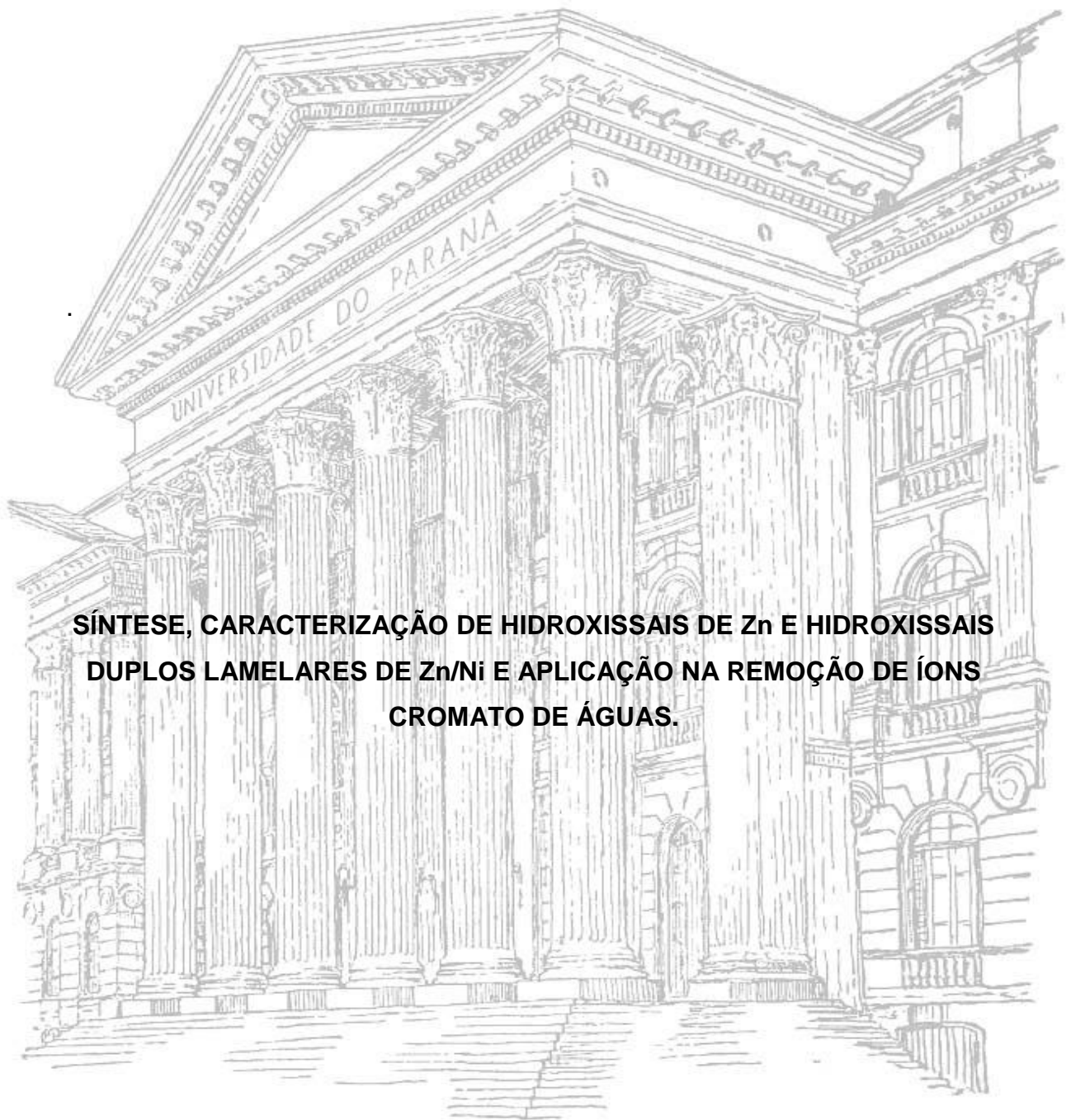


HENRIQUE BORTOLAZ DE OLIVEIRA



**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXISSAIS DE Zn E HIDROXISSAIS
DUPLOS LAMELARES DE Zn/Ni E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÍONS
CROMATO DE ÁGUAS.**

Curitiba 2016

HENRIQUE BORTOLAZ DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXISSAIS DE Zn E HIDROXISSAIS
DUPLOS LAMELARES DE Zn/Ni E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÍONS
CROMATO DE ÁGUAS.**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

Curitiba 2016

-
- O48s Oliveira, Henrique Bortolaz de
 Síntese, caracterização de hidroxissais de Zn e hidroxissais duplos
 lamelares de Zn/Ni e aplicação na remoção de íons cromato de águas. /
 Henrique Bortolaz de Oliveira – Curitiba, 2016..
 88f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
 Tecnologia, Programa de Pós-graduação Engenharia e Ciência dos
 Materiais, 2016.
- Orientador: Fernando Wypych.
1. Ciência dos materiais. 2. Materiais (magnéticos). I. Universidade
 Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 620.11



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9


ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS


No dia doze de Julho de dois mil e dezesseis às 09:00 horas, na sala Auditório da Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do mestrando HENRIQUE BORTOLAZ DE OLIVEIRA para a Defesa Pública de sua Dissertação intitulada: "SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE HIDROXISSAIS Zn E HIDROXISSAIS DUPLOS LAMELARES DE Zn/Ni E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO DE ÁGUAS". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: FERNANDO WYPYCH (UFPR), CYRO KETZER SAUL (UFPR), FAUZE JACO ANAISSI (UNICENTRO). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o mestrando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela Renovação do aluno. O mestrando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, FERNANDO WYPYCH, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 12 de Julho de 2016.


Prof FERNANDO WYPYCH
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


Prof CYRO KETZER SAUL
Avaliador Interno (UFPR)


Prof FAUZE JACO ANAISSI
Avaliador Externo (UNICENTRO)


PROF DR CESAR A. DARTORA
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PIPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Dedico este trabalho a todos que fizeram possível este sonho. A meus pais,
Horácio Aves de Oliveira e Rosane Maria, a minha namorada, Barbara
Pietreski e a meu Professor orientador Fernando Wypych. Esta etapa é
conquista de cada um de nós.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer a Deus por todos os dias dar forças e saúde para vencer todas as barreiras e desafios.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych manifesto minha gratidão por sempre me ajudar em tudo, por ampliar meus conhecimentos, pela paciência, pelas dicas, pela compreensão e por me guiar neste trabalho.

A minha família, Rosane Bortolaz, Horácio Alves e Barbara Pietreski por sempre me darem apoio e incentivo em todas as áreas, por estarem ao meu lado nos momentos tristes e nos momentos felizes. Vocês são um grande exemplo de luta e superação. Agradeço todo amor, paciência e por se dedicarem na minha educação. Sem vocês esta conquista não seria possível.

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Antonio Mangrich por ceder o Laboratório para minhas análises em UV-VIS. A Prof. Dr. Shirley Nakagaki por contribuir em meu trabalho dando dicas e conselhos. Ao Professor Irineu pelo treinamento na técnica de difração de raios X. Aos Professores Carlos Yamamoto, Dante Homero Mosca, Ney Mattoso, César Dartora, Rafael Bruno pelo conhecimento passado. Aos Professores Cyro Ketzer, Claudia Eliana, Dante Homero Mosca, Fauze Jacó e Everton Skoronski por aceitarem fazer parte da banca de qualificação e/ou defesa.

Gostaria de agradecer aos meus colegas de Laboratório. Ao Swami Maruyama por sempre me ajudar em tudo que eu precisava, pelas dicas e conselhos. A Suélen Crevelim por nunca se importar em fazer análises para meu trabalho mesmo quando tinha muitas coisas a fazer. A Silvia Jaeger por todos os conselhos. A Kamila Colombo pelo companheirismo e preocupação em me ajudar. Ao Luis Kanda, Alexis e Paulo Shiazaki pela amizade e pelos cafés. Ao Fábio Lisboa por ter me ajudado nas primeiras análises de difração de raios X. A Karen Mary e Ravena Maia pelo suporte, brincadeiras e companheirismo. A Juliana Schultz por sempre estar à disposição em me ajudar com medidas de UV-VIS. Ao Rodrigo, Neffer e Roger Borges e a todos amigos citados um muito obrigado pela amizade. Todos foram e são muito importantes nesta conquista.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a CAPES pelo incentivo financeiro fornecido.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFPR que sempre me trataram com todo respeito e atenção. A Grazielli por me dar treinamento em Análise de Infravermelho (FTIR). Ao Ângelo por realizar análises termogravimétricas.

Agradeço a todos que diretamente ou indiretamente ajudaram e colaboraram para esse trabalho.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível. ”

Charles Chaplin

RESUMO

Hidroxissais lamelares de Zn e hidroxissais duplos lamelares de Zn/Ni foram sintetizados, onde os íons intercalados (nitrito e acetato) foram substituídos por íons cromato, em pH = 8,0. Os materiais após as sínteses e após reações de troca iônica com íons cromato foram caracterizados por várias técnicas instrumentais. Observou-se que o hidroxinitrato de zinco se decompõe após a reação enquanto que os outros materiais preservam a sua estrutura após a reação de troca iônica topotática. Embora as capacidades de retenção de íons cromato sejam menores do que as capacidades de troca iônica teórica (CTA) dos compostos avaliados (Ex.: hidroxinitrato de Zn/Ni – CTA teórica = 194,3 mg CrO_4^{2-} /g, experimental = 144,8; hidroxiacetato de Zn/Ni – CTA teórica = 192,4 mg CrO_4^{2-} /g, experimental = 170,1), as capacidades de retenção são superiores a muitos materiais descritos na literatura. Além da alta capacidade de retenção, o processo de remoção ocorre em tempos curtos, como avaliado em experimentos cinéticos. Para facilitar o processo de remoção dos sólidos após reações de troca iônica, fases magnéticas foram obtidas para todos os materiais, onde a síntese dos materiais foi conduzida na presença de uma dispersão de magnetita. Esses materiais magnéticos foram também caracterizados por várias técnicas instrumentais e investigados na remoção de íons cromato de soluções aquosas.

Palavras-chave: Cromato, Hidroxissais Lamelares, Hidroxissais Duplos Lamelares, Zinco, Níquel, Capacidade de remoção, Magnético, Cinética.

ABSTRACT

Layered zinc hydroxide salts and zinc-nickel layered double hydroxide salts were prepared, where the material's counter-ion (nitrate and acetate) were replaced by chromate ions, at pH 8.0. The materials after synthesis and chromate exchange reaction were characterized by many instrumental techniques. We observed that zinc hydroxide nitrate decomposes after reaction, while the other materials keep their structure after the topotatic ion-exchange reaction. Although the chromate retention capacities (CRC) are smaller than the compounds chromate exchange capacity (CEC) (Ex.: Zn/Ni hydroxide nitrate (ZNHN) CEC: theoretical = 194.3 mg CrO₄⁻²/g, experimental = 144.8; Zn/Ni hydroxide acetate (ZNHA) CEC: theoretical = 192.4 mg CrO₄⁻²/g, experimental = 170.1), the retention capacities are higher than other materials reported in the literature. Beyond high retention capacity, the removal process can occur in short periods of time, as evaluated by kinetic experiments. Layered double hydroxide salts were also synthesized as magnetic phases to facility the solid/liquid separation process, where the syntheses were performed in the presence of magnetite. These magnetic materials were characterized by many instrumental techniques and investigated in the chromate removal from aqueous solutions.

Keywords: Chromate, Layered Hydroxide Salts, Layered Double Hydroxide Salts, Zinc, Nickel, Removal Capacities, Magnetic, Kinetic.

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA ESTRUTURA DE UM MATERIAL LAMELAR..... | 17 |
| FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISTA LATERAL (A) E VISTA SUPERIOR (B)..... | 19 |
| FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA LAMELAR DE UM HDL, NA FORMA DE UM POLITIPO 3R GENÉRICO. | 20 |
| FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE HIDROXISSAIS LAMELARES PROPOSTA PELO MODELO DE LÖUER | 21 |
| FIGURA 5 - ESTRUTURA DO HIDROXINITRATO DE ZINCO..... | 22 |
| FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO HAZnNi. | 22 |
| FIGURA 7 - CURVA DE EQUILÍBRIO QUÍMICO ENTRE O DICROMATO E O CROMATO..... | 25 |
| FIGURA 8 - CARTÃOJCPDS 72-0627 DO HIDROXINITRATO DE ZINCO – HNZn..... | 28 |
| FIGURA 9 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X REFERENTE AO HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL – HNZnNi (A) E AO HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL – HAZnNi (B). | 28 |
| FIGURA 10 - CARTÃO JCPDS 75-1609, REFERENTE A MAGNETITA. | 29 |
| FIGURA 11 - ESPECTROS FTIR DE HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C). .. | 29 |
| FIGURA 12 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROXIACETATO DE ZINCO NÍQUEL (A) E DERIVADO APÓS TROCA COM ÍONS CROMATO (B). | 32 |
| FIGURA 13 - ANÁLISES FTIR PARA O HIDROXIACETATO DE ZINCO NÍQUEL (A) E DERIVADO TROCADO POR ÍONS CROMATO (B). | 32 |
| FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA O HIDROXICLORETO DE ZINCO (A), HIDROXINITRATO DE ZINCO (B) E HIDROXISULFATO DE ZINCO (C). | 33 |
| FIGURA 15 - CINÉTICA DE REMOÇÃO DE CROMATO PARA O HIDROXICLORETO DE ZINCO (ZHC), HIDROXINITRATO DE ZINCO (ZHN) E HIDROXISULFATO DE ZINCO (ZHS). | 33 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DO HIDROXINITRATO DE ZINCO | 38 |
| | |
| FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DO HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL | 39 |
| | |
| FIGURA 18 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DO HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL | 39 |
| | |
| FIGURA 19 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DA MAGNETITA | 40 |
| | |
| FIGURA 20 - IMAGENS DOS MATERIAIS LAMELARES SINTETIZADOS: HNZn (A), HNZnNi (B), HAZnNi (C), MAGNETITA (D), HNZnNi MAG (E) E HAZnNi MAG (F) | 41 |
| | |
| FIGURA 21- ESPECTRO DE UV-VIS, TÍPICO DOS ÍONS CROMATO EM PH 8,0. | 43 |
| | |
| FIGURA 22 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C). *- AI DO PORTA-AMOSTRAS | 44 |
| | |
| FIGURA 23 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZnNi APÓS AQUECIMENTO À 200°C POR 2 HORAS. | 45 |
| | |
| FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C) | 46 |
| | |
| FIGURA 25 - IMAGENS DO HNZn (A,B,C) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX, 20 KX E 30 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS. | 49 |
| | |
| FIGURA 26 - IMAGENS DO HNZnNi (D,E,F) NAS AMPLIAÇÕES DE 10 KX, 20 KX E 30 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS. | 50 |
| | |
| FIGURA 27 - IMAGENS DO HAZnNi (G,H,I) NAS AMPLIAÇÕES DE 10 KX, 20 KX E 30 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS. | 50 |
| | |
| FIGURA 28 - MAPEAMENTO QUÍMICO DO HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C). | 52 |
| | |
| FIGURA 29 - MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC) PARA O HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C). | 53 |
| | |
| FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE HAZnNi CALCINADA À 600 °C POR 2 HORAS | 54 |
| | |
| FIGURA 31 - AJUSTE LINEAR DA CURVA DE ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CROMATO. | 55 |
| | |

| | |
|---|----|
| FIGURA 32 - CURVAS CINÉTICAS DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO COM OS MATERIAIS HNZn (A), HNZnNi (B), HAZnNi (C) E AJUSTE LINEAR DOS MODELOS CINÉTICOS PARA O HNZnNi E HAZnNi (B E C RESPECTIVAMENTE)..... | 57 |
| FIGURA 33 - CURVAS CINÉTICAS SIMULADAS DA REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO PELOS MATERIAIS HNZnNi (A) E HAZnNi (B), RESPECTIVAMENTE (<i>MÉTODO RUNGE KUTTA</i>) | 60 |
| FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZn (A) E DO PRODUTO DE DECOMPOSIÇÃO (SUPOSTAMENTE Zn ₂ CrO ₅ .H ₂ O (B). * AI DO PORTA-AMOSTRAS. | 61 |
| FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNZn (A), HNZnNi (C) E HAZnNi (E) E MATERIAIS RECUPERADOS APÓS REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO, RESPECTIVAMENTE (B,D e F). * - AI DO PORTA-AMOSTRA. . | 62 |
| FIGURA 36 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNZnNi APÓS INTERCALAÇÃO COM ÍONS DICROMATO..... | 63 |
| FIGURA 37 - ESPECTROS DE FTIR DO HNZn (A), HNZnNi (C) E HAZnNi (E) E MATERIAIS RECUPERADOS APÓS REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO, RESPECTIVAMENTE (B,D e F)..... | 64 |
| FIGURA 38 - ESPECTRO DE FTIR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O HNZnNi APÓS REAÇÃO COM DICROMATO..... | 64 |
| FIGURA 39 - IMAGENS DO HNZn APÓS REAÇÃO COM CROMATO (A,B) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX E 20 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS..... | 65 |
| FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DO HNZnNi APÓS REAÇÃO COM CROMATO (C,D) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX E 20 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS..... | 66 |
| FIGURA 41 - IMAGENS DO HAZnNi APÓS REAÇÃO COM CROMATO (E,F) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX E 20 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE EDS..... | 66 |
| FIGURA 42 - IMAGEM DO HNZn APÓS REAÇÃO COM CROMATO OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO. | 67 |
| FIGURA 43 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA OURO A 80 KV (ESQUERDA) E DO HNZn APÓS REAÇÃO COM CROMATO (DIREITA)..... | 68 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 44 - RELAÇÃO ENTRE OS RAIOS DOS ANÉIS (R) DO OURO E SEUS VALORES DE DISTÂNCIA INTERPLANAR (d)..... | 69 |
| FIGURA 45 - EIXOS A_1 , A_2 e A_3 TÍPICO DE ESTRUTURA HEXAGONAL COM COMPRIMENTOS ENTRE SPOTS IDÊNTICOS E ÂNGULOS DE 120° | 69 |
| FIGURA 46 - VALORES ENCONTRADOS DE DISTANCIAS INTERPLANARES PARA ÓXIDO DE ZINCO CROMO. | 70 |
| FIGURA 47 - MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA E VARREDURA DIFERENCIAL CALORIMÉTRICA – DSC) PARA $HNZnNi$ E $HAZnNi$ APÓS REAÇÃO COM CROMATO (A E B RESPECTIVAMENTE). 71 | 71 |
| FIGURA 48 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS MAGNÉTICAS: MAGNETITA (A), $HNZnNi$ MAG (B) E $HAZnNi$ -MAG (C). * AI DO PORTA-AMOSTRA..... | 72 |
| FIGURA 49 - IMAGEM ILUSTRATIVA DA PRINCIPAL VANTAGEM EM SE UTILIZAR MATERIAL LAMELAR COM SUPORTE MAGNÉTICO: SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO..... | 73 |
| FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS ANTES $HNZnNi$ MAG (A) E $HAZnNi$ MAG (C) E APÓS REAÇÃO COM ÍONS CROMATO: $HNZnNi$ MAG (B) E $HAZnNi$ MAG (D). * AI DO PORTA AMOSTRA..... | 74 |
| FIGURA 51 - ESPECTROS DE FTIR PARA O $HNZnNi$ MAG (A), $HAZnNi$ MAG (C) E SEUS RESPECTIVOS MATERIAIS APÓS REAÇÃO COM CROMATO (B E D)..... | 74 |

INDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - DIFERENÇA DE RAIOS IÔNICOS DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES DOS HSDLs. | 31 |
| TABELA 2 - SEQUÊNCIA DE PICOS BASAIS INDEXADOS DO HNZn, HNZnNi E HAZnNi (2 θ , NO PICO EM MEIA ALTURA)..... | 45 |
| TABELA 3 - RESUMO DOS DADOS DE FTIR DOS COMPOSTOS EM ESTUDO | 47 |
| TABELA 4 - RESULTADOS DE LEITURA DE ABSORBÂNCIA PELA CONCENTRAÇÃO DE CROMATO..... | 55 |
| TABELA 5 - DADOS CINÉTICOS DOS HSLs E HSDLs | 58 |
| TABELA 6 - RESOLUÇÃO EQUAÇÃO DIFERENCIAL PELO MÉTODO MATEMÁTICO RUNGE KUTTA 4 ^a ORDEM | 59 |
| TABELA 7 - CAPACIDADE DE TROCA ANIÔNICA (CTA) MÁXIMA, RELATIVA À ÍONS CROMATO..... | 60 |
| TABELA 8 - INDEXAÇÃO DO PADRÃO DE OURO. | 68 |
| TABELA 9 - DISTÂNCIAS INTERPLANARES OBTIDAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O ÓXIDO DE CROMO ZINCO..... | 70 |
| TABELA 10 - CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CROMATO POR DIFERENTES ESPÉCIES VISTAS NA LITERATURA. | 77 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO..... | 8 |
| ABSTRACT | 9 |
| INDICE DE FIGURAS | 10 |
| INDICE DE TABELAS | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 MATERIAIS LAMELARES | 17 |
| 1.2 CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO HSL E HSDL | 20 |
| 1.2.1 HIDROXINITRATO DE ZINCO..... | 21 |
| 1.2.2 HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL | 22 |
| 1.2.3 HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL | 23 |
| 1.3 MATERIAIS MAGNÉTICOS..... | 23 |
| 1.4 CROMATO..... | 24 |
| 1.5 SÍNTESES | 26 |
| 1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 27 |
| 1.7 ARTIGOS BASE | 30 |
| 2. OBJETIVOS..... | 35 |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS..... | 35 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 35 |
| 3. MÉTODOS | 36 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÕES..... | 36 |
| 3.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 36 |
| 3.1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 36 |
| 3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)..... | 36 |
| 3.1.4 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA | 36 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1.5 | MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO NO UV-VIS | 37 |
| 3.2 | SÍNTESES | 37 |
| 3.2.1 | HIDROXINITRATO DE ZINCO | 37 |
| 3.2.2 | HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL | 37 |
| 3.2.3 | HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL | 38 |
| 3.2.4 | MAGNETITA..... | 40 |
| 3.2.5 | HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL MAGNÉTICO..... | 40 |
| 3.2.6 | HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL MAGNÉTICO..... | 40 |
| 3.3 | CURVAS CINÉTICAS | 41 |
| 3.4 | CURVA DE CALIBRAÇÃO UV-VIS..... | 42 |
| 4. | RESULTADOS..... | 44 |
| 4.1 | ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MATERIAIS LAMELARES NÃO MAGNÉTICOS..... | 44 |
| 4.1.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 44 |
| 4.1.2 | ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR) | 46 |
| 4.1.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS).... | 48 |
| 4.1.4 | MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC)..... | 52 |
| 4.2 | CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÍONS CROMATO..... | 54 |
| 4.3 | CINÉTICA DAS REAÇÕES DE TROCA IÔNICA..... | 55 |
| 4.4 | TESTES DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES NÃO MAGNÉTICOS..... | 60 |
| 4.5 | ANÁLISES ESTRUTURAIS DOS MATERIAIS LAMELARES REAGIDOS..... | 61 |
| 4.5.1 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 61 |
| 4.5.2 | ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)..... | 63 |

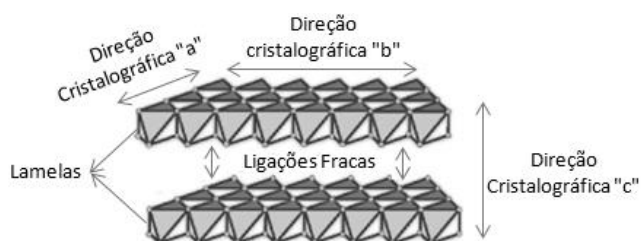
| | | |
|-------|--|----|
| 4.5.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS)..... | 65 |
| 4.5.4 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) | 67 |
| 4.5.5 | ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC) | 71 |
| 4.6 | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS | 72 |
| 4.7 | TESTES DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS..... | 72 |
| 4.8 | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS REAGIDOS..... | 73 |
| 5. | CONCLUSÃO | 76 |
| | REFERÊNCIAS..... | 78 |
| | ANEXO I..... | 87 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS LAMELARES

Os materiais lamelares pertencem a uma classe especial de compostos cristalinos, nos quais os cristais são formados por unidades bidimensionais (lamelas) conectadas uma as outras por meio de ligações fracas na direção cristalográfica “c” e ligadas covalentemente ao longo das direções cristalográficas “a” e “b” (CURSINO, 2014; ARIZAGA et al., 2007) (FIGURA 1). Ao contrário dos materiais ditos tridimensionais, esses materiais são classificados como bidimensionais, ou seja, crescem preferencialmente ao longo das lamelas (eixos a e b) e morfologicamente, os cristais se apresentam na forma de placas. Uma das características mais marcantes dessa classe de materiais é que quando os cristais são rompidos ao longo do empilhamento das lamelas, são rompidas somente ligações fracas (tipo de Van der Waals) de tal forma que as superfícies das lamelas possuem as mesmas características que aquelas contidas no interior dos cristais. Esse fato não ocorre para os metais tridimensionais, os quais após ruptura em qualquer direção, as ligações na superfície são insaturadas, necessitando de reconstrução ou adsorção de espécies, para a sua estabilização.

FIGURA 1 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DA ESTRUTURA DE UM MATERIAL LAMELAR.



