

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

TIFFANY MAK YU

**REMOÇÃO DE FLUORETO RESIDUAL DE ÁGUA UTILIZANDO PARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DO TIPO CORE@SHELL FORMADAS POR MAGNETITA
RECOBERTA COM HDL - Mg/Al**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2016

TIFFANY MAK YU

**REMOÇÃO DE FLUORETO RESIDUAL DE ÁGUA UTILIZANDO PARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DO TIPO CORE@SHELL FORMADAS POR MAGNETITA
RECOBERTA COM HDL - Mg/Al**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado.

Orientadora: Profª. Dra. Renata Mello Giona

Co-orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

MEDIANEIRA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira

Departamento Acadêmico de Química - DAQUI



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO DE FLUORETO RESIDUAL DE ÁGUA UTILIZANDO PARTÍCULAS
MAGNÉTICAS DO TIPO CORE@SHELL FORMADAS POR MAGNETITA
RECOBERTA COM HDL - Mg/Al

por

TIFFANY MAK YU

Este Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC2) foi apresentado em 30 de novembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Renata Mello Giona
Profa. Orientadora

Ana Cristina Trindade Cursino
Membro titular

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Membro titular

Documento original disponível na coordenação do curso de Licenciatura em Química.

RESUMO

YU, Tiffany M. Remoção de fluoreto residual de água utilizando partículas magnéticas do tipo core@shell formadas por magnetita recoberta com HDL - Mg/Al. 2016. 58f. Trabalho (Conclusão de Curso) - Curso Superior de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Medianeira, 2016.

O flúor, em baixas concentrações em águas para consumo humano, possui efeitos benéficos para os dentes, mas em grandes concentrações, pode causar efeitos colaterais como a fluorose – dental ou esquelética - em diversos graus dependendo do tempo de ingestão. A utilização de materiais adsorventes na remoção de íons poluentes tem atraído bastante interesse devido a seu baixo custo e alta eficácia. Entre esses materiais estão os do tipo core@shell, os quais combinam propriedades físico-químicas de dois materiais diferentes, dando maior eficiência na aplicação. Neste trabalho, são sintetizadas materiais adsorventes com núcleo (core) de Fe_3O_4 que possui propriedades magnéticas e com casca (shell) de hidróxido duplo lamelar de magnésio-alumínio 2:1 (HDL-MgAl) como meio adsorvente por apresentarem a capacidade de troca iônica, possuindo na região interlamelar os íons nitrato (NO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}), formando o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-MgAl}$ para a remoção de fluoreto em água. Esse material foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (ATG). Foi realizado um estudo da capacidade desses materiais seco em estufa a 80°C e calcinado a 400°C na adsorção de íons fluoreto em água e avaliou-se seu desempenho em sistemas de batelada, sendo o melhor, o escolhido para posteriores testes variando a concentração de fluoreto, a massa do HDL magnético, o pH, a temperatura e o tempo de contato. A partir do estudo, o processo de adsorção/dessorção do HDL-MgAl- NO_3 magnético seco a 80°C revelou ser melhor na adsorção comparado ao material com carbonato. A máxima remoção apresentada é $q_{\text{max}} = 7,01 \text{ mg/g}$ e a concentração do fluoreto está diretamente ligada à quantidade adsorvida por unidade de massa de HDL-MgAl magnético, sendo que o pH, o tempo de contato e a temperatura pouco influenciam na remoção de fluoreto em água. O ajuste dos dados obtidos na variação de tempo de contato sugere que o processo de adsorção de fluoreto segue o modelo cinético de pseudo segunda-ordem com uma constante de velocidade (K_2) de $8,40 \text{ min}^{-1}$ e os dados da isoterma de adsorção foram ajustados com os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que o de Freundlich foi o que melhor ajustou os dados obtidos.

Palavra-chave: Fluoretos. Adsorção. Materiais magnéticos. Magnetita. Nitrato.

ABSTRACT

YU, Tiffany M. Removal of residual fluoride from water using magnetic core@shell particles formed by magnetite coated with LDH-MgAl. 2016. 58f. Trabalho (Conclusão de Curso) - Curso Superior de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR. Medianeira, 2016.

Fluorine, in low concentrations in water for human consumption, presents many benefits to teeth, but in high concentrations it may cause side effects as fluorosis – dental and skeletal – in different degrees depending on the ingesting time. The use of adsorbent materials for the removal of pollutant ions has attracted considerable interest due to their low cost and high efficiency. Among these materials are the core@shell type, which combine the physicochemical properties of the two different materials giving greater efficiency when they are applied. In this study, adsorbent materials were synthesized on a core formed by Fe_3O_4 which presents magnetic properties, forming a shell of layered double hydroxide of magnesium and aluminum, 2:1 molar ratio, (LDH-MgAl), as adsorbent medium since it presents the capacity of ions exchange, containing NO_3 e CO_3 in the interlamellar region, yielding the adsorbent material called Fe_3O_4 @LDH-MgAl for the removal of fluoride in water. The material was characterized by X ray diffraction (XRD), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). It was performed a study to evaluate the capacity of these materials, both dried in an oven at 80°C and calcinated at 400°C , in the adsorption of fluoride ions in water, in batch systems, with the best being the one chosen for subsequent tests varying fluoride concentration, mass of the magnetic LDH, pH, temperature and contact time. Results showed that the adsorption/desorption of the magnetic LDH-MgAl- NO_3 dried at 80°C was found to be the better adsorbent compared to the solid containing carbonate. The maximum removal shown was $q_{\text{max}} = 7.01 \text{ mg/g}$ and the concentration of fluoride is directly bound to the amount adsorbed per mass unit of magnetic HDL-MgAl, and the pH, contact time and temperature showed small influence on fluoride removal from water. Fluoride removal follows the pseudo-second order kinetics model with $K_2 = 8.40 \text{ min}^{-1}$ and the adsorption isotherm was well adjusted with Freundlich model, although other models were tested.

Keywords: Fluorides. Adsorption. Magnetic materials. Magnetite. Nitrate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: Distribuição da água no mundo.	9
FIGURA 2: Ocorrência de flúor em águas subterrâneas na América do Sul.	14
FIGURA 3: Estrutura do composto (Fe_3O_4).	16
FIGURA 4: Representação esquemática da estrutura do HDL (hidróxido duplo lamelar).	17
FIGURA 5: Esquema representando a propriedade do efeito memória.	21
FIGURA 6: Classificação e divisão das isotermas.	23
FIGURA 7: Ilustração da estrutura do Fe_3O_4 @HDL-MgAl.	28
FIGURA 8: Reação do reagente Zr-SPADNS.com o íons F^-	33
FIGURA 9: Cor apresentada pelo método de determinação de fluoreto em diferentes concentrações.	33
FIGURA 10: Curva de calibração padrão para quantificação de fluoreto.	34
FIGURA 11: Sólidos sintetizados no trabalho.	36
FIGURA 12: FTIR do HDL-MgAl- NO_3 magnético (a) 80°C e (b) 400°C	37
FIGURA 13: ATG do (a) HDL-MgAl e (b) HDL-MgAl- NO_3 magnético.	38
FIGURA 14: DRX do (a) Fe_3O_4 e (b) HDL-MgAl- NO_3 magnético.	39
FIGURA 15: FTIR do HDL-MgAl- CO_3 magnético (a) 60°C e (b) 400°C	40
FIGURA 16: ATG do (a) HDL-MgAl e (b) HDL-MgAl- CO_3 magnético.	41
FIGURA 17: DRX do (a) HDL-MgAl- CO_3 , (b) Fe_3O_4 e (c) HDL-MgAl- CO_3 magnético.	42
FIGURA 18: Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de fluoreto.	44
FIGURA 19: (a) Efeito do tempo de contato do fluoreto com o HDL-MgAl- NO_3 magnético e (b) Ajuste linear com os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.	45
FIGURA 20: Efeito da temperatura na adsorção de fluoreto.	46
FIGURA 21: Efeito do pH na adsorção de fluoreto.	47
FIGURA 22: Isotermas de adsorção em função da concentração de fluoreto no equilíbrio.	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores dos espaçamentos basais (\AA) em HDLs com diferentes ânions.	18
TABELA 2 – Concentração limite das substâncias que causam interferência na determinação do íon fluoreto.....	33
TABELA 3 – Comparação da remoção do F^- em águas entre o material seco em estufa a 80°C e o calcinado a 400°C	42
TABELA 4 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes dos dados de cinética de adsorção de fluoreto.....	45
TABELA 5 – Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados utilizando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich na adsorção de fluoreto por HDL-MgAl- NO_3 magnético.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

ATG – Análise termogravimétrica.

DNA – Ácido desoxirribonucleico.

DRX – Difractometria de raios X.

ETA – Estação de tratamento de águas.

Fe_3O_4 – Óxido de ferro.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-MgAl}$ – Óxido de ferro recoberto com hidróxido duplo lamelar.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-MgAl-CO}_3$ – Óxido de ferro recoberto com hidróxido duplo lamelar com carbonato intercalado.

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-MgAl-NO}_3$ – Óxido de ferro recoberto com hidróxido duplo lamelar com nitrato intercalado.

FTIR – Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier.

HDL – Hidróxido duplo lamelar.

pH – Potencial hidrogeniônico.

SPADNS – ácido 4,5-Dihidroxil-3-(*p*-Sulfofenilazo)-2,7-Naftaleno-Dissulfônico tri-sódico.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVO.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 FLUORETO EM ÁGUAS	13
3.2 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS – Fe ₃ O ₄	15
3.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES – HDL	16
3.3.1 Síntese de HDLs	19
3.3.2 Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	19
3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	25
3.4.1 Modelo pseudo primeira ordem.....	26
3.4.2 Modelo pseudo segunda ordem	26
3.5 HDL-MgAl MAGNÉTICO – Fe ₃ O ₄ @HDL-MgAl.....	27
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 SÍNTESE DO MATERIAL MAGNÉTICO.....	29
4.1.1 Síntese das partículas Fe ₃ O ₄	29
4.1.2 Fe ₃ O ₄ com HDL-MgAl (2:1) com nitratos intercalados.....	29
4.1.3 Fe ₃ O ₄ com HDL-MgAl (2:1) com carbonatos intercalados.....	30
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO HDL-MgAl MAGNÉTICO.....	31
4.2.1 Difractometria de raios-X (DRX).....	31
4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	31
4.2.3 Análise termogravimétrica (ATG).....	32
4.3 PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DO FLUORETO.....	32
4.4 TESTES DE BATELADA	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HDL MAGNÉTICOS	36
5.1.1 HDL do sistema MgAl-NO ₃	36
5.1.2 HDL do sistema MgAl-CO ₃	39
5.2 ADSORÇÃO/SORÇÃO DE FLUORETO	42
5.2.1 Comparação entre os HDL magnéticos secos a 80°C e calcinados.....	42
5.2.2 Avaliação da remoção de fluoreto pelo adsorvente HDL-MgAl-NO ₃ magnético 80°C ...	43
6 CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS	52
APÊNDICE A – LISTA DE REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	58

1 INTRODUÇÃO

A água é uma substância vital em todas as partes do meio ambiente e uma parte essencial de todos os sistemas vivos. Ela cobre mais de 70% da superfície terrestre, sendo mais de 97% encontrada nos mares e oceanos e apenas uma percentagem relativamente pequena corresponde à água superficial e subterrânea, que pode ser utilizada para o desenvolvimento humano (MANAHAN, 2013). A distribuição das reservas de água em nosso planeta é apresentada na Figura 1. Com o aumento da população mundial, há um aumento no consumo de água, não apenas para as necessidades vitais como também para a produção de alimentos e produtos industrializados. Em consequência, são cada vez mais comuns e graves os problemas relacionados à contaminação química por compostos orgânicos, inorgânicos e metais em água pela atividade humana (MANAHAN, 2013).

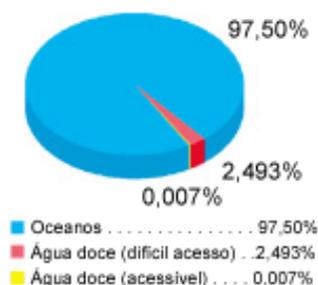


Figura 1: Distribuição da água no mundo.

Fonte: World Resources Institute, ONU *apud* Ferreira et. al., 2008.

Elementos traço são frequentemente encontrados em águas naturais, ou seja, substâncias presentes em níveis reduzidos, poucos ppm ou menos. Muitos deles, como o flúor, é encontrado naturalmente em água, principalmente em águas subterrâneas, em diferentes concentrações, estando presente também em alguns alimentos, incluindo chá e peixe, ou proveniente do processo de fluoretação que é o processo de adição controlada de flúor em água de abastecimento público. Apesar do flúor não ser um nutriente essencial, ele é utilizado como prevenção à cárie dental. Entretanto, em grandes concentrações, é tóxico e pode provocar a fluorose dental (descoloração do esmalte e alteração da sua coloração) ou fluorose esquelética (doença dos ossos e articulações

com sintomas semelhantes a artrites). Além disso, o flúor é cumulativo, pois somente 50% do fluoreto que ingerimos a cada dia é excretada através dos rins, e o restante se acumula em nossos ossos, na hipófise e outros tecidos. Se os rins são danificados, o acúmulo do fluoreto pode aumentar (CONNETT, 2001; RAMOS, 2013). Foi observado que o fluoreto pode inibir as enzimas em testes de laboratório, nas bactérias da cavidade oral, no crescimento dos dentes, nos ossos e em outros tecidos (CONNETT, 2001; LUKE, 1997). Além disso, mostrou ser mutagênico, provocando danos cromossômicos e interfere com as enzimas envolvidas no reparo do DNA (CONNETT, 2001; RAMOS, 2013).

