C.; LOURENÇÃO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v.30, No.4, p.879-884, 2007.

KALINICHEV, A. G.; KIRKPATRICK, R. J.; CYGAN, R. T. Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: Chloride and water in hydrocalumite (Friedel's salt). **American Mineralogist**, v.85, p.1046–1052, 2000.

KAMEDA, O.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Ni–Al layered double hydroxides modified with citrate, malate, and tartrate: Preparation by coprecipitation and uptake of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.72, p.846–851, 2011.

KAMEDA, T.; HOSHI, K.; YOSHIOKA, T. Preparation of Cu and Al layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetate by coprecipitation and its uptake of rare earth ions from aqueous solution. **Solid State Sciences**, v.17, 28-34, 2013.

KAMEDA, T.; KONDO, E.; YOSHIOKA, T. Preparation of Mg–Al layered double hydroxide doped with Fe<sup>2+</sup> and its application to Cr(VI) removal. **Separation and Purification Technology**, v.122, p.12–16, 2014.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; HARALAMBOUS, K. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system. **Chemosphere**, v.82, p.557–564, 2011.

KIM, J. Y.; KOMARNENI, S.; PARETTE, R.; CANNON, F.; KATSUKI, H. Perchlorate uptake by synthetic layered double hydroxides and organo-clay minerals. **Applied Clay Science**, v.51, p.158–164, 2011.

KIM, T.-H.; HEO, II; PEAK, S.-M.; PARK, C.-B.; CHOI, A.-J.; LEE, S.-H.; CHOY, J.-H.; OH, J.-M. Layered Metal Hydroxides Containing Calcium and Their Structural Analysis. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v.33, No.6, p.1845 – 1850, 2012.

KÜRL, S.; SCHUMANN, J.; KASATJIN, I.; HÄVECKER, M. SCHLÖGL, R.; BEHRENS, M. Ternary and quaternary Cr or Ga-containing ex-LDH catalysts—Influence of the additional oxides onto the microstructure and activity of Cu/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v.246, p.92–100, 2015.

KUWAHARA, Y.; TAMAGAWA, S.; FUJITANI, T.; YAMASHITA, H. A novel conversion process for waste slag: synthesis of calcium silicate hydrate from blast furnace slag and its application as a versatile adsorbent for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p.7199–7210, 2013.

KUWAHARA, Y.; TSUJI, K.; OHMACHI, T.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. Waste-Slag Hydrocalumite and Derivatives as Heterogeneous Base Catalysts. **Chemistry & Sustainability Energy & Materials**, p.1 – 11, 2012.

LE BAIL, A.; OUHENIA, S.; CHATEIGNER, D. Microtwinning hypothesis for a more ordered vaterite model. **Powder Diffraction**, v.26, p.16-21, 2011.

LE, T. T. Y.; VIJVER, M. G.; KINRAIDE, T. B.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; HENDRIKS, A. J. Modelling metalemetal interactions and metal toxicity to lettuce *Lactuca sativa* following mixture exposure (Cu<sup>2+</sup> - Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> - Ag<sup>+</sup>). **Environmental Pollution**, v.176, p.185 - 192, 2013.

LI, M.; LI, M-Y.; FENG, C-G.; ZENG, Q-X. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v.314, p.1063–1069, 2014.

LIANG, X.; ZANG, Y.; XU, Y.; TAN, X.; HOU, W.; WANG, L.; SUN, Y. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects**, v.433, p.122– 131, 2013.

LINARES, C. F.; BRETTO, P.; ÁLVAREZ, R.; OCANTO, F.; CORAO, C.; BETANCOURT, P.; BRITO, J. L. Evaluation of Calcined Hydrocalumite-type Materials as Supports of CoMo and NiMo for Thiophene Hydrodesulfuration Reaction. **Materials Research**, v.17, No.4, p.823-828, 2014.

LIU, Q.; LI, Y.; ZHANG, J.; CHI, Y.; RUAN, X.; LIU, J.; QIAN, G. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite. **Chemical Engineering Journal**, v.175, p.33–38, 2011.