Os compostos lamelares podem ser classificados com base nas cargas elétricas da região lamelar: (1) lamelas carregadas negativamente, como àquelas em alguns argilominerais (LAGALY, 2001; OKADA et al., 2005; MARTIN et al., 2006), que possuem cátions entre as lamelas; (2) lamelas carregadas positivamente, como os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) (KAASSIS et al.; HOYO, 2007), os Hidroxissais Lamelares (HSLs) (MAJONI et al., 2010) e os Hidroxissais Duplos Lamelares (HSDLs) (CHOY et al., 1998), que possuem ânions intercalados entre as lamelas; e (3) com

lamelas neutras, como o grafite e hidróxidos lamelares simples. (LERF, 2004; ARIZAGA, 2007; JAERGER, 2013; CURSINO, 2011).

Diferentes vertentes de trabalhos têm sido reportados na literatura sobre essa classe de materiais, as quais incluem modificação de propriedades mecânicas de polímeros (JAERGER et al., 2014), influência em retardância de chamas (PAPASPYRIDES, 2010), catalisadores de reações diversas (TAKEI, 2014; DJEBBI et al., 2016; ELMETWALLY, 2016; HUANG et al., 2015; LI et al., 2015; LV et al., 2015), nas áreas de medicina e biologia (CUNHA, 2010; SHAO et al., 2012) e em reações de trocas iônicas ou intercalações (ROJAS et al., 2004; ARULRAJ et al., 2010; ROJAS et al., 2010; HONGO et al., 2010; ZHOU et al., 2016; XU et al., 2015; EILI et al., 2015; LI et al., 2014; FERENCZ et al., 2016, JIN et al., 2016), que é objeto de estudo deste trabalho.

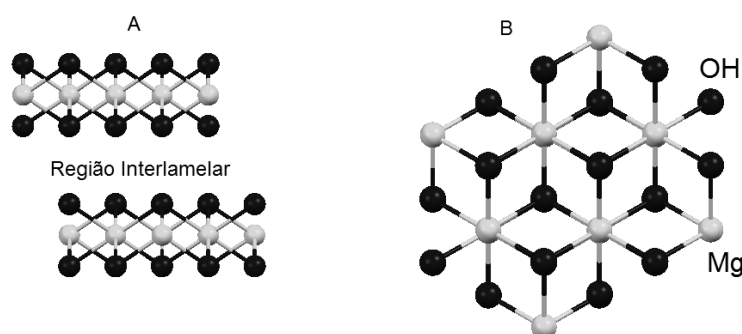
A intercalação é definida como sendo a inserção de uma espécie (átomos, moléculas, íons ou até macromoléculas) em uma estrutura cristalina de um material hospedeiro, a qual faz com que o eixo cristalográfico “c” (basal) seja expandido ou contraído (KRYSEWSKI, 2000), dependendo do tamanho da espécie intercalada e seu grau de hidratação/solvatação. A importância dos materiais lamelares, para o presente trabalho, se situa na aplicação em reações de troca iônica, pois estes materiais têm a habilidade de reter espécies químicas com cargas elétricas compatíveis àquelas da lamela (ARIZAGA et al., 2007).

Muitos estudos foram realizados explorando as reações de troca aniônica nos materiais lamelares, especialmente nos HDLs (ARIZAGA, 2007; EILI et al., 2015; Li et al., 2014; FERENCZ et al., 2016; JIN et al., 2016). Os estudos focam em suas propriedades físico-químicas pela intercalação e funcionalizações de suas superfícies (ARIZAGA, 2007). Majoritariamente os estudos descrevem os HDLs, sendo que os HSLs e HSDLs são pouco explorados na literatura especializada.

Os materiais estudados neste trabalho são os HSLs e os HSDLs, os quais pertencem à família dos sólidos lamelares inorgânicos trocadores aniônicos (BISWICK et al., 2006). As estruturas dos HSLs e dos HSDLs, assim como a dos HDLs, podem ser consideradas como baseadas na estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$) (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004; ARIZAGA, 2008; ARIZAGA et al., 2007; ROJAS et al., 1999; MACHINGAUTA, 2009; ROJAS et al., 2004; JAERGER, 2014; RAJAMATHI et al., 2005).

Na estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), cada cátion Mg^{2+} está coordenado a 6 hidroxilas, enquanto que cada hidroxila está coordenada a 3 cátions Mg^{2+} , resultando em lamelas eletricamente neutras. Estas unidades octaédricas estão ligadas umas às outras através de seus vértices, formando lamelas bidimensionais, que são empilhadas ao longo do eixo cristalográfico basal (FIGURA 2) (CURSINO, 2011; CUNHA et al., 2010).

FIGURA 2 - ESTRUTURA DA BRUCITA: VISTA LATERAL (A) E VISTA SUPERIOR (B)



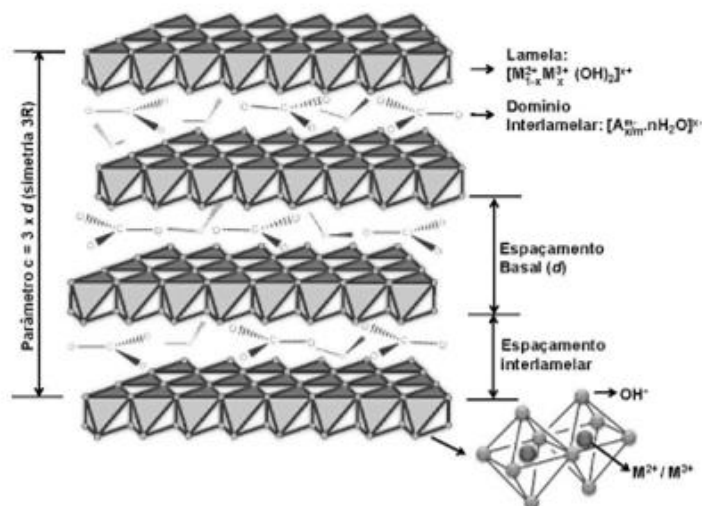
FONTE: *Software Mercury 3.6*

Dentro da classe dos trocadores aniônicos, os HDLs são compostos por lamelas carregadas positivamente, devido a substituição parcial de cátions divalentes por cátions trivalentes na estrutura do tipo brucita. Esse processo gera um excesso de cargas nas lamelas que devem ser neutralizadas por ânions interlamelares (CHOY et al., 1998; CUNHA et al., 2010; CHANG et al., 2011). A figura 3 mostra uma representação esquemática da estrutura de um HDL genérico, na forma de um polítipo 3R, no qual a unidade de repetição ao longo do eixo basal ocorre quando a quarta lamela é equivalente à primeira (3 lamelas empilhadas ao longo do eixo basal) (JAERGER, 2013).

Durante o processo de precipitação de um cátion divalente, na tentativa de formar um hidróxido simples, outras mudanças estruturais podem ocorrer, como a formação de vacâncias octaédricas nas lamelas que são compensadas pela formação de tetraedros de cátions divalentes, alocados acima e abaixo das vacâncias octaédricas. Outra mudança estrutural está associada à substituição de uma parte das hidroxilas da estrutura por outros tipos de ânions ou moléculas de água, que também exigirá a presença de contra-íons para estabilizar as cargas das lamelas (THOMAS, 2012). A fórmula genérica do HSL é representada por $\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{+2} representa metais no estado de oxidação +2 (Ex.: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} ,

Co^{2+} e Cu^{2+}) e A^{m-} , ânions que substituem parcialmente os ânions hidroxila estruturais (Ex.: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ânions carboxilatos e etc.) (ARIZAGA, 2008; ARIZAGA et al., 2007).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA LAMELAR DE UM HDL, NA FORMA DE UM POLITIPO 3R GENÉRICO.



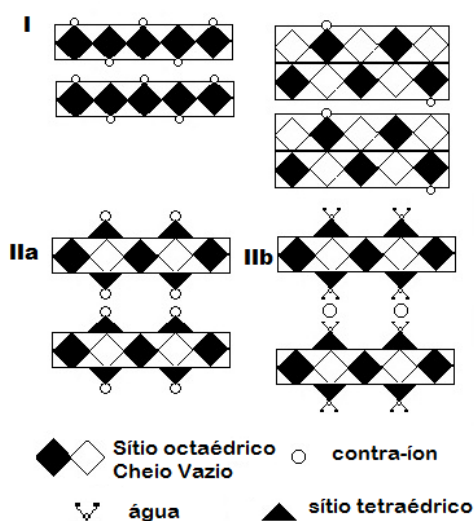
FONTE: Adaptado de Cunha et al. (2010).

Os HSLs podem também conter dois tipos de cátions nos sítios octaédricos/tetraédricos, formando os HSDLs (ARIZAGA, 2008; ARIZAGA et al., 2007; ROJAS et al., 1999; MACHINGAUTA, 2009; ROJAS et al., 2004), os quais possuem uma composição genérica descrita pela fórmula $(\text{M}^{\text{a}}_{1-y}\text{M}^{\text{b}}_y)(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{\text{m}})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{a} e M^{b} representam metais no estado de oxidação +2 (Ex.: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e $\text{A}^{\text{m-}}$, ânions que substituem parcialmente os ânions hidroxila estruturais (Ex.: Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) (ARIZAGA et al., 2007; ROJAS et al., 1999). Devido as diversidades estruturais e composições, uma infinidade de materiais com propriedades diferentes são passíveis de investigação, os quais possuem potenciais aplicações industriais.

1.2 CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO HSL E HSDL

Os Hidroxissais podem ser classificados pelo modelo de Löuer, que segue o empilhamento característico dos Hidroxinitratos de Zinco e Níquel e tem validade para outros tipos de Hidroxissais Lamelares, com raios similares ao Zinco e Níquel (LOUER, 1973) (FIGURA 4).

FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE HIDROXISSAIS LAMELARES PROPOSTA PELO MODELO DE LÖUER



FONTE: Jaeger (2013).

A estrutura I é composta por lamelas com sítios octaédricos preenchidos ou vazios e o contra-íon é ligado diretamente a ela. As estruturas II têm como característica o deslocamento dos metais divalentes dos sítios octaédricos para a posição tetraédrica acima e abaixo da vacância octaédrica e conseqüente geração de cargas positivas nas lamelas. A estrutura IIa consiste na ligação do contra-íon diretamente no metal divalente do sítio tetraédrico (LÖUER, 1973), enquanto que na estrutura IIb, a molécula de água está ligada ao sítio tetraédrico e faz esta “ponte” entre a lamela e o contra-íon. Um exemplo deste tipo de estrutura é o Hidroxinitrato de Zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) (ROJAS et al., 2002; BISWICKA et al., 2007).

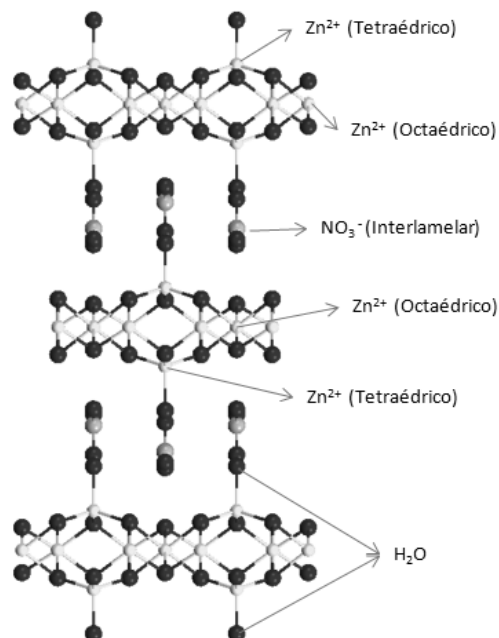
1.2.1 HIDROXINITRATO DE ZINCO

Na estrutura do Hidroxinitrato de Zinco (HNZ), 25% dos sítios octaédricos são desocupados pelos átomos de Zn^{2+} e passam para uma posição tetraédrica localizada abaixo e acima destas vacâncias. Deste modo é gerado um excesso de carga positiva na lamela ($[Zn_3^{oct}Zn_2^{tetra}(OH)_8]^{2+}$), de forma que a lamela acomoda ânions nitrato, chegando a formulação final apresentada anteriormente: $Zn_3^{oct}Zn_2^{tetra}(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (CURSINO, 2011; RAJAMATHI et al., 2005; MARANGONI, 2009).

No caso desta estrutura, os íons nitrato não se ligam diretamente aos metais divalentes da posição tetraédrica (CURSINO, 2011; MARANGONI, 2009) e a estrutura

é mantida através de ligações de hidrogênio. A distância basal do HNZn é de 9,7 Å e as lamelas se repetem a cada duas no modo $[b/2]$ como mostra a figura 5 (MARANGONI, 2009).

FIGURA 5 - ESTRUTURA DO HIDROXINITRATO DE ZINCO

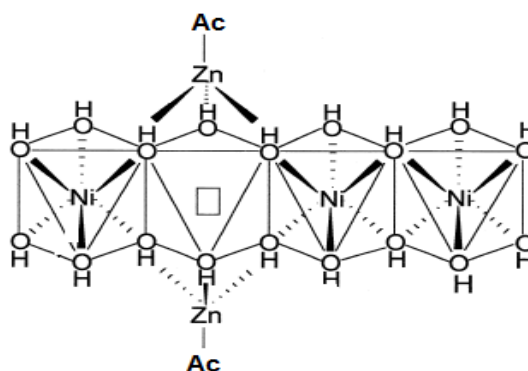


FONTE: *Software Mercury 3.6*

1.2.2 HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL

O Hidroxiacetato de Zinco-Níquel (HAZnNi), cuja fórmula estrutural é $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pertence a classificação IIa do modelo de Löüer (MANCHINGAUTA, 2009; CHOY et al., 1998; ROJAS et al., 2002) e sua representação está mostrada na figura 6 (CHOY et al., 1998).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DO HAZnNi.



FONTE: Adaptado de Choy et al. (1998).

Essa estrutura é considerada derivada do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (estrutura do tipo brucita), onde 25% dos átomos de Ni^{2+} dos sítios octaédricos são desocupados e substituídos por átomos de Zn^{2+} que passam para o exterior da lamela, em posições tetraédricas. Os átomos de zinco são coordenados por 3 grupos hidroxila, além de serem coordenados com íons acetato, completando a coordenação tetraédrica. Moléculas de água estão inseridas na região interlamelar (ROJAS et al., 2004; ROJAS et al., 2002) e a formulação final se apresenta como: $\text{Ni}_3^{\text{oct}}\text{Zn}_2^{\text{tetra}}(\text{OH})_8(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.2.3 HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL

O Hidroxinitrato de Zinco-Níquel (HNZnNi), cuja fórmula estrutura é $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pertence a mesma classificação do HAZnNi (MACHINGAUTA, 2009), onde a única diferença se situa no contra-íon interlamelar que neste caso é o nitrato (FIGURA 6).

1.3 MATERIAIS MAGNÉTICOS

A magnetita, Fe_3O_4 , é um dos materiais magnéticos mais importantes e é amplamente utilizado na indústria (FAJAROH et al., 2012) devido a grande aplicabilidade e processo de preparação simples (CHUMMING e XANGQIN, 2009). Estes materiais têm boa compatibilidade biológica, propriedades superparamagnéticas e baixa toxicidade (CHUMMING e XIANGQIN, 2009). Eles têm potencial de aplicabilidade em diversas áreas como, por exemplo, tratamento de hipertermia para câncer ósseo (MURAKAMI et al., 2008) e liberação lenta de drogas (GAIHRE et al., 2009).

Muitos estudos também têm se voltado para aplicações ambientais, como em remoções de contaminantes de águas (FAJAROH et al., 2012). Processos baseados com compósitos magnéticos para adsorção têm sido bastante estudados (SHAO et al., 2012; ZHANG et al., 2007; YANG et al., 2008; CONCEIÇÃO e PERGHER, 2007), devido à vantagem nos processos de separação do sólido do meio aquoso (YAMAURA et al., 2008). Esta fácil separação do meio aquoso e a facilidade na síntese são as principais vantagens em produzir os Hidroxissais Duplos Lamelares com suporte magnético que é objeto de estudo do presente trabalho.

Os tamanhos das partículas de magnetita variam entre 5 nm e 12 nm, assim percebe-se que o processo de síntese convencional (utilizado no presente trabalho) oferece pouco controle sobre as dimensões destes materiais. Processos mais sofisticados, como técnica hidrotermal e sol-gel oferecem maior controle, porém são mais caros e demorados (FARAJOH et al., 2012).

1.4 CROMATO

A contaminação por metais pesados em águas (Ex.: Cr⁶⁺) é um assunto importante e recorrente, devido a elevada toxicidade dos metais pesados aos organismos vivos e alta capacidade de poluir corpos aquáticos. Sendo assim, processos que minimizem ou evitem que estes sejam despejados em corpos aquáticos é um objeto de estudo de grande relevância ambiental (CHEN et al., 2012). As pesquisas são principalmente voltadas para o desenvolvimento de materiais adsorventes economicamente mais viáveis para substituir tratamentos de efluentes e/ou águas mais custosos, como extrações por solvente, precipitações químicas, ultrafiltrações, osmose reversa e trocas iônicas (MOSTAEDI et al., 2010; UNLU e EWISOZ, 2006; NGAH e HANAFIAH, 2008).

A adsorção/intercalação é um processo físico-químico que se apresenta com boa efetividade na remoção de íons metálicos pesados de águas (NGAH e HANAFIAH, 2008; YANG, 2016) e materiais inorgânicos, orgânicos ou de origem biológica/natural podem ser utilizados como removedores destes contaminantes (YANG, 2016).

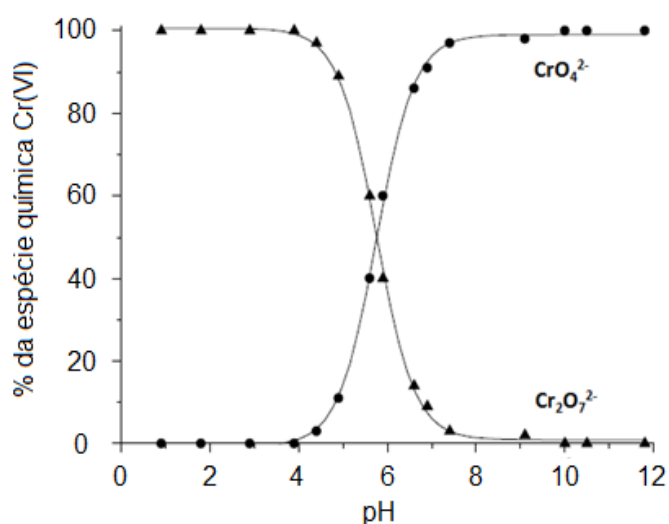
Como os hidroxissais lamelares (HSLs) e hidroxissais duplos lamelares (HSDLs) sintéticos possuem alta capacidade de retenção de ânions por reações de troca iônica, os mesmos têm recebido cada vez mais a atenção da comunidade científica (BISWICK et al., 2006; BISWICK et al 2009; THOMAS, 2012), o que justificam a utilização desse tipo de material para remoção de metais pesados. Além dessas propriedades, estes também podem ser utilizados em uma vasta gama de aplicações como descrito em literatura recente (THOMAS, 2012; GAGO et al., 2004; LERF, 2004).

O cromo apresenta várias formas de oxidação, variando de 0 a 6, porém apenas as espécies de Cr (III) e Cr (VI) são estáveis a ponto de ocorrer no ambiente. As outras formas de oxidação são apenas espécies intermediárias (FROIS, 2010).

As espécies químicas Cr (III) e Cr (VI) apresentam características bem diferentes. O cromo (III) em níveis determinados é considerado essencial para o organismo humano (FROIS, 2010). A exposição ao Cr (VI), por outro lado, fornece alto risco no desenvolvimento de doenças de pele e câncer de pulmão (HONGO et al., 2010; MEYN et al., 1993) além de ser altamente prejudicial ao meio ambiente (ZONGO et al., 2009; RAI e EARY, 1988).

Em solução aquosa, o pH determina qual espécie de Cr (VI) está presente: dicromato, cromato ou mistura dos dois (FIGURA 7) (SENA et al., 2001).

FIGURA 7 - CURVA DE EQUILÍBRIO QUÍMICO ENTRE O DICROMATO E O CROMATO.



FONTE: Adaptado de Sena et al. (2001).

Percebe-se que com pH's superiores a 8, a espécie cromato existe em 100%. Isso nos leva a trabalhar a adsorção em meio básico, porém existe a preocupação com a preservação da estrutura dos HDLs e HSLs que se decompõe em pH altos (maiores a 9,0), sendo a sua resistência dependente da composição química, tendo que ser investigada caso a caso. Estes materiais também podem ser utilizados em pH's ácidos, mantendo sua estrutura, como será mostrado mais adiante.

No Brasil os limites de lançamento de poluentes em corpos aquáticos são determinados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) e conforme a resolução 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes e que complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, os efluentes desta natureza somente poderão ser despejados nos corpos receptores quando os teores de Cr(VI) e Cr(III) forem inferiores a 0,1 mg.L⁻¹ e

1,0 mg.L⁻¹, respectivamente (BRASIL, 2011). Pelo perigo que apresenta e pela rígida legislação implantada para controle destes íons metálicos em ambientes aquáticos, a remoção de cromato por materiais lamelares é um objeto de estudo importante e atual.

1.5 SÍNTESES

Arizaga (2007) discorre sobre várias metodologias de síntese de materiais lamelares utilizadas na literatura. Hidrólise de sal e óxido, hidrólise da ureia, precipitação e coprecipitação em meio alcalino, reações mecanoquímicas, tratamento térmico e tratamento hidrotermal são alguns dos métodos mais utilizados. Outras metodologias, como troca-iônica também podem ser utilizadas para a preparação de certos tipos de materiais lamelares.

No presente trabalho, as metodologias empregadas para a síntese dos materiais foram a coprecipitação em meio alcalino para o hidroxinitrato de zinco (HNZn) (JAERGER et al., 2014), reação de sal e óxido para o hidroxinitrato de zinco e níquel (HNZnNi), hidroxinitrato de zinco e níquel magnético (HNZnNi mag) e hidroxiacetato de zinco e níquel (HAZnNi mag) (NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013) e troca-iônica para o HAZnNi.

A coprecipitação consiste na adição simultânea de sal, contendo o metal e o contra-íon desejado, e uma base (NaOH), com controle rigoroso de pH (JAERGER et al., 2014). A reação de sal e óxido consiste na hidrólise do sal (contendo o metal e contra-íon desejado) por um óxido que contém o metal desejado na estrutura (ARIZAGA, 2008; ARIZAGA et al., 2007; NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013). A troca iônica é a metodologia utilizada na substituição de um contra-íon interlamelar por outra espécie. Na literatura é difícil encontrar esta metodologia, porém ela é vantajosa por sua simplicidade.

Para a síntese de magnetita, a metodologia comumente utilizada é a precipitação dos sais de ferro divalente e trivalente em meio alcalino forte (YAMAURA et al., 2008) porém outras metodologias, como o método hidrotermal e sol-gel são também utilizadas pois estas, apesar de mais complexas, fornecem um melhor controle sobre as partículas (FARAJOH et al., 2012).

1.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

É imprescindível sempre que sintetizar um material para determinada aplicação, realizar as caracterizações químicas e estruturais para verificar e entender a estrutura formada e suas propriedades e características (ARIZAGA et al., 2007). Técnicas como a difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional por absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) além de análises térmicas (análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e/ou análise térmica diferencial (DTA) são as mais utilizadas na literatura para caracterizações de materiais.

Na técnica de difração de raios X, as ondas eletromagnéticas emitidas apresentam comprimento de onda bastante pequeno (0,5 a 2,5 Å) e o difratograma de raios X é gerado de acordo com a difração destes raios pela estrutura cristalina do material alvo. Várias informações podem ser obtidas dessa análise, como distâncias interplanares e tamanho de partículas. Para estruturas conhecidas, é possível realizar um comparativo com a literatura ou dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data (JCPDS)* (LEAL, 2006).

O cartão 72-0627, referente ao Hidroxinitrato de Zinco, mostra os picos de difração deste composto, além da indexação com os planos cristalográficos do mesmo (não mostrado). Materiais lamelares têm a característica que os primeiros picos de difração (em 2θ) estão relacionados com os planos do empilhamento das lamelas, assim relacionados com a distância basal e usualmente seguem reflexões harmônicas ao longo do difratograma seguindo a Lei de Bragg (ARIZAGA et al., 2007). No HNZn, a distância basal encontrada para o padrão do JCPDS é 9,72 Å. Os outros materiais lamelares estudados (HNZnNi e HAZnNi) no presente trabalho não encontram padrões no JCPDS, porém a literatura abordada cita e mostra alguns difratogramas obtidos na síntese destes materiais (FIGURAS 8 e 9).

A largura do pico de difração basal à meia altura mostra uma percepção preliminar do tamanho das partículas presentes no material e a cristalinidade do mesmo. O material é mais cristalino quando os picos basais são mais estreitos. De acordo com a equação de Scherrer (Eq. 1) (YAMAURA et al., 2008), quanto menor a largura do pico correlacionado com determinada direção, maior o tamanho do domínio cristalino ou cristalito.

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\Delta\theta.\cos\theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: λ = Comprimento de onda da radiação Cu $K\alpha$ (1,5418 Å); θ = Ângulo de Bragg; $\Delta\theta$ = Largura na meia altura do ângulo de difração do pico analisado, em radianos.

FIGURA 8 - CARTÃO JCPDS 72-0627 DO HIDROXINITRATO DE ZINCO – HNZn.