Recentemente, materiais absorventes finamente particulados têm chamado a atenção por muitas vantagens que pode oferecer como: seu tamanho, baixo custo e alta eficiência devido à sua alta área superficial, curto percurso de difusão, que resultam em alta capacidade de extração, dinâmica de extração rápida e eficiência elevadas de extração, possuindo assim aplicações tecnológicas únicas. (AHMED et. al., 2013; ZHAO et. al., 2007). Entre esses materiais estão às partículas do tipo core@shell, as quais combinam propriedades físico-químicas de dois materiais diferentes, dando maior eficiência em aplicação.

O presente estudo tem como objetivo sintetizar e caracterizar as partículas de óxido de ferro revestidas por HDL do tipo MgAl na proporção 2:1, formando as partículas de core@shell de Fe_3O_4 @HDL-MgAl. O óxido de ferro, por possuir propriedades magnéticas, é possível isolá-lo da solução pela aplicação de um campo magnético externo, e o HDL (hidróxido duplos lamelar) agirá como estrutura adsorvente por apresentarem a capacidade de troca iônica e uma propriedade denominada “efeito memória”.

Muitos estudos vêm sendo realizados que tem por objetivo a remoção de fluoreto em águas potáveis, entre eles estão à investigação com o uso do HDL. Liang et. al. (2005) realizou um estudo com o HDL-MgAl- CO_3 calcinado variando as proporções dos cátions (2.0, 3.0 e 4.0) como material absorvente na remoção de fluoreto. Nesse estudo a remoção máxima alcançada foi com 5 horas em pH 6,0 com uma concentração inicial de 50 ppm e com uma retenção em torno de 98% nas condições de estudo. Wang et. al; citado por Theiss (2012) realizou um trabalho comparando a capacidade de sorção usando o HDL-MgAl- CO_3 e o HDL-MgAl calcinado. A remoção de fluoreto pelo material sem tratamento térmico foi de 29,8% com a concentração inicial de 10 ppm, enquanto que o material calcinado remove 75,8% com tratamento térmico a

uma temperatura de 130°C nas condições de estudo. Esses trabalhos demonstram que o HDL-MgAl é promissor para a adsorção de fluoreto em águas.

2 OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi sintetizar partículas de óxido de ferro magnético (Fe_3O_4), revestidas com o HDL-MgAl (hidróxido duplo lamelar de magnésio-alumínio na proporção 2:1) em sua superfície no sentido de criar um ambiente favorável para adsorção seletiva de íons fluoreto da água, avaliando seu desempenho em sistemas de batelada.

Para se atingir o objetivo, as seguintes estratégias foram utilizadas:

- Síntese de HDL-MgAl magnético (Fe_3O_4 @HDL-MgAl) com nitrato e carbonato intercalado.
- Caracterização das partículas de HDL-MgAl magnético.
- Avaliação da capacidade adsorvente desse material na remoção seletiva de fluoreto por meio de experimentos em batelada.
- Avaliação das principais variáveis, tais como: tempo de contato, massa de adsorvente, pH, temperatura e concentração de fluoreto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o aumento populacional e desenvolvimento humano, a atividade humana sobre o meio ambiente tem acarretado sérios problemas ambientais e em particular com relação à água, que tem sido comprometida pela poluição doméstica, industrial, agrícola, desmatamento e uso impróprio do solo (SILVA e PRUSKI, 1997). Apesar de existir tratamentos de água, dificilmente há a remoção das microquantidades de compostos tóxicos presentes na água, inclusive dos produtos utilizados no tratamento como o flúor, que pode estar associado à fluorose (GRASSI et. al., 1993).

3.1 FLUORETO EM ÁGUAS

O fluoreto é a forma iônica do flúor, elemento da tabela periódica pertencente à família dos halogêneos, sendo representado por “F”. Ele não é encontrado em sua forma livre na natureza, sendo o elemento mais eletronegativo e mais reativo se comparado aos outros elementos químicos da tabela periódica. Na crosta terrestre é considerado o 13º elemento mais abundante (0,06 a 0,09%) (WEINSTEIN e DAVISON, 2003; WHO, 2006). O fluoreto quando dissolvido em água não apresenta cor, cheiro ou gosto. Ele é encontrado em todas as águas naturais em diversas concentrações. Normalmente em águas do mar sua concentração é de 1 mg.L⁻¹, enquanto rios e lagos geralmente apresentam concentração menor de 0,5 mg.L⁻¹. Em águas subterrâneas podem ser encontrados com baixas ou altas concentrações, dependendo da natureza das rochas e minerais presentes (WHO, 2006).

As águas subterrâneas são consideradas as maiores reservas de água potável em muitos lugares no planeta, que são normalmente utilizadas para beber e outras atividades domésticas. Entretanto essas águas, muitas vezes, estão contaminadas com substâncias químicas que ocorrem naturalmente, ou seja, estão em grandes concentrações naturalmente. Uma dessas substâncias é o flúor. O flúor está presente em rochas/minerais que contribuem para o aumento das concentrações em águas subterrâneas como a fluorita, fluorapatita e criolite, que quando em

contato com a água por muito tempo e por evapotranspiração, faz com que a concentração de fluoreto aumente (BRINDHA e ELANGO, 2011).

Pela portaria do Ministério da Saúde do Brasil e pela Organização Mundial da Saúde (WHO) que dispõe sobre as normas e padrão de potabilidade da água, o valor máximo permitido para fluoreto é de 1,5 mg/L (BRASIL, 2011; WHO, 1984). Entretanto, existem relatos de águas subterrâneas com concentrações acima do permitido para consumo em vários países como: Índia, China, Japão, Brasil, Canadá, Itália, entre outros (BRINDHA e ELANGO, 2011). A Figura 2 a seguir mostra a ocorrência de flúor em águas subterrâneas em diversos níveis na América do Sul. Outras formas de ingestão de flúor, além da água potável, são através de alimentos (chá e peixe, por exemplo), bebidas e produtos odontológicos como pasta de dente.



Figura 2: Ocorrência de flúor em águas subterrâneas na América do Sul.
Fonte: Thole (2013).

O flúor, em baixas concentrações em águas para consumo humano, possui efeitos benéficos para os dentes, mas em grandes concentrações, além das outras formas de ingestão, podem-se obter efeitos colaterais como a fluorose – dental ou esquelética - em diversos graus, dependendo do tempo de ingestão. Em relação ao homem, cerca de 75-90% do fluoreto ingerido é absorvido pelo corpo e, no estômago por exemplo, ele é convertido em fluoreto de hidrogênio (HF) e cerca de 40% é absorvido ali. Entretanto, o fluoreto ingerido pode formar complexos insolúveis, com grandes quantidades de cátions, que podem diminuir a absorção gastrointestinal. Uma vez absorvido pelo sangue, cerca de 99% se concentra em regiões ricas em cálcio como ossos e dentes. Em crianças, 80-90% do fluoreto absorvido é retida, já em adultos esse número diminui para 60% (WHO, 2006). Além de ser cumulativo, pois somente 50% do fluoreto que ingerimos a cada dia é excretada através dos rins, o restante se acumula em nossos ossos, na hipófise e outros tecidos. Se os rins são danificados, o acúmulo do fluoreto pode aumentar (CONNETT, 2001; RAMOS, 2013). Foi observado que o fluoreto pode inibir as enzimas em testes de laboratório, nas bactérias da cavidade oral, no crescimento dos dentes, nos ossos e em outros tecidos. Além disso, mostrou ser mutagênico, provocando danos cromossômicos e interfere com as enzimas envolvidas no reparo do DNA (CONNETT, 2001; Luke, 1998; RAMOS, 2013).

3.2 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS – Fe_3O_4

Recentemente, materiais adsorventes finamente particulados têm atraído bastante interesse por muitas vantagens que podem oferecer como: seu pequeno tamanho, baixo custo e alta eficiência devido à sua alta área superficial, curto percurso de difusão, que resultam em alta capacidade de extração, dinâmica de extração rápida e eficiência elevadas de extração, possuindo assim aplicações tecnológicas únicas (AHMED et. al., 2013; ZHAO et. al., 2007). Entretanto, o uso desses materiais possui suas limitações como a dificuldade de separação e remoção em solução. Assim o uso de materiais magnéticos torna-se uma solução, uma vez que é possível isolá-la da solução amostra pela aplicação de um campo magnético externo. Nesse contexto, as partículas de óxido de ferro (Fe_3O_4 , Figura 3) são muito utilizadas devido à sua baixa toxicidade,

alta estabilidade química e por serem superparamagnéticas, ou seja, podem ser atraídas por um ímã, mas não são magnetizadas após a remoção do campo magnético. Assim, essas partículas podem ser utilizadas como adsorventes, pois não se aglomeram após a remoção do campo (ZHAO et. al.. 2007; BALLESTEROS, 2012).

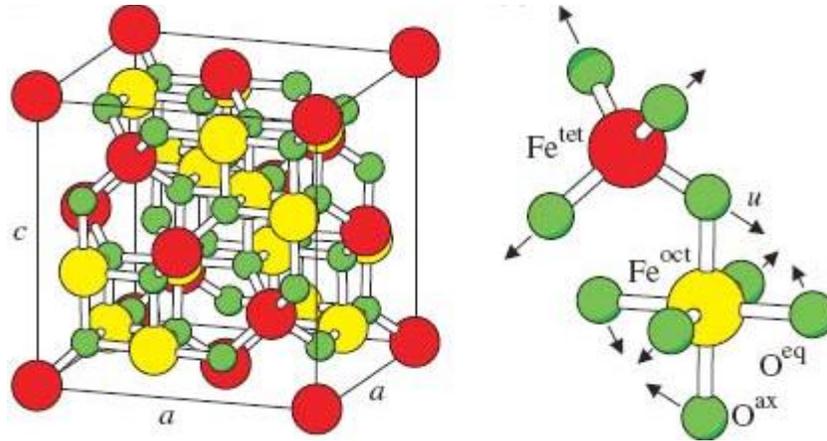


Figura 3: Estrutura do composto (Fe_3O_4).
Fonte: Friák (2007).

3.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES – HDL

O HDL é uma classe de compostos lamelares aniônicos com estrutura semelhante à da brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ em que a carga residual é estabilizada com ânions e moléculas de água. A fórmula geral é representada por $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ em que M^{2+} e M^{3+} são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, distribuídos de forma ordenada, A^{n-} é o composto que estabiliza a carga residual e x é a fração molar de M^{3+} . As lamelas são formadas de metais coordenados octaetricamente a grupos hidroxilas que estão ligados entre si pelas arestas para formar as lamelas demonstradas na Figura 4 (BI et. al., 2014).

O HDL têm se mostrado promissor na adsorção de ânions por meio da sua estrutura lamelar, alta porosidade e área superficial, mobilidade interlamelar de ânions, baixa toxicidade e o “efeito memória”, que é a sua capacidade de regenerar sua estrutura adsorvendo ânions em

solução aquosa, para neutralização da estrutura lamelar, após o tratamento térmico que forma uma fase mista óxido-hidróxido (SHAN *et. al.*, 2014; BI *et. al.*, 2014, SONG *et. al.*, 2013).

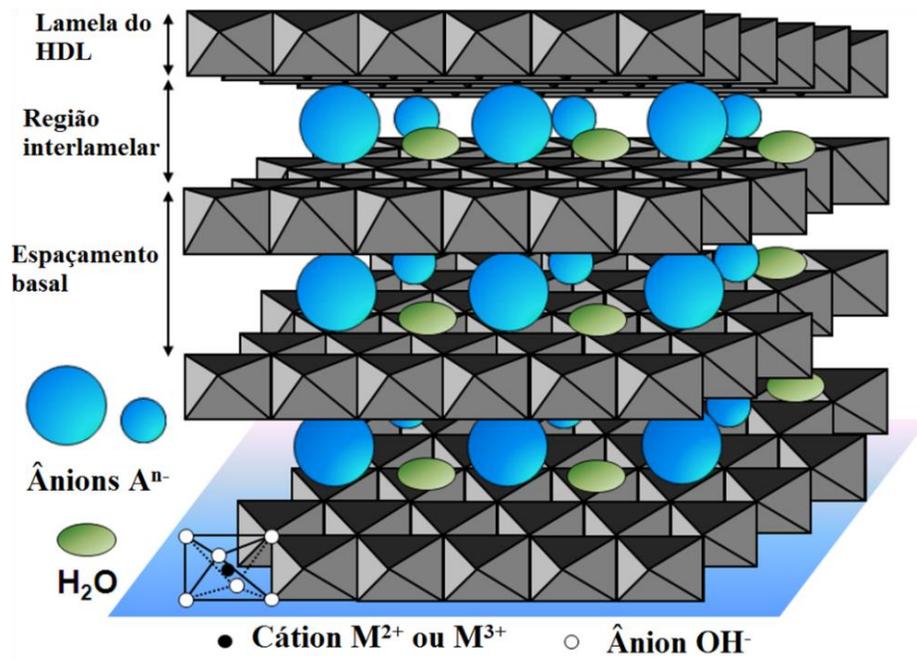


Figura 4: Representação esquemática da estrutura do HDL (hidróxido duplo lamelar).
 Fonte: Bi, Zhang e Dou (2014).

Na síntese de HDL, um fator importante a ser observado é a capacidade de estabilização de ânions na estrutura lamelar, pois, quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL se formará. Assim, alguns ânions foram classificados quanto à capacidade de estabilização da estrutura lamelar como: $CO_3^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-} > Br^- > NO_3^- > I^-$. Além dos ânions, moléculas de água permeiam as lamelas de modo a hidratar os ânions intercalados (água intrínseca) e também podem estar adsorvidas na superfície (água extrínseca) (VACARRI, 1998; MIYATA, 1983).