LU-MENG, Y.-L.; WANG, B.-Y.; LI, S.-F.; TIAN, S.-J.; ZHANG, M.-H. Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.128, p.305–309, 2013.

MAMAT, M.; TAGG, T.; KHAIRUL, W. M.; ABDULLAH, M. A. A.; TAHIR, M. M.; JUBRI, Z.; AS'ARI, R. A. Behavior of Layered Double Hydroxides Having Different Divalent Transition Metal Groups. **Applied Mechanics and Materials**, v.563, p.94-101, 2014.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDIYEH, M.; AL SYOULF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p.775–784, 2015.

MESBAH, A.; CAU-DIT-COUMES, C.; FRIZON, F.; LEROUX, F.; RAVAUX, J.; RENAUDIN, G. A New Investigation of the  $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-}$  Substitution in AFm Phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v.94, No.6, p.1901–1910, 2011.

MILESTONE, “Cook-Book” do forno de Microondas, modelo Ethos Plus, 2002.

MILLS S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN J.-M. R.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v.76, No.5, p.1289–1336, 2012.

MILLS, S. J.; WHITFIELD, P. S.; KAMPF, A. R.; WILSON, S. A.; DIPPLE, G. M.; RAUDSEPP, M.; FAVREAU, G. Contribution to the crystallography of hydrotalcites the crystal structures of woodallite and takovite. **Journal of Geosciences**, v.58, p.273-279, 2012.

MIRANDA, L. D. L.; BELLATO, C. R.; FONTES, M. P. F.; de ALMEIDA, M. F.; MILAGRES, J. L.; MINIM, L. A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v.254, p.88–97, 2014.

NALAWADE, P.; AWARE, B.; KADAM, V. J.; HIRLEKAR, R. S. Layered double hydroxides: A review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 68, p.267-272, 2009.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. HANDBOOK ON THE TOXICOLOGY OF METALS. 3ed., Academic Press/Elsevier, 2007, 1024 p.

OMWOMAA, S.; CHEN, W.; TSUNASHIMA, R.; SONG, Y.-F. Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v.258– 259, p.58 – 71, 2014.

PAN, J.; JIANG, J.; XU, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. **Journal of Environmental Sciences**, v.25, No.10, p.1957–1965, 2013.

PFEIFFER, H.; ÁVALOS-RENDÓN, T.; LIMA, E.; VALENTE, J. S.; Thermochemical and Cyclability Analyses of the CO<sub>2</sub> Absorption Process on a

---

Ca/Al Layered Double Hydroxide. **Journal of Environmental Engineering**, v.137, p.1058-1065, 2011.

PLANK, J. & YU, B. Preparation of hydrocalumite-based nanocomposites using polycarboxylate comb polymers possessing high grafting density as interlayer spacers. **Applied Clay Science**, v.47, p.378–383, 2010.

PLANK, J.; DAI, Z.; ANDRES, P.R. preparation and characterization of new Ca–Al–polycarboxylate layered double hydroxides. **Materials Letters**, v.60, p.3614–3617, 2006.

PLNAK, J.; DAI, Z.; ZOUAOU, N. Novel hybrid materials obtained by intercalation of organic comb polymers into Ca–Al–LDH. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.69, p.1048–1051, 2008.

POURKHABBAZ , A.; KHAZAEI, T.; BEHRAVESH, S.; EBRAHIMPOUR, M.; POURKHABBA, H. Effect of Water Hardness on the Toxicity of Cobalt and Nickel to a Freshwater Fish, *Capoeta fusca*. **Biomedical and Environmental Sciences**, v.24, No.6, p.656-660, 2011.

PRASANNA, V.; KAMATH, V.; SHIVAKUMARA, C.; Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions. **Materials Research Bulletin**, v.42, p.1028–1039, 2007.