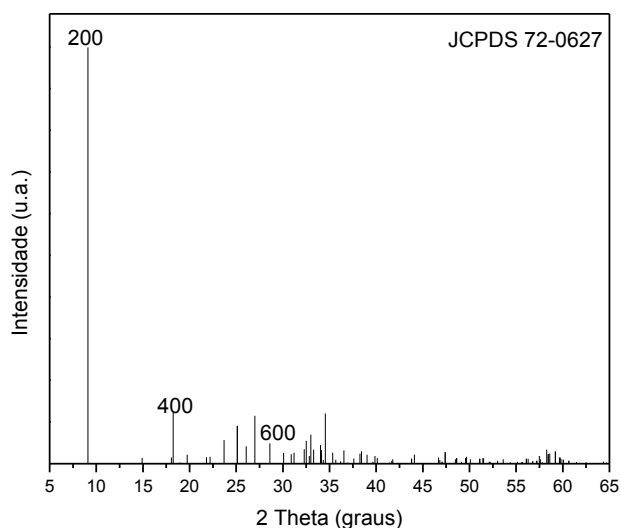
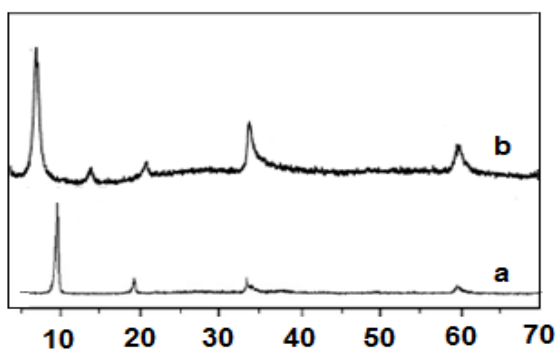


FIGURA 9 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X REFERENTE AO HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL – HNZnNi (A) E AO HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL – HAZnNi (B).



FONTE: Adaptados de Nityashree et al. (2013) (a) e Choy et al. (1998) (b).

Para a magnetita, o *card* JCPDS 75-1609 mostra os picos de difração padrão para este composto (FIGURA 10).

A técnica de FTIR é comumente utilizada neste tipo de trabalho para confirmar a presença de determinados grupamentos químicos presentes na amostra, mas principalmente para identificar o tipo de contra-íon alocado entre as lamelas

(ARIZAGA et al., 2007). A Figura 11 mostra alguns espectros de FTIR retirados da literatura.

FIGURA 10 - CARTÃO JCPDS 75-1609, REFERENTE A MAGNETITA.

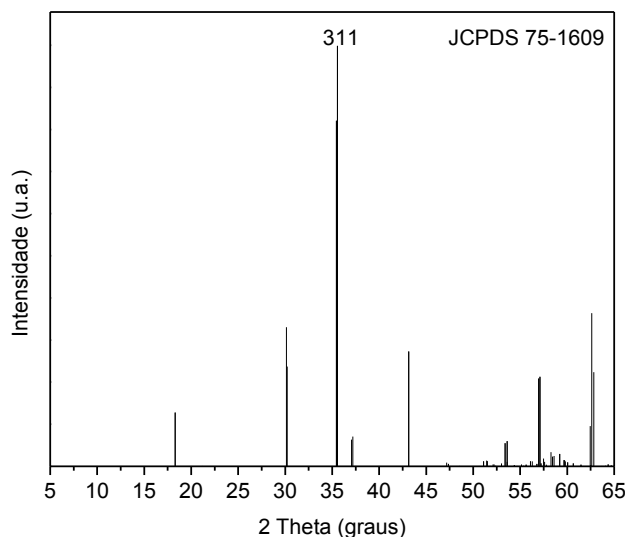
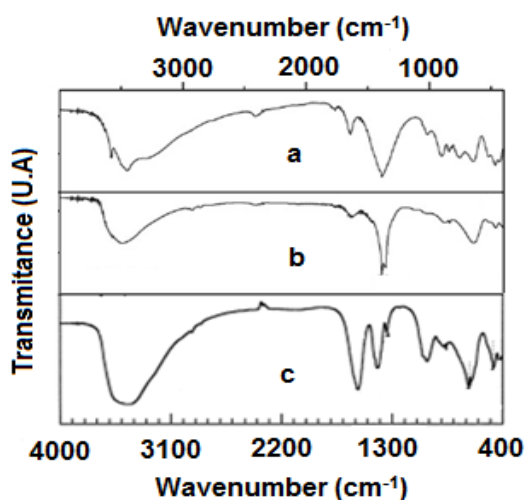


FIGURA 11 - ESPECTROS FTIR DE HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C).



FONTE: Adaptados de Nityashree et al. (2013) (a e b) e Choy et al. (1998) (c).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura fornecem dados sobre a morfologia dos cristais dos materiais (ARIZAGA et al., 2007), tamanho de partículas e etc. O ideal é a obtenção de imagens que aliem resolução e magnificação, porém muitas vezes isso não é possível sem destruir os materiais devido a elevada energia utilizada. A técnica de EDS, acoplada ao aparelho de MEV, nos fornece uma análise elementar do material, podendo assim verificar a presença de impurezas ou não de

alterações da composição química dos materiais, principalmente após reações de troca iônica.

Outra metodologia utilizada em trabalhos envolve as técnicas de análise térmica sendo a mais comumente utilizada a análise termogravimétrica (TGA), onde a massa da amostra decomposta termicamente em atmosfera controlada é registrada em função da temperatura. Normalmente para os HDLs e HSLs, ocorrem dois eventos térmicos principais onde há perda de água de hidratação e posteriormente a desidroxilação que consiste da liberação de água formada pelos grupamentos OH das lamelas juntamente com a liberação de gases provenientes dos contra-íons localizados na região interlamelar (ARIZAGA, 2008) (CH_3COOH para acetato na região interlamelar (KOZAI et al., 2006) e HNO_3 , NO_2 e NO para nitrato na região interlamelar (NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013).

1.7 ARTIGOS BASE

Para este trabalho vários foram os artigos utilizados para embasamento teórico, comparação de métodos e revisão de dados já obtidos em experimentos similares aos realizados.

Um dos artigos utilizados como base foi o publicado por Arizaga (2007), que realizou uma revisão bibliográfica completa sobre hidroxissais lamelares, nos seus diferentes métodos de síntese, suas propriedades, técnicas de caracterização e aplicações potenciais para os materiais lamelares em questão. Este artigo fornece um estudo das características estruturais dos HSLs já mostrados neste trabalho e uma revisão das possíveis combinações de cátions divalentes, na formulação dos HSDLs, de acordo com seu raio iônico. Acreditava-se que a diferença entre os raios iônicos dos cátions divalentes não deveria ultrapassar 0,5 Å, porém alguns estudos já conseguiram a síntese de HSDLs com diferença de raio iônico 2,2 Å (TABELA 1) (ARIZAGA, 2007).

Dentre as metodologias de síntese, não utilizadas no presente trabalho, encontram-se a síntese mecanoquímicas, hidrólise de ureia e precipitação em solução alcalina.

O método da precipitação com solução alcalina é similar a metodologia de coprecipitação, porém com a diferença em que a adição da base não é realizada simultaneamente, mas sim adicionada diretamente na solução de sal. As

metodologias de caracterização também são mostradas para alguns exemplos de hidroxissais lamelares. Dentre as empregadas são difração de raios X, FTIR, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura (todas utilizadas no trabalho).

TABELA 1 - DIFERENÇA DE RAIOS IÔNICOS DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES DOS HSDLs.

| Me (1) | Me (2) | Diferença de Raio (10^{-2}nm) |
|------------------|------------------|--|
| Zn ²⁺ | Co ²⁺ | 0,2 (LS=0,9; HS=0,05) |
| Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | 0,5 |
| Zn ²⁺ | Cu ²⁺ | 0,2 |
| Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | 0,3 |
| Cu ²⁺ | Co ²⁺ | 0 (HS=0,15; LS=0,8) |
| Mg ²⁺ | Co ²⁺ | 0,6 (LS=0,7; HS=0,25) |
| Cd ²⁺ | Cu ²⁺ | 2,2 |
| Cu ²⁺ | Mg ²⁺ | 0,6 |
| Co ²⁺ | Ni ²⁺ | 0,3 (LS=0,4; HS=0,55) |

LS = Spin Baixo; HS = Spin alto

FONTE: Adaptado de Arizaga (2007).

Outro artigo base utilizado foi o proposto por Rojas et al. (2010), que realizou um trabalho qualitativo de intercalação de cromato em hidroxiacetato duplo lamelar de zinco e níquel. O objetivo do artigo não é uma análise da capacidade de remoção de cromato pela espécie, mas sim mostrar como o material lamelar se comporta, em suas caracterizações, na troca iônica.

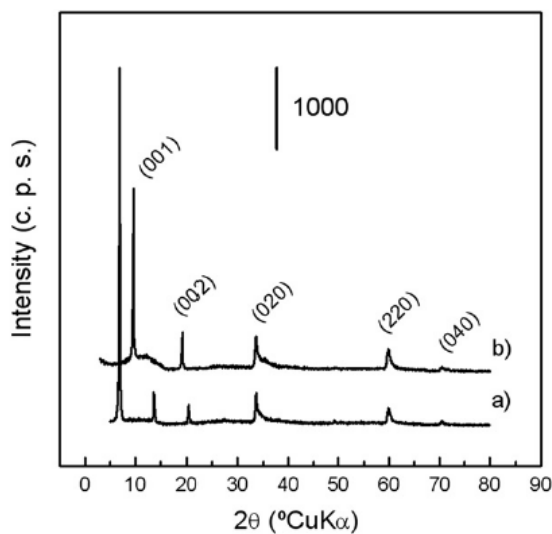
Os difratogramas de raios X (FIGURA 12) mostra que o hidroxiacetato de zinco níquel manteve sua estrutura lamelar após a reação de intercalação com cromato, diminuindo sua distância basal (característica observada no trabalho).

Outras caracterizações como FTIR (FIGURA 13) mostram a substituição de bandas referentes ao acetato por bandas de cromato no material após a reação, inteirando a ideia de a troca iônica ter sido realizada com sucesso.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura mostram materiais com domínios cristalinos pequenos, similares aos obtidos no trabalho.

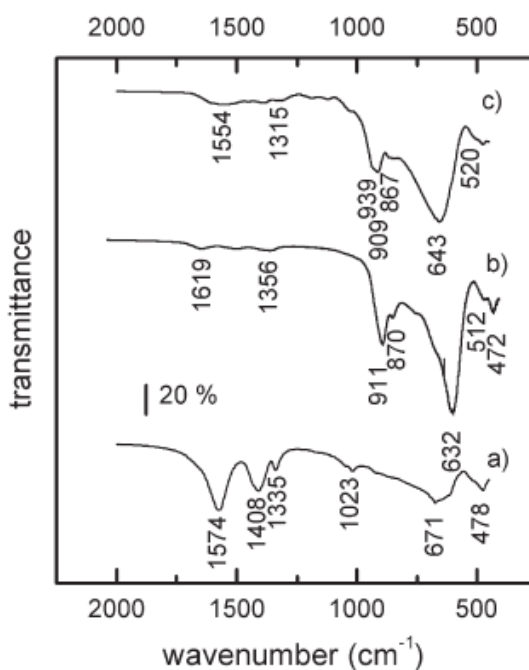
Outro artigo considerado importante para o trabalho foi o produzido por Hongo et al. (2010), que realizou estudos de adsorção de cromato por hidroxissais lamelares de zinco com diferentes contra-íons (cloreto, nitrato e sulfato).

FIGURA 12 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HIDROXIACETATO DE ZINCO NÍQUEL (A) E DERIVADO APÓS TROCA COM ÍONS CROMATO (B).



FONTE: Rojas et al. (2010).

FIGURA 13 - ANÁLISES FTIR PARA O HIDROXIACETATO DE ZINCO NÍQUEL (A) E DERIVADO TROCADO POR ÍONS CROMATO (B).

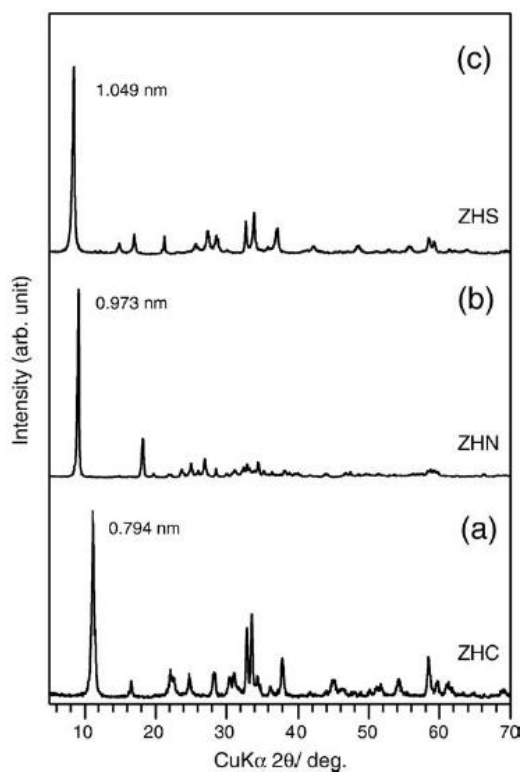


FONTE: Rojas et al. (2010)

Os difratogramas de raios X (FIGURA 14) mostraram-se condizentes com materiais lamelares, obtendo uma sequência de picos basais e uma distância basal próxima a encontrada no trabalho.

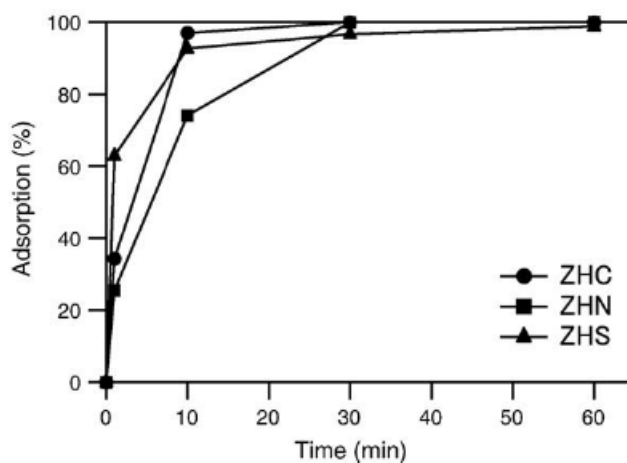
Não foi realizado um estudo quantitativo para a capacidade de remoção de cromato por estas espécies, mas sim um estudo cinético (FIGURA 15) e de caracterização dos materiais após a reação.

FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA O HIDROXICLORETO DE ZINCO (A), HIDROXINITRATO DE ZINCO (B) E HIDROXISULFATO DE ZINCO (C).



FONTE: Hongo et al. (2010).

FIGURA 15 - CINÉTICA DE REMOÇÃO DE CROMATO PARA O HIDROXICLORETO DE ZINCO (ZHC), HIDROXINITRATO DE ZINCO (ZHN) E HIDROXISULFATO DE ZINCO (ZHS).



FONTE: Hongo et al. (2010).

A grande contribuição deste estudo para o trabalho foi sobre a decomposição do HNZn em outro material, não causando a intercalação. O material obtido após a reação do HNZn eles propuseram como sendo o óxido de zinco cromo hidratado ($\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ICDD n° 11-0277).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo se define na síntese de sólidos lamelares do tipo hidroxissais lamelares e hidroxissais duplos lamelares (magnéticos e não-magnéticos) para verificar a capacidade de remoção de íons cromato de soluções.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar Hidroxinitrato de Zinco (HNZn) pelo método de co-precipitação;
- Sintetizar Hidroxinitrato de Zinco-Níquel (HNZnNi) por reação Sal e Óxido;
- Sintetizar Hidroxiacetato de Zinco-Níquel (HAZnNi) pela reação de troca iônica do Hidroxinitrato de Zinco-Níquel, pelo contra-íon acetato;
- Realizar as caracterizações dos compostos: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Análise Térmica (Análise termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial de varredura - DSC).
- Realizar os estudos cinéticos, em pH 8,0, de remoção de íons cromato pelas espécies acima citadas;
- Sintetizar Hidroxinitrato de Zinco-Níquel Magnético (HNZnNi mag) por reação de Sal e Óxido;
- Sintetizar Hidroxiacetato de Zinco-Níquel Magnético (HAZnNi mag) por reação de Sal e Óxido;
- Realizar testes de remoção máxima de íons cromato, em pH 8,0, por todas as espécies sintetizadas;
- Realizar as caracterizações instrumentais das espécies geradas após as reações e verificar a mudança na estrutura lamelar (reação ou intercalação).
- Ajustar modelos cinéticos nas curvas de remoção de íons cromato.

3. MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÕES

3.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios x foram obtidos um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de rede de 40 KV, velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

3.1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas em equipamento Bomem, modelo MB-100. Utilizou-se pastilhas de KBr, acumulação de 32 varreduras do espectro de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Tescan VEGA3 LMU, onde as amostras foram depositadas sobre um porta-amostras de alumínio por evaporação de uma suspensão aquosa e realização das medidas com uma tensão de 10 kV. Simultaneamente às medidas de MEV foram obtidas as medidas de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), utilizando-se um detector tipo SDD de 80 mm^2 . As varreduras foram realizadas de 0 a 11 KeV.

3.1.4 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA

As medidas de análise térmica (Análise termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial de varredura – DSC) foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter. As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumina e as medidas realizadas com velocidade de varredura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo de $50 \text{ ml}/\text{min}$).

3.1.5 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO NO UV-VIS

As análises de espectroscopia por absorção no UV-VIS foram realizadas no espectrofotômetro UV-2401 PC (Shimadzu), com resolução de 0,1 nm, utilizando cubetas de quartzo. Os teores de íons cromato foram analisados em 370 nm, máximo de absorção dessa espécie na região do visível (coloração amarelada).

3.2 SÍNTESES

3.2.1 HIDROXINITRATO DE ZINCO

Para síntese de hidroxinitrato de zinco (HNZn) foi utilizado o método de coprecipitação de nitrato de zinco em meio alcalino seguindo a metodologia aplicada por Jaeger (2013) com algumas modificações (FIGURA 16).

Para isto preparou-se 100 mL de solução de $Zn(NO_3)_2$ (LAB Synth) 0,25 mol/L e 100 mL de solução de NaOH (VETEC Química) 0,1 mol/L. A obtenção do HNZ é realizada a partir da adição simultânea destas duas soluções em um béquer contendo 200 mL de água destilada, com agitação magnética (500 rpm) e mantendo controle de pH entre 6,5 e 7,0.

As soluções que são adicionadas simultaneamente são diluídas de forma a controlar o pH dentro da faixa de interesse (alguns experimentos, onde o pH atingiu valores acima de 8,0, o material formado foi uma mistura do material lamelar com óxido de zinco).

Terminada a adição, a dispersão leitosa branca formada foi deixada em contato com a solução mãe durante 24 horas. Após este período, o material foi separado por centrifugação (4.000 rpm e 6 minutos) e lavado com água destilada sucessivas vezes (5 repetições). O sólido obtido, na forma de pó branco, foi então adicionado à estufa à 65°C para secagem por 48 horas.

3.2.2 HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL

Para a obtenção do hidroxinitrato de Zn/Ni (HNZnNi), foi utilizada a metodologia da reação entre sal (nitrato de níquel) e óxido (óxido de zinco) seguindo metodologia utilizada por Nityashree e Rajamathi (2013) com modificações.

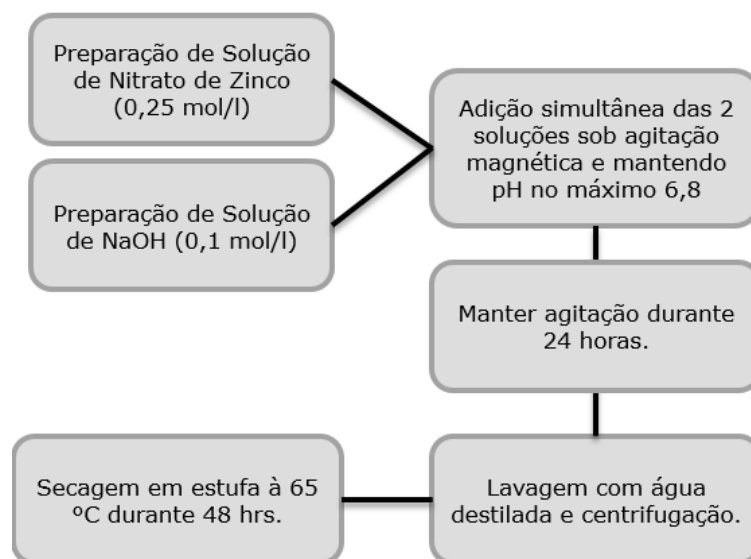
Para isto preparou-se 200 mL de solução de $Ni(NO_3)_2$ (BIOTEC) 0,25 mol/L e foi adicionado nesta solução, 2,06 g de ZnO (LAB Synth). A proporção estequiométrica

entre Níquel e Zinco nesta reação é de 2:1, garantindo um excesso de Níquel para a tentativa da obtenção do material com relação Ni/Zn de 1,5 (compatível com a formulação teórica do material $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A reação foi mantida sob agitação magnética (500 rpm) e temperatura de 65°C durante 7 dias. A referência mostra que apenas 2 dias seriam necessários para a síntese do material, porém o experimento neste período produziu uma mistura de materiais (HNZNNI e ZnO), por isso a reação foi mantida por 7 dias para reação completa do ZnO. Esta diferença de período de reação pode ser atribuída a diferença na estruturação do reagente de óxido de zinco, que para o caso da referência, deveria ser nanoestruturado (partículas menores), o que facilita a reação.

Após este período, o material foi separado por centrifugação (4.000 rpm e 4 minutos) e lavado com água destilada sucessivas vezes (4 repetições). O sólido obtido, na forma de pó verde, foi então adicionado à estufa à 65°C para secagem por 48 horas (FIGURA 17).

FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DO HIDROXINITRATO DE ZINCO



3.2.3 HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL

O hidroxiacetato de Zn/Ni (HAZnNi) foi obtido através do método de troca iônica com o hidroxinitrato de zinco níquel. Para isto adicionou-se 2 g de HNZ em 200 mL de uma solução de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (VETEC Química) 0,25 mol/L. A reação foi

mantida sob agitação magnética (500 rpm) e temperatura de 65°C durante 4 dias. Após 4 dias, o material foi separado através de centrifugação (4.000 rpm e 4 minutos) e lavado com água destilada sucessivas vezes (4 repetições). O sólido obtido, na forma de pó verde, foi então adicionado a estufa à 65°C para secagem por 48 horas (FIGURA 18).

FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DO HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL

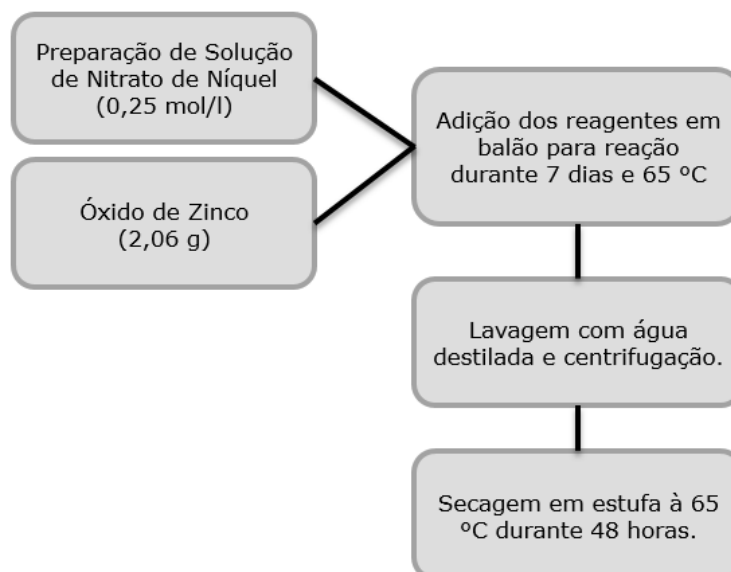
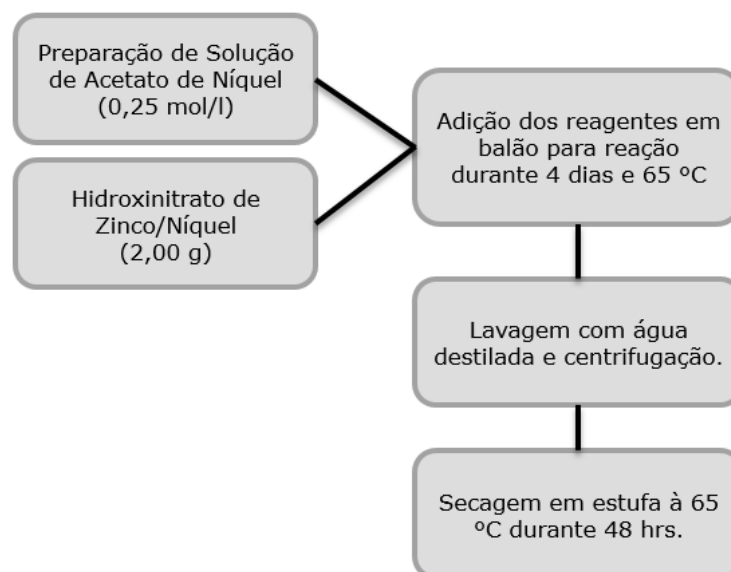


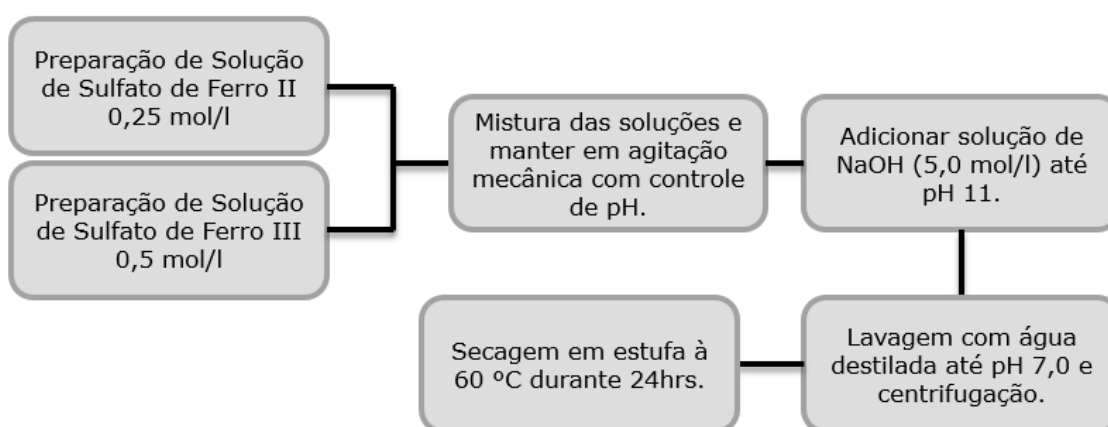
FIGURA 18 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DO HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL



3.2.4 MAGNETITA

A magnetita, suporte para o HAZnNi e HNZnNi, foi sintetizada a partir da mistura de 100 mL de solução de FeSO_4 0,25 mol/L e 100 mL de solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,5 mol/L e a posterior adição de NaOH até a obtenção de pH 11. O precipitado preto foi separado por centrifugação (4.000 rpm e 3 minutos) e lavado com água destilada sucessivas vezes (4 repetições). O sólido obtido, na forma de partículas pretas, foi seco em dessecador contendo SiO_2 amorfa, durante 4 dias (FIGURA 19).