Os ânions intercalados pela sua natureza (tamanho, orientação e a força de ligação) influenciam no espaçamento basal entre as lamelas. A Tabela 1 apresenta alguns valores do espaçamento basal por diferentes ânions.

Tabela 1 – Valores dos espaçamentos basais (Å) em HDLs com diferentes ânions.

Ânion	D (Å)
OH ⁻	7,55
(CO ₃) ²⁻	7,65
F ⁻	7,66
Cl ⁻	7,86
Br ⁻	7,9
(NO ₃) ⁻	8,79
(SO ₄) ²⁻	8,58

Fonte: Cavani e Vaccari (1991).

A quantidade de ânions presentes na região interlamelar dependerá da densidade de carga positiva nas lamelas, razão M^{2+}/M^{3+} , tendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica. A razão entre os cátions no HDL pode variar em uma faixa de 1 a 8, porém, HDLs puros possuem razão entre 2 a 4. Para os valores fora desse intervalo, são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos. Em alguns casos, utiliza-se Al^{3+} em excesso para formar HDLs puros, na qual se deve considerar a possibilidade de formação de $Al(OH)_3$ amorfo, não detectável por difratometria de raios X (RODRIGUES, 2007).

Estudo feito por Grey *et. al.* (2008) citado por Bi *et. al.* (2014) mostram que no HDL-MgAl os cátions são ordenados na razão 2:1 para Mg^{3+}/Al^{2+} , sendo que essa ordem determina a densidade das lamelas do HDL e conseqüentemente a variedade dos parâmetros físico-químicos como ligação, reatividade, orientação e mobilidade química das espécies nas galerias interlamelar e na superfície (BI *et. al.*, 2014). A máxima substituição de íons Al^{3+} em hidróxidos lamelares de Mg^{2+} corresponde a uma razão de 2:1; em outros valores maiores há um aumento de íons Al adjacentes na qual pode resultar na formação de $Al(OH)_3$. Entretanto, Mg:Al na razão 4:1 ou 5:1 leva a desenvolver núcleos de $Mg(OH)_2$ pela alta densidade de Mg^{2+} octaedros (BRINDLEY e KIKKAWA, 1979).

3.3.1 Síntese de HDLs

A síntese de HDLs é relativamente simples e existem diferentes meios de se sintetizar esses materiais, sendo que cada método apresenta vantagens e desvantagens. Os métodos mais conhecidos são: coprecipitação ou método sal-base (em pH variável ou constante), método sal-óxido, síntese hidrotérmica, substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor), síntese eletroquímica, síntese sol-gel e síntese com uso de micro-ondas. Entretanto, muitos fatores podem influenciar no resultado do material obtido, como exemplo: cátions (diferença de raios iônicos, número de coordenação, tamanho da esfera de coordenação, energia do retículo – os valores devem ser próximos); velocidade de adição (lentamente com forte agitação); aspectos relacionados à cristalização (RODRIGUES, 2007).

3.3.2 Propriedades dos Hidróxidos Duplos Lamelares

3.3.2.1 Estabilidade térmica

Em atmosfera inerte, a faixa de decomposição pouco varia entre os diferentes tipos de HDL: até 200°C tem-se a perda de moléculas de água de hidratação, de 200°C a 450°C a perda do carbonato intercalado e a decomposição de parte das hidroxilas, formando uma fase oxido-hidroxido duplo. Da faixa de 450°C até cerca de 600°C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo, com colapso da estrutura lamelar. A estabilidade térmica pouco é influenciada pelos cátions constituintes das lamelas, entretanto, a densidade de carga da mesma pode influenciar a decomposição devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e o referido ânion (CREPALDI e VALIM, 1997).

3.3.2.2 Porosidade e área superficial específica

A aplicação dos HDLs como adsorventes está relacionada à porosidade e a área superficial específica. Os HDLs apresentam normalmente valores em uma faixa de 50 a 80 m²g⁻¹ de área superficial específica, mas já se obteve uma área de 200 m²g⁻¹ para um HDL tratado hidrotermicamente a 65°C (REICHLE, 1986)

No tratamento hidrotérmico, o tempo utilizado para esse tratamento, a velocidade de adição e a concentração das soluções utilizadas na síntese afetam a coagulação, a forma e porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto (CREPALDI e VALIM, 1997).

Os HDLs apresentam poros entre 7,5 e 30,0 nm de diâmetro e, quando calcinados a 450°C, apresentam um aumento de número de poros pequenos de raio de 2,0 a 4,0 nm, correspondendo a cerca de 60% da área superficial do material, aumentando a sua área superficial (REICHLE *et. al.* 1986).

3.3.2.3 Efeito memória

O efeito memória é a capacidade de regenerar sua estrutura adsorvendo ânions em solução aquosa, para neutralização da estrutura lamelar, após o tratamento térmico. Quando o HDL é calcinado, a aproximadamente 450°C ocorre a desidroxilação e decomposição do ânion formando uma fase óxido-hidróxido. Na rehidratação desse material em certa solução aquosa, ocorre a recuperação da estrutura original e uma quantidade de ânions é intercalada para manter a eletroneutralidade da estrutura (Figura 5). Essa reconstrução pode se dar por contato com uma solução ou, até mesmo, pela exposição do precursor calcinado ao CO₂ atmosférico, onde se intercala os íons carbonato. No entanto, esse efeito depende diretamente da temperatura, em que temperaturas superiores à formação do espinélio tornam impossível a posterior regeneração por efeito memória (CARDOSO, 2002; VACCARI, 1998; VELU, 1999).

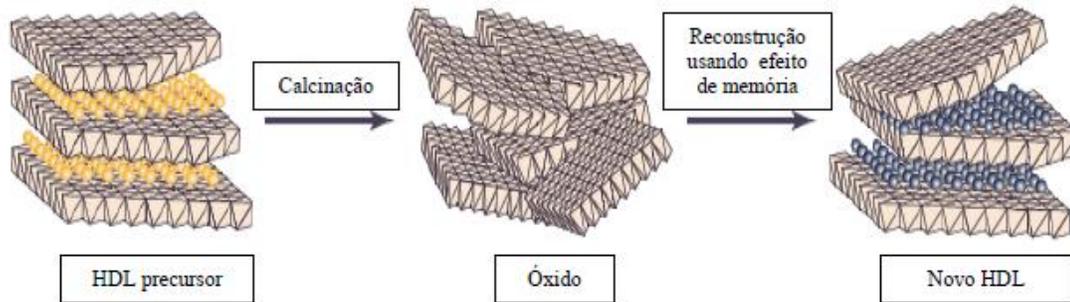
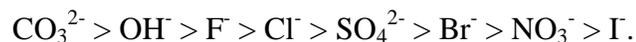


Figura 5: Esquema representando a propriedade do efeito memória.
 Fonte: Rodrigues (2007).

Uma das limitações do método é o contato com o ar, uma vez que a estrutura lamelar pode ser regenerada com a intercalação de carbonatos pela presença CO_2 na atmosfera ou pelo simples contato com a água resultando na intercalação de hidroxilas (CARDOSO, 2006; TEIXEIRA, 2009).

3.3.2.4 Troca iônica

Devido a sua estrutura, os HDLs apresentam boa capacidade de troca iônica. Essa troca ocorre pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado, sendo que essa troca ocorre devido à capacidade de estabilização da lamela (tamanho, carga e geometria), tanto do ânion a ser substituído quanto ao ânion a ser intercalado. Essa propriedade é uma característica dos HDLs contendo ânions inorgânicos principalmente, em que, pela capacidade de estabilização, eles são classificados da seguinte ordem (VACARRI, 1998; MIYATA, 1983):



3.3.2.5 Adsorção/sorção em HDLs

O termo sorção engloba os processos de adsorção e absorção. A adsorção é a capacidade de certos sólidos de concentrar na sua superfície determinada substância existente em fluídos líquidos ou gasosos, separando-os desse fluído. A espécie acumulada na superfície ou interface no material é denominada de adsorbato ou adsorvato (gás, moléculas ou íons) e o sólido na qual o adsorbato se acumula de adsorvente (metal, substância covalente ou iônico) (NASCIMENTO *et. al.*2014). Já o termo absorção refere-se ao processo no qual uma substância penetra na outra (CARDOSO, 2006).

Esses processos podem ocorrer tanto na superfície quanto no interior da estrutura lamelar do HDL. Foram bastante estudadas a remoção de espécies químicas em solução por adsorção de ânions e tensoativos aniônicos em HDLs, sendo que esse processo ocorre por meio de atração eletrostática entre as moléculas e a superfície do HDL. Nesses trabalhos o HDL utilizado é o do tipo MgAl-CO₃, devido à estabilidade dos ânions carbonatos dentro da região interlamelar e, como consequência, não há o processo de troca iônica. Assim, a remoção ocorre unicamente pelo processo de adsorção na superfície do HDL (CARDOSO, 2006).

A remoção de ânions orgânicos e inorgânicos utilizando HDLs calcinados (efeito memória) ou por troca iônica ocorre por meio do processo de sorção: adsorção na superfície do HDL e, principalmente, absorção, uma vez que os ânions serão intercalados nas lamelas, ou seja, estarão presentes na região interlamelar do HDL. O presente trabalho utilizará o termo adsorção para os processos que ocorrem durante a intercalação e na regeneração da estrutura calcinada (CARDOSO, 2006).

Para a interpretação de dados de adsorção a forma mais simples e utilizada consiste no uso de isotermas que está relacionada com a concentração do adsorvato no equilíbrio. Isotermas são diagramas que mostram, em uma determinada temperatura, a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida (NASCIMENTO *et. al.*2014). As isotermas do sistema sólido/líquido são divididas e classificadas em quatro classes principais: S, L (Langmuir), H (“*high affinity*”) e C (“*constant partition*”); e alguns subgrupos de acordo com sua inclinação inicial: 1, 2, 3, 4 e max; como representado na Figura 6 (GILES, D’SILVA e EASTON, 1974).

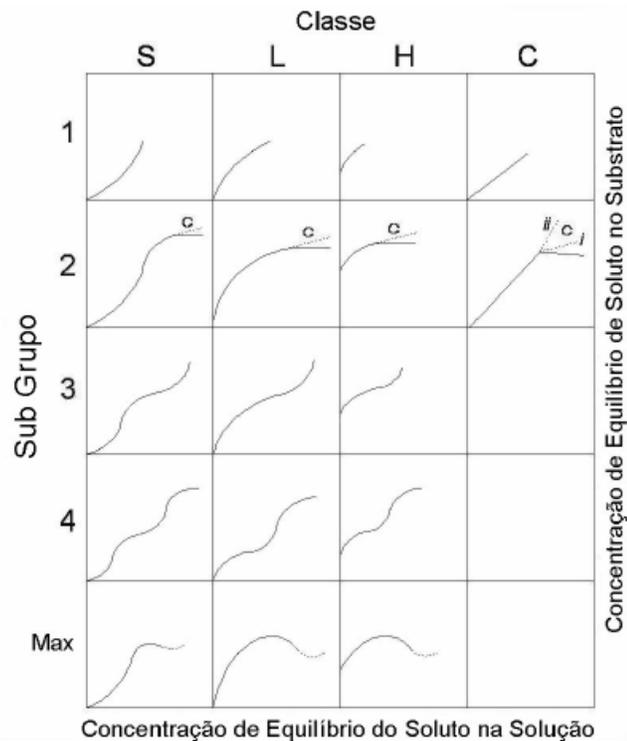


Figura 6: Classificação e divisão das isothermas.
 Fonte: Giles *et. al.*, 1974.

As classes S, L e H são explicadas por diferenças das energias de ativação de dessorção dos solventes. A classe S é explicada pela dependência adicional do fator de concentração, uma adsorção cooperativa; a classe C é atribuída à existência de microporos no adsorvente, onde a penetração do solvente nesses microporos juntamente ou não com o solvente, levando a criação de novos sítios de adsorção; na classe H há a afinidade especialmente alta entre adsorvato e adsorvente; já a classe L é obtida quando nenhuma das outras classes é observada (CARDOSO, 2006).

Em relação aos subgrupos, as curvas do subgrupo 1 representam sistemas que o adsorvato ainda não foi saturada. No subgrupo 2 observa-se a saturação da monocamada, um platô. A partir desse grupo há aumentos subsequentes que representam o desenvolvimento de uma segunda camada, sendo do subgrupo 4 a saturação da mesma. Em alguns casos raros, pode apresentar o desenvolvimento de mais camadas que representariam o subgrupo 5, e assim por diante. O subgrupo max ocorre quando ocorre com soluções aquosas quando um soluto se associa

em solução, devido a traços de impurezas que apresentam alta atividade superficial (CARDOSO, 2006).

Para a obtenção de informações de projetos e análises de um processo de separação por adsorção, um dos requisitos essenciais é o equilíbrio de adsorção, permaneça constante a concentração de soluto na fase líquida (C_e) em contato com o adsorvente (NASCIMENTO *et. al.*2014). Neste ponto se obtém a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) representada pela Equação (1):

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

Em que:

q_e : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg.mL^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.mL^{-1});

V : volume da solução (mL);

m : massa do adsorvente (g).

Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução propondo um modelo com características empíricas podendo ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas, sendo representada pela Equação (2) (NASCIMENTO *et. al.*2014).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L.g^{-1}).

O modelo de isoterma de Langmuir é uma das mais utilizadas para a representação de processos adsorptivos. A equação de Langmuir descreve a adsorção química ou física na superfície de sólidos como um tipo de centro ativo de adsorção (DABROWSKI, 2001). A Equação (3) representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Em que:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida em relação ao tempo, podendo ser realizada por três processos (NASCIMENTO *et. al.* 2014):

- Transferência de massa externa: por uma camada de fluido que envolve a partícula, ocorre a transferência de moléculas para a superfície externa da partícula adsorvente.
- Difusão no poro: difusão de moléculas para o interior dos poros.
- Difusão na superfície: difusão de moléculas totalmente adsorvidas na superfície do poro.