QIU, X.; SASAKI, K.; TAKAKI, Y.; HIRAJIMA, T.; IDETA, K.; MIYAWAKI, J. Mechanism of boron uptake by hydrocalumite calcined at different temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v.287, p.268–277, 2015.

RAPIN, J.-P.; RENAUDIN, G.; ELKAIMC, E.; FRANCOIS, M. Structural transition of Friedel's salt  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  studied by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.513–519, 2002.

RIANI, J.C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. 117p. Tese (Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RIVES, V.; del ARCO, M.; MARTIN C. Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. **Journal of Controlled Release**, v.169, p.28–39, 2013.

RIVES, V.; del ARCO, M.; MARTIN, C. Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v.88–89, p.239–269, 2014.

ROJAS, R. Copper, lead and cadmium removal by Ca Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v.87, p.254–259, 2014.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; TEPALE-OCHOA, N.; GONZÁLEZ-CORONEL, V. J.; RAMOS-CASELLIS, M. E.; MACHORRO-AGUIRRE, D.; VALENTE, J. S. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel**, v.110, p.23–31, 2013.

SEJNI, R.; VIEILLE, L.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite-type materials: 1. Interest in hazardous waste immobilization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, p.1037–1042, 2006.

SEKABIRA, K.; ORIGA, H. O.; BASAMBA, T. A.; MUTUMBA, G.; KAKUDIDI, E. Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. **Environmental Science and Technology International Journal**, v.7, No.3, p.435-446, 2010.

SHAO, M.; HAN, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.519–524, 2011.

SILVA, P.T.S. **Extração e recuperação do cromo em resíduos sólidos de uma indústria de galvanoplastia**. 86p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

SIPI CZKI, M.; ÁDÁM, A. A.; ANITICS, T.; CSENDES, Z.; PEINTLER, G.; KUKOVECZ, Á.; KÓNYA, Z.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. The catalytic epoxidation of 2-cyclohexen-1-one over uncalcined layered double hydroxides using various solvents. **Catalysis Today**, v.241, p.231–236, 2015.

SITEPU H. Texture and structural refinement using neutron diffraction data from molybdate ( $\text{MoO}_3$ ) and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) powders and a Ni-rich Ni<sub>50.7</sub>Ti<sub>49.30</sub> alloy. **Powder Diffraction**, v.24, p.315-326, 2009.

SLAM, M. A.; MAKKI, M. S. I.; ABDELAAL, M. Y. A. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.2582–2587, 2011.

THEISS, F. L.; COUPERTHWAIT, S. J.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.417, p.356–368, 2014.

TIAN, G. & GUO, Q. Thermal Decomposition of Hydrocalumite over a Temperature Range of 400–1500 °C and Its Structure Reconstruction in Water. **Journal of Chemistry**, 8p., 2014.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; do ROSÁRIO, R. H.; MARQUES NETO, J. O. Adsorção de arsênio(V) pelo composto magnético hidrotalcita - óxido de ferro. **Química Nova**, v.34, No.4, p.561-567, 2011.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o composto magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v.36, No.3, p.419-425, 2013.

TÓTH, V.; SÍPICZKI, M.; PALLAGI, A.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumite-type. **Chemical Papers**, v.68, No.5, p.633–637, 2014.

VALE, M. S.; ABREU, K. V.; GOUVEIA, S. T.; LEITÃO, R. C.; SANTAELLA, S. T. Efeito da toxicidade de Cr (VI) e Zn (II) no crescimento do fungo filamentoso *Aspergillus niger* isolado de efluente industrial. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.16, No.3, p.237-244, 2011.

VIEILLE, L.; ROUSSELOT, I.; LEROUX, F.; BESSE, J.-P.; TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 1. Reversible Thermal Behavior of Friedel's Salt: A Direct Observation by Means of High-Temperature in Situ Powder X-ray Diffraction. **Chemistry of Materials**, v.15, p.4361–4368, 2009.