FIGURA 19 - FLUXOGRAMA DE SÍNTESE DA MAGNETITA



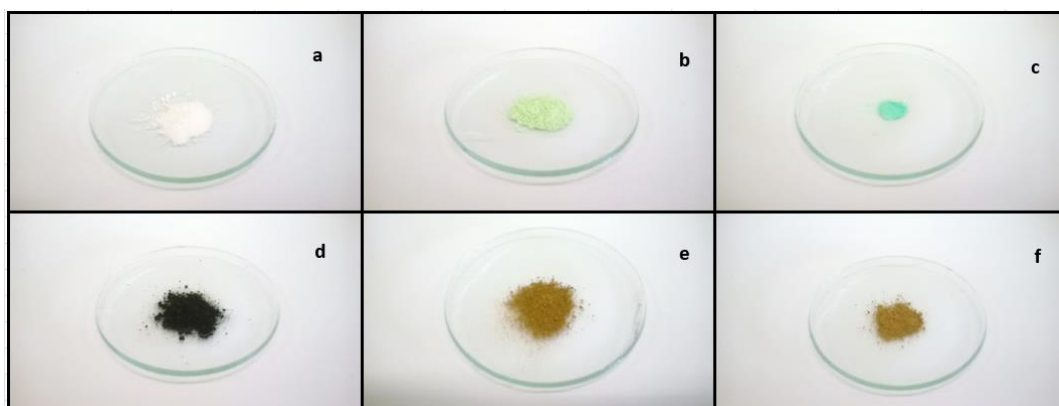
3.2.5 HIDROXINITRATO DE ZINCO-NÍQUEL MAGNÉTICO

Para a síntese do hidroxinitrato de Zn/Ni (HNZnNi mag) foi seguida a mesma metodologia adotada para o HNZNNI, apenas com a adição de 0,10 g de magnetita sólida no meio reacional.

3.2.6 HIDROXIACETATO DE ZINCO-NÍQUEL MAGNÉTICO

Para a síntese do hidroxiacetato de Zn/Ni Magnético (HAZnNi mag) foram preparados 200 mL de uma solução de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (VETEC Química) 0,5 mol/L, a qual foram adicionados 4,07 g de ZnO e 0,10 g de magnetita. A reação foi mantida à 65°C sob agitação magnética (750 rpm) durante 7 dias. Após isto, o material foi separado magneticamente e lavado com água destilada sucessivas vezes (4 repetições). O sólido obtido foi então colocado em estufa à 65°C para secagem durante 48 horas.

FIGURA 20 - IMAGENS DOS MATERIAIS LAMELARES SINTETIZADOS: HNZn (A), HNZnNi (B), HAZnNi (C), MAGNETITA (D), HNZnNi MAG (E) E HAZnNi MAG (F).



A reação em conjunto de materiais essencialmente verdes, como o HNZnNi (FIGURA 20b) e HAZnNi (FIGURA 20c) com a magnetita que é essencialmente preta (FIGURA 20d), formaram materiais com outras variações em coloração (FIGURAS 20e e 20f). Portanto, estes materiais apresentam propriedades de cor interessantes, as quais podem ser aplicados como pigmentos em polímeros por exemplo.

3.3 CURVAS CINÉTICAS

Os testes de remoção de íons cromato foram realizados com dispersão de 40 mg de cada sólido em 40 ml de solução de dicromato de sódio com concentração inicial de 640 ppm de cromato (garantindo excesso da espécie), fixando-se o pH em 8,0. Essa concentração garante uma faixa ótima de análise por Uv-vis e as misturas reacionais foram agitadas por 4 dias, à 23 °C (5 pontos para cada sólido). O pH escolhido se deu ao fato que acima do pH 8, o componente principal, no equilíbrio das espécies de cromo são íons cromato (FIGURA 7) (SHARMA, 2001).

Para a quantificação da concentração da espécie de cromato, foi utilizada a análise de absorvância na região do UV-VIS, utilizando-se um espectrofotômetro UV-2401 PC (Shimadzu), onde medidas de varredura foram realizadas na faixa de 300 a 800 nm, com resolução de 0,1 nm. Para isto foi preparado uma curva de calibração de cromato de 3,2 a 21,4 ppm (pH 8,0) com o máximo no comprimento de onda em 370 nm. A partir dos valores de absorvância obtidos nos testes de adsorção e

utilizando-se a equação de Lambert Beer, pode-se observar a quantidade adsorvida por cada espécie em estudo (Eq. 2).

$$A = \varepsilon.c.L \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: Onde “A” é a absorvância, “c” a concentração, “L” o caminho óptico e “ ε ”, o coeficiente de absorvância molar.

Para os testes cinéticos, foram utilizados sistemas em batelada, onde cada ponto (tempo) é obtido separadamente. Para o HNZnNi e HAZnNi, cada ponto foi gerado a partir da adição de 0,03 g de cada sólido em 40 mL de solução de dicromato de potássio com 26 ppm, em pH ajustado em 8,0. O tempo para o equilíbrio neste caso foi de 2 horas, e vários pontos neste intervalo foram obtidos para a confecção das curvas.

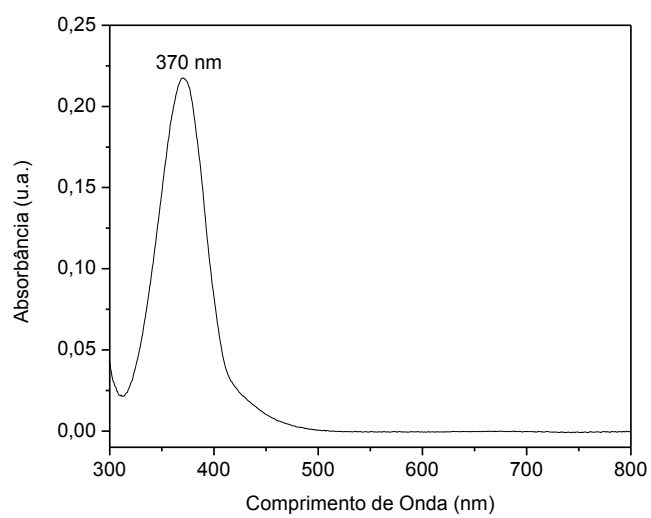
Para o Hidroxinitrato de Zinco, cada ponto foi gerado a partir da dispersão de 0,06 g de HNZn em 40 mL de solução de dicromato de potássio com 89 mgCrO₄/L, em pH 8,0. Para o equilíbrio, foi utilizado um tempo de 6 horas, assim, vários pontos neste intervalo foram gerados, para observar a evolução da concentração em relação ao tempo.

3.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO UV-VIS

Para fazer a quantificação de cromato removido pelos materiais sintetizados, utilizou-se a metodologia de espectrofotometria eletrônica de absorção na região do UV-VIS. Uma solução padrão contendo 640 ppm de íons cromato foi preparada, dissolvendo-se 0,598 g de dicromato de potássio (99,9%) em 700 mL de água destilada e 35 mL de NaOH 0,1 mol/L para correção de pH em 8,0. Utilizando uma micropipeta calibrada, a solução foi diluída em concentrações pré-definidas (3,1 a 21,4 ppm) e ajustou-se o pH em 8,0. No espectrofotômetro, foi definido o comprimento máximo de adsorção, fazendo uma varredura do espectro de 300 nm à 800 nm (FIGURA 21).

A absorvância foi analisada, no comprimento de onda máximo, para todas as leituras das soluções. A partir dos dados, foi construída a curva de absorvância de cromato no UV-VIS e obtida a equação de reta de acordo com a Lei de Lambert-Beer.

FIGURA 21- ESPECTRO DE UV-VIS, TÍPICO DOS ÍONS CROMATO EM PH 8,0.



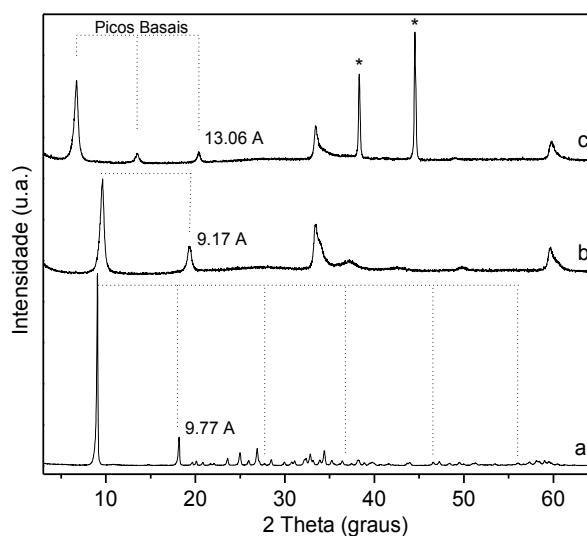
4. RESULTADOS

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MATERIAIS LAMELARES NÃO MAGNÉTICOS

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X (FIGURA 22) apresentaram perfis típicos de compostos lamelares, onde seqüências de picos de difração basais são observadas no início dos difratogramas, além de picos não basais na região de 35 e 60° (em 2 θ).

FIGURA 22 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C). * - AI DO PORTA-AMOSTRAS



Os materiais se apresentam na forma pura já que todos os picos de difração foram indexados de acordo com a literatura (vide item 1.6) (ROJAS et al., 2010; NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013; WYPYCH et al., 2005). Pela largura dos picos de difração basais, e fazendo uma correlação com a equação de Scherrer, observa-se que o HNZn apresenta uma maior cristalinidade e maior comprimento de correlação ao longo do empilhamento das lamelas (picos mais estreitos) em comparação com os outros dois compostos.

Como a precisão na determinação dos parâmetros de rede aumenta com o valor do ângulo de Bragg, os valores dos espaçamentos basais foram obtidos a partir do pico basal de maior ordem possível (TABELA 2). Os valores determinados foram de 9,77 Å para HNZn (FIGURA 22a), 9,17 Å para HNZnNi (FIGURA 22b) e 13,06 Å para o HAZnNi (FIGURA 22c), que são próximos dos valores encontrados na literatura (NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013; MACHINGAUTA, 2005; CHOY et al., 1998). Segundo Meyn et al. (1993), o espaçamento basal pode variar dependendo da

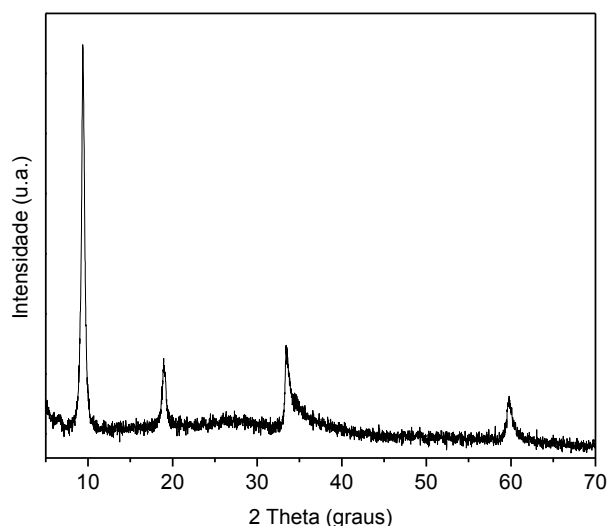
quantidade de água de hidratação do íon intercalado, ou seja, de sua energia de hidratação e temperatura utilizada durante a secagem do material e tempo de exposição ao ar durante a conservação da amostra

Para comprovação deste último fato citado, foi realizado um processo de secagem durante 2 horas na temperatura de 200 °C para remoção da água interlamelar e conseqüente redução da distância basal do composto. Este experimento secundário foi realizado para o HNZnNi (FIGURA 23)

TABELA 2 - SEQUÊNCIA DE PICOS BASAIS INDEXADOS DO HNZn, HNZnNi E HAZnNi (2 θ , NO PICO EM MEIA ALTURA).

| HNZn | | | HNZnNi | | | HAZnNi | | |
|----------------|-------|--------|----------------|-------|--------|----------------|-------|--------|
| 2 θ (°) | d (Å) | hkl | 2 θ (°) | d (Å) | hkl | 2 θ (°) | d (Å) | hkl |
| 9,04 | 9,78 | 2 0 0 | 9,57 | 9,24 | h 0 0 | 6,71 | 13,17 | h 0 0 |
| 18,17 | 4,88 | 4 0 0 | 19,34 | 4,58 | h2 0 0 | 13,51 | 6,55 | h2 0 0 |
| 27,20 | 3,28 | 6 0 0 | | | | 20,38 | 4,36 | h3 0 0 |
| 36,90 | 2,43 | 8 0 0 | | | | | | |
| 46,58 | 1,95 | 10 0 0 | | | | | | |
| 56,66 | 1,62 | 12 0 0 | | | | | | |

FIGURA 23 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZnNi APÓS AQUECIMENTO À 200°C POR 2 HORAS.

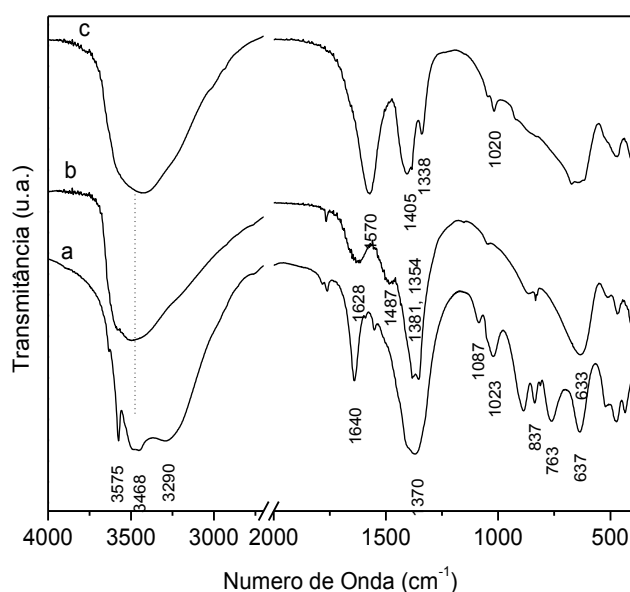


A distância basal para o HNZnNi após aquecimento à 200°C passou de 9,17 Å para 8,90 Å. A diminuição deste valor pode ser creditada a perda de água interlamelar e a funcionalização dos íons nitrato às lamelas do HSDL ou alteração do posicionamento/geometria dos íons nitrato intercalados.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FTIR)

O espectro de FTIR do HNZn (FIGURA 24a) apresenta estiramentos vibracionais do grupo OH das hidroxilas estruturais e moléculas de água na região entre 3600-3290 cm^{-1} (BISWICK et al., 2007; STÄHLIN e OSWALD, 1971).

FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C)



Três bandas são observadas nesta região e são associadas a distintas estruturas de hidroxilas. A banda estreita em 3575 cm^{-1} pode ser associada a estiramentos vibracionais de grupos OH que não envolvem ligações de hidrogênio. A banda em 3468 cm^{-1} é associada a vibrações de grupos OH de hidrogênio ligado ao íon nitrato e a banda larga em 3290 cm^{-1} aos estiramentos vibracionais de grupos OH de moléculas de água (BISWICK et al., 2007).

A banda em 1640 cm^{-1} é associada às vibrações referentes a deformação angular no plano da molécula de água (BISWICK et al., 2007; STÄHLIN e OSWALD, 1971). No HNZn, o íon nitrato aparece com simetria D_{3h} (espécie simétrica), que possui quatro frequências de vibração.

TABELA 3 - RESUMO DOS DADOS DE FTIR DOS COMPOSTOS EM ESTUDO

| HNZn | | | | |
|---------------------------|---------------------------------|-----------------------|---|--|
| Banda (cm ⁻¹) | Tipo | Grupamento | Obs. | Ref. |
| 3.575 | Estiramento Vibracional | OH | Não envolve ligações de Hidrogênio | Biswick et al., (2007) |
| 3.468 | Banda de Vibração | OH | Vibração do grupo OH ligado ao contra-íon | Biswick et al., (2007) |
| 3.290 | Estiramento Vibracional | OH | Grupo OH referente moléculas de água | Biswick et al., (2007) |
| 1.640 | Vibrações de deformação angular | H ₂ O | Deformação angular no plano da molécula de água | Biswick et al., (2007); Stählin e Oswald, (1971) |
| 1.370 | Estiramento Assimétrico | NO ₃ livre | Modo D3h (v3) | Arizaga et al., (2007); Biswick et al., (2007); Newman e Jones, (1999) |
| 1.087 | Estiramento Simétrico | NO ₃ | Modo (v1) Proibitivo | Stählin e Oswald, (1971) |
| 1.023 | Deformação no plano | OH | OH Lamelares | Biswick et al., (2007) |
| 837 | Deformação simétrica | NO ₃ | Modo (v2) | Biswick et al., (2007) |
| 763 | Deformação assimétrica | NO ₃ | Modo (v4) | Biswick et al., (2007) |
| HNZnNi | | | | |
| Banda (cm ⁻¹) | Tipo | Grupamento | Obs. | Ref. |
| 3.600-3.290 | Estiramentos Vibracionais | OH | - | Stählin e Oswald, (1971) |
| 1.628 | Vibrações de Deformação | H ₂ O | Deformação angular no plano da molécula de água | Biswick et al., (2007); Stählin e Oswald, (1971) |
| 1.487 | Estiramento Assimétrico | O-NO ₂ | Modo C _{2v} (modo v4) | Newman e Jones, (1999) |
| 1.381 | Estiramento Assimétrico | NO ₃ | Modo D3h (v3) | Arizaga et al., (2007); Biswick et al., (2007); Newman e Jones, (1999) |
| 1.354 | Estiramento Simétrico | O-NO ₂ | Modo C _{2v} (modo v1) | Newman e Jones, (1999) |
| HAZnNi | | | | |
| Banda (cm ⁻¹) | Tipo | Grupamento | Obs. | Ref. |
| 3.600-3.290 | Estiramentos Vibracionais | OH | - | Stählin e Oswald, (1971) |
| 1.570 | Estiramentos Assimétricos | COO | - | Rojas et al., (2010) |
| 1.405 | Estiramentos Simétricos | COO | - | Rojas et al., (2010) |
| 1.338 | Deformação Assimétrica | CH ₃ | - | Biswick et al., (2009) |
| 1.020 | Vibrações no Plano | OH | - | Biswick et al., (2009) |

A banda em 1370 cm^{-1} é associada ao estiramento assimétrico (ν_3) do nitrato livre (ARIZAGA et al., 2007; BISWICK et al., 2007; NEWMAN e JONES, 1999). Em 837 cm^{-1} (ν_2) e 763 cm^{-1} (ν_4), as bandas referem-se à deformação assimétrica dos íons nitrato e a deformação simétrica respectivamente. Em 1023 cm^{-1} aparece uma banda referente ao modo de deformação no plano de OH das hidroxilas lamelares ($\delta_{\text{Zn-OH}}$) (BISWICK et al., 2007). Em 1087 cm^{-1} a banda pode ser associada ao estiramento simétrico (ν_1) de nitrato (modo proibitivo) (STÄHLIN e OSWALD, 1971).

O espectro do HNZnNi (FIGURA 24b) apresenta características muito parecidas com o HNZn, porém não apresenta banda estreita em 3575 cm^{-1} , sugerindo que as hidroxilas estruturais interagem de forma distinta do que na estrutura do HNZn.

Em 1628 cm^{-1} o espectro mostra uma banda de absorção associada às vibrações referentes a deformação de água interlamelar no plano (BISWICK et al., 2007; STÄHLIN e OSWALD, 1971). Em 1381 cm^{-1} a banda se refere a absorção de íons nitrato (ν_3). Em 1487 cm^{-1} e em 1354 cm^{-1} as bandas podem ser associadas aos estiramentos assimétricos (ν_4) e simétricos (ν_1) do modo C_{2v} de ligações O-NO₂ (NEWMAN e JONES, 1999).

O espectro do HAZnNi (FIGURA 24c) também apresenta bandas alargadas em 3500 cm^{-1} , assim como para o HNZnNi. Em 1570 cm^{-1} e em 1405 cm^{-1} , as bandas intensas surgem devido a presença de estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxilatos respectivamente (ROJAS et al., 2010). Em 1338 cm^{-1} , a banda se refere à deformação assimétrica do grupamento metila ($\delta\text{ CH}_3$) e a banda em 1020 cm^{-1} pode ser associada às vibrações de OH no plano (BISWICK et al., 2009).

Um resumo completo de todas as bandas anteriormente citadas para os compostos hidroxinitrato de zinco, hidroxinitrato de zinco-níquel e hidroxiacetato de zinco-níquel estão mostradas na tabela 3, segundo referências utilizadas para tal análise.

Esta análise é de suma importância para garantir e mostrar que os materiais sintetizados apresentam os grupamentos moleculares esperados, como por exemplo os grupamentos referentes aos contra-íons nitrato e acetato para o hidroxinitrato de zinco ou hidroxinitrato de zinco-níquel e hidroxiacetato de zinco-níquel respectivamente.

4.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

Imagens em diferentes ampliações foram obtidas dos materiais lamelares em estudo (FIGURAS 25, 26 e 27), juntamente com os resultados de EDS (análise elementar, semi-quantitativa).

A partir destas imagens, pode-se perceber que a morfologia dos materiais obtidos, é característica de materiais lamelares, com arestas bem definidas e cristais na forma de placas, que crescem pouco ao longo do empilhamento das lamelas (eixo basal).

Para o caso do HNZn (FIGURA 25), as partículas são bem maiores que 5 μm , enquanto nos casos no HNZnNi (FIGURA 26) e do HAZnNi (FIGURA 27) as partículas não chegam a 1 μm . Essas observações vão ao encontro dos difratogramas de raios x (FIGURA 22).

De acordo com a fórmula prevista para o composto HNZn, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a análise de EDS mostrou-se condizente com a realidade, onde somente zinco e oxigênio foram detectados.

FIGURA 25 - IMAGENS DO HNZn (A,B,C) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX, 20 KX E 30 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS.

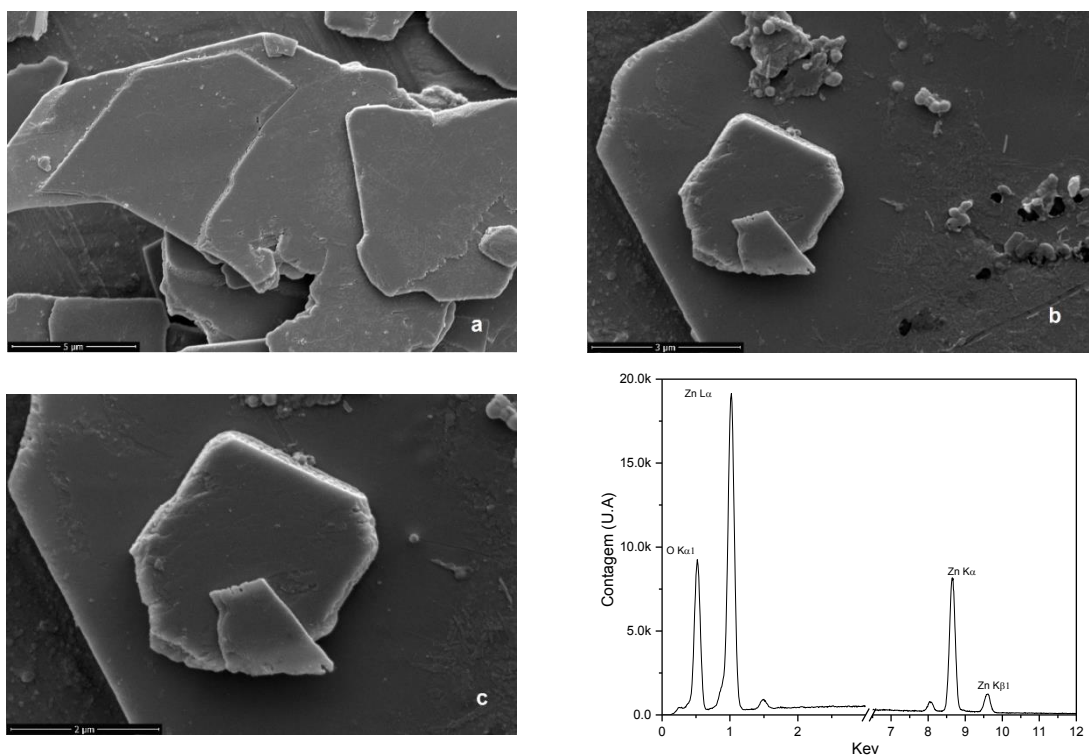


FIGURA 26 - IMAGENS DO HNZnNi (D,E,F) NAS AMPLIAÇÕES DE 10 KX, 20 KX E 30 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS.