Existem vários modelos cinéticos, mas os mais utilizados para estabelecer a ordem do processo são os de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda ordem.

3.4.1 Modelo pseudo primeira ordem

Este modelo é baseada pela equação de Lagergren de pseudo primeira ordem (Equação 4) e pela equação na forma linearizada (Equação 5), em que a adsorção é dependente do tempo t , da constante k_1 (taxa de adsorção) e da quantidade de adsorção no equilíbrio q_e . O modelo oferece uma descrição apenas dos estágios iniciais da adsorção (TEIXEIRA, 2011).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Em que:

k_1 : constante da taxa de adsorção da pseudo primeira ordem (s^{-1});

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($mg \cdot g^{-1}$);

3.4.2 Modelo pseudo segunda ordem

Este modelo é baseado nas Equações 6 e 7 (forma linearizada) em que k_2 é a constante da taxa de adsorção. Ele prediz o comportamento sobre toda a faixa de estudo e indica que o processo é de natureza química e de taxa controlada (TEIXEIRA, 2011).

$$q_t = q_e - \frac{1}{[k_2 q_e t + 1]} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_t} \quad (7)$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção da pseudo segunda ordem ($g_{adsorvente} \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$);

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$);

q_t : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

3.5 HDL-MgAl MAGNÉTICO – Fe_3O_4 @HDL-MgAl

Partículas do tipo *core@shell* são uma classe de materiais que têm chamado muita atenção com seu amplo ramo de aplicação em catalise, biologia, química de materiais e sensores (GAWANDE *et. al.* 2015). Elas são partículas de um material revestido por outro material e são altamente funcionais pela combinação das propriedades dos materiais envolvidos. Esses materiais podem ser sintetizados por meio de uma variedade de combinações: dielétrico@semicondutor, dielétrico@dielétrico, semicondutor@metal, metal@metal, etc. Essas combinações podem ser repetidas em construções *multishell* (BALLESTEROS, 2012).

São necessárias condições controladas para a síntese desses materiais, a fim de garantir a ligação entre o *core* e o material *shell*. Existem diversos métodos para se obter uma estrutura *core@shell*: precipitação, polimerização, micro emulsão, micela reversível, condensação sol-gel, técnica de adsorção *layer by layer*, etc (CARUSO, 2001). Entretanto, se a reação não é efetivamente controlada, há a agregação da partícula e formação separada de partículas *core* e *shell* (OLDENBURG *et. al.*, 1998).

A superfície do *core* pode ser revestido com um agente de acoplamento como uma forma de melhorar a ligação do material *shell*. A superfície do material *core* também pode ser carregada eletricamente e, conseqüentemente, o material *shell* é adsorvido por atração eletrostática. Além disso, os materiais utilizados na síntese de *core@shell* devem ter energias superficiais similares, já que a probabilidade de nucleação heterogênea é maior que a nucleação homogênea (KALELE *et. al.* 2006).

Os materiais do tipo *core@shell* de Fe_3O_4 @HDL-MgAl (Figura 7) possuem *core* de Fe_3O_4 o qual tem propriedades magnéticas, uma vez que é possível isolá-la da solução pela aplicação de um campo magnético externo, e o *shell* de HDL-MgAl que atua como estrutura adsorvente.

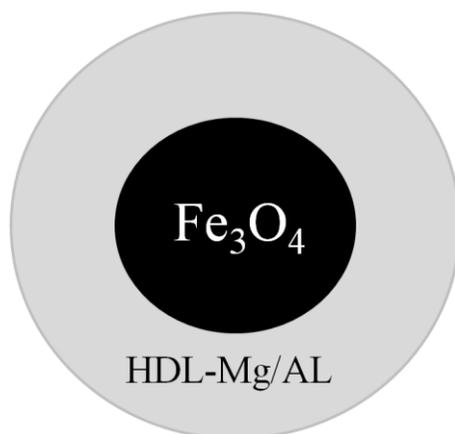


Figura 7: Ilustração da estrutura do $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ HDL-MgAl.
Fonte: Autor.

4 METODOLOGIA

Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentam grau de pureza analítico e toda água utilizada nos experimentos foi a ultrapura. A relação dos materiais utilizados com suas fórmulas moleculares, nomes dos fabricantes e grau de pureza são descritos no Apêndice A.

4.1 SÍNTESE DO MATERIAL MAGNÉTICO

4.1.1 Síntese das partículas de Fe_3O_4

A síntese do Fe_3O_4 (magnetita), segundo Wang e colaboradores (2010), com relação molar dos íons ferro de 2:1 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$, foi realizada pelo método da coprecipitação da seguinte maneira: adicionou-se 6,48 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anidro em um balão de reação de três bocas contendo 50 mL de água ultrapura fervida e 25 mL de solução aquosa de HCl 1 M e em atmosfera inerte de N_2 . Em seguida, adicionou-se a solução de 3,97 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 25 mL de água ultrapura fervida ao balão de reação sob fluxo de N_2 , lentamente com agitação constante. Após a adição, adicionou-se gota a gota uma solução de 250 mL de NaOH 1,5 M, mantendo as condições descritas anteriormente. Posteriormente, a mistura da reação foi mantida sob agitação magnética em banho de óleo a temperatura de 60°C por 40 minutos. Em seguida separou-se o sólido preto formado do sobrenadante por um ímã e realizou-se a lavagem com água ultrapura até pH neutro, sendo deixado no final o sólido suspenso em água ultrapura, sob atmosfera inerte de N_2 . Determinou-se então a quantidade de sólido em um determinado volume da suspensão.

4.1.2 Fe_3O_4 com HDL-MgAl (2:1) com nitratos intercalados

A partir da média da suspensão do Fe_3O_4 , transferiu-se 1,93 g desse para um balão de reação de três bocas sob agitação magnética. Em seguida preparou-se as soluções de

Mg(NO₃)₂·6H₂O 0,05 mol e Al(NO₃)₃·9H₂O 0,025 mol, dissolvendo com o mínimo de água ultrapura fervida. Em seguida adicionou-se essas soluções no balão do óxido de ferro lentamente sob atmosfera inerte de N₂ e agitação constante. Posteriormente, adicionou-se NaOH 3M até atingir pH 10, deixando-se depois por 1 hora sob agitação e em atmosfera de N₂, seguido de 48h em repouso. Após esse período, realizou-se lavagem do material com água ultrapura até pH = 7 (SHAN *et. al.*, 2014). No fim, o sólido foi seco em estufa a 80 °C e uma parte desse sólido foi tratado na mufla a 400°C por 2 horas.

4.1.3 Fe₃O₄ com HDL-MgAl (2:1) com carbonatos intercalados

4.1.3.1 Síntese do HDL-MgAl

A partir dos sais AlCl₃·9H₂O e MgCl₂·6H₂O, preparou-se 100 mL de uma solução aquosa contendo os íons Mg²⁺ e Al³⁺ em concentração de 0,08 M e 0,04 M, respectivamente, mantendo dessa forma a razão molar Mg²⁺:Al³⁺ em 2:1. Em seguida, preparou-se 140 mL de uma solução aquosa contendo NaOH e Na₂CO₃ de concentrações 2,0 M cada. Sob agitação vigorosa, adicionou-se a solução de NaOH/Na₂CO₃ sobre a solução dos sais até pH=10. Foi observada a formação de um sólido branco hidratado que permaneceu no balão de reação por 48 horas e, após esse período, fez-se a lavagem exaustiva do sólido com água ultrapura em centrífuga até pH=7 (AY *et. al.*, 2013). O HDL foi deixado em suspensão aquosa e determinou-se a densidade média da suspensão.

4.1.3.2 Recobrimento do Fe₃O₄

Em um erlenmeyer adicionou-se o volume de 85 mL da suspensão contendo o equivalente a 1,9 g de HDL. A suspensão foi submetida ao banho ultrassônico por 20 minutos à temperatura ambiente. Em um balão de três bocas de 250 mL adicionou-se o volume de 20 mL da

suspensão contendo o equivalente a 0,15 g do óxido de ferro (AY *et. al.*, 2013). A suspensão foi deixada no banho ultrassônico por 20 minutos à temperatura ambiente.

Adicionou-se lentamente o conteúdo do erlenmeyer ao balão (30 minutos de adição), sob atmosfera de N₂ e manteve-se vigorosa agitação magnética por aproximadamente 22 h à temperatura ambiente. Em seguida, o balão foi colocado em banho de óleo a 65°C por 4 h. Retirado o banho, deixou-se o conteúdo do balão envelhecendo por 24 h. Fez-se a lavagem do sólido com 100 mL de água ultrapura por três vezes e, posteriormente, secou-se o material em placas de Petri a 60°C na estufa. Uma parte desse sólido foi tratado na mufla a 400°C por 2 h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO HDL-MgAl MAGNÉTICO

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XDR-6000, que opera utilizando um cátodo de cobre com $\lambda = 0,154$ nm. Os dados foram coletados de 10° a 70° a uma taxa de 2°/ min. As análises foram realizadas pelo Prof. Dr. Murilo Moises Pereira na Universidade Estadual de Maringá.

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

O FTIR é uma técnica de análise utilizada para identificar materiais orgânicos e inorgânicos através de ligações químicas entre determinados átomos ou grupos funcionais. Os HDLs magnéticos foram analisados por FTIR em um espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Frontier, utilizando amostras preparadas a partir de misturas de cada material em KBr, prensadas em pastilhas. Os espectros foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹. Essas análises foram feitas na UTFPR Câmpus Medianeira.

4.2.3 Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas mostram a estabilidade térmica das amostras, e nessas são medidas as perdas de massa em função do aumento da temperatura. As análises térmicas foram realizadas no equipamento Shimadzu TG-50, com fluxo de nitrogênio ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Utilizou-se na análise aproximadamente 10 mg do sólido, uma faixa de aquecimento até 650°C e taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$. As análises foram realizadas pelo Prof. Dr. Alesandro Bail e pelo Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – campus Apucarana.

4.3 PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DO FLUORETO

Para a determinação da concentração de íons fluoreto em águas utilizou-se o método colorimétrico com o reagente Zircônio - SPADNS (ácido 4,5-Dihidroxil-3-(*p*-Sulfofenilazo)-2,7-Naftaleno-Dissulfônico tri-sódico) (vermelho) na qual possui uma faixa analítica de 0 a 1,40 mg/L com o desenvolvimento de cor instantânea. O método se baseia na reação entre o fluoreto e o composto colorido formado entre zircônio e SPADNS que é modificado para o complexo incolor hexafluorozirconato(IV) (ZrF_6^{2-}), Figura 8. Com o aumento da concentração de fluoreto, a cor produzida torna-se progressivamente menos intensa devido à formação do fluoro-complexo mais estável (Figura 9). Os principais interferentes do método são listados na Tabela 2.

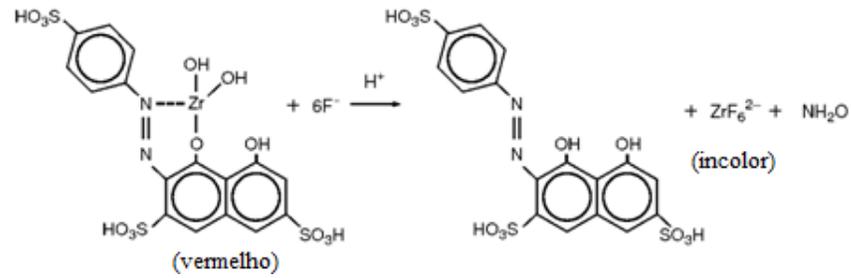


Figura 8: Reação do reagente Zr-SPADNS.com o íons F⁻.
Fonte: Autor.



Figura 9: Cor apresentada pelo método de determinação de fluoreto em diferentes concentrações.
Fonte: Autor.

Tabela 2 – Concentração limite das substâncias que causam interferência na determinação do íon fluoreto.

Substâncias ou parâmetros	Método potenciométrico		Método colorimétrico	
	mg/L	Tipo de erro	mg/L	Tipo de erro
Alcalinidade (CaCO ₃)	7000	+	5000	-
Alumínio	3	-	0,1*	-
Cloreto	20000		7000	+
Cloro	5000		Remoção com arsenito de sódio	
Cor e turbidez			Remoção por destilação	
Ferro	200	-	10	-
Hexametáfosforo	50000		1,0	+
Fosfato	50000		16	+
Sulfato	50000	-	200	-

Fonte: Instituto Adolfo Lutz (São Paulo) 2008.

(*) para leitura imediata, a tolerância aumenta com o tempo: após 2 h, 3 mg/L; depois de 4h, 30 mg/L.

Desta forma, medindo a absorvância por meio de um espectrofotômetro visível modelo DR2800 da Hach, com $\lambda = 570$, foi possível determinar a quantidade de íons fluoreto em uma faixa de concentração utilizando a curva padrão (Figura 10).

