



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE-UERN  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS-FANAT  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS-PPGCN  
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS-MCN



KALINE AMORIM CARVALHO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO HÍBRIDO  
HIDROTALCITA/HIDROXIAPATITA NA ADSORÇÃO DE METAIS**

MOSSORÓ – RN  
2019

KALINE AMORIM CARVALHO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO HÍBRIDO  
HIDROTALCITA/HIDROXIAPATITA NA ADSORÇÃO DE METAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Naturais.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Luiz Di Souza

Coorientadora: Prof<sup>o</sup> Dra. Anne G. Dias Santos Caldeira

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

**Catálogo da Publicação na Fonte.**  
**Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

C331s Carvalho, Kaline Amorim

Síntese, caracterização e aplicação do híbrido hidrotalcita-hidroxiapatita na adsorção de metais. / Kaline Amorim Carvalho. - Mossoró, RN, 2019.

137p.

Orientador(a): Prof. Dr. Luiz Di Souza.

Coorientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Água produzida. 2. Adsorção. 3. HDL. 4. Hidrotalcita. 5. Hidroxiapatita. I. Souza, Luiz Di. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

KALINE AMORIM CARVALHO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO HÍBRIDO  
HIDROTALCITA/HIDROXIAPATITA NA ADSORÇÃO DE METAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciências Naturais.

Data da defesa: 15 de março de 2019.

**Comissão Examinadora**

---

Profº Dr. Luiz Di Souza (Orientador)

---

Profª Dra. Anne G. Dias Santos Caldeira (Coorientadora)

---

Profº Dr. Vínicius Patrício da Silva Caldeira

---

Profº Dr. Kalyanne Keyly Pereira Gomes

Dedico a Deus parte da minha conquista, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, meu acaento e aos meus pais Lucineide Amorim e Antonio Dantas, que foram e sempre ser3o meus melhores e maiores presentes, minha base.

## AGRADECIMENTOS

O meu primeiro e maior agradecimento vai ao meu pai celestial, **Deus**, pela dádiva da vida, por me conceder a realização de tantos sonhos e por ser meu maior abrigo nos momentos difíceis, guiando e mostrando que todos as etapas vividas são ensinamentos fundamentais para meu crescimento. Obrigada Deus por tudo e por permitir a entrada na minha vida de todos que contribuíram para meu progresso.

Aos meus pais, **Antonia Lucineide A. Carvalho** e **Antonio Dantas de Carvalho**, que sempre emitem boas energias e acreditam no meu potencial, em alguns momentos até mais do que eu mesma. A minha mãe, principalmente, pelas orações nos momentos de dificuldade e a Mãe Rainha sempre lhe atendia e derramava sua benção sobre mim.

A minha amada, amiga, querida, confidente e única irmã **Karola C. A. Carvalho**, que contribui indiretamente para a realização de mais um sonho acadêmico. E sempre esteve pronta e disponível quando precisei para conversar e, principalmente, aconselhar como amiga e irmã que só quer o meu bem.

Aos meus avós maternos, **Francisca Amorim** (Maeota) e **Tião Davi** (Paeoto), que são meus segundos pais, pelos quais tenho um amor grandioso e sou grata pelos princípios que me ensinaram.

A uma pessoa que desde 2012 passou a participar da minha vida, compartilhando e contribuindo grandiosamente para minha carreira profissional e pessoal. Só tenho a agradecer por todas as ajudas, companhia, amor e pelo colo e acalento nos momentos delicados. Obrigada meu companheiro, **Paulo Ricardo**, por todos os momentos.

A todo o corpo docente e equipe técnica, do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN, pela ciência e ajudas repassadas durante essa etapa de pós-graduação.

Agradeço, especialmente, ao meu orientador e excelente profissional, professor Luiz Di Souza, por ter me dado essa chance de fazer parte do seu grupo de pesquisa, sem ao menos me conhecer. Grata pela paciência, pelo conhecimento compartilhado e por estar sempre disponível a discutir e sanar minhas interrogações. Obrigada professor, só tenho a lhe desejar muitas felicidades pessoais e profissionais.