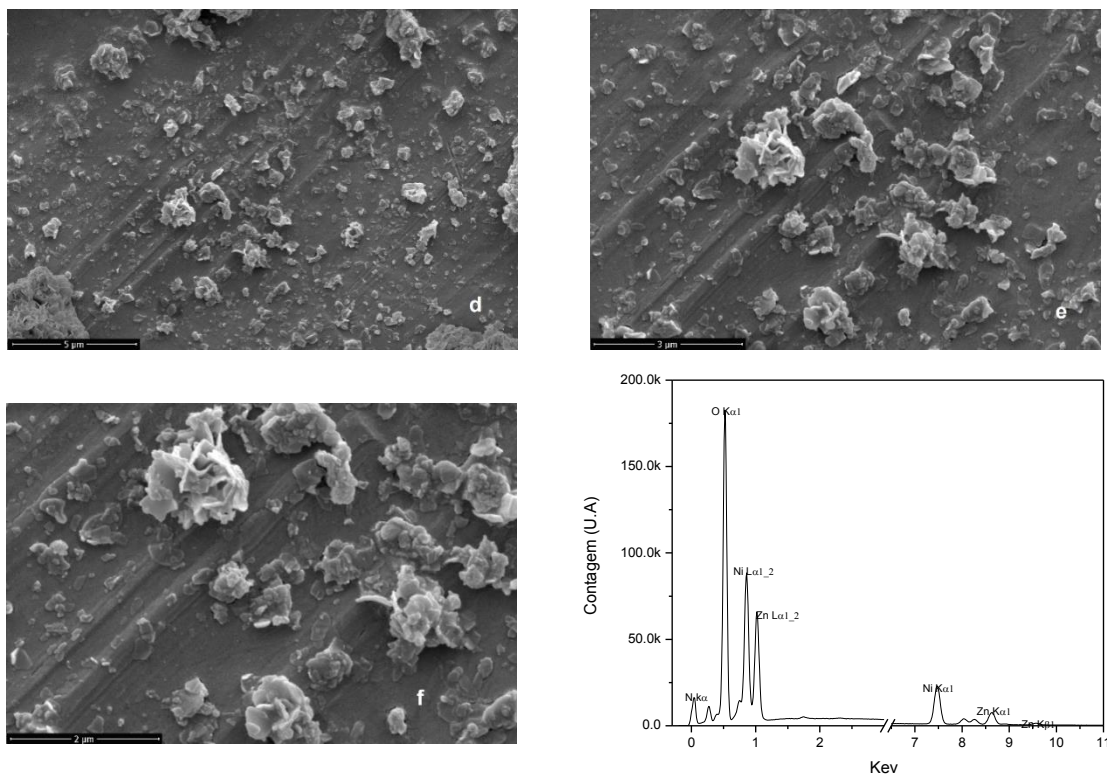
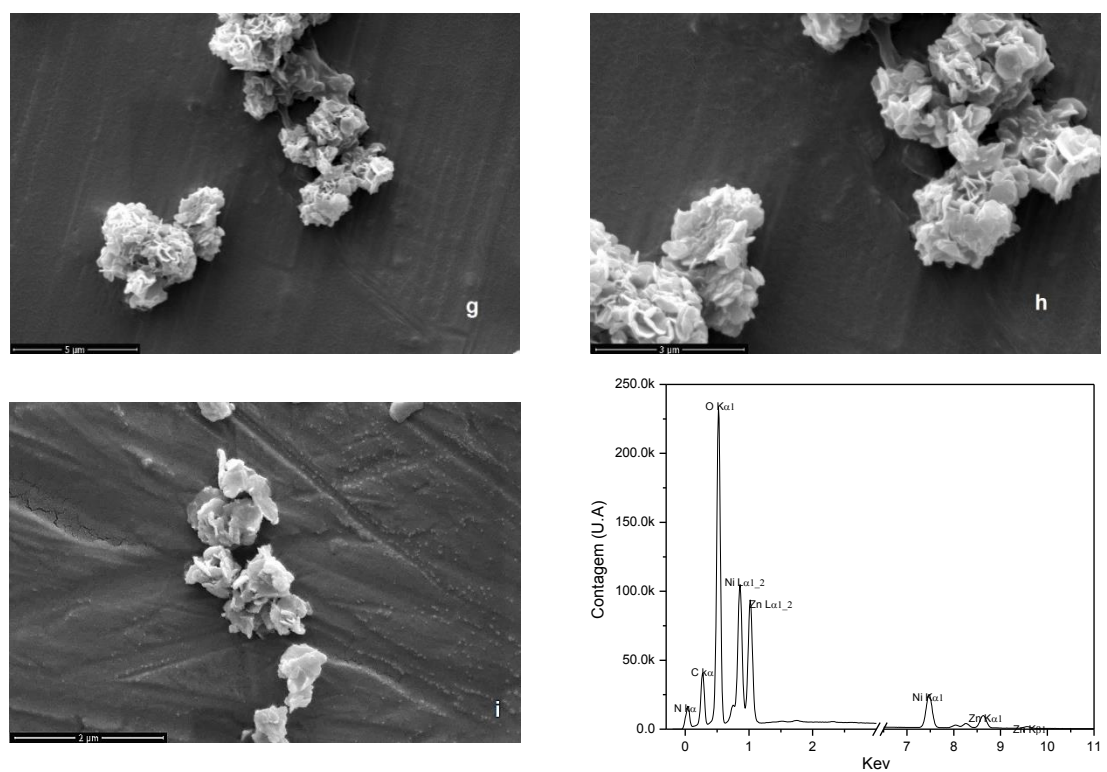


FIGURA 27 - IMAGENS DO HAZnNi (G,H,I) NAS AMPLIAÇÕES DE 10 KX, 20 KX E 30 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS.



Para o HNZnNi, a fórmula teórica do material é $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013), sendo que a razão entre a percentagem atômica teórica de Ni/Zn de 1,5 é próxima do valor encontrado de 1,43. O abaixamento da razão molar era esperado porque a solução de lavagem ainda se apresentava de coloração esverdeada, demonstrando um excesso de níquel não reagido.

Para o HAZnNi, conforme esperado, já que a reação foi processada substituindo-se os íons nitrato por íons acetato, a análise de EDS mostrou-se condizente com a realidade, onde fórmula teórica do material é $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NITYASHREE e RAJAMATHI, 2013), sendo que a razão entre a percentagem atômica observadas de Ni/Zn é de 1,26. O abaixamento da razão molar pode sugerir a lixívia do níquel estrutural.

As análises de mapeamento químico do HNZn, HNZnNi e HAZnNi foram realizadas juntamente com a análise de MEV, utilizando ampliação de 10.000 x e 8,0 kV e estão mostrados na figura 28.

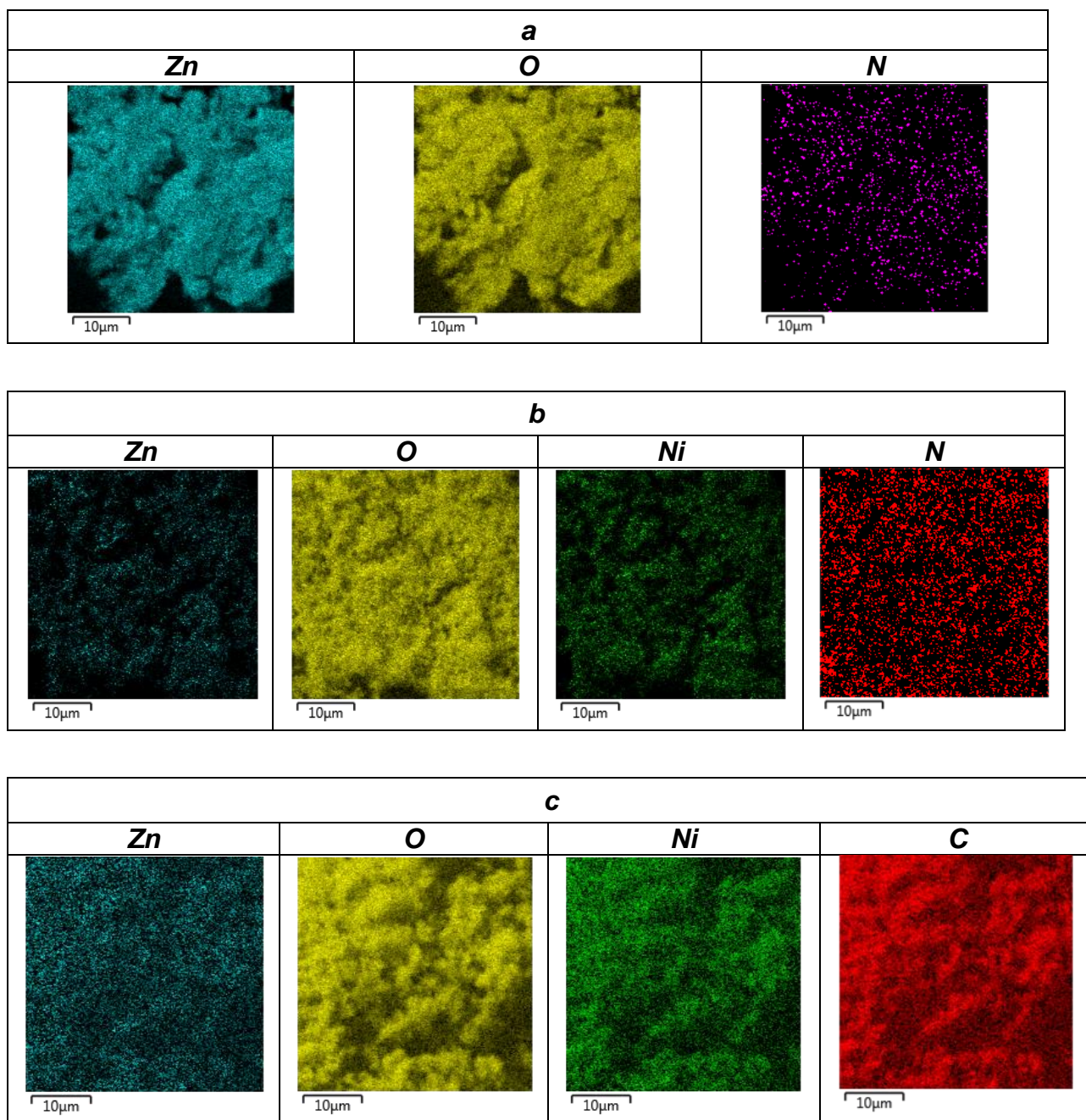
O mapeamento químico fornece uma noção qualitativa de quais e como os elementos estão distribuídos no material. É necessário utilizar a maior ampliação possível para verificar a homogeneidade da estrutura. Ampliações pequenas não mostrarão possíveis irregularidades de distribuição de elementos na amostra. A ampliação de 10.000 x foi a escolhida para os três materiais em estudo, devido a energia do feixe utilizada.

Para o HNZn (FIGURA 28a) percebe-se que os elementos Zn e O, que devem estar presentes na amostra devida sua formulação química já apresentada anteriormente, estão bem distribuídos na região observada. O nitrogênio, que se referente ao contra-íon interlamelar, aparece distribuído em toda a extensão da amostra.

Para o HNZnNi (FIGURA 28b), observa-se um espectro semelhante do que o observado para o HNZ, porém com a presença de níquel. Os elementos constituintes (metais divalentes, oxigênio e nitrogênio) estão distribuídos homogeneamente em toda amostra.

Para o HAZnNi (FIGURA 28c) além dos metais divalentes (Zn e Ni), se observa o sinal do carbono e o desaparecimento de nitrogênio em relação ao HNZnNi, devido ao contra-íon ser o acetato. Todos os compostos Zn, Ni, C e O estão distribuídos de forma homogênea em todas as regiões observadas da amostra.

FIGURA 28 - MAPEAMENTO QUÍMICO DO HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C).



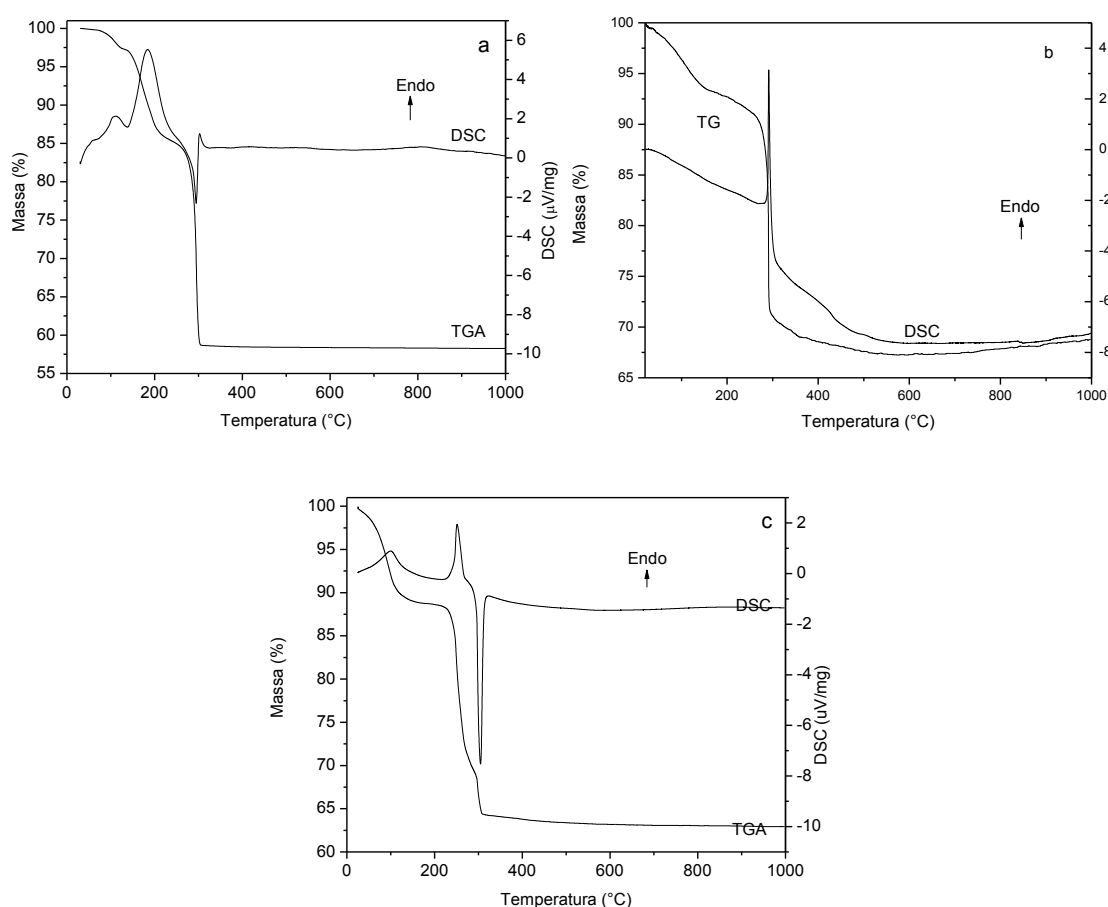
4.1.4 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC)

A figura 29 mostra as medidas de análise térmica (termogravimétrica – TGA e calorimetria diferencial de varredura – DSC) para o HNZn (a), HNZnNi (b) e HAZnNi (c).

A curva de TGA do composto HNZn (FIGURA 29a) apresenta três eventos de perda de massa e obtenção de ZnO em 1000°C. Esses eventos são acompanhados por dois picos endotérmicos na curva de DSC (111 e 155°C), relativos a desidratação

da amostra e um evento exotérmico em 293°C, relacionado ao processo de desidroxilação e combustão dos gases gerados. Considerando-se que houve uma perda de massa de 14,4% até 230°C e considerando-se a fórmula ideal do material anidro ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$), a mesma apresentaria um resíduo (ZnO) de 69,32%, enquanto que o valor encontrado foi de 68,06% (diferença de 1,8%). Baseado na análise, a fórmula do HNZn é $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 6,2H_2O$, sendo o aumento do teor de água relacionado a água sorvida.

FIGURA 29 - MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC) PARA O HNZn (A), HNZnNi (B) E HAZnNi (C).



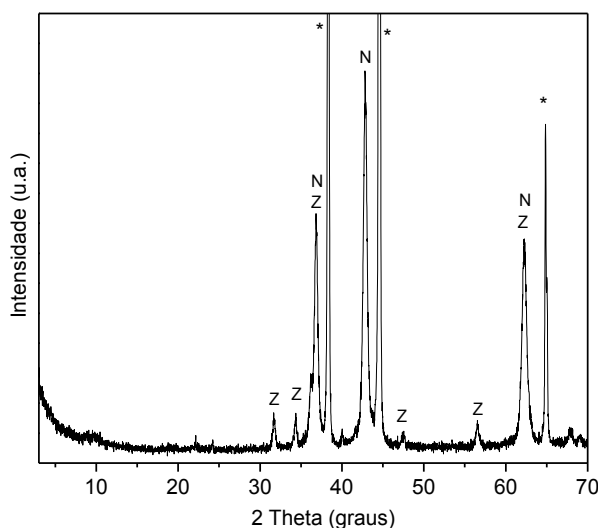
A curva de DSC do composto HNZnNi (FIGURA 29b) apresenta apenas um evento endotérmico a 290 °C, que é relacionado com a decomposição da amostra. Na curva de TGA, dois eventos de perda de massa são observados, o primeiro de 7,3% até 200 °C e o resíduo em 1000 °C foi 68,75%. Considerando-se que no primeiro processo de perda de massa não foi observado nenhum pico endotérmico que pudesse sugerir perda de água, sugere-se que o material esteja na forma anidra

$(\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2)$, onde o teor de resíduos (mistura de ZnO e NiO) seria de 68,24% (desvio de 0,75%).

Na curva de TGA/DSC do composto HAZnNi (FIGURA 29c) são observados dois picos endotérmicos na curva de DSC (99 e 254°C) e um pico exotérmico em 303°C. O teor de umidade em 170°C é de 11,20% e o resíduo experimental em base seca é de 70,88%, compatível com o resíduo esperado para a fórmula ideal do HAZnNi desidratado $(\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ ou seja 68,96% (diferença de 2,8%).

A figura 30 mostra o difratograma de raios X do produto de decomposição do HAZnNi após calcinação até 600 °C ao ar por duas horas. A partir desta análise pode-se concluir que os produtos formados compõem uma mistura de ZnO (indicados com Z) e NiO (indicados por N). * indica o porta-amostras de alumínio.

FIGURA 30 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE HAZnNi CALCINADA À 600 °C POR 2 HORAS



4.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÍONS CROMATO.

O resultado da curva de calibração para o comprimento de onda de 370 nm está mostrado na tabela 4 e o ajuste linear da curva, na figura 31.

Fazendo uma comparação com a regressão linear temos:

$$y = a.x + b$$

$$A = \varepsilon.c.L$$

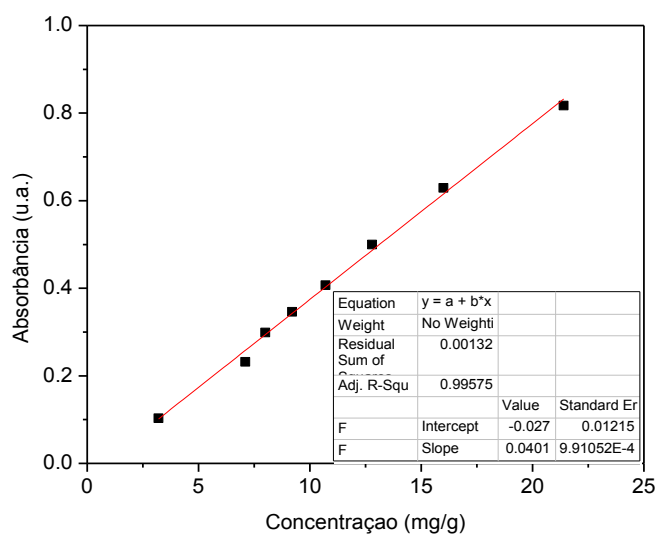
Onde: b = erro; a = $\varepsilon.L$

$$\varepsilon = \frac{a}{L} = \frac{0,0401}{1} = 0,0401 \frac{L}{\text{mg.cm}}$$

TABELA 4 - RESULTADOS DE LEITURA DE ABSORBÂNCIA PELA CONCENTRAÇÃO DE CROMATO.

| | Concentração de CrO_4^{2-} [ppm] | Absorbância |
|---|--|-------------|
| 1 | 21,4 | 0,817 |
| 2 | 16,0 | 0,629 |
| 3 | 12,8 | 0,500 |
| 4 | 10,7 | 0,407 |
| 5 | 9,2 | 0,346 |
| 6 | 8,0 | 0,299 |
| 7 | 7,1 | 0,232 |
| 8 | 3,2 | 0,103 |

FIGURA 31 - AJUSTE LINEAR DA CURVA DE ABSORBÂNCIA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CROMATO.



4.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE TROCA IÔNICA

Após a síntese dos três tipos de hidroxissais lamelares sem matriz magnética definidos pelo trabalho, suas caracterizações e a preparação da curva de calibração de concentração de íons cromato, foram realizados os testes cinéticos dos materiais lamelares seguindo a metodologia descrita no item 3.3. Para o cálculo da quantidade removida em cada tempo, foi utilizada a equação 3 (Eq. 3) (ZHANG et al., 2012):

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) * V}{M} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: C_o : Concentração inicial (g/L); C_{eq} : Concentração final de equilíbrio (g/L); V : Volume da solução (L); M : Massa de hidroxissal utilizado (g); q_{eq} : Quantidade de cromato adsorvido ($g_{\text{cromato}}/g_{\text{hidroxinitrato}}$)

Com os resultados obtidos de remoção de cromato em relação ao tempo, pode-se fazer a modelagem cinética da remoção aproximando por cinética de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem (ZHANG et al., 2012).

A equação da cinética de pseudo-primeira ordem é descrita pela equação 4 (Eq. 4).

$$\frac{dQ_e}{dt} = k_{rem}(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq. 4})$$

Fazendo a integração e aplicando as condições iniciais obtem-se a equação 5 (Eq. 5).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{1rem} \cdot t \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: K_{1ads} : constante da cinética pseudo primeira ordem; Q_e : quantidade removida de cromato no equilíbrio (mg/g); Q_t : quantidade removida de cromato no tempo (t) (mg/g)

O modelo de cinética de pseudo segunda ordem leva em consideração a ligação adsortiva envolvendo troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. O modelo pode ser representado pela equação 6 (Eq. 6) (ZHANG et al., 2012):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{2rem}(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

Integrando a equação 6 e aplicando as condições iniciais, obtem-se a equação 7 (Eq. 7) (ZHANG et al., 2012).

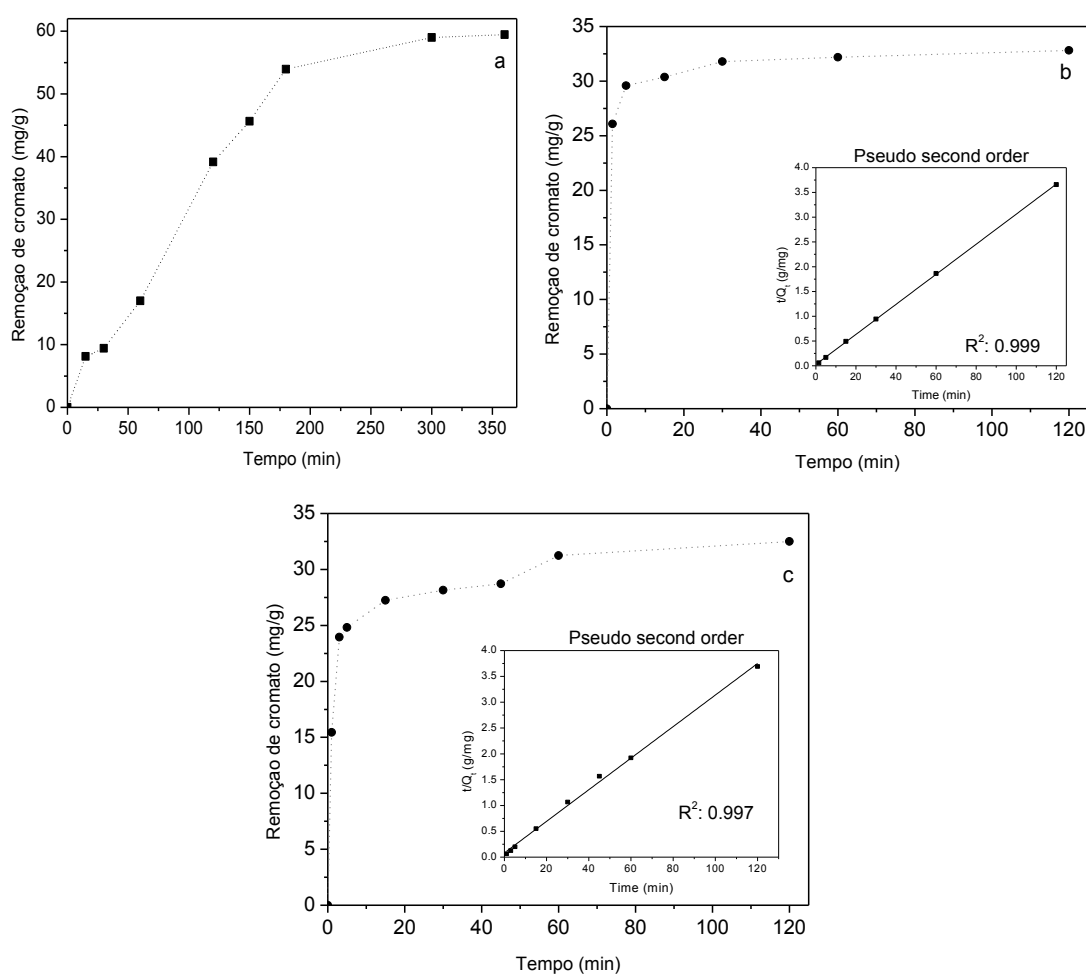
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{2rem}Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Eq. 7})$$

Os resultados das cinéticas dos compostos juntamente com o ajuste linear dos modelos propostos anteriormente que melhor se adequaram, estão mostrados na figura 32. Com os ajustes realizados percebeu-se que o HAZnNi e HNZnNi seguem uma reação de pseudo-segunda ordem, que segundo Zhang et al. (2012) considera que a quimissorção é a taxa limitante da reação.