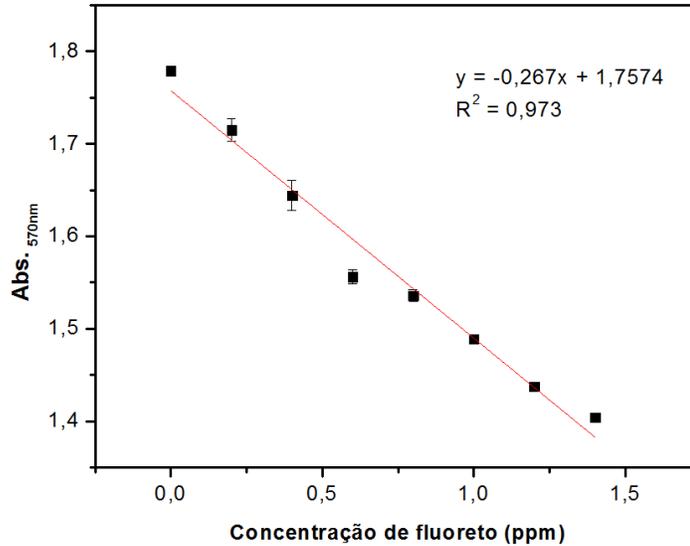


Figura 10: Curva de calibração padrão para quantificação de fluoreto.
Fonte: Autor.

4.4 TESTES DE BATELADA

Para os testes de adsorção em batelada, pesou-se uma massa do material adsorvente em um frasco de prolipileno. Em seguida, adicionou-se o volume requerido da solução aquosa contendo concentração conhecida do contaminante fluoreto, preparado a partir do composto iônico fluoreto de sódio (NaF) grau analítico. O meio foi agitado com uma velocidade constante (180 rpm) em um shaker incubador modelo SL 221 da Solab, com temperatura constante e durante o tempo de contato necessário. Depois, aproximou-se um ímã de neodímio no frasco para atrair o adsorvente e o sobrenadante filtrado com um filtro de nylon $0,45\mu\text{m}$ e transferido para um segundo recipiente, sem diluições. Em seguida o fluoreto foi quantificado na solução. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

A eficiência da adsorção foi expressa por meio da concentração de equilíbrio do contaminante na fase sólida (q_e em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) utilizando a Equação (1):

Sendo avaliado com os seguintes parâmetros:

- A concentração da solução contendo o íon fluoreto com: massa do adsorvente = 35 mg; tempo de contato = 60 minutos; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; volume da solução de fluoreto 5,00 ppm = 5 mL.
- A massa do adsorvente com: tempo de contato = 60 minutos; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; volume da solução de fluoreto 5,00 ppm = 5 mL.
- O pH com: massa do adsorvente = 35 mg; tempo de contato = 60 minutos; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; volume da solução de fluoreto 5,00 ppm = 5 mL.
- A temperatura com: massa do adsorvente = 35 mg; tempo de contato = 60 minutos; agitação = 180 rpm; volume da solução de fluoreto 5,00 ppm = 5 mL.
- O tempo de contato da solução com o HDL-MgAl magnético: massa do adsorvente = 35 mg; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; volume da solução de fluoreto 5,00 ppm = 5 mL.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HDL MAGNÉTICOS

Os sólidos sintetizados, Figura 11, após a secagem em estufas mostraram ser magnéticos com cor preta, característico da magnetita. Já os sólidos tratados termicamente apresentaram ao final do procedimento cor vermelho tijolo, característico a hematita, continuando magnéticos.

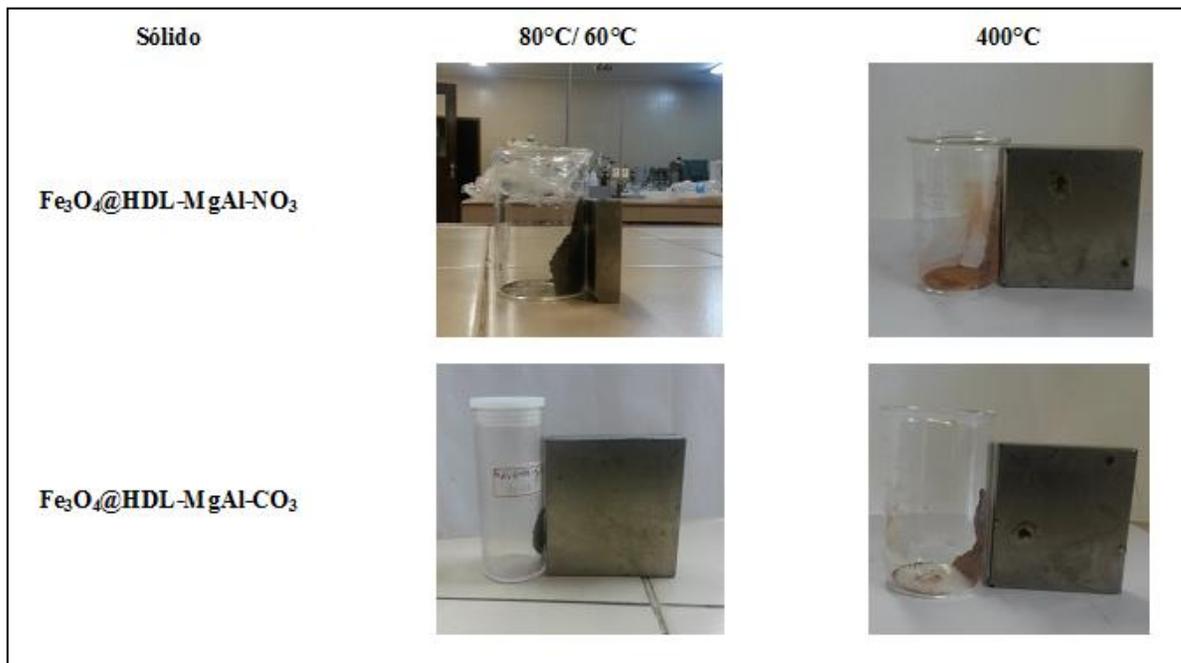


Figura 11: Sólidos sintetizados no trabalho.

5.1.1 HDL do sistema MgAl-NO₃

Os espectros de FTIR do HDL-MgAl-NO₃ magnético está representado na Figura 12. As bandas vibracionais próximas a 3500 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos grupos hidroxila (-OH) da superfície do HDL e de moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície do sólido. Da mesma forma, a banda de absorção na região de 1640 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo vibracional de deformação angular da água. A banda forte em 1365 cm⁻¹ e fracas em 800 cm⁻¹ e

667 cm^{-1} indica a presença do estiramento vibracional N-O que corresponde à presença de íons NO_3^- livres (KLOPROGGE *et. al.*, 2002). No material tratado termicamente a 400 °C observa-se a diminuição na intensidade dessas bandas, significando que houve a decomposição do NO_3^- e água, o que era esperado.

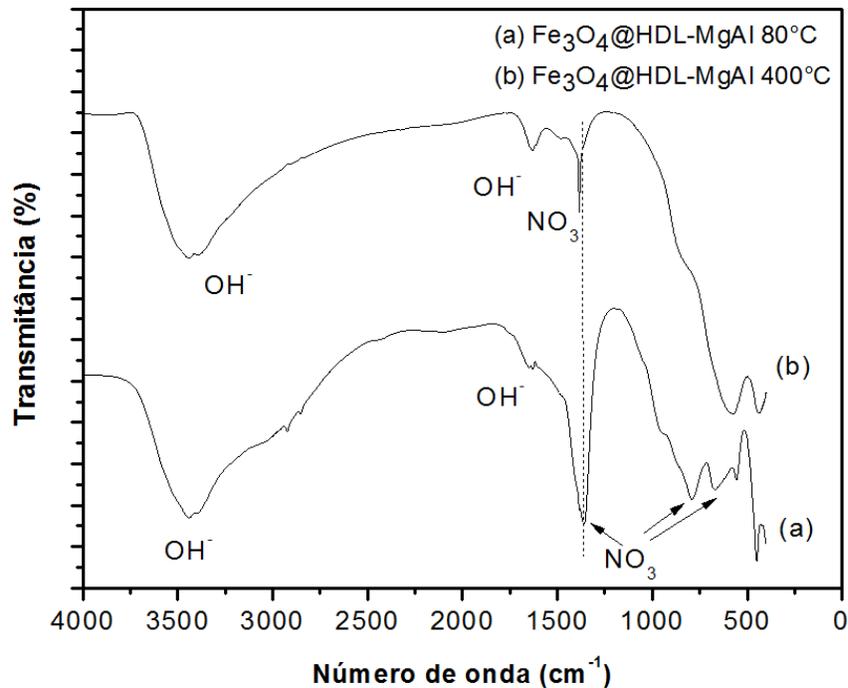


Figura 12: FTIR do HDL-MgAl- NO_3 magnético (a) 80°C e (b) 400°C.

Nas análises termogravimétricas do HDL e do HDL magnético foram observadas duas perdas de massa, mostrando que a estabilidade é semelhante, sendo a única diferença a menor perda de massa por parte do HDL magnético devido à presença do Fe_3O_4 que não se decompõe nessas temperaturas, apresentada na Figura 13. A primeira perda de massa em até, aproximadamente, 200°C corresponde à perda de água fracamente adsorvida na superfície do HDL, já a segunda perda ocorre em temperaturas mais altas, até 600°C, que corresponde à perda dos íons interlamelar e ao processo de desidroxilação das camadas do HDL.

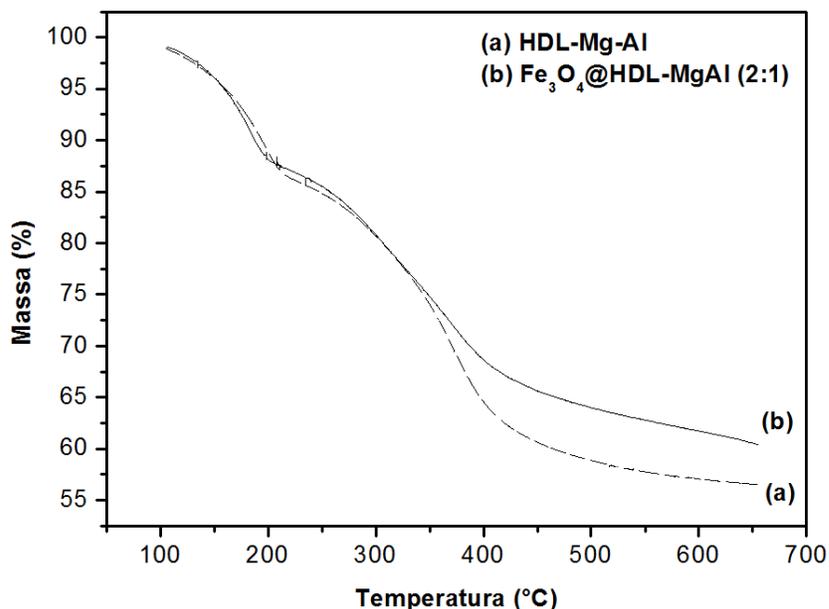


Figura 13: ATG do (a) HDL-MgAl e (b) HDL-MgAl-NO₃ magnético.

Um dos métodos mais comuns para elucidar a estrutura de um material é a difratometria de raios X. A Figura 14 mostra os difratogramas dos materiais sintetizados, HDL-MgAl-NO₃ e o Fe₃O₄. Observam-se, comparando os difratogramas obtidos com os da literatura (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH E TALLEB, 2014), que se obtêm difratogramas característicos do HDL magnético e que o material é uma combinação dos picos do HDL-MgAl-NO₃ e do Fe₃O₄, já que todos os picos de difração podem ser observados nesse sólido, sendo menos intensos devido ao efeito da estrutura da magnetita. O DRX do HDL-MgAl-NO₃ magnético mostra a repetição de picos basais que caracterizam a estrutura do material como lamelar, como os dois primeiros picos (003 e 006). A partir dos procedimentos descritos em 4.2.1. foi possível calcular o espaçamento basal, pelos valores obtidos do pico (003) e (006), obtendo um valor médio de 7,84 Å.

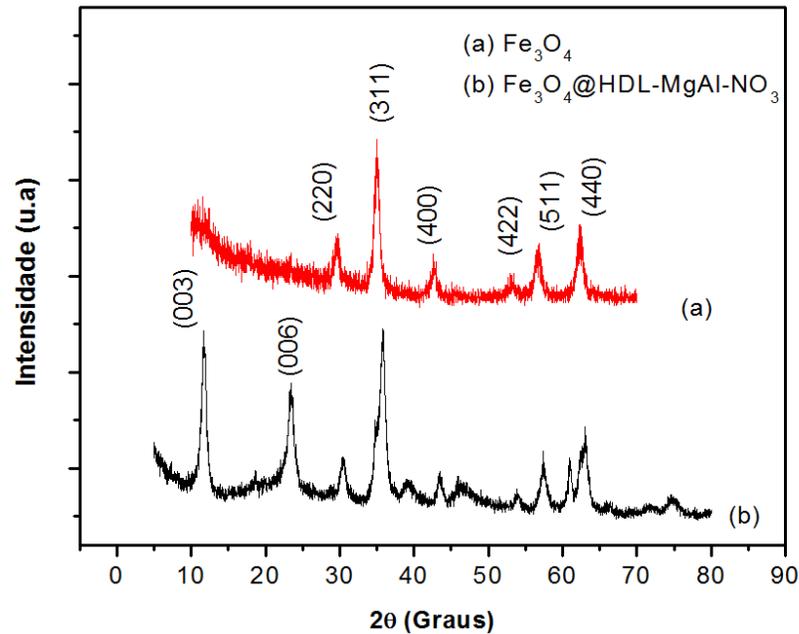


Figura 14: DRX do (a) Fe₃O₄ e (b) HDL-MgAl-NO₃ magnético.

5.1.2 HDL do sistema MgAl-CO₃

Os espectros de FTIR do HDL-MgAl-CO₃ magnético está representado na Figura 15. As bandas vibracionais próximas a 3500 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos grupos hidroxila (-OH) da superfície do HDL e de moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície do sólido. Da mesma forma, a banda de absorção na região de 1640 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo vibracional de deformação angular da água. A banda em 1350 cm⁻¹ e 867 cm⁻¹ indica a presença do estiramento vibracional C-O que corresponde à presença de íons CO₃⁻ livres (KLOPROGGE *et. al.*, 2002). No material tratado termicamente a 400 °C observa-se a diminuição na intensidade dessas bandas, significando que houve a decomposição do CO₃⁻ e água, o que era esperado.