Aos professores, **Anne Gabriella** e **Vinícius Patrício**, pela dedicação, profissionalismo e suas significativas contribuições transmitidas, que contribuíram para minha formação. Sem falar no relacionamento amigável e carismático para com todos os alunos.

Aos membros, no geral, que compõem o Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM, em especial a algumas pessoas com quem estabeleci maior laço de amizade, mediante viagens para congressos e conversas diárias: **Jesyka Guedes, Adriana Paula, Miguel Martins e Rafael Barbalho**. Grata também a **Tamara e Joice** pelas ajudas e conhecimento repassado em termos de uso do laboratório.

Ao Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados - CSAMA, pelo apoio na realização de análises e ao professor responsável pelo conhecimento repassado; ao Centro de Pesquisas de Ciências Vegetais do Semiárido – CPVSA e ao Laboratório de Catálise e Petroquímica – LCP.

Enfim, as pessoas que, de um modo geral, contribuíram de forma particular nesta minha caminhada.

Aos colegas que estavam e continuam em busca do aperfeiçoamento profissional, desejo-lhe acima da vitória, a perseverança e a fé de que tudo irá dar certo para todos nós e que Deus estará nos guindo sempre para os melhores caminhos: **Neto Damasceno, Ana Luiza, Adriene, Ruilyanne, etc.**

Agradeço, também, a todos que contribuíram de alguma forma para meu sucesso e crescimento como pessoa. Só tenho a dizer a cada um de vocês que sou e serei o resultado da confiança e da força de cada um de vocês.

Por fim, agradeço ao mundo por mudar as coisas, por nunca as fazer serem da mesma forma, pois assim não teríamos o que pesquisar, o que descobrir, inovar, o que fazer.

## RESUMO

Inúmeras são as menções direcionadas aos impactos ambientais, como por exemplo, a exploração do petróleo que é um recurso natural derivado da decomposição bacteriana de fósseis e que gera ao longo da cadeia de produção um efluente líquido, denominado de água produzida (AP). Em meio a composição química complexa da AP, investiga-se o desenvolvimento de materiais eficientes na remoção de poluentes e que tenham um baixo custo associado à sua obtenção. Dessa forma, esse trabalho teve por objetivo sintetizar as argilas hidrotalcita (HT), hidroxiapatita (HAp) e um híbrido da hidrotalcita/hidroxiapatita (HT/HAp), utilizando o método de coprecipitação com pH variável e aplicá-las na remoção dos metais bário, cálcio e magnésio. Com a aplicação da metodologia e obtenção dos materiais, estes foram caracterizados pelas técnicas DRX, FRX, FT-IR, TGA/DTGA, Teste de basicidade de Hammett, MEV e BET. As análises confirmaram a obtenção das estruturas cristalinas almejadas, segundo morfologia esperada para cada uma das amostras (estrutura lamelar e granular), bem como a presença de fases não esperadas. Altas áreas específicas e estabilidade térmica, em termos de argilas, foram obtidas, bem como a presença de sítios básicos ativos nas três estruturas, porém em diferentes quantidades. Com a aplicação dos materiais na remoção dos metais, visualizou-se que a HT apresentou remoção mais significativa para o bário, aproximadamente 10% em 120 minutos; a HAp removeu percentuais significativos de magnésio (~34%) em 2,5 minutos e de bário (~16%) em 120 minutos e o híbrido HT/HAp só foi eficiente na remoção de bário (~4% em 10 minutos). Para o cálcio não se obteve uma remoção significativa nas condições os quais os testes foram realizados. Assim a HAp foi a que apresentou maiores percentuais de remoção dos metais bário e magnésio, no entanto é a que apresenta os maiores índices de dureza, fator comumente indesejável para setor industrial, se comparada as outras amostras. As argilas têm seus benefícios que são interessantes para inúmeras áreas, devido ao seu baixo custo e neste caso, exibiu capacidade de remoção de metais, que causam danos seríssimos ao meio ambiente.