Von HOESSLE, F.; PLANK, J.; LEUROX, F. Intercalation of sulfonated melamine formaldehyde polycondensates into a hydrocalumite LDH structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.80, p.112–117, 2015.

WADIGE, C. P. M. M.; TAYLOR, A. M.; MAHER, W. A.; KRIKOWA, F. Bioavailability and toxicity of zinc from contaminated freshwater sediments: Linking exposure-dose-response relationships of the freshwater bivalve *Hyridella australis* to zinc-spiked sediments. **Aquatic Toxicology**, v.156, p.179–190, 2014.

WANG, T.; LIU, W.; XIONG, L.; XU, N.; NI, J. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v.215–216, p.366–374, 2013.

WANG, T.; ZHANG, P.; WU D.; SUN, M.; DENG, Y.; FROST, R. L. Effective removal of zinc (II) from aqueous solutions by tricalcium aluminate (C<sub>3</sub>A). **Journal of Colloid and Interface Science**, v.443, p.65–71, 2015.

WANG, X.; WU, P.; HUANG, Z.; ZHU, N.; WU, J.; LI, P.; DANG, Z. Solar photocatalytic degradation of methylene blue by mixed metal oxide catalysts derived from ZnAlTi layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v.95, p.95–103, 2014.

WILLE, G.; BOURRAT, X.; MAUBEC, N.; LAHFID, A. Raman-in-SEM, a multimodal and multiscale analytical tool: Performance for materials and expertise. **Micron**, v.67, p.50–64, 2014.

XU, B. & PODUSKA, K. M. Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.16, p.17634–17639, 2014.

XU, S.; CHEN, Z.; ZHANG, B.; YU, J.; ZHANG, F.; EVANS, D. G. Facile preparation of pure CaAl-layered double hydroxides and their application as a hardening accelerator in concrete. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.881–885, 2009.

YANCHUN, H.; CHUMXIA, C.; CHEN, C. Sodium alginate intercalated zinc-containing layered double hydroxides for the catalytic  $\alpha$ -pinene oxidation. **Journal of Research & Developments in Chemistry**, v.2014, 9 p., 2014.

YE, Y.; SMYTH, J. R.; BONI, P. Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X-ray diffraction. **American Mineralogist**, v.97, p.707-712, 2012.

ZEPPENFELD, K. Prevention of CaCO<sub>3</sub> scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II). **Desalination**, v.252, p.60–65, 2010.

ZHANG, P.; QIAN, G.; SHI, H.; RUAN, X.; YANG, J.; FROST, R. L. Mechanism of interaction of hydrocalumites (Ca/Al-LDH) with methyl orange and acidic scarlet GR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.365, p.110–116, 2012.

---

ZHANG, P.; SHI, H.; XIUXIU, R.; GUANGREN, Q.; FROST, R. Na-dodecylsulfate modification of hydrocalumite and subsequent effect on the structure and thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.104, p.743–747, 2011.

ZHAO, M.-Q.; ZHANG, Q.; HUANG, J.-Q.; WEI, F. Hierarchical Nanocomposites Derived from Nanocarbons and Layered Double Hydroxides - Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials.**, v.22, p.675–694, 2012.

ZHOU, J. Z.; FENG, L.; ZHAO, J.; LIU, J.; LIU, Q.; SHANG, J.; QIAN, G. Efficient and controllable phosphate removal on hydrocalumite by multi-step treatment based on pH-dependent precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v.185–186, p.219–225, 2012.

ZOU, N. & PLANK, J, Intercalation of Sulfanilic Acid-Phenol-Formaldehyde Polycondensate into Hydrocalumite Type Layered Double Hydroxide. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v.638, No.14, p.2292–2296, 2012.

ZÜMREOGLU-KARAN, B. & AY, A. N. Layered double hydroxides - multifunctional nanomaterials, **Chemical papers**, v.66, No.1, p.1-10, 2012.

KLEIN C. & HURLBUT C.S. **Manual of Mineralogy** (21st edition after J.D.Dana). Wiley, 1999, 681pp.