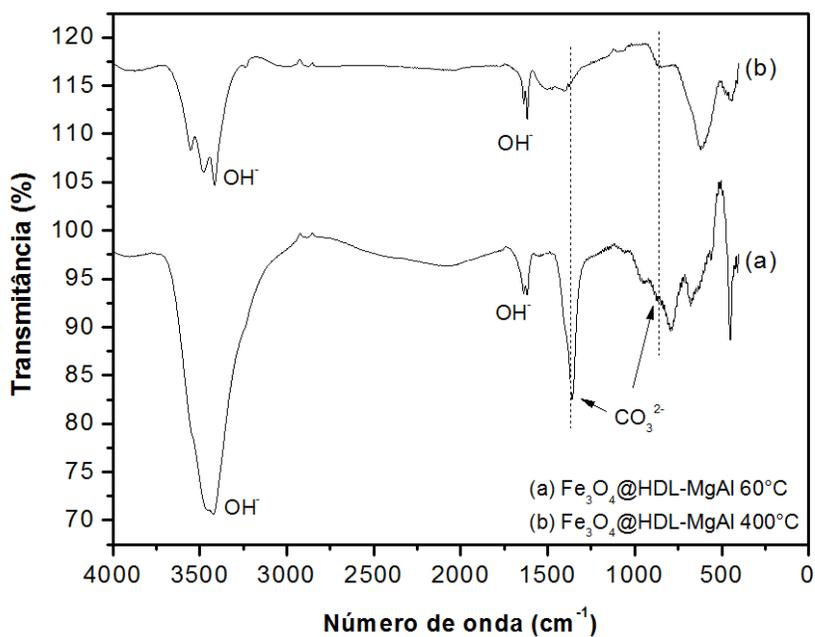


Figura 15: FTIR do HDL-MgAl- CO_3 magnético (a) 60°C e (b) 400°C .

Nas análises termogravimétricas do HDL e do HDL magnético foram observadas duas perdas de massa, mostrando que a estabilidade é semelhante, sendo a única diferença a menor perda de massa por parte do HDL magnético devido à presença do Fe_3O_4 que não se decompõe nessas temperaturas, apresentada na Figura 16. A primeira perda de massa em até, aproximadamente, 200°C corresponde à perda de água fracamente adsorvida na superfície do HDL, já a segunda perda ocorre em temperaturas mais altas, até 600°C , que corresponde à perda dos íons interlamelar e ao processo de desidroxilação das camadas do HDL.

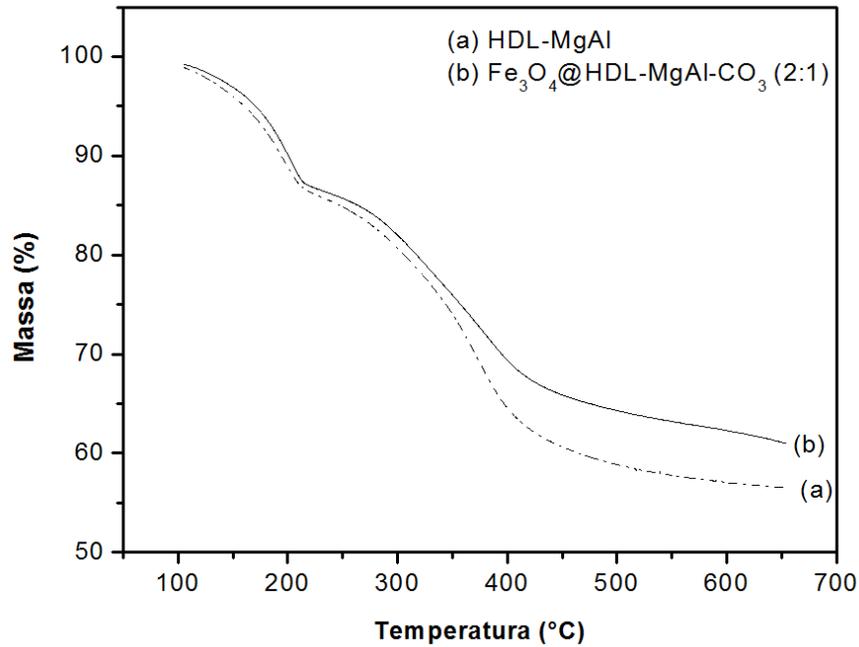


Figura 16: ATG do (a) HDL-MgAl e (b) HDL-MgAl-CO₃ magnético.

A Figura 17 mostra os difratogramas do HDL-MgAl-CO₃, o Fe₃O₄ e o HDL-MgAl-CO₃ magnético. O DRX do Fe₃O₄ demonstra seus espectros característicos. A difração de raios-X do HDL sintetizado mostra a repetição de picos basais que caracterizam a estrutura do material como lamelar. A partir dos procedimentos descritos em 4.2.1, o espaçamento basal foi calculado e obteve-se um valor médio de 7,61 Å. Esse valor corresponde ao valor apresentado na literatura para o carbonato intercalado (tabela 1). Observa-se que o material apresenta boa cristalinidade, sendo bem organizado quanto ao empilhamento das lamelas devido à intensidade e larguras dos picos.

Comparando os difratogramas observa-se que os picos presentes no HDL magnético são uma combinação dos picos do HDL e do Fe₃O₄, sendo menos intensos devido ao efeito da estrutura da magnetita e possuindo um espaçamento basal de 7,53 Å.

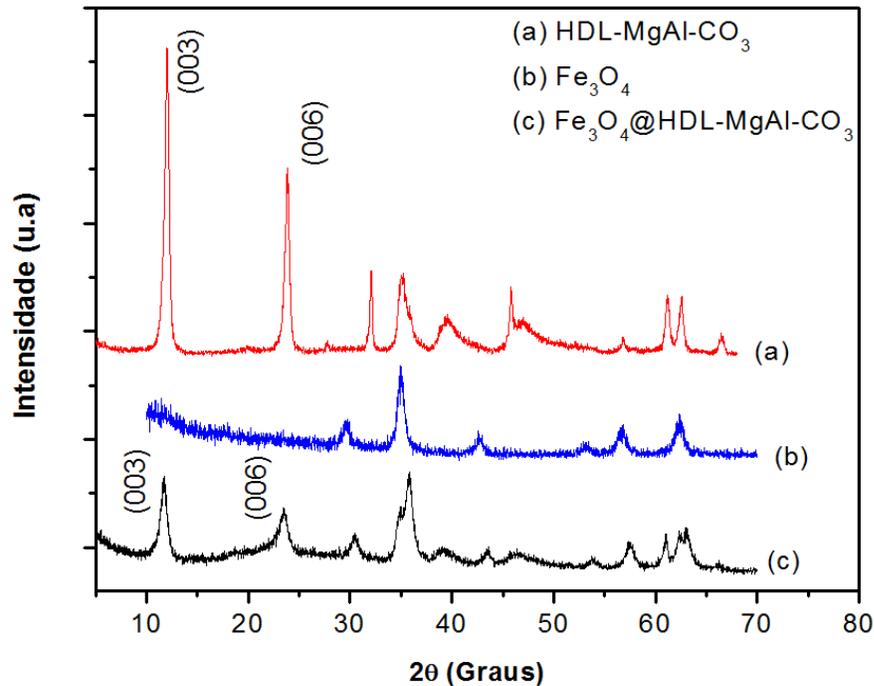


Figura 17: DRX do (a) HDL-MgAl-CO₃, (b) Fe₃O₄ e (c) HDL-MgAl-CO₃ magnético.

5.2 ADSORÇÃO/SORÇÃO DE FLUORETO

5.2.1 Comparação entre os HDL magnéticos secos a 80°C e calcinados

Foram realizados testes para verificar a eficácia da calcinação e a presença da propriedade “efeito memória” no sólido sintetizado e os resultados obtidos estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação da remoção do F⁻ em águas entre o material seco em estufa a 80°C e o calcinado a 400°C.

HDL	Temperatura	Massa adsorvida (mg)	q (mg/g)	Remoção (%)
HDL-MgAl-NO ₃ magnético	80°C	0,02214	0,613	76,81
	400°C	0,019005	0,545	63,11
HDL-MgAl-CO ₃ magnético	60°C	0,008565	0,245	28,09
	400°C	0,01929	0,55	68,96

Massa = 35 mg; Tempo = 60 minutos; Temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; Solução = 5 mL de F⁻ 5 ppm.

Verifica-se na tabela 3 que a remoção de fluoreto com o HDL-MgAl-NO₃ seco em estufa é mais eficiente que o calcinado em aproximadamente 13%. Isso demonstra que a troca iônica é mais eficiente na remoção de íons fluoreto em água quando comparado à adsorção por efeito memória. Esse fato deve ocorrer porque durante sua regeneração, o material calcinado pode reconstruir sua estrutura por meio da reação de hidrólise com a intercalação de hidroxilas na região interlamelar e, pela sequencia da capacidade de estabilização da lamela, a hidroxila estabiliza um pouco melhor que o fluoreto. Assim, tem-se que durante a adsorção de íons fluoreto com o material calcinado pode estar ocorrendo à competição entre fluoretos e hidroxilas.

Pode-se perceber também a seletividade de ânions que estabilizam as lamelas quando comparamos os HDLs secos em estufa. Pelos testes o HDL com carbonato intercalado removeu apenas 28% do fluoreto em água, enquanto que o com nitrato removeu mais de 76%, o que provavelmente ocorre pela capacidade de estabilização das lamelas, que segue a ordem CO₃²⁻ > F⁻ > NO₃. Assim, como o carbonato estabiliza as lamelas de forma mais eficiente, não ocorre troca iônica, apenas adsorção do fluoreto no material, enquanto que no HDL-MgAl-NO₃ magnético ocorre à sorção (adsorção e absorção) de fluoretos que resulta em uma melhor remoção desses íons em água. Já em comparação com os HDLs magnéticos calcinados, a quantidade removida é semelhante, o que indica que a adsorção do material calcinado termicamente não depende do ânion precursor.

5.2.2 Avaliação da remoção de fluoreto pelo adsorvente HDL-MgAl-NO₃ magnético 80°C

A partir dos resultados apresentados acima, o material seco a 80°C com nitrato intercalado é o mais eficiente para a remoção do fluoreto, assim, todos os testes foram realizados com esse material. A Figura 18 mostra a variação da massa de adsorvente em função da massa de fluoreto adsorvida. A figura demonstra que o aumento da massa de adsorvente resulta em um aumento acentuado na adsorção, quando a massa aumenta de 1 mg para 50 mg. Isso pode ser atribuído ao fato de que o aumento de adsorvente na reação promove mais sítios ativos para o processo adsorptivo, que resulta em um aumento em sua eficiência na remoção do fluoreto. Entretanto, um aumento acima de 50 mg não resulta em um aumento significativo na quantidade

adsorvida de fluoreto, portanto, a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente diminui com o aumento de adsorvente na solução. Assim, estima-se que a quantidade ótima necessária para a remoção de fluoreto em uma concentração de 5 ppm utilizando o HDL-MgAl-NO₃ magnético é 50 mg.

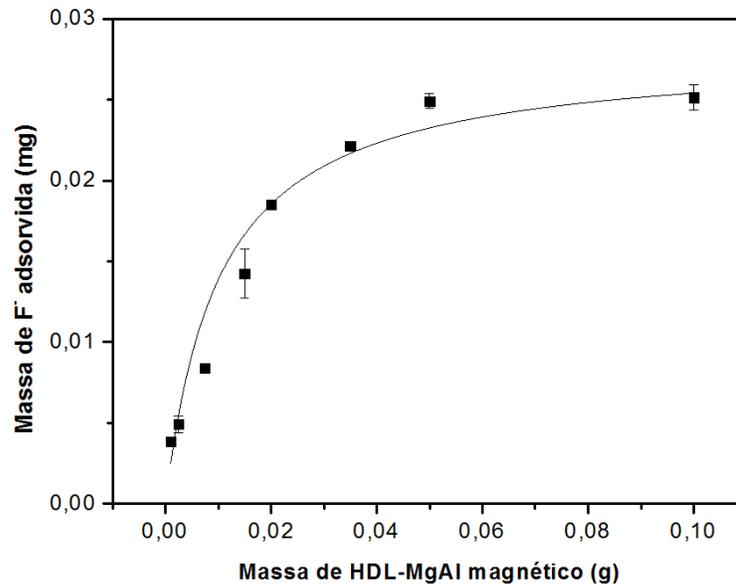


Figura 18: Influência da quantidade de adsorvente na adsorção de fluoreto. Tempo = 60 minutos; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; Solução = 5 mL de F- 5 ppm.