As reações de HAZnNi e HNZnNi com cromato são intercalações químicas de moléculas de cromato substituindo íons nitrato, onde a primeira espécie realizará

interações eletrostáticas fortes com o cátion divalente tetraédrico após a retirada dos íons nitrato. Com esta consideração, pode-se dizer que a intercalação se aproxima mais de um processo quimicamente adsorptivo do que físico, pela intensidade das forças eletrostáticas entre o contra-íon e a lamela. A diferença entre intercalação e adsorção é que na última os sítios adsorptivos não estão definidos cristalograficamente, ao contrário da intercalação.

FIGURA 32 - CURVAS CINÉTICAS DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO COM OS MATERIAIS HNZn (A), HNZnNi (B), HAZnNi (C) E AJUSTE LINEAR DOS MODELOS CINÉTICOS PARA O HNZnNi E HAZnNi (B E C RESPECTIVAMENTE).



Foram testadas cinéticas onde a etapa limitante é a difusão, porém sem resultados satisfatórios, o que significa que a difusão não limita a reação. Isto pode ser argumentado devido ao tamanho dos cristais (pequeno) e porque o cromato tem uma maior tendência de se ligar a lamela do que o nitrato, por causa do seu estado de oxidação resultante (divalente negativo), assim a entrada do cromato entre as lamelas é mais facilitada e rápida.

Apesar disto, não se pode garantir que o tamanho dos cristais não afeta a cinética, pois os dois materiais analisados têm tamanho de cristais pequenos. Utilizando os dados da regressão linear, podem-se retirar as constantes de quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e) e a constante de velocidade (K_{2ads}) (eq. 7). Estes resultados estão mostrados na tabela 5. Utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pode-se prever o comportamento teórico (utilizando as constantes calculadas) dos materiais lamelares em estudo. Para isto foi utilizado um programa de simulação *Scilab* com método de resolução matemático Runge Kutta de 4ª ordem. O código utilizado para a simulação no programa se encontra no Anexo I.

TABELA 5 - DADOS CINÉTICOS DOS HSLs E HSDLs

| | T (°C) | C _o (mg/L) | Q _{eexp} (mg/g) | K _{2rem} | R ² |
|--------|--------|-----------------------|--------------------------|-------------------|----------------|
| HNZnNi | 26 | 26,3 | 32,8 | 0,0346 | 0,999 |
| HAZnNi | 26 | 26,3 | 33,0 | 0,0081 | 0,998 |

O método matemático Runge Kutta de 4ª ordem resolve equações diferenciais com uma precisão na quarta casa decimal e segue as equações mostradas a seguir. Dada uma equação diferencial y' , temos:

$$y' = f(t, Q_t), \quad y(t_0, Q_0) = y_0 \quad (\text{Eq. 8})$$

Isto significa uma equação diferencial y' , que é função de t e Q_t , com condições iniciais de t_0 e y_0 . Obtendo as condições iniciais (y_0), que no caso do trabalho é no tempo inicial ($t_0=0$) uma quantidade removida inicial ($Q_0=0$), pode-se obter o valor de y_1 pelas seguintes relações:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (\text{Eq. 9})$$

$$t_{n+1} = t_n + h \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde h é o passo no eixo x , no caso o eixo tempo (t) e k_1 , k_2 , k_3 e k_4 as correções dadas pelas seguintes fórmulas:

$$k_1 = f(t_n, Q_n) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$k_2 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, Q_n + \frac{h}{2}k_1\right) \quad (\text{Eq. 12})$$

$$k_3 = f\left(t_n + \frac{h}{2}, Q_n + \frac{h}{2}k_2\right) \quad (\text{Eq. 13})$$

$$k_4 = f(t_n + h, Q_n + hk_3) \quad (\text{Eq. 14})$$

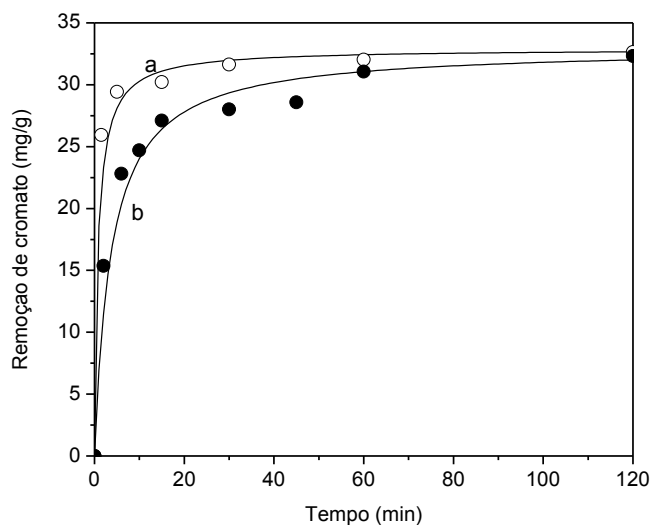
O passo escolhido para a variação de tempo foi de 1 minuto, na faixa de 0-120 minutos ($h=1$). Com $y_0=0$ e a equação diferencial (eq. 6), com valores de K_{2rem} e Q_e da tabela 4 substituídos, pode-se resolver o método matemático com as equações 9-14. Os resultados para o HNZnNi e HAZnNi estão mostrados na tabela 6 e na figura 33. Percebe-se que devido a constante de velocidade (K_{2rem}) do HNZnNi ser maior que do HAZnNi, ela atinge o equilíbrio em um tempo reduzido. A simulação foi realizada considerando um tempo final de 2 horas de reação.

TABELA 6 - RESOLUÇÃO EQUAÇÃO DIFERENCIAL PELO MÉTODO MATEMÁTICO RUNGE KUTTA 4ª ORDEM

| HNZnNi | | | | | | | |
|--------|----------|------------|---------|--------|---------|--------|-----------|
| n | $x_n(t)$ | $y_n(Q_t)$ | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | y_{n+1} |
| 0 | 0 | 0,0000 | 37,4514 | 6,9515 | 29,9562 | 0,2998 | 18,5944 |
| 1 | 1 | 18,5944 | 7,0809 | 4,0097 | 5,2352 | 2,8466 | 23,3307 |
| 2 | 2 | 23,3307 | 3,1684 | 2,2062 | 2,4800 | 1,7389 | 25,7106 |
| 3 | 3 | 25,7106 | 1,7884 | 1,3712 | 1,4636 | 1,1344 | 27,1427 |
| 4 | 4 | 27,1427 | 1,1469 | 0,9298 | 0,9691 | 0,7933 | 28,0990 |
| 5 | 5 | 28,0990 | 0,7975 | 0,6705 | 0,6900 | 0,5847 | 28,7829 |
| ... | | | | | | | |
| 118 | 118 | 32,6572 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0020 | 32,6592 |
| 119 | 119 | 32,6592 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0020 | 0,0020 | 32,6612 |
| 120 | 120 | 32,6612 | - | - | - | - | - |
| HAZnNi | | | | | | | |
| 0 | 0 | 0,0000 | 8,8209 | 6,6206 | 7,1400 | 5,4168 | 6,9598 |
| 1 | 1 | 6,9598 | 5,4925 | 4,3951 | 4,6046 | 3,7218 | 11,4955 |
| 2 | 2 | 11,4955 | 3,7458 | 3,1218 | 3,2218 | 2,7075 | 14,6855 |
| 3 | 3 | 14,6855 | 2,7169 | 2,3288 | 2,3824 | 2,0560 | 17,0514 |
| 4 | 4 | 17,0514 | 2,0603 | 1,8027 | 1,8340 | 1,6137 | 18,8760 |
| 5 | 5 | 18,8760 | 1,6159 | 1,4363 | 1,4557 | 1,2999 | 20,3259 |
| ... | | | | | | | |
| 118 | 118 | 31,9859 | 0,0083 | 0,0083 | 0,0083 | 0,0082 | 31,9942 |
| 119 | 119 | 31,9942 | 0,0082 | 0,0081 | 0,0081 | 0,0081 | 32,0023 |
| 120 | 120 | 32,0023 | - | - | - | - | - |

A figura 33 mostra que com aproximadamente 20 minutos para o HNZnNi e 40 minutos para o HAZnNi, a reação atinge o equilíbrio, sendo assim, em termos industriais, tempos maiores que estes podem não compensar em termos financeiros, pois seria necessário um tempo muito grande para remoção de uma pequena quantidade de íons cromato.

FIGURA 33 - CURVAS CINÉTICAS SIMULADAS DA REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO PELOS MATERIAIS HNZNi (A) E HAZnNi (B), RESPECTIVAMENTE (MÉTODOS RUNGE KUTTA)



4.4 TESTES DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES NÃO MAGNÉTICOS

O objetivo principal é determinar qual a capacidade máxima de retenção de íons cromato pelos materiais lamelares em estudo. Para isto segue-se a metodologia descrita no item 3.3.

A capacidade de troca aniônica (CTA) teórica (TABELA 7), relativa aos íons cromato, considerando-se as fórmulas ideais dos materiais ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Ni_3Zn_2(OH)_8 \cdot (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ e $Ni_3Zn_2(OH)_8 \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) é de 186,2, 192,4 e 194,3 mg CrO_4^{2-}/g para HNZN, HAZnNi e HNZNi, respectivamente. Os resultados encontrados de capacidade de troca aniônica de cromato se encontram na tabela 7.

TABELA 7 - CAPACIDADE DE TROCA ANIÔNICA (CTA) MÁXIMA, RELATIVA À ÍONS CROMATO.

| Material | CTA Teórica (mg CrO_4^{2-}/g) | CTA Experimental (mg CrO_4^{2-}/g) |
|---------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| HNZN | 186,2 | 210,10 |
| HAZnNi | 192,4 | 170,15 |
| HNZNi | 194,3 | 144,79 |

O HNZN foi o material que melhor reteve a espécie de cromato, tendo uma capacidade de adsorção de 210,1 mg/g à 23°C. Esta espécie é seguida pelo HAZnNi

e HNZnNi com capacidade de adsorção de 170,15 e 144,79 mg de $\text{CrO}_4^{2-}/\text{g}$. Os materiais lamelares depois de reagidos foram analisados para observar o que aconteceu com a estrutura e para obter uma possível explicação sobre os poderes de remoção encontrados.

4.5 ANÁLISES ESTRUTURAIS DOS MATERIAIS LAMELARES REAGIDOS

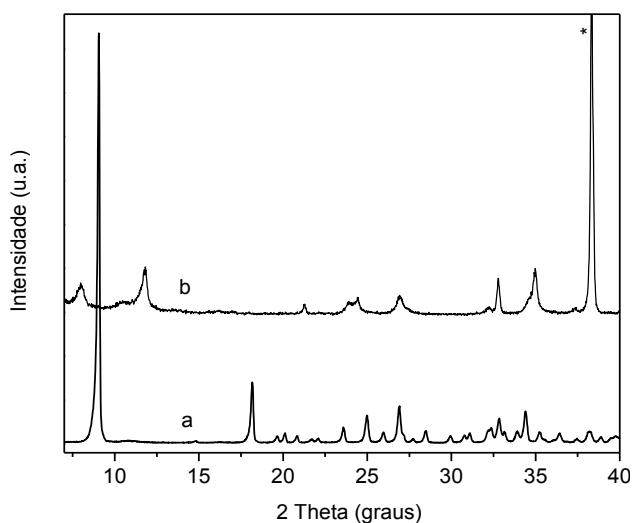
4.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Análises de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise térmica foram realizadas para caracterizar os materiais lamelares após reação com os íons cromato.

O difratograma de raios X do HNZn (FIGURA 34a) e após reação de troca aniônica (FIGURA 34b) demonstra que o material lamelar foi totalmente transformado em novo material, predominantemente amorfo, após a reação com íons cromato. Esse efeito foi anteriormente observado para hidroxissais de zinco contendo íons nitrato, cloreto e sulfato intercalados, onde o material foi provavelmente transformado em $\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (HONGO et al., 2010).

O HNZn após a reação com cromato apresenta picos de difração semelhantes ao $\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cartão JCPDS 11-0277, onde picos de difração aparecem em $11,84^\circ$, $21,20^\circ$, $24,39^\circ$, $27,04^\circ$, $32,71^\circ$ e $34,92^\circ$.

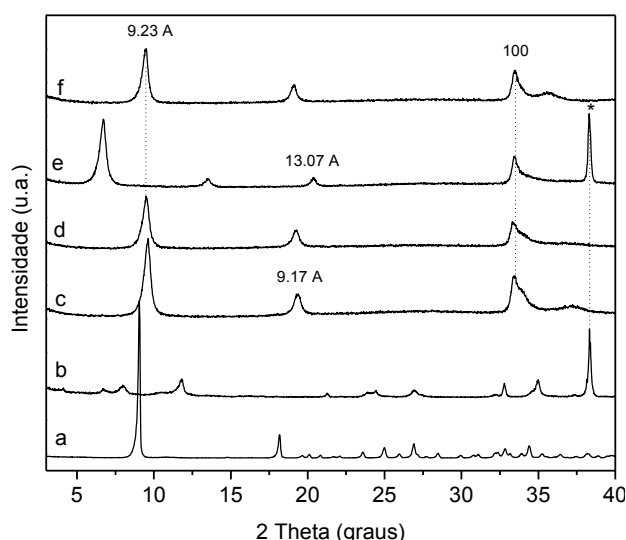
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO HNZn (A) E DO PRODUTO DE DECOMPOSIÇÃO (SUPOSTAMENTE $\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (B). * AI DO PORTA-AMOSTRAS.



Já para os casos do HNZnNi (FIGURA 35c) e HAZnNi (FIGURA 35e), o processo de remoção de íons cromato ocorreu por troca iônica topotática (nitrato no

HNZnNi ou acetato no composto HAZnNi) por íons cromato. Os espaçamentos basais dos compostos HNZnNi e HAZnNi passaram de 9,17 e 13,06 Å para 9,23 Å (FIGURA 35d,f). A integridade estrutural das lamelas pode também ser verificada pela manutenção de um pico de difração não basal (100) posicionado em torno de 33,5° em 2θ (2 Theta).

FIGURA 35 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNZn (A), HNZnNi (C) E HAZnNi (E) E MATERIAIS RECUPERADOS APÓS REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO, RESPECTIVAMENTE (B,D e F). * - AI DO PORTA-AMOSTRA.

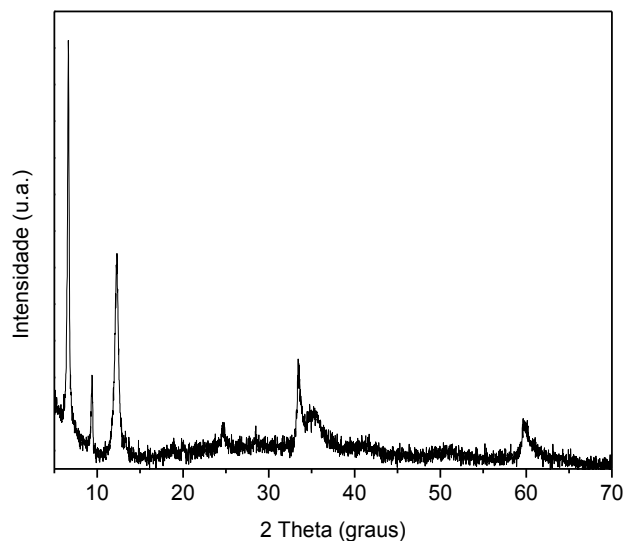


As reações foram realizadas em pH 8,0, para garantir que a espécie cromato esteja presente na solução em sua grande maioria. Foi também realizado um experimento para verificar se a espécie HNZnNi intercala a espécie dicromato em pH 4,5 e descobrir como a distância basal se comporta neste caso (FIGURA 36).

Percebe-se a presença de duas fases, uma pertencente ao nitrato interlamelar não totalmente trocado e outra fase pertencente ao dicromato intercalado. A distância basal para o HNZnNi intercalado por dicromato passou de 9,17 Å para 14,38 Å.

Conclui-se que os hidroxissais duplos lamelares também podem ser utilizados em pH's ácidos mantendo sua estrutura lamelar íntegra, apenas variando a distância entre as lamelas. Essa informação abre uma janela para a remoção de Cr⁺⁶ de soluções, seja na forma ácida (dicromato) ou na forma básica (cromato).

FIGURA 36 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HNZnNi APÓS INTERCALAÇÃO COM ÍONS DICROMATO.



4.5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR das espécies após reação com íons cromato (FIGURA 37b, d e f), apresentam bandas largas na região próxima a 3500 cm^{-1} , referente a estiramentos vibracionais do grupo OH das hidroxilas estruturais e moléculas de água. Bandas na região próxima a 1630 cm^{-1} se apresentam em todas as amostras reagidas e são associadas às vibrações de deformação de H_2O interlamelar no plano (BISWICK et al., 2007; STÄHLIN e OSWALD, 1971).

Os espectros de FTIR deixam claro que houve a substituição dos íons nitrato no HNZnNi (banda em 1354 e 1381 , FIGURA 37c) e do acetato no HAZnNi (bandas em 1338 , 1405 e 1570 cm^{-1} , FIGURA 37e) pelas bandas dos íons cromato (FIGURA 37d e 37f, respectivamente), os quais são caracterizados pela presença de bandas em 911 , 870 cm^{-1} , bandas em 1350 (ROJAS et al., 2010) e em 1488 cm^{-1} . Mesmo no material gerado após decomposição do HNZn (FIGURA 37a), o espectro de FTIR acusa a presença de íons cromato na amostra (FIGURA 37b).

Para o HNZnNi após a reação com dicromato, a mesma análise foi realizada para verificar a presença dos grupamentos moleculares e definir se houve ou não intercalação ou retenção de dicromato (FIGURA 38).

FIGURA 37 - ESPECTROS DE FTIR DO HNZn (A), HNZnNi (C) E HAZnNi (E) E MATERIAIS RECUPERADOS APÓS REMOÇÃO DE ÍONS CROMATO, RESPECTIVAMENTE (B,D E F).

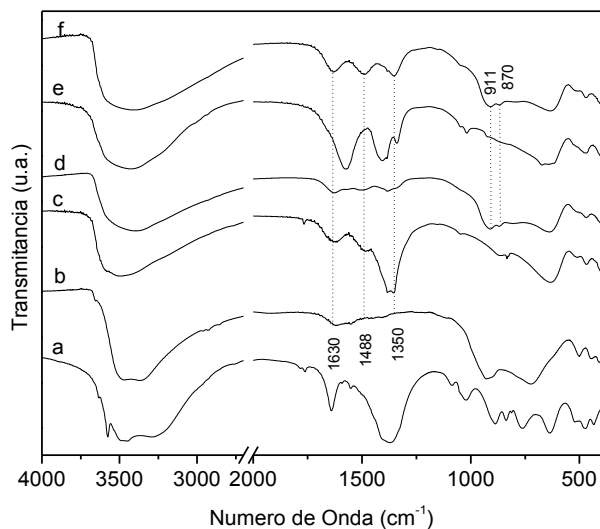
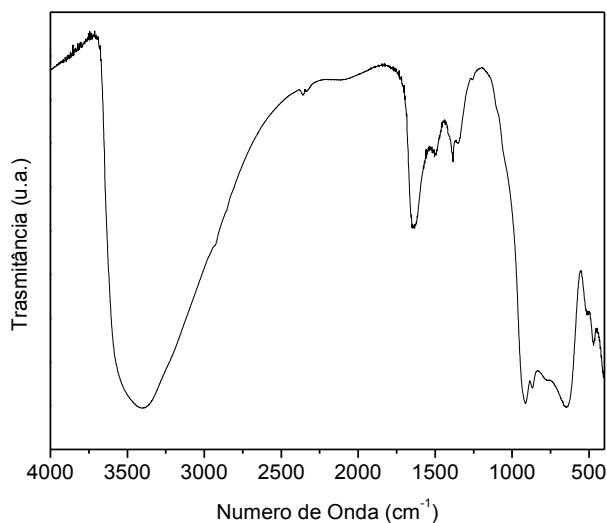


FIGURA 38 - ESPECTRO DE FTIR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O HNZnNi APÓS REAÇÃO COM DICROMATO.



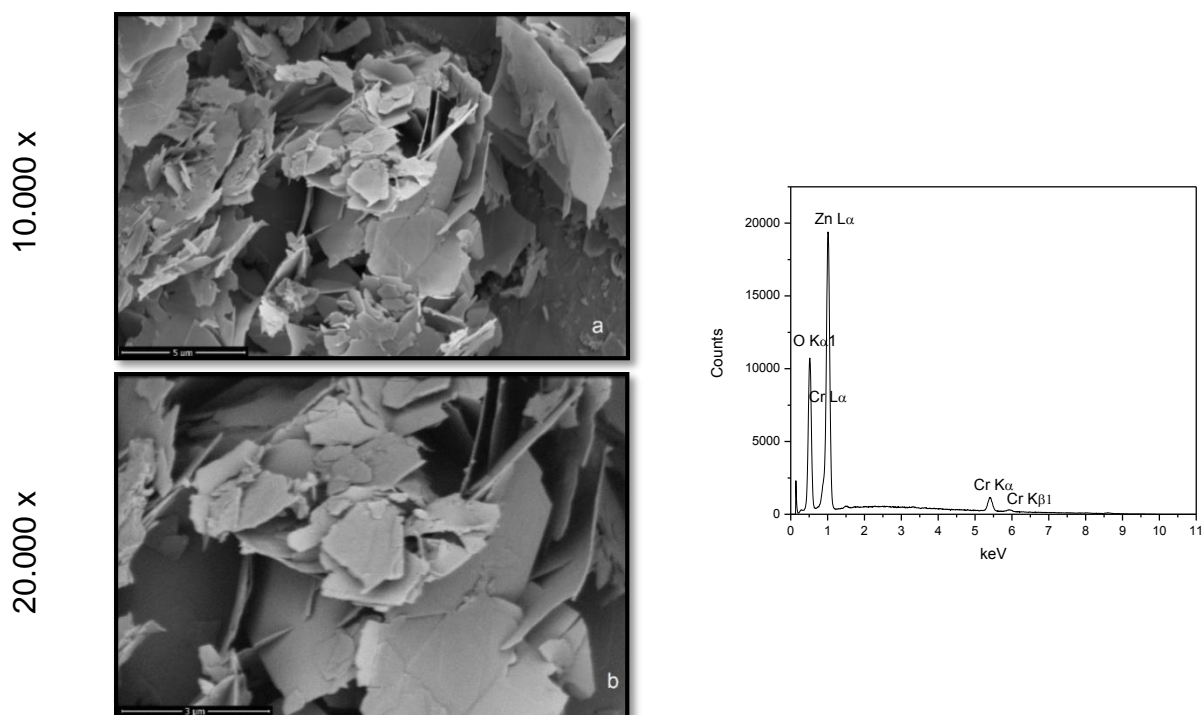
A figura 38 mostra que bandas referentes ao nitrato permaneceram na amostra, o que vai e encontro com as medidas de DRX (FIGURA 36) onde se observou a troca iônica incompleta. Bandas referentes aos íons dicromato são caracterizadas em 911, 870 cm⁻¹, bandas em 1350 (ROJAS et al., 2010) e em 1496 cm⁻¹, também presentes no espectro do HNZnNi após reação de troca com íons dicromato, mostrando que esta espécie está presente na amostra (intercalação incompleta de dicromato).

4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS)

Imagens em diferentes ampliações foram obtidas dos materiais lamelares em estudo, e estas estão mostradas nas figuras 39, 40 e 41, juntamente com os resultados de EDS (análise elementar semiquantitativa).

De acordo com a fórmula prevista para o composto HNZn após reação, $Zn_2CrO_5 \cdot H_2O$, a análise de EDS mostrou-se condizente com o esperado, onde somente zinco, cromo e oxigênio foram detectados. As imagens da figura 39 mostram que o hidroxinitrato de zinco após reação, manteve a morfologia de materiais lamelares, apesar de sua estrutura ter sido transformada em óxido de cromo zinco hidratado. Isto é observado devido a característica de efeito memória dos hidroxissais lamelares.