**Palavras-chave:** Água produzida, adsorção, HDL, hidrotalcita, hidroxiapatita.

## ABSTRACT

There are countless indications that environmental impacts are being exploited, such as the exploitation of oil, which is a natural resource derived from the bacterial decomposition of fossils and which generates a liquid effluent, known as produced water (AP), throughout the production chain. In the middle of the complex chemical composition of PA, we investigate the development of efficient materials in the removal of pollutants and that have a low cost associated with their obtaining. Thus, the objective of this work was to synthesize hydrotalcite (HT), hydroxyapatite (HAp) clays and a hydrotalcite / hydroxyapatite (HT / HAp) hybrid using the co-precipitation method with variable pH and apply them in the removal of metals barium, calcium and magnesium. With the application of the methodology and obtaining the materials, these were characterized by the techniques DRX, FRX, FT-IR, TGA / DTGA, Hammett basicity test, SEM and BET. The analyzes confirmed the obtaining of the desired crystalline structures, according to the expected morphology for each of the samples (lamellar and granular structure), as well as the presence of unexpected phases. High specific areas and thermal stability in terms of clays were obtained, as well as the presence of active basic sites in the three structures, but in different amounts. With the application of the materials in the removal of the metals, it was visualized that the HT showed more significant removal to the barium, approximately 10% in 120 minutes; the HAp removed significant percentages of magnesium (~ 34%) in 2.5 minutes and barium (~ 16%) in 120 minutes and the HT / HAp hybrid was only efficient at removing barium (~ 4% in 10 minutes). For calcium there was no significant removal under the conditions under which the tests were performed. Thus, HAp presented the highest percentages of removal of barium and magnesium metals, however, it is the one with the highest hardness indexes, a factor that is undesirable for the industrial sector, when compared to other samples. Clays have their benefits that are interesting for numerous areas due to their low cost and in this case exhibited the ability to remove metals, which cause very serious damage to the environment.

**Keywords:** Water produced, adsorption, HDL, hydrotalcite, hydroxyapatite.

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de difração
$\emptyset$	Diâmetro de poro
<b>3R</b>	Grupo de espacial referente a simetria romboédrica
<b>Å</b>	Ångström
<b>AB</b>	Azul de Bromotimol
<b>AM</b>	Alaranjado de Metila
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>AP</b>	Água Produzida
<b>ATD</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>Ba</b>	Bário
<b>BC</b>	Biochar
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett e Teller
<b>BJH</b>	Barret, Joinet e Halenda
<b>Ca</b>	Cálcio
<b>COD</b>	Crystallography Open Database
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CPVSA</b>	Centro de Pesquisas de Ciências Vegetais do Semiárido
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>DTG</b>	Diferencial Termogravimétrica
<b><math>d_{(hkl)}</math></b>	Distância interplanar entre os planos (hkl)
<b>F</b>	Fenolftaleína
<b>FRX</b>	Espectrometria de Fluorescência de raios-X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum - Largura à meia altura
<b>HAp</b>	Hidroxiapatita
<b>HDL</b>	Hidróxido Duplo Lamelar
<b>hkl</b>	Índices de Miller
<b>HT/HAp</b>	Hidrotalcita/Hidroxiapatita
<b>HT</b>	Hidrotalcita