Informações sobre a cinética da adsorção do soluto ajuda a selecionar as condições ótima para se obter a máxima remoção de fluoreto. Para encontrar essas condições realizaram-se estudos da adsorção com diferentes tempos de contato, apresentado na Figura 19. A Figura 19 (a) mostra que após 10 minutos de contato com o HDL-MgAl magnético não há diferença significativa na adsorção/sorção de fluoreto, sendo adsorvido aproximadamente 0,62 mg de fluoreto por grama de adsorvente que corresponde a uma remoção de 80%. Os parâmetros da reação foram obtidos por meio da regressão linear usando as equações pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem foram, Equações (5) e (7), Figura 19 (b). Os resultados obtidos e os coeficientes de correlação, r^2 , são apresentados na Tabela 4. Observa-se pela tabela que o coeficiente de correlação para o modelo cinético da pseudo segunda-ordem é próximo de 1, além de que o valor calculado para a quantidade de fluoreto adsorvido no equilíbrio ($q_e = 0,638$ mg/g)

é mais compatível com o valor experimental ($q_{\text{exp}} = 0,647 \text{ mg/g}$). Assim, os resultados sugerem que o modelo cinético de pseudo segunda-ordem melhor descreve a remoção de fluoreto pelo material. Elhalil et. al. (2016) obtiveram experimentalmente $1,014 \text{ mg/g}$ de capacidade de adsorção quando utilizado como adsorvente apenas o HDL-MgAl, sendo a adsorção melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo segunda-ordem também. Com relação a constante K_2 , no presente trabalho obteve-se uma taxa de adsorção superior ao dos autores, de $8,40 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ comparado com $1,335 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Isto pode ter ocorrido, porque no presente trabalho é discutida a capacidade de adsorção também por troca iônica, enquanto que o estudo realizado por Elhalil e colaboradores é por “efeito memória”. Esse alto valor da constante de velocidade K_2 é muito interessante uma vez que mostra que o equilíbrio é atingido rapidamente. Por meio da figura 17, observa-se que após 10 minutos de reação, aproximadamente 80% de fluoreto foi removido.

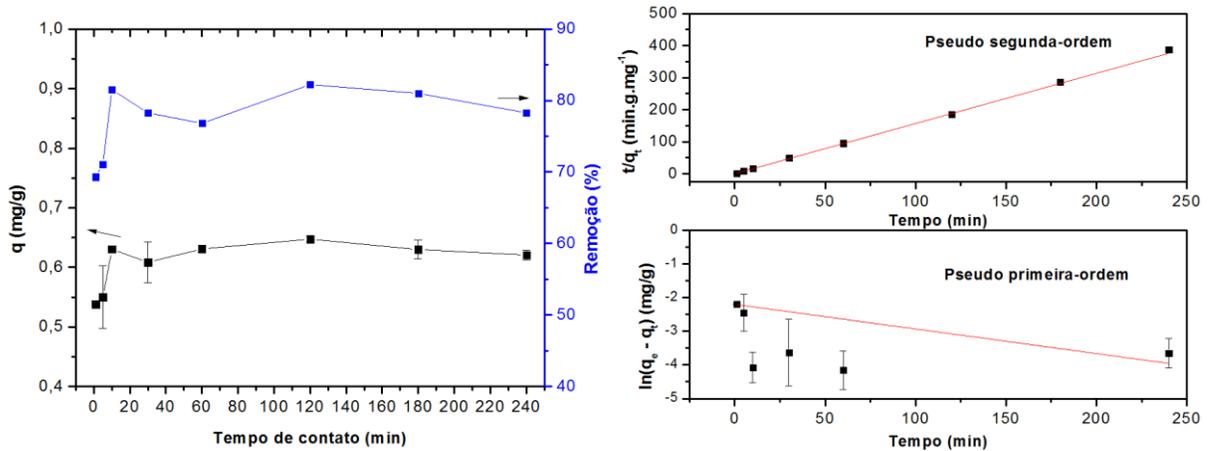


Figura 19: (a) Efeito do tempo de contato do fluoreto com o HDL-MgAl-NO₃ magnético e (b) Ajuste linear com os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem.

Massa do material = 35 mg; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; solução = 5 mL de F- 5 ppm.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos por meio dos ajustes dos dados de cinética de adsorção de fluoreto.

	Pseudo primeira-ordem				Pseudo segunda-ordem		
	q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	r^2	q_e (mg/g)	K_2 (min ⁻¹)	r^2
Fe₃O₄@HDL-MgAl-NO₃	0,647	0,111	0,007	0,256	0,638	8,405	0,999

Outro parâmetro importante a ser avaliado é o efeito da temperatura, pois normalmente ele possui dois efeitos no processo de adsorção. Normalmente o aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas adsorvidas pelo limite externo das camadas e poros internos das partículas do adsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução. Outro efeito é a alteração do equilíbrio da capacidade do adsorvente por um adsorvato em particular (ELHALIL *et. al.*,2016) . O efeito da temperatura na remoção de fluoreto em águas pode ser observado na Figura 20, que indica que a temperatura pouco influencia na quantidade adsorvida de F^- , obtendo uma média de 0,64 mg de F^- adsorvida/g de adsorvente, que corresponde a uma média de 74% de remoção de fluoreto em água.

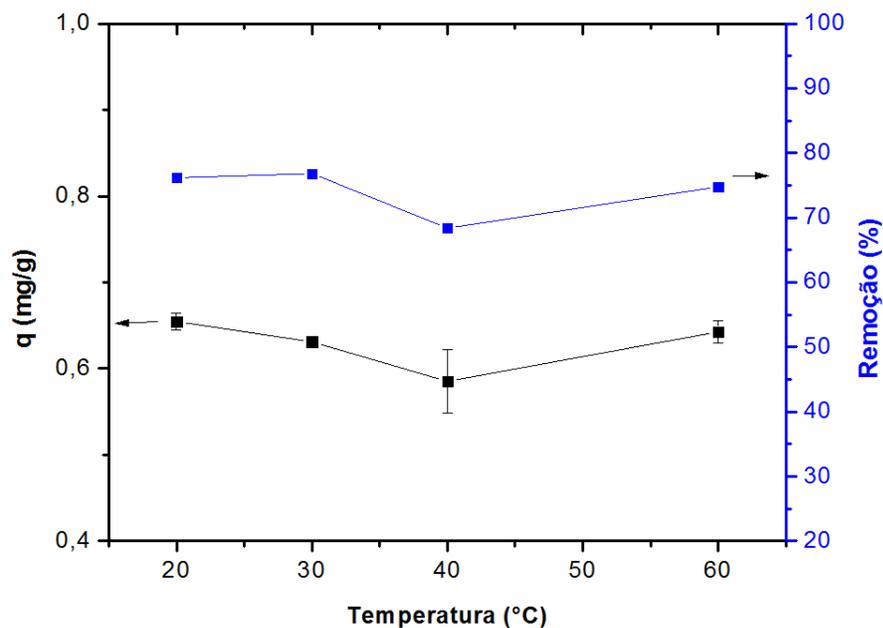


Figura 20: Efeito da temperatura na adsorção de fluoreto.

Massa do material = 35 mg; tempo = 60 minutos; agitação = 180 rpm; solução = 5 mL de F- 5 ppm.

O pH é um parâmetro importante para prever os mecanismos envolvidos no processo de remoção de poluentes em águas, pois ele pode mudar a carga da superfície do adsorvente e adsorvato de modo a influenciar as interações eletrostáticas entre eles (BAKAS *et. al.*, 2014). No caso do material estudado, em pH alto há um aumento da concentração de OH^- em solução que resulta na competição com F^- , já em pH muito baixo ocorre o colapso da estrutura lamelar por

desidroxilação, devido as interações da hidroxila das lamelas e H^+ da solução (LV et. al., 2006). Entretanto, como apresentado na Figura 21, o pH, entre 4 e 9, pouco influencia na remoção de fluoreto, sendo adsorvido aproximadamente 0,63 mg de fluoreto de F^- por grama do material, removendo aproximadamente 71% de F^- da solução.

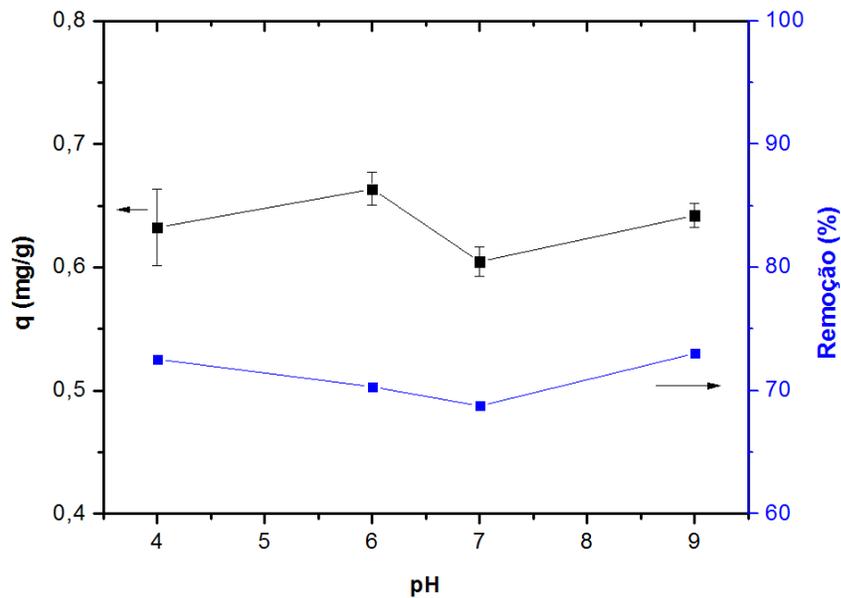


Figura 21: Efeito do pH na adsorção de fluoreto.

Massa do material = 35 mg; tempo = 60 minutos; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; solução = 5 mL de F^- 5 ppm.

De forma a investigar o efeito da concentração do fluoreto no processo de adsorção foram realizadas uma série de experimentos variando a concentração do adsorvato de 1 ppm a 100 ppm. A Figura 22 mostra o efeito do aumento da concentração do adsorvato em solução, sendo ajustadas pelas isothermas de Freundlich (Equação 2) e Langmuir (Equação 3). Baseada na proposta de Giles e colaboradores para a classificação das isothermas, obteve a isoterma de adsorção/sorção do tipo-L (isoterma de Langmuir) e subgrupo 1, ou seja, representam sistemas que possuem alta afinidade entre o adsorvato (fluoreto) e o adsorvente (HDL-MgAl- NO_3 magnético), mas que não foram saturadas. A isoterma de Freundlich assume que a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, enquanto que a de Langmuir descreve a adsorção em

monocamada. As constantes de adsorção das isotermas de Langmuir e Freundlich com os coeficientes de correlação são apresentadas na Tabela 5.

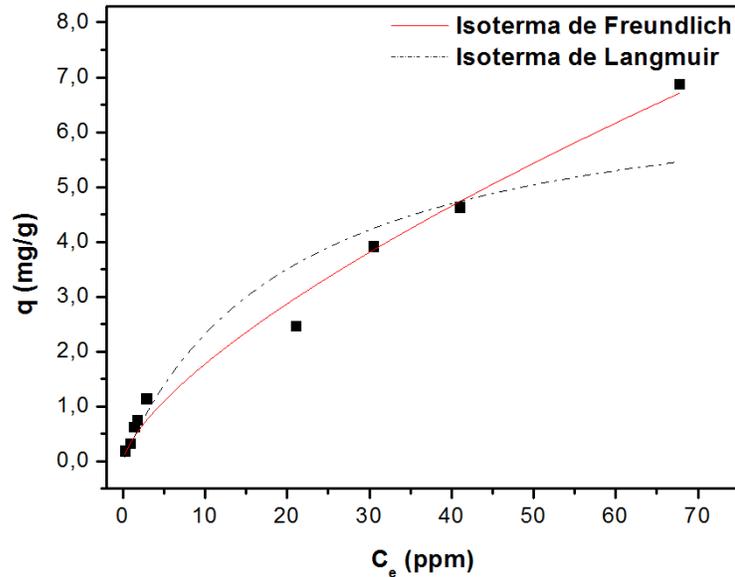


Figura 22: Isotermas de adsorção em função da concentração de fluoreto no equilíbrio.

Massa do material = 35 mg; tempo = 60 minutos; temperatura = 30°C; agitação = 180 rpm; volume da solução = 5 mL.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos por meio do ajuste dos dados utilizando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich na adsorção de fluoreto por HDL-MgAl-NO₃ magnético.

	Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
	K _F (L/g)	n	r ²	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	r ²
HDL-MgAl-NO₃ magnético	0,35742	1,43755	0,98558	7,0121	0,04848	0,91603

Por meio da isoterma de Langmuir os parâmetros obtidos foram: 7,01 mg/g para a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e 0,04848 L/mg para a constante de interação entre adsorvente/adsorvato (K_L), com um coeficiente de correlação (r²) de 0,91603. De acordo com o formato da curva e com o parâmetro K_L (0 < K_L < 1) conclui-se que a isoterma de adsorção é favorável. Para os parâmetros da isoterma de Freundlich obteve-se para a constante da capacidade de adsorção K_F = 0,35742 L/g, n = 1,43755 e r² = 0,98558. Os resultados apontam

que o modelo de isoterma de Freundlich melhor se ajusta aos resultados com o valor de r^2 próximo de 1, assim como uma maior capacidade de adsorção (K_F) de fluoreto. Além disso, esse modelo de isoterma admite adsorção em multicamada que provavelmente corresponde ao caso de adsorção de fluoreto pelo material sintetizado devido a sua natureza. Quanto aos parâmetros encontrados para a isoterma de Freundlich, o parâmetro n ($1 < n < 10$) indica heterogeneidade na superfície com sítios altamente energéticos, o que representa que a adsorção é favorável dentro das condições de estudo.

Lv et. al. (2006) e Zhang et. al. (2012) estudaram a adsorção de fluoreto com HDL-MgAl e HDL-LiAl, respectivamente, e em ambos observaram melhores ajustes com o modelo de isoterma de Freundlich.