FIGURA 39 - IMAGENS DO HNZn APÓS REAÇÃO COM CROMATO (A,B) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX E 20 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS.



A partir das imagens das figuras 40 e 41, percebe-se que a morfologia dos hidroxissais duplos lamelares após a reação com cromato permaneceu a mesma dos materiais anteriormente a reação, com formato de placas e arestas bem definidas e dimensões semelhantes.

FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DO HNZnNi APÓS REAÇÃO COM CROMATO (C,D) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX E 20 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE DE EDS.

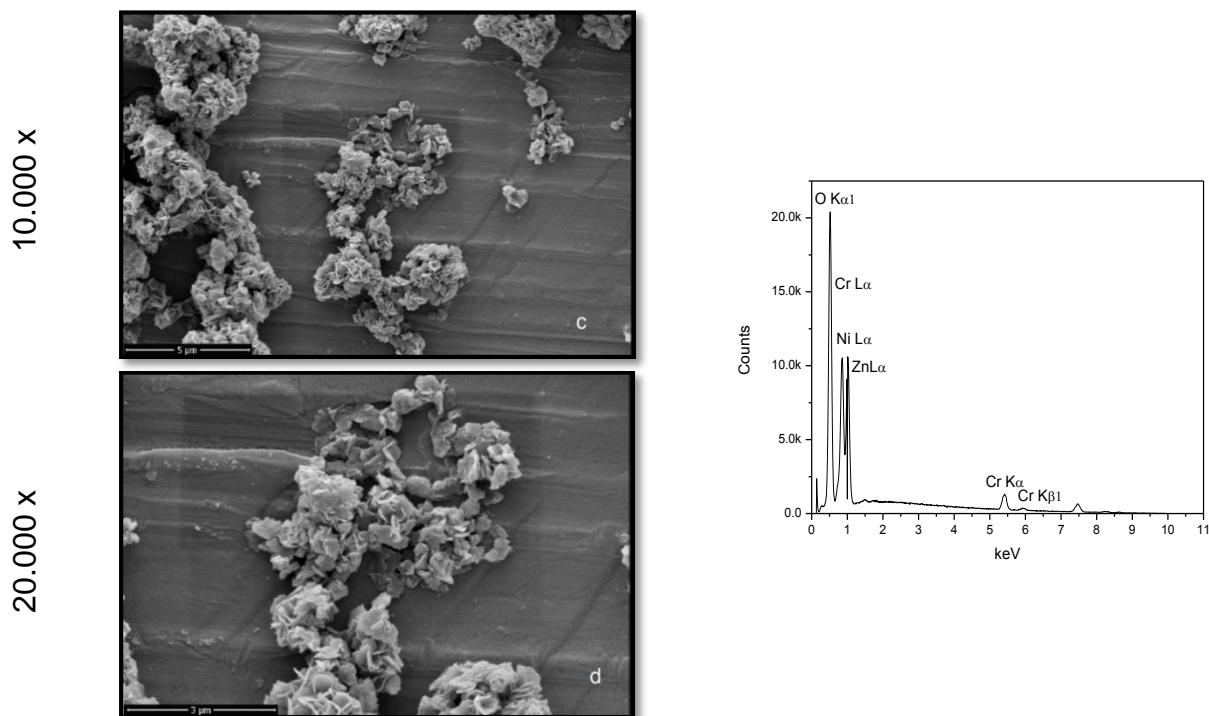
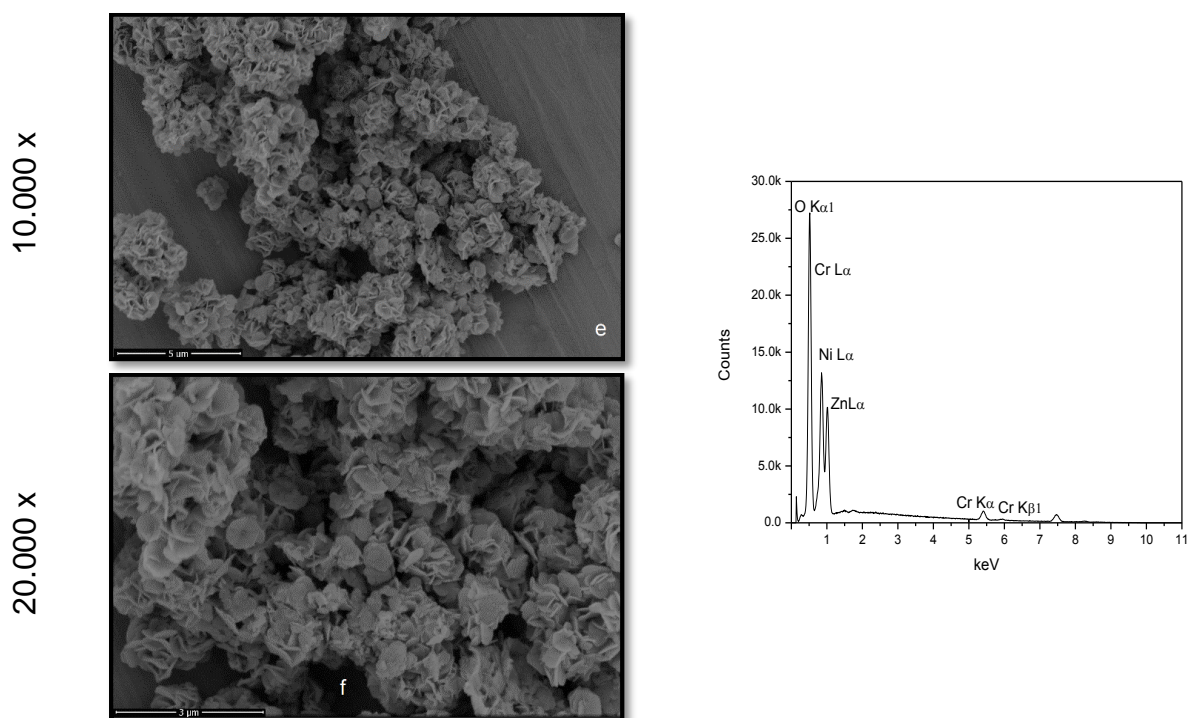


FIGURA 41 - IMAGENS DO HAZnNi APÓS REAÇÃO COM CROMATO (E,F) NAS AMPLIAÇÕES DE 10KX E 20 KX RESPECTIVAMENTE E SUA ANÁLISE EDS.



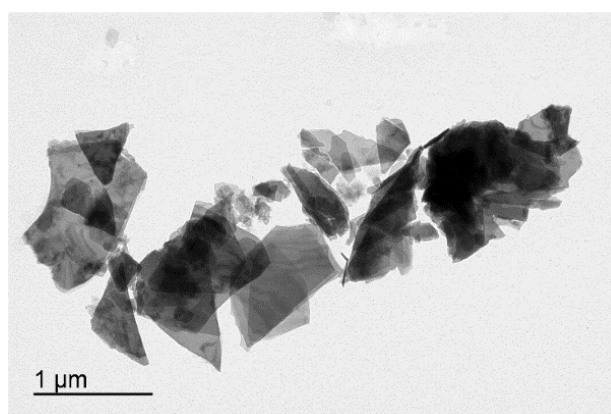
Para o HNZnNi após troca iônica, a fórmula teórica do material é $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CrO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com a substituição de 2 nitratos do HNZnNi por 1 cromato, sendo que a razão entre a percentagem atômica teórica de Ni/Zn de 1,5 e o valor encontrado foi de 1,17. Como a análise por EDS é semiquantitativa, este valor pode conter discrepâncias com a realidade.

Para o HAZnNi após troca iônica, a análise de EDS mostrou-se condizente com o esperado, onde fórmula teórica do material é a mesma para o HNZnNi após troca iônica com cromato $\text{Ni}_3\text{Zn}_2(\text{OH})_8(\text{CrO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo que a razão entre a percentagem atômica observadas de Ni/Zn é de 0,96.

4.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão, juntamente com a técnica de difração de elétrons em área selecionada (SAED), tem por finalidade confirmar a estrutura do material em estudo, através das indexações de alguns planos de difração (*spots*). O HNZn, após contato com íons cromato, teve sua estrutura modificada (FIGURA 34) para $\text{Zn}_2\text{CrO}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ e algum material amorfo não identificado. Esse material amorfo foi detectado na medida de TGA, onde a mistura resultado após troca iônica perde mais material do que o $\text{Zn}_2\text{CrO}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ perderia (resultado não mostrado). Na tentativa de confirmar a identidade do material e identificar algum outro, foram obtidas imagens (FIGURA 42) e análise de difração de elétrons em área selecionada (SAED) (FIGURA 43).

FIGURA 42 - IMAGEM DO HNZn APÓS REAÇÃO COM CROMATO OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.



Assim como observado na microscopia eletrônica de varredura, a morfologia do material reagido se manteve próxima ao do HNZn anteriormente a reação, com formato de placas.

A difração de elétrons padrão do ouro é utilizada pois seus parâmetros de rede e distâncias planares são conhecidos e assim pode-se encontrar a relação entre os raios dos anéis da análise (FIGURA 43 - esquerda) e suas distâncias planares (d) pela seguinte relação (Eq. 15):

$$R = \frac{L \cdot \lambda}{d} \quad (\text{Eq. 15})$$

Assim, a constante do equipamento $L \cdot \lambda$ pode ser encontrado e juntamente aos comprimentos dos spots (R) do HNZn após reação, pode-se encontrar dados de distâncias planares (d) dos mesmos. Os dados padrão de ouro estão mostrados a seguir (TABELA 8):

FIGURA 43 - PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA OURO A 80 KV (ESQUERDA) E DO HNZn APÓS REAÇÃO COM CROMATO (DIREITA).

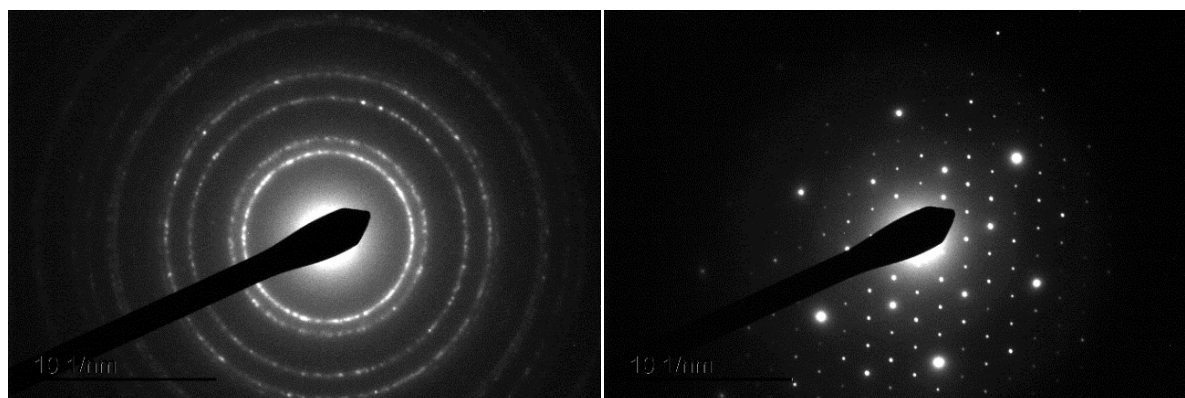
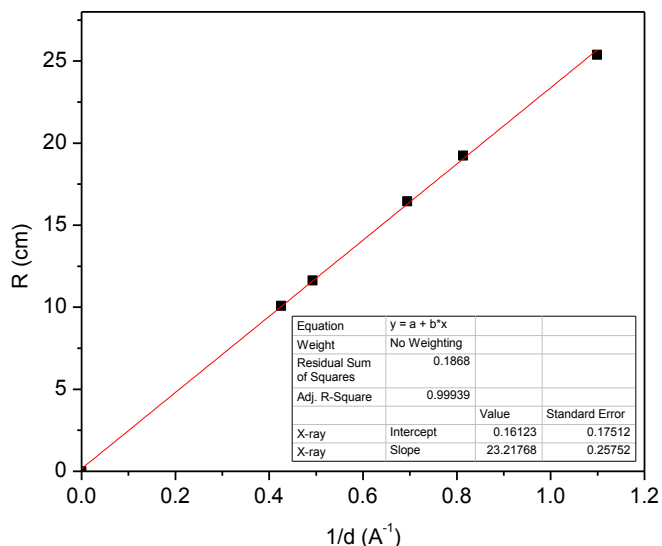


TABELA 8 - INDEXAÇÃO DO PADRÃO DE OURO.

| | hkl | | $h^2+l^2+k^2$ | d (Å) |
|---|-----|---|---------------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 3 | 2,355 |
| 2 | 0 | 0 | 4 | 2,039 |
| 2 | 2 | 0 | 8 | 1,442 |
| 3 | 1 | 1 | 11 | 1,230 |
| 2 | 2 | 2 | 12 | 1,177 |
| 4 | 0 | 0 | 16 | 1,020 |
| 3 | 3 | 1 | 19 | 0,936 |
| 4 | 2 | 0 | 20 | 0,912 |
| 4 | 2 | 2 | 24 | 0,833 |

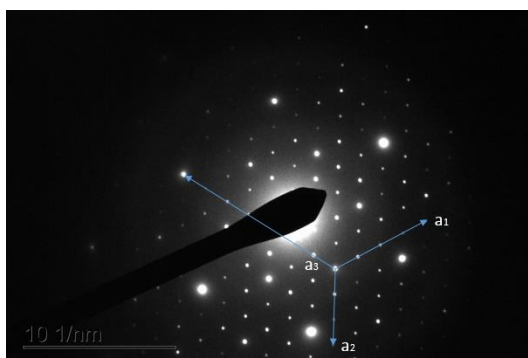
Alguns raios não foram muito visíveis na difração de elétrons do ouro e então alguns pontos então foram eliminados de forma a manter o melhor ajuste possível (FIGURA 44).

FIGURA 44 - RELAÇÃO ENTRE OS RAIOS DOS ANÉIS (R) DO OURO E SEUS VALORES DE DISTÂNCIA INTERPLANAR (d).



Após a obtenção da curva, o espectro de SAED (FIGURA 45) do material lamelar, após a reação, foi avaliado e como observado, a projeção em dois eixos demonstra que a projeção da face sugere uma estrutura hexagonal devido a formação de ângulos de 120° entre as arestas das bases e os comprimentos de um spot a outro (ou os eixos a_1 , a_2 e a_3) serem idênticas.

FIGURA 45 - EIXOS A_1 , A_2 e A_3 TÍPICO DE ESTRUTURA HEXAGONAL COM COMPRIMENTOS ENTRE SPOTS IDÊNTICOS E ÂNGULOS DE 120° .



Além disso, estruturas como ZnO também são hexagonais, o que sugere também que o óxido de zinco cromo ($\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tende a ter estrutura deste tipo.

Após estas observações, foram realizadas medidas entre as distâncias de spots para assimilar com distâncias interplanares obtidas pela técnica de difração de raios x, para verificar que a estrutura é realmente do $\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A figura 46 mostra os resultados encontrados para a difração de elétrons do material. As distâncias interplanares encontradas vão de encontro com os valores encontrados pela técnica de difração de raios x (TABELA 9), confirmando que a espécie obtida é mesmo o $\text{Zn}_2\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

FIGURA 46 - VALORES ENCONTRADOS DE DISTANCIAS INTERPLANARES PARA ÓXIDO DE ZINCO CROMO.

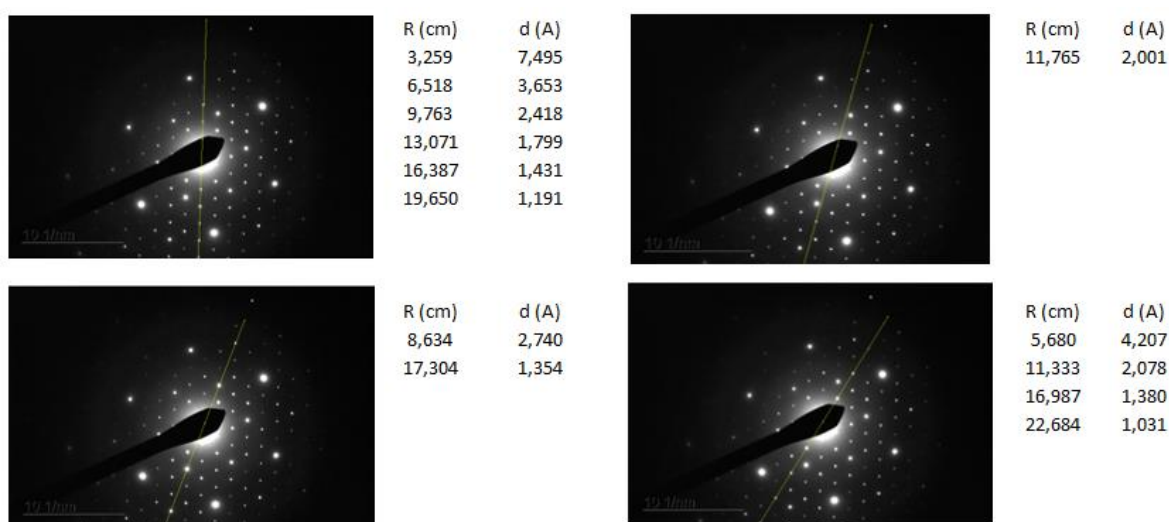


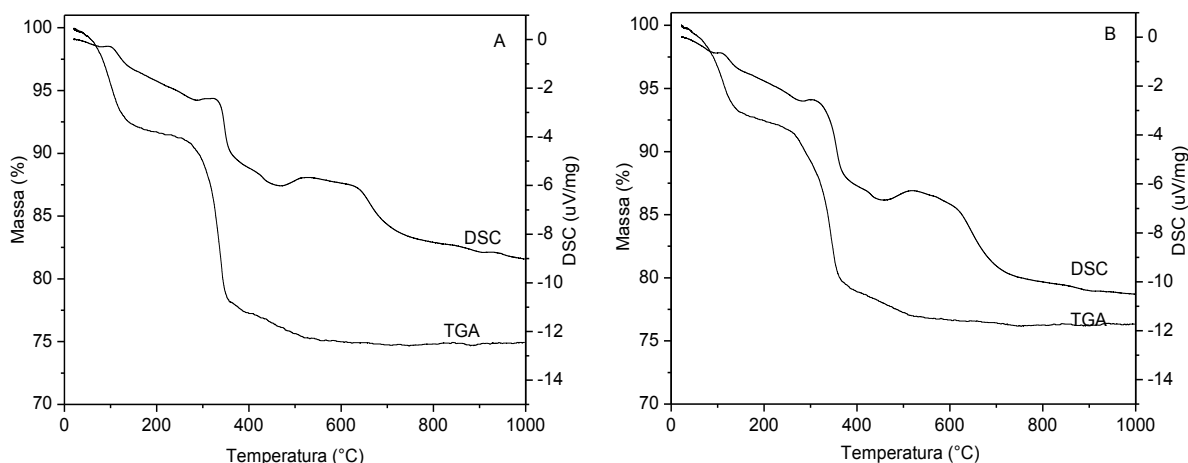
TABELA 9 - DISTÂNCIAS INTERPLANARES OBTIDAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O ÓXIDO DE CROMO ZINCO.

| d (Å) | Intensidade (u.a.) | d (Å) | Intensidade (u.a.) |
|-------|--------------------|-------|--------------------|
| 7,500 | 100 | 1,829 | 12 |
| 4,190 | 20 | 1,767 | 8 |
| 3,650 | 35 | 1,581 | 30 |
| 3,300 | 15 | 1,543 | 8 |
| 2,740 | 40 | 1,528 | 4 |
| 2,570 | 100 | 1,455 | 2 |
| 2,420 | 2 | 1,353 | 7 |
| 2,300 | 2 | 1,288 | 2 |
| 2,200 | 14 | 1,199 | 2 |
| 2,020 | 4 | 1,102 | 2 |
| 1,914 | 2 | 1,027 | 2 |

4.5.5 ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DSC)

Na análise do HNZnNi e HAZnNi após a reação com íons cromato, ambos os materiais apresentam curvas de TGA/DSC praticamente iguais, como esperado, pois após a troca iônica, ambos os materiais deveriam se transformar em hidroxicromato de zinco níquel. A curva de DSC para o material derivado do HNZnNi (FIGURA 47a) apresenta eventos de perda de massa que correspondem ao processo de desidratação, que é associado a picos endotérmicos em 97 °C e 320 °C, os quais ocorrem em 108 °C e 319 °C para o material derivado do HAZnNi. O segundo evento de perda de massa, atribuído a desidroxilação e o processo de decomposição do material (provavelmente mistura de ZnO, NiO e Cr₂O₃) é associado a banda larga no DSC, entre 300 °C e 500 °C.

FIGURA 47 - MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA E VARREDURA DIFERENCIAL CALORIMÉTRICA – DSC) PARA HNZnNi E HAZnNi APÓS REAÇÃO COM CROMATO (A E B RESPECTIVAMENTE).

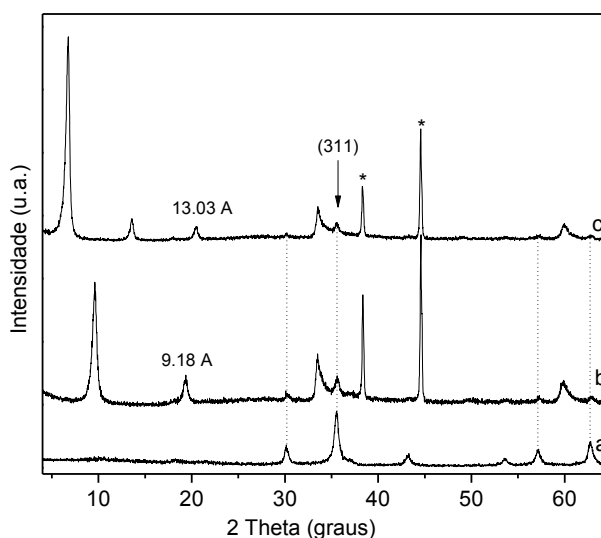


A umidade da amostra à 200 °C foi respectivamente de 8,31% e 7,57% para os materiais derivados do HNZnNi e HAZnNi e o resíduo total de ambos os casos foi de 81,73% e 82,53% em base seca. Considerando a fórmula anidra ideal para os compostos, Ni₃Zn₂(OH)₈(CrO₄), que considera uma troca aniônica completa, o resíduo total esperado para o composto anidro é de 82,81% para os derivados do HNZnNi e HAZnNi (erro menor a 1%). Esta é uma evidência que nos materiais após reação, o nitrato e acetato foram quantitativamente substituídos por íons cromato e que nas análises de EDS, a razão molar Ni:Zn foram subestimados pela técnica.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS

A magnetita (FIGURA 48a) foi caracterizada por DRX, estando de acordo com o padrão ICDD 75-1609 (mostrado no item 1.6), onde são observados picos de difração em $30,20^\circ$, $35,63^\circ$, $43,19^\circ$, $57,16^\circ$ e $62,86^\circ$ (em 2 Theta). O pico de difração mais intenso característico deste material aparece em $35,53^\circ$, sendo indexado como (311). Este pico de maior intensidade está claramente evidenciado também nos HSL magnéticos, além de outros picos de difração de menor intensidade (indicados pela linha tracejada) (FIGURA 48b e c). Os difratogramas dos materiais HNZnNi mag (FIGURA 48b) e o HAZnNi mag (FIGURA 48c) mostram que os materiais consistem de uma mistura física dos respectivos HSL e magnetita.

FIGURA 48 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS MAGNÉTICAS: MAGNETITA (A), HNZNi MAG (B) E HAZnNi-MAG (C). * AI DO PORTA-AMOSTRA



A partir do pico de difração (311) da magnetita, pode-se calcular o tamanho médio das partículas magnéticas aplicando a equação de Scherrer (Eq. 1) (YAMAURA et al., 2008), onde λ é o comprimento de onda ($1,5418 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de Bragg e $\Delta\theta$ se refere a largura na meia altura da radiação do ângulo de difração do pico analisado, em radianos. Utilizando a figura 48c, onde o pico 311 foi gerado em 2θ de $35,53^\circ$, o tamanho médio das partículas aproximado é de $13,3 \text{ nm}$, que é condizente aos valores normalmente encontrados na literatura com este tipo de síntese.

4.7 TESTES DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS

Foram também realizados testes de remoção de íons cromato como os realizados para os HSL E HSDL e todas as condições foram mantidas fixas (temperatura, pH e concentração inicial). Os resultados das capacidades de remoção de íons cromato são respectivamente de 124,0 e 139,0 mg $\text{CrO}_4^{2-}/\text{g}$ para o HNZnNi mag e HAZnNi mag, respectivamente. Esses resultados são menores que aqueles apresentados pelos materiais não magnéticos obviamente pela presença de magnetita como suporte, que não é um trocador aniônico.

A figura 49 mostra uma imagem ilustrativa, demonstrando a vantagem de se utilizar o material magnético removedor de íons cromato.

O Becker da esquerda mostra a solução de cromato a ser tratada e o Becker da direita mostra a solução após a adição do HSDL magnético e aproximação de um ímã. A solução se torna incolor, demonstrando que os íons cromato foram removidos e o magneto atrai o HSDL, sem a necessidade de processos de centrifugação ou filtragem. Uma simples drenagem da solução límpida, separa o material contendo os íons cromato da solução, para posterior descarte ou reuso.