<b>ICSD</b>	Inorganic Crystal Structure Database
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry - União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>KPa</b>	KiloPascal – unidade de medida de pressão
<b>LAMOp</b>	Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas
<b>LACAM</b>	Laboratório de Catálise, Meio Ambiente e Materiais
<b>Mg</b>	Magnésio
<b>mEq.</b>	Miliequivalentes
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de varredura
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>P<sub>63/mmc</sub></b>	Grupo de espacial referente a simetria hexagonal
<b>P/P<sub>0</sub></b>	Pressão Relativa
<b>P<sub>0</sub></b>	Pressão de saturação
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>POA's</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>R<sub>Mg/Al</sub></b>	Razão Magnésio/Alumínio
<b>R<sub>Ca/P</sub></b>	Razão Cálcio/Fósforo
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>S<sub>BET</sub></b>	Área específica obtida pelo método BET
<b>VB</b>	Verde de Bromocresol
<b>V<sub>p</sub></b>	Volume de poro
<b>VF</b>	Vermelho de Fenol

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mineral hidrotalcita .....	23
Figura 2 - Estrutura esquemática da brucita ( $Mg(OH)_2$ ). Os cátions $Mg^{2+}$ ocupam os centros do octaedro que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila. ....	24
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura do HDL. ....	25
Figura 4 - Esquema representativo dos possíveis polítipos para os HDL's.....	27
Figura 5 - Ramos de aplicações dos hidróxidos duplos lamelares.....	39
Figura 6 - Diferença entre os processos de adsorção e absorção. ....	40
Figura 7 - Arranjo dos íons ao longo do eixo c na Hidroxiapatita. ....	44
Figura 8 - Representação da célula unitária da hidroxiapatita (Ca-verde; P-lilás; O-vermelho e H-branco).....	45
Figura 9 - Visão da estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Linhas pretas conectam Ca(I) em redes hexagonais.....	45
Figura 10 - Esquema de poço de petróleo. ....	50
Figura 11 - Imagens das etapas da síntese da hidrotalcita (HT). Da esquerda para adireita: Solução A e B preparadas, bureta com solução A para gotejamento na solução B (centro), gel da HT obtido (direita e acima) e pó da HT (direita e abaixo). ....	56
Figura 12 - Fluxograma de síntese, caracterização e aplicação do material HT. ....	57
Figura 13 - Fluxograma de síntese, caracterização e aplicação do material HAp.....	58
Figura 14 - Fluxograma da síntese, caracterização e aplicação do híbrido HT/HAp.....	59
Figura 15 – Esquema dos testes de adsorção dos metais bário, cálcio e magnésio para as amostras HT, HAp e o híbrido HT/HAp. ....	67
Figura 16 - Difratoograma de raio-X mostrando os picos característicos da HT e seus respectivos índices de Miller. ....	68
Figura 17 - Difratoograma de raio-X da fase periclase obtida após calcinação da HT na temperatura de 550 °C.....	70
Figura 18 - Difratoograma de raio-X mostrando os picos principais para fase HAp....	71
Figura 19 - Difratoograma de raio-X do híbrido HT/HAp, da HAp e da HT [Fases características da HT (*) e da HAp (o)]. ....	74
Figura 20 – Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier da argila HT. ....	77

Figura 21 - Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier da HAp. ....	78
Figura 22 - Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier da HT/HAp. ....	79
Figura 23 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da HT em função do aumento controlado da temperatura .....	80
Figura 24 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da Hidroxiapatita (HAp) em função do aumento controlado da temperatura. ....	81
Figura 25 - Curvas TG/DTG termogravimétrica do híbrido (HT/HAp).....	82
Figura 26 - Curvas termogravimétricas para as argilas HT, HAp e o híbrido HT/HAp. ....	82
Figura 27 - Resultados qualitativos do teste de Hammett para a HT. Colorações dos indicadores puros (a), após contato imediato com a HT (b) e após 24 h de contato direto com a HT (c).....	85
Figura 28 - Resultados qualitativos do teste de Hammett para a HAp. Colorações dos indicadores puros (a), após contato imediato com a HAp (b) e após 24 h de contato direto com HAp (c). ....	86
Figura 29 - Resultados qualitativos do teste de Hammett para a HT/HAp. Colorações dos indicadores puros (a), após contato imediato com a HT/HAp (b) e após 24 h de contato direto com HT/HAp (c).....	87
Figura 30 - Micrografia de MEV com ampliação de 20 kx da HT com detalhe da estrutura ampliado 50 kx. ....	89
Figura 31 - Micrografia de MEV com ampliação de 20 kx da HAp com detalhe da estrutura ampliado 40 kx. ....	90
Figura 32 - Representação esquemática da estrutura do híbrido HT/HAp.....	91
Figura 33 - Micrografia de MEV do híbrido HT/HAp com ampliações de 4 kx (esquerda) e de 7 kx (direita).....	92
Figura 34 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> na HT. No detalhe, distribuição do “diâmetro de poros” (espaços interparticulares) do material. ....	93
Figura 35 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> na HAp. No detalhe, distribuição do “diâmetro de poros” (espaços interparticulares) do material. ....	94
Figura 36 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> no híbrido HT/HAp. No detalhe distribuição do “diâmetro de poros” (espaços interparticulares) do material. ....	95