Zhang et. al. (2012) obtiveram valores de q_{max} que variam de 37,61 a 47,24 mg/g. Essa diferença de q_{max} comparado com este trabalho provavelmente ocorre devido as diferentes condições de estudo, principalmente massa de adsorvente e concentração de F^- , além da composição do material utilizado, apenas HDL. O valor do parâmetro de Langmuir K_L foi de 0,043911 L/mg a 25°C, semelhante ao obtido neste trabalho, demonstrando que a interação de adsorvato e adsorvente é semelhante independentemente do tipo de HDL. Entretanto, os valores obtidos para K_F foram superiores, em torno de 6,0 L/g, provavelmente devido às diferenças nas condições de análise e, principalmente, pela diferença de constituição do material já que os autores utilizam apenas o HDL, enquanto que no presente estudo utiliza-se o HDL-MgAl magnético que além de possuir o HDL ele possui uma parte não adsorvente, o Fe_3O_4 , diminuindo assim, a superfície adsorvente do material.

Lv et. al. (2006) obtiveram para os parâmetros de Langmuir valores $K_L = 0,0479$ L/mg, indicando que a interação entre o adsorvente e adsorvato é semelhante, o que era esperado já que em ambos é utilizado o HDL-MgAl como meio adsorvente. Já para os valores de q_{max} obtido é de 213,22 mg/g em diferentes condições (massa de adsorvente, tempo e concentração de F^-). Isso ocorre também, provavelmente, devido à composição dos materiais utilizados uma vez que os autores utilizam apenas o HDL-MgAl. Esse fato também ocorre quando comparamos os parâmetros de Freundlich, as constantes K_F e n , em que os autores obtiveram $K_F = 15,16$ e $n > 1$ indicando uma adsorção favorável e superior ao material de estudo devido à composição do material.

Destaca-se que nos estudos realizados pelos autores acima, a concentração de fluoreto foi determinada por meio do eletrodo de íon seletivo de fluoreto, realizada em uma faixa analítica superior a utilizada pelo método colorimétrico. Entretanto, como o objetivo do trabalho era a remoção de fluoreto em águas e normalmente ele não se apresenta em concentrações tão elevadas, o método colorimétrico se mostrou mais interessante, pois é capaz de detectar uma faixa de concentração menor que eletrodo de íon seletivo.

6 CONCLUSÃO

Dentre os vários adsorventes encontrados na literatura para a remoção de fluoreto em água, os Hidróxidos Duplos Lamelares magnéticos ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HDL-MgAl}$) ainda não são reportados para a remoção de fluoreto. Os resultados obtidos mostraram que, nas condições utilizadas, o material se mostrou eficiente na remoção de fluoreto, em torno de 85%.

O HDL magnético contendo nitrato após a calcinação não apresenta alta adsorção/sorção de fluoreto utilizando o “efeito memória” quando comparado ao material seco a 80°C que utiliza a troca iônica para a adsorção/sorção de fluoreto em solução. Isso ocorre, provavelmente, porque apesar da reconstrução da estrutura lamelar ser um processo rápido, o equilíbrio do processo é alcançado lentamente, enquanto que a troca iônica é um processo rápido devido à diferença da capacidade de estabilização da lamela ($\text{F}^- > \text{NO}_3^-$). Essa estabilidade também pode ser observada quando comparamos a remoção de fluoreto com o HDL magnético contendo NO_3^- e CO_3^{2-} na região interlamelar, em que o carbonato impede a ocorrência de troca iônica, resultando apenas na adsorção de fluoreto na superfície do adsorvente. Além disso, após o tratamento, a adsorção é por “efeito memória” independente do ânion precursor intercalado.

Observou-se também que nas condições de análise o tempo de contato, a temperatura e o pH (4 a 9) não influenciam significativamente na remoção de fluoreto em águas, que é interessante, uma vez que pode ser utilizada para o tratamento de água sem sofrer interferências desses parâmetros. No trabalho, os resultados apresentaram uma cinética de remoção de fluoreto que segue o modelo de pseudo segunda-ordem com uma constante de velocidade (K_2) de $8,40 \text{ min}^{-1}$ e uma isoterma que é melhor ajustada com o modelo de Freundlich, o qual representam sistemas com alta afinidade entre o adsorvato (fluoreto) e o adsorvente (HDL-MgAl-NO_3^- magnético), mas que não foram saturados. Obteve-se, através dos ajustes, um $q_{\text{máx}}$ de $7,01 \text{ mg/g}$.

Neste trabalho, realizaram-se estudos por troca iônica de nitrato por fluoreto. O nitrato, apesar de ser um contaminante em águas, possuindo o valor máximo permitido para consumo no Brasil de 10 ppm, existem formas de biorremediação que já são utilizadas em estações de tratamento de águas. Essa biorremediação denominada desnitrificação, ocorre com a redução de NO_3^- para nitrogênio gasoso (N_2) por meio de bactérias anaeróbicas e facultativas como as chamadas *Pseudomonas* (BAIRD e CANN, 2011).

REFERÊNCIAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, Hossein; TALLEB, Zeynab. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe₃O₄/Mg-Al-layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection. **Talanta**, v. 128, p. 147-155. 2014.

AHMED, M. A.; ALI, S. M.; EL-DEKA, S. I.; GALAL, A. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, p. 744-751. 2013.

AY, A. N.; ABRAMOVA, N. V.; KONUK, D.; LEPENDINA, O. L.; SOKOLOV, V. I.; ZÜMREOGLU-KARAN, B. Magnetically-recoverable Pd-immobilized layered double hydroxide-iron oxide nanocomposite catalyst for carbon-carbon cross-coupling reactions. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 27, p. 64-68. 2013.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAKAS, I.; ELATMANI, K.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AÏT-ICHOU, I. A comparative adsorption for removal of *p*-cresol from aqueous solution onto granular activated charcoal and granular activated alumina. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 675-682. 2014.

BALLESTEROS, Camilo A. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas Fe₃O₄@Au e desenvolvimento de sensores para aplicação em nanomedicina**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Instituto de Física de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BI, Xue; ZHANG, Hui; DOU, Liguang. Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery. **Pharmaceutics**, v. 6, p. 298-332. 2014,

BRANDÃO, Ioneide M. G.; JUNIOR, Aylton V. Análise da concentração de flúor em águas minerais na região de Araraquara, Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, v. 4, n. 4. 1998.

BRASIL (2011). **Ministério da Saúde**. www.saude.gov.br. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em 08 de março de 2016.

BRINDHA, K. ELANGO, L. Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures. **Moroy, S. D. (Ed.), Fluoride: Properties, Applications and Environmental Management**, p. 111-136. 2011.

BRINDLEY, G. W.; KIKKAWA, S. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxyl-perchlorates and hydroxyl-carbonates. **American Mineralogist**, v. 64, p. 836-843. 1979.

BRUNELLE, J. A; CARLOS, J. P. Recentes tendências em cáries nas crianças americanas e os efeitos da fluoretação da água. **Journal of Dental Research**, v. 69, p. 723-727. 1990.

CARDOSO, Lucelena. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃**. 2002. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

CARUSO, F. Nanoengineering of particle surfaces. **Advanced materials**, v. 13, p. 11-22, 2001.

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

COMUSA. Serviços de água e esgoto de Novo Hamburgo. 2011. Disponível em: <<http://www.comusa.rs.gov.br/index.php/saneamento/tratamentoagua>>. Acessado em: 30 de maio de 2016.

CONNETT, P.; CONNETT, M. **50 razões para opor-se à fluoretação**. 2001. Disponível em: http://www.laleva.cc/pt/alimentos/fluoro_50reasons.html. Acessado em 16 de abril de 2016.

CREPALDI, Eduardo L.; VALIM, João B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311. 1997.

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

ELHALIL, A.; QOURZAL, S.; MAHJOUBI, F. Z.; ELMOUBARKI, R.; FARNANE, M.; Tounsadi, H.; SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N.. Defluoridation of groundwater by calcinated Mg/Al layered double hydroxide. **Emerging Contaminants**, v. 2, p. 42-48. 2016.

FAGIN, Dan. Controvérsias sobre o flúor. **Scientific American Brasil**, v. 69. 2008.

FERREIRA, Maria I.; SILVA, José A. F.; PINHEIRO, Mariana R. de C. Recursos hídricos: água no mundo, no Brasil e no Estado do Rio de Janeiro. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, v. 2 n. 2, p. 29-36. 2008.

FRIÁK, M; SCHINDLMAYR, A. S. M. Ab initio study of the half metal to metal transition in strained magnetic. **New Journal of Physics**, v. 9, p. 5. 2007.

GAWANDE, Manoj B.; GOSWAMI, Anandarup; ASEFA, Tewodros; GUO, Huizhang; BIRADAR, Ankush V.; PENG, Dong-L.; ZBORIL, Radek; VARMA, Rajender S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540-7590. 2015.

GILES, Charles H.; D'SILVA, Anthony P.; EASTON, Ian A. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 47, p. 766-778. 1974.

GRASSI, M. T.; JARDIM, W. F. Ozonização de águas: aspectos químicos e toxicológicos. **Revista Dae**, v. 173, p. 1-6. 1993.

HILEMAN, Bette. New Studies Cast Doubt on Fluoridation Benefits. **Chemical and Engineering News**, v. 67, n. 19, p. 5-6. 1989.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 4. ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. p. 362-364.

KALELE, Suchita; GOSAVI, S.; URBAN, J.; KULKARNI, S. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. **Current science**, v. 91, n. 8, p. 1038-1052, 2006.

KLOPROGGE, Jacob T.; WHARTON, David; HICKEY, Leisel; FROST, Ray L. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite. **American Mineralogist**, v. 87, p. 623-629. 2002.

LUKE, Jennifer Anne. **The effect of fluoride on the Physiology of the pineal gland**. 1997. 278 f. Dissertação (Doutora em filosofia) – Escola de Ciências Biológicas – Universidade de Surrey, Guildford, 1997.

LV, Liang; HE, Jing; WEI, Min; EVANS, D. G.; DUAN, Xue. Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcinated Ma-Al- CO_3 layeres double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 119-128, 2006.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9 ed.; Porto Alegre: Bookman, 2013.

MIYATA, Shigeo. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clay and Clay Minerals**, v. 31, p. 305-311. 1983.

NASCIMENTO, Ronaldo. F do; LIMA, Ari. C. A. de; VIDAL, Carla. B.; MELO, Diego. de Q.; RAULINO, Giselle. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLDENBURG, S.; AVERITT, R.; WESTCOTT, S.; HALAS, N. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, v. 288, p. 243-347. 1998.

RAMOS, J. L. N. **Evolução e panorama atual da cobertura da fluoretação da água de abastecimento público no Brasil, período de 2004 a 2013**. 2013. 68 f. Dissertação (Mestre em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública – Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Brasília, 2013.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, p. 135-142, 1986.

RODRIGUES, Jaqueline C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 112f. Dissertação (Mestre em Química) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SHAN, R.; YAN, L.; YANG, K.; YU, S.; HAO, Y.; YU, H.; DU, B. Magnetic Fe₃O₄/MgAl-HDL composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 38-46. 2014

SILVA, D. D. da; PRUSKI, F. F. **Recursos hídricos e desenvolvimento sustentável da agricultura**. Ministério Meio Ambiente, 1997.

SONG, H.; JIAO, F.; JIANG, X.; YU, J.; CHEN, X.; DU, S. Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 3337–3345. 2013.

TEIXEIRA, Thaísa P. F. **Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil**. 2009. 93f. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

THEISS, Frederick L. **Synthesis and characterization of layered double hydroxides and their application for water purification**. 2012. 181f. Dissertação (Mestre em Ciência Aplicada) – Faculdade de Ciência e Tecnologia - Queensland University of Technology, Austrália, 2012.

THOLE, Bernard. Ground Water Contamination with Fluoride and Potential Fluoride Removal Technologies for East and Southern Africa. **Perspectives in Water Pollution**, Dr. Imran Ahmad Dar (Ed.), p. 65-95. ISBN 978-953-51-1076-7. 2013.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. 1. ed. Elsevier Science & Technology Books, 1998.

VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71. 1998.

VELU, S.; SUZUKI, K.; OKASAKI, M. OSAKI, T.; TOMURA, S.; OHASHI, F.; Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 8, p. 2163-2172. 1999.

VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Cengage Learning, 2013.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; LIU, J. XU, Z.; ZHU, D. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, p. 293-299. 2010.

WEINSTEIN, Leonard H.; DAVISON, Alan. **Fluoride in the Environment**, London: CABI Publishing. 2003.

YIAMOUYIANNIS, J. A. (1990). Water Fluoridation and Tooth decay: Results from the 1986-87 National Survey of U.S. Schoolchildren. **Fluoride**, v. 23, p. 55-67. 1990.

ZHANG, Tao; LI, Qiurong; XIAO, Haiyan; LU, Hongxiao; ZHOU, Yuming. Synthesis of Li-Al Layered Double Hydroxides (LDHs) for Efficient Fluoride Removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 11490-11498. 2012.

ZHAO, X.; SHI, Y.; CAI, Y.; MOU, S. Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Magnetic Nanoparticles for the Preconcentration of Phenolic Compounds from Environmental Water Samples. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 4, p. 1201-1206. 2007.

APÊNDICE A – LISTA DE REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Reagentes	Fórmula molecular	Marca	Pureza (%)
Cloreto de ferro III hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alphatec	97
Cloreto de ferro II tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	>99
Nitrato de magnésio hexahidratado	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Biotec	98
Nitrato de alumínio nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Neon	>98
Hidróxido de sódio	NaOH	Anidrol	>97
Fluoreto de sódio	NaF	Synth	>99
Carbonato de sódio	Na_2CO_3	Synth	

Equipamento	Modelo	Marca
Micropipeta monocanal 500-5000 μL	Kasvi	Kasvi
Micropipeta monocanal 100-1000 μL	Peguepet	PeguePet
Chapa de aquecimento com agitação magnética	113	Ethik Technology
Incubadora shaker	SL 221	Solab
Espectrofotômetro	DR 2800	Hach
Banho ultrassônico		Elma