FIGURA 49 - IMAGEM ILUSTRATIVA DA PRINCIPAL VANTAGEM EM SE UTILIZAR MATERIAL LAMELAR COM SUPORTE MAGNÉTICO: SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.



4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS REAGIDOS

Como nos materiais não magnéticos, ambos os materiais tiveram seus íons nitrato trocados por íons cromato, como evidenciado pelos difratogramas de raios x (FIGURA 50) e pelas medidas de espectrofotometria vibracional na região do infravermelho (FIGURA 51). Para o caso do HNZnNi mag, a distância basal passou

de 9,18 Å (FIGURA 50a) para 9,23 Å (FIGURA 50b), enquanto que o HAZnNi mag, distância foi alterada de 13,03 Å para 9,28 Å, o que evidencia a substituição dos íons nitrato pelos íons cromato.

FIGURA 50 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS LAMELARES MAGNÉTICOS ANTES HNZnNi MAG (A) E HAZnNi MAG (C) E APÓS REAÇÃO COM ÍONS CROMATO: HNZnNi MAG (B) E HAZnNi MAG (D). * AI DO PORTA AMOSTRA.

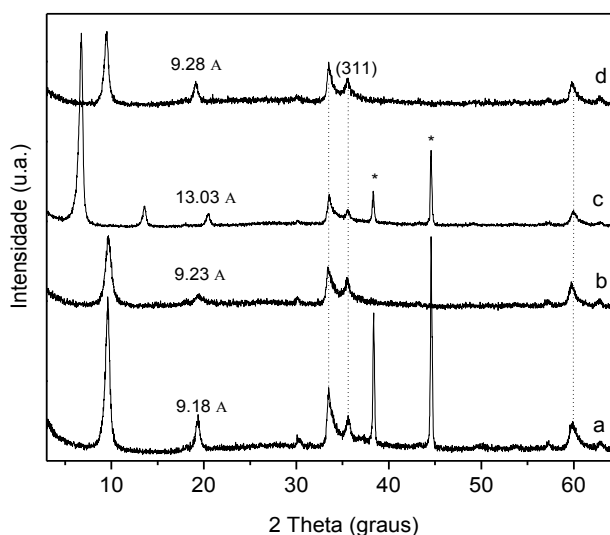
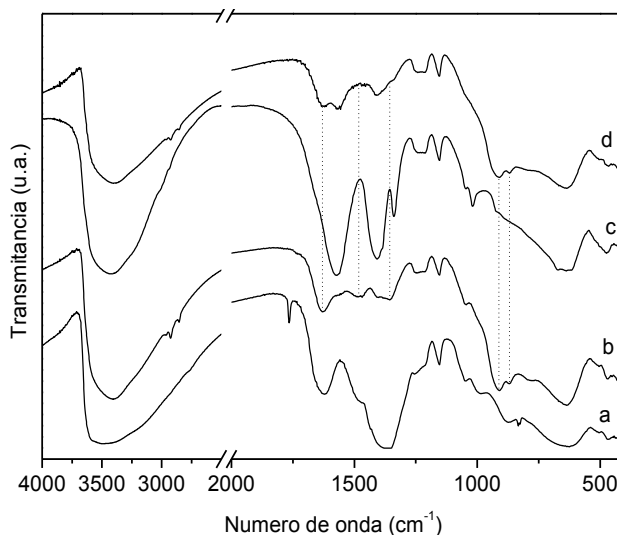


FIGURA 51 - ESPECTROS DE FTIR PARA O HNZnNi MAG (A), HAZnNi MAG (C) E SEUS RESPECTIVOS MATERIAIS APÓS REAÇÃO COM CROMATO (B E D).



O pico 311 evidenciado na figura 50, presente em todas as amostras, sugere que o suporte magnético foi mantido durante a reação.

A análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho para os hidroxissais lamelares com suporte magnético é a mesma realizada para os

hidroxissais lamelares sem suporte magnético, tendo bandas de nitrato e acetato (FIGURA 51a e 51c respectivamente) trocadas por bandas de cromato (FIGURA 51b e 51d).

5. CONCLUSÃO

Os HSLs de zinco e HSDLs de Zn/Ni e foram sintetizados e caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional da região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e análise térmica (TGA/DSC), demonstrando que materiais puros foram obtidos. Após caracterização, os materiais foram utilizados na remoção de íons cromato de soluções aquosas, onde as concentrações foram monitoradas por espectroscopia eletrônica (UV-Vis).

Para promover o processo de separação do material após a reação de remoção de íons cromato, fases magnéticas foram também preparadas para o HSDLs de Zn/Ni.

Após promover as reações de troca iônica dos íons nitrato e acetato por íons cromato em pH= 8,0, o HNZ foi decomposto provavelmente em $Zn_2CrO_5 \cdot H_2O$ e algum material amorfo enquanto que os demais materiais que contêm Zn e Ni tiveram os íons interlamas trocados de forma topotática.

Para os casos do HNZnNi e HAZnNi o espaçamento basal passou de 9,17 Å e 13,07 Å respectivamente, para 9,23 Å. Para o HNZnNi mag e HAZnNi mag, este espaçamento basal passou de 9,18 Å e 13,03 Å para 9,23 Å e 9,28 Å respectivamente. Análises de FTIR mostram a mudança de bandas específicas de nitrato e acetato para bandas de cromato.

Os materiais apresentam alta capacidade de remoção, comparada com a literatura (TABELA 10), de íons cromato de águas, sendo a maior apresentada pelo HNZn (210,1 mg CrO_4^{2-}/g), seguida do HAZnNi (170,1 mg CrO_4^{2-}/g), HNZnNi (144,8 mg CrO_4^{2-}/g), HAZnNi mag (139,0 mg CrO_4^{2-}/g) e HNZnNi mag (124,0 mg CrO_4^{2-}/g), na temperatura de 23°C.

As cinéticas de remoção do HNZnNi e HAZnNi apresentaram modelo de pseudo-segunda ordem. Nas condições utilizadas, o equilíbrio é atingido na ordem de 40 e 20 minutos respectivamente.

Devido a sua síntese fácil e eficiência na remoção de íons cromato, os materiais descritos nesse trabalho possuem grande potencial de aplicações, não só na remediação de efluentes contendo íons cromato (Cr(VI)) mas também na pré-concentração de cromato, quando os materiais podem adicionados em colunas empacotadas, para fins analíticos variados.

TABELA 10 - CAPACIDADE DE REMOÇÃO DE CROMATO POR DIFERENTES ESPÉCIES VISTAS NA LITERATURA.

| Material | Condições | Remoção (mg CrO ₄ ²⁻ /g) | Remoção (mg Cr(VI)/g) | Ref. |
|---|------------------|--|-----------------------|----------------------------|
| Carbono Granular Ativado com HNO ₃ | pH 7,0 | 78,03 ^a | 34,98 | Singha et al., (2013) |
| Carbono Granular Ativado com HNO ₃ | pH 4,0 e T= 30°C | - | 6,40 | Huang et al., (2009) |
| Carbono Granular Modificado com HNO ₃ | pH 4,0 e T= 30°C | - | 16,1 | Huang et al., (2009) |
| Resíduos de carvão Ativado tratado com H ₂ SO ₄ | pH 2,0 e T=28 °C | - | 7,48 | Ghosh, (2009) |
| Zeólita (Clinoptilolite) modif. com Pb | T= 25°C | 81,20 ^b | - | Faghihian e Bowman, (2005) |
| Zeólita (Clinoptilolite) modif. com Ag | T= 25°C | 89,32 ^b | - | Faghihian e Bowman, (2005) |
| Compósito magnético de hidrotalcita-óxido de ferro | pH 7,0 e T= 25°C | 57,8 ^a | 25,93 | Toledo et al., (2013) |
| Compósito magnético de hidrotalcita-óxido de ferro | pH 7,0 e T= 30°C | 107,8 ^a | 48,31 | Toledo et al., (2013) |
| Hidróxido Duplo Lamelar MgAl-Cl | pH 9,0 e T= 30°C | 165,9 ^a | 65,0 ^a | Carriazo et al., (2007) |
| Hidróxido Duplo Lamelar ZnAl-Cl | pH 9,0 e T= 30°C | 145,0 ^a | 74,36 ^a | Carriazo et al., (2007) |
| Hidróxido Duplo Lamelar Co/Al-CO ₃ | pH 7,5 e T= 30°C | 33,46 ^a | 15,0 | Manayil et al., (2011) |
| Hidróxido Duplo Lamelar Co/Al-NO ₃ | pH 7,5 e T= 30°C | 100,38 ^a | 43,0 | Manayil et al., (2011) |
| Hidróxido Duplo Lamelar Co/Al-NO ₃ (hidrólise de hexamina) | pH 7,5 e T= 30°C | 140,54 ^a | 63,0 | Manayil et al., (2011) |
| Hidroxinitrato Zn | pH 8,0 e T=23°C | 210,1 | 94,18 ^a | pt |
| Hidroxinitrato de Zn/Ni | pH 8,0 e T=23°C | 144,8 | 64,91 ^a | pt |
| Hidroxiacetato de Zn/Ni | pH 8,0 e T=23°C | 170,1 | 76,25 ^a | pt |
| Hidroxinitrato de Zn/Ni Magnético | pH 8,0 e T=23°C | 124,0 | 55,59 ^a | pt |
| Hidroxiacetato de Zn/Ni Magnético | pH 8,0 e T=23°C | 139,0 | 62,31 ^a | pt |

^avalores calculados por Peso Molecular. ^b Valores aproximados de gráficos e calculados. pt presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **SolidStateIonics**, 178, 1143-1162, 2007.
- ARIZAGA, G.G.C. **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. Tese de doutorado, Dep. De Química, UFPR, 2008.
- ARULRAJ, J.; RAJAMATHI, J. T.; PRABHU, K. R.; RAJAMATHI, M. Anionic clays as hosts for anchored synthesis: Interlayer bromination of maleate and fumarate ions in nickel-zinc layered hydroxy double salt. **Solid State Sciences**, v 9, p 812-816, 2007.
- BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate. **Solid State Sciences**, v 11, p 330-335, 2009.
- BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; Synthesis, characterization and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxy nitrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v 179, p 49-55, 2006.
- BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$. **Journal of Solid State Chemistry**, v 180, p 1171–1179, 2007.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011.
- CARRIAZO, D.; ARCO, M.; MARTÍN, C.; RIVES, V. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). **Applied Clay Science**, v 37, p 231-239, 2007.
- CHANG, Q.; ZHU, L.; LUO, Z.; MIN, L.; SUICHENG, Z.; TANG, H. Sono-assisted preparation of magnetic magnesium–aluminum layered double hydroxides and their application for removing fluoride. **UltrasonicsSonochemistry**, v 18, p 553-561, 2011.

- CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG, J.; LI, W.; ZHOU, J.; SHAO, L.; QIAN, G. Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v 243, p 152-160, 2012.
- CHOY, J. H.; KWON, Y. M.; HAN, K. S.; SONG, S. W.; CHANG, S. H. Intra- and inter-layer structures of layered hydroxy double salts, Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)₂(CH₃CO₂)_{2x}·nH₂O. **Materials Letters**, v 34, p 356-363, 1998.
- CHUMMING, J.; XIANGQIN, L. Electrochemical synthesis of Fe₃O₄-PB nanoparticles with core-shell structure and its electrocatalytic reduction toward H₂O₂. **JournalSolidStateElectrochem.**, v 13, p 1273-1278, 2009.
- CONCEIÇÃO, L., PERGHER, S. B. C., Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v 30, p 1077-1081, 2007.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v 33, p 159-171, 2010.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Layered double hydroxides: inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. **Química Nova**, 33, no.1, São Paulo, 2010.
- CURSINO, A. C. T.; **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. Dissertação de mestrado. DEP> DE QUIMICA, UFPR, 2011.
- DJEBBI, M. A.; BRAIEK, M.; HIDOURI, S.; NAMOUR, P.; RENAULT, N. J.; AMARA, A. B. H. Novel biohybrids of layered double hydroxide and lactate dehydrogenase enzyme: Synthesis, characterization and catalytic activity studies. **Journal of Molecular Structure**, v 1105, p 381-388, 2016.
- EILI, M.; SHAMELI, K.; IBRAHIM, N. A.; AHMAD, M, B.; YUNUS, W. M. The effect of the divalent metal on the intercalation capacity of stearate anions into layered double hydroxide nanolayers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v 22, p 63-69, 2015.

- ELMETWALLY, A. E.; ESHAQ, G. (Mg–Zn)–Al layered double hydroxide as a regenerable catalyst for the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate. **Journal of Molecular Liquids**, v214, p 1-6, 2016.
- FAGHIHIAN, H.; BOWMAN, R. S. Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. **Water research**, v 39, pg 1099-1104, 2005.
- FAJAROH, F.; SETYAWAN, H.; WIDIYASTUTI, W.; WINARDI, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method
- FERENCZ, Z.; SZABADOS, VARGA, G.; CSENDES, Z.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z.; CARLSON, S.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. Mechanochemical synthesis and intercalation of Ca(II)Fe(III)-layered double hydroxides. **Journal of SolidStateChemistry**, v 233, p 236-243, 2016.
- FROIS, S. R.; **Utilização de fases minerais direcionadas para a concentração e especiação de íons Cr(III) e Cr(VI)**.Dissertação, Dep. De Química, UFPR, 2010.
- GAGO, S.; PILLINGER, M.; SANTOS, T. M.; GONÇALVES, I. Zn-Al Layered Double Hydroxide Pillared by Different Dicaroxylate Anions. **Ceramics**, v 48, p 155-158, 2004.
- GAIHRE, B.; KHIL, M. S.; LEE, D. R.; KIM, H. Y. Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study, **Int. J. Pharm**, v 365, p 180–189, 2009.
- GHOSH, P. K. Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v 171, p 116-122, 2009.
- HONGO, T.; LEMURA, T.; SATOKAWA, S.; YAMAZAKI, A. Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts. **Applied Clay Science**, v 48, p 455-459, 2010.
- HOYO, C. D. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, v 36, p 103-121, 2007.
- HUANG, G.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. G. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid. **ChemEng J**, v 152, p 434-439, 2009.

HUANG, Y. CHEN, X.; DENG, Y.; ZHOU, D.; WANG, L. A novel nickel catalyst derived from layered double hydroxides (LDHs) supported on fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) for rosin hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v 269, p 434-443, 2015.

in an aqueous system. **Advanced Powder Technology**, v 23, p 328- 333, 2012.

JAERGER, S. **Compósitos de Polietileno de baixa densidade contendo Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares organofílicos e organofóbicos**. Dissertação, Dep. de Engenharia e Ciência dos Materiais, PIPE, UFPR, 2013.

JAERGER, S.; ZIMMERMANN, A.; ZAWADZKI, S. F.; WYPYCH F. Zinc Layered Hydroxide Salts: Intercalation and Incorporation into Low-Density Polyethylene. **Polímeros**, v 24, p 673-682, 2014.

JIN, M.; LI, W.; SPILLANE, D. E. M.; GERALDES, C. F.; WILLIAMS, G. R.; BLIGH, S. W. Hydroxy double salts intercalated with Mn(II) complexes as potential contrast agents. **Solid State Sciences**, v 53, p 9-16, 2016.

KAASSIS, A. Y.; XU, S. M; GUAN, S.; EVANS, D. G.; WEI, M.; WILLIAMS, G. R. Hydroxy double salts loaded with bioactive ions: Synthesis, intercalation mechanisms, and functional performance. **Journal of Solid State Chemistry**.

KOZAI, N.; MITAMURA, H.; FUKUYAMA, H.; ESAKA, F.; KOMARNENI, S.

KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates – Novel Class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v 109, p 47-54, 2000.

LAGALY, G. Pesticide-Clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, v 18, p 205-209, 2001.

LEAL, R. **Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons urânio**. Dissertação, Área de Tecnologia Nuclear – Materiais, USP, 2006.

LERF, A., Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v 65, p 553-563, 2004.

- LI, C.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media. **Catalysis Today**, v 247, p 163-169, 2015.
- LI, S.; SHEN, Y.; XIAO, M.; LIU, D.; FA, L.; WU, K. Intercalation of 2,4-dihydroxybenzophenone-5-sulfonate anion into Zn/Al layered double hydroxides for UV absorption properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v 20, p 1280-1284, 2014.
- LOUËR, M.; LOUËR, D.; GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc. I. Classification structurale. **Acta Crystallographica**, v 29, p 1696-1703, 1973.
- LV, W.; YANG, L.; FAN, B.; ZHAO, Y.; CHEN, Y.; LU, N.; LI, R. Silylated Mg/Al LDHs intercalated with MnO₂ nanowires: Highly efficient catalysts for the solvent-free aerobic oxidation of ethylbenzene. **Chemical Engineering Journal**, v 263, p 309-316, 2015.
- MACHINGAUTA, C. Synthesis, Characterization and Application of Two-Dimensional Layered Metal Hydroxides for Environmental Remediation Purposes. **Marquette University**, Dissertations, 2009.
- MAJONI, S.; SU, S.; HOSSENLOPP, J. M. The effect of boron-containing layered hydroxy salt (LHS) on the thermal stability and degradation kinetics of poly (methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v 95, p 1593-1604, 2010.
- MANAYIL, J. C.; SANKARANARAYANAN, S.; BHADORIA, D. S.; SRINIVASAN, K. Co/Al-CrO₄ Layered Double Hydroxides as Selective Oxidation Catalysts at Room Temperature. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v 50, p 13380-13386, 2011,
- MARANGONI, R. **Materiais Multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares e Dispersos em Polímeros**. Tese de doutorado, Dep. de Química, UFPR, 2009.
- MARTIN, M. J. S.; CRUZ, M. S., ANDRADES, M. S.; CAMAZANO, M. S. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of

pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. **Applied Clay Science**, v 31, p 216-228, 2006.

Materials Letters v. 62, p. 645-647, 2008.

MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. **Inorganic Chemistry**, v 32, p 1209-1215, 1993.

MOSTAEDI, M. T.; GHASSABZADEH, H.; MARAGHEH, M. G.; AHMADI, S. J.; TAHERI, H. Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v 27, p 299-308, 2010.

MURAKAMI, S.; HOSONO, T.; JEYADEVAN, B.; KAMITAKAHARA, M.; LOUKU, K. Hydrothermal synthesis of magnetite/hydroxyapatite composite material for hyperthermia therapy for bone cancer, **Journal Ceramics Soc.**, v 116, p 950–954, 2008.

NEWMAN, S. P.; JONES, W.; Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v 148, p 26-40, 1999.

NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v 99, p 3935-3948, 2008.

NITYASHREE, N; RAJAMATHI, M. Interstratified composite of the anionic clays, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Ni_3Zn_2(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, by delamination-costacking. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 74, 1164-1168, 2013.

OKADA, T.; MORITA, T.; OGAWA, M. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-clays as adsorbents for phenol and chlorinated phenols from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v 29, p 45-53, 2005.

PAPASPYRIDES, C. D.; KILIARIS, P. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardance. **Progress in Polymer Science**, v 35, p 902-958, 2010.

RAI, D.; EARY, L. E. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. **Environ. Science Technology**, v 22, p 972-977, 1988.

- RAJAMATHI, J. T.; RAVISHANKAR, N.; RAJAMATHI, M. Delamination–restacking behaviour of surfactant intercalated layered hydroxy double salts, $M_3Zn_2(OH)_8(\text{surf})_2 \cdot 2H_2O$ [M = Ni, Co and surf = dodecyl sulphate (DS), dodecyl benzene sulphonate (DBS)]. **Solid State Sciences**, v 7, p 195-199, 2005.
- ROJAS, R. M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K. Synthesis and cation distribution of the spinel cobaltites $Cu_xMyCo_{3-(x+y)}O_4$ (M = Ni, Zn) obtained by pyrolysis of layered hydroxide nitrate solid solutions. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 3263-3267, 1999.
- ROJAS, R.; BARRIGA, C.; ULIBARRI, M, A.; RIVES, V. Intercalation of vanadate in Ni, Zn Layered hydroxyacetates. **Journal of Solid State Chemistry**, v 177, p 3392-3401, 2004.
- ROJAS, R.; ULIBARRI, M. A.; BARRIGA, C.; RIVES, V. Chromate intercalation in Ni–Zn layered hydroxide salts. **Applied Clay Science**, v 49, p 176-181, 2010.
- ROJAS, R.; BARRIGA, C.; ULIBARRI, M. A.; MALET, P.; RIVES, V. Layered Ni(II)-Zn(II) hydroxyacetates. Anion exchange and thermal decomposition of the hydroxysalts obtained. **Journal of Materials Chemistry**, v 12, p 1071-1078, 2002.
- SENA, M.; COLLINS, C.; COLLINS, K.; SCARMINIO, I. Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr(VI) em solução aquosa. **Química Nova**, v 24, p 331-338, 2001.
- SHAO, M.; NING, F.; ZHAO, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X.; Preparation of $Fe_3O_4@SiO_2@Layered$ Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins. **Journal of the American chemical society**, v 134, p 1071-1077, 2012.
- SHARMA, Y. C.; Adsorption of Cr (VI) onto Wollastonite: Effect of pH. **Indian Journal of Chemical Technology**, v 8, p 186-190, 2001.
- SINGHA, S.; SARKAR, U.; LUHARUKA, P. Functionalized granular activated carbon and surface complexation with chromates and bi-chromates in wastewater. *Science of the Total Environment*, v 447, p 472-487, 2013.
- STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R.; Infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate. **Journal of Solid State Chemistry**, v 2, p 252-255, 1971.

- Synthesis and characterization of nickel-copper hydroxide acetate, $\text{NiCu}(\text{OH})_{3.1}(\text{OCOCH}_3)_{0.9} \cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 89, p 123-131, 2006.
- TAKEI, T.; MIURA, A.; KUMADA, N. Soft-chemical synthesis and catalytic activity of Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides (LDHs) intercalated with anions with different charge density. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v 2, p 289-296, 2014.
- THOMAS, N.; Mechanochemical synthesis of layered hydroxy salts. **Materials Research Bulletin**, v 47, p 3568-3572, 2012.
- TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de Cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado Hidrotalcita-óxido de ferro: Estudo cinético e de equilíbrio. **Química Nova**, 36, 419-425, 2013.
- UNLU, N.; EWSOZ, M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolimeric sorbent from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v 136, p 272-280, 2006.
- WYPYCH, F.; ARIZAGA, G. G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C. Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 283, p 130-138, 2005.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA K. G. Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. **Interface Science and Technology**, v 1, p 2, 2004.
- XU, X. Q.; ZHAO, L.; GUO, X. J.; WANG, S. F.; YU, T.; LIU, S. M.; LIU, H. H.; ZHANG, L. R.; LI, B. J. Intercalation of layered HMMoO_6 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) with oligomeric polyhydroxyacetato-Cr(III) species and propping up of HMMoO_6 with chromium oxide as pillars. **Polyedron**, v 97, p 208-214, 2015.
- YAMAURA, M.; HORITA, A. S.; ODA, H. T. Y.; STOPA, L. C. B. Caracterização das partículas magnéticas de quitosana. **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**. 2008.
- YANG, F.; SUN, S.; CHEN, X.; CHANG, Y.; ZHA, F.; LEI, Z. Mg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from water. **Applied Clay Science**, v 123, p 134-140, 2016.

- YANG, N.; ZHU, S.; ZHANG, D.; XU, S. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal.
- ZHANG, Q. L.; LIN, Y. C.; CHEN, X.; GAO, N. Y. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. **Journal of Hazardous Materials** v 148, p 671–678, 2007.
- ZHANG, X.;JI, L.; WANG, J.; LI, R.; LIU, Q.; ZHANG, M.; LIU, L. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions by magnetic Mg-Al layered double hydroxide intercalated with citrate: Kinetic and thermodynamic investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v 414, p 220-227, 2012.
- ZHOU, Q.; CHEN, F.; WU, W.; BU, R.; LI, W.; YANG, F. Reactive orange 5 removal from aqueous solution using hydroxyl ammonium ionic liquids/layered double hydroxides intercalation composites. **Chemical Engineering Journal**, v 285, p 198-206, 2016.
- ZONGO, I.; LECLERC, J. P.; MAIGA, H. A.; WÉTHÉ, J.; LAPICQUE, F. Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes. **Separation and Purification Technology**, v 66, p 159-166, 2009.

ANEXO I

/ xdot(1) é a equação dQt/dt HNZnNi

x0(1)=0

global k

global Q

k=0.0346

Q=32.80

function **xdot**=m(t, x)

 global k

 global Q

xdot(1)=k*(Q-x(1))^2

endfunction

t0=0

t=t0:0.1:120

x=ode("rk",t0,x0,t,m)

z=[0,1.5,5,15,30,60,120]

v=[0,26.07,29.58,30.38,31.79,32.18,32.81]

xset('window',0)

plot(t,x,'-')

plot(z,v,'.')

xlabel('Tempo (min)')

ylabel('Quantidade Removida de Cromato (mg/g)')

// xdot(1) é a equação dQt/dt HAZnNi

x0(1)=0

global k

global Q

k=0.0081

Q=33.00

function **xdot**=m(t, x)

 global k

 global Q

```
xdot(1)=k*(Q-x(1))^2  
endfunction  
t0=0  
t=t0:0.1:120  
x=ode("rk",t0,x0,t,m)  
z=[0,2,6,10,15,30,45,60,120]  
v=[0,15.37,22.80,24.69,27.10,28.00,28.57,31.07,32.33]  
xset('window',0)  
plot(t,x,'r-')  
plot(z,v,'r.')  
xlabel('Tempo (min)')  
ylabel('Quantidade Removida de Cromato (mg/g)')
```