Figura 37 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> sobrepostas dos materiais estudados.....	96
Figura 38 – % Adsorvido de bário (55 ppm), em função do tempo de contato com 200 mg de HT.....	97
Figura 39 - % Adsorvido de bário, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de bário, em função do tempo de contato com HT.....	98
Figura 40 - % Adsorvido de cálcio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de cálcio, em função do tempo de contato para a HT. ....	99
Figura 41 - % Adsorvido de magnésio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de magnésio, em função do tempo de contato para a HT.....	100
Figura 42 - % Adsorvido de bário, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de bário, em função do tempo de contato para a HAp. ....	101
Figura 43 - % Adsorvido de cálcio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de cálcio, em função do tempo de contato para a HAp. ....	102
Figura 44 - % Adsorvido de magnésio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de magnésio, em função do tempo de contato para a HAp.....	103
Figura 45 - % Adsorvido de bário, Dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de bário, em função do tempo de contato para a HT/HAp. ....	104
Figura 46 - % Adsorvido de cálcio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de cálcio, em função do tempo de contato para a HT/HAp. ....	104
Figura 47 - % Adsorvido de magnésio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de magnésio, em função do tempo de contato para a HT/HAp. ....	105
Figura 48 - % Adsorvido de bário da solução com concentração inicial de 250 ppm de bário, em função do tempo de contato com a HT, HAp e com o híbrido HT/HAp. ..	108
Figura 49 - % Adsorvido de cálcio da solução com concentração inicial de 250 ppm de cálcio, em função do tempo de contato com a HT, HAp e com o híbrido HT/HAp. .	108
Figura 50 - % Adsorvido de magnésio da solução com concentração inicial de 250 ppm de magnésio, em função do tempo de contato com a HT, HAp e com o híbrido HT/HAp.....	108
Figura 51 - Gráfico do refinamento Rietveld para amostra HT .....	132
Figura 52 - Gráfico do refinamento Rietveld para amostra HAp.....	136
Figura 53 - Gráfico do refinamento Rietveld para amostra HT/HAp .....	137

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Argilas aniônicas naturais, com identificação do sistema cristalino e do grupo espacial. ....	27
Quadro 2 - Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDL's ....	29
Quadro 3 - Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDL's. ...	31
Quadro 4 - Tipos de fosfatos de cálcio com diferentes razões Ca/P .....	42
Quadro 5 - Tipos de tratamento de água produzida e suas vantagens e desvantagens. ....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados da célula unitária segundo refinamento Rietveld da HT. ....	70
Tabela 2 - Dados da célula unitária segundo refinamento Rietveld da HAp. ....	72
Tabela 3 - Parâmetros de célula unitária para HT, HAp e HT/HAp na estrutura do híbrido. ....	74
Tabela 4 - % de metais obtidos com FRX para HT, HAp e HT/HAp.....	75
Tabela 5 - Curvas TG/DTG termogravimétrica para HT, HAp e o híbrido HT/HAp. ..	83
Tabela 6 - Coloração e faixa de pH dos indicadores de Hammett. ....	84
Tabela 7 - Indicadores e as respectivas cores em meio ácido e básico na presença da argila HT.....	85
Tabela 8 - Indicadores e as respectivas cores em meio ácido e básico na presença da argila HAp.....	86
Tabela 9 - Indicadores e as respectivas cores em meio ácido e básico na presença do híbrido HT/HAp.....	87
Tabela 10 – Basicidade da HT, HAp e do híbrido HT/HAp para diferentes valores de $pK_{BH}$ e total de sítios ácidos determinados.....	88
Tabela 11 - Propriedades Texturais das argilas HT, HAp e HT/HAp.....	96
Tabela 12 - % Adsorvidos pelas três argilas para um concentração de 250ppm dos metais Bário, Cálcio e Magnésio. ....	107
Tabela 13 – Parâmetros de refinamento Rietveld para amostra HT. ....	131
Tabela 14 - Parâmetros de refinamento Rietveld para amostra HAp.....	136
Tabela 15 - Parâmetros de refinamento Rietveld para amostra HT/HAp. ....	137

## SÚMARIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	21
2.1. GERAL.....	21
2.2. ESPECÍFICOS.....	21
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	22
3.1. HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR – HIDROTALCITA.....	22
3.1.1. Estrutura e Cristaloquímica.....	24
3.1.2. Propriedades.....	31
3.1.3. Métodos de síntese.....	35
3.1.4. Aplicações.....	38
3.2. HIDROXIAPATITA.....	41
3.2.1. Estrutura e cristaloquímica.....	43
3.2.2. Propriedades.....	45
3.2.3. Métodos de síntese.....	46
3.2.4. Aplicações.....	48
3.3. HÍBRIDO HT/HAp.....	49
3.4. INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E ÁGUA PRODUZIDA.....	50
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	54
4.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	54
4.2.1. Síntese hidrotalcita (HT).....	55
4.2.2. Síntese da hidroxiapatita (HAp).....	57
4.2.3. Síntese do híbrido HT/HAp.....	58
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	60
4.3.1. Difração de Raios-X (DRX).....	60
4.3.2. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	62

4.3.3.	<b>Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	63
4.3.4.	<b>Análises Térmica (TGA/DTGA)</b> .....	63
4.3.5.	<b>Teste de basicidade de Hammett</b> .....	64
4.3.6.	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	65
4.3.7.	<b>Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET)</b> .....	65
4.4.	<b>APLICAÇÃO DOS MATERIAIS VIA ADSORÇÃO DOS METAIS BÁRIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO DE AP SINTÉTICA</b> .....	66
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>68</b>
5.1.	<b>DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)</b> .....	68
5.2.	<b>FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X (FRX)</b> .....	75
5.3.	<b>ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)</b> .....	76
5.4.	<b>ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTGA)</b> .....	79
5.5.	<b>TESTE DE BASICIDADE DE HAMMETT</b> .....	84
5.5.1.	<b>Análise qualitativa da basicidade das argilas</b> .....	84
5.5.2.	<b>Análise quantitativa da basicidade das argilas</b> .....	87
5.6.	<b>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV</b> .....	89
5.7.	<b>ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO</b> .....	92
5.8.	<b>APLICAÇÃO DOS MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE METAIS (BÁRIO, CÁLCIO E MÁGNESIO) DE AP SINTÉTICA</b> .....	96
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>109</b>
<b>7.</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>112</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>131</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O cenário de degradação ambiental despertou a busca por medidas e soluções com objetivo de minimizar ou tentar estabilizar ações de degradação do meio ambiente, que ocasionam prejuízos e estragos irreparáveis. As diversas formas de rejeitos e efluentes dispersos no meio ambiente podem contaminar os recursos naturais como solo, animais, recursos hídricos, etc.

A indústria petrolífera é um dos maiores setores industriais, e está entre os que detêm maior participação na matriz energética, com expressivas contribuições nos aspectos econômicos e estratégicos de interesse mundial, no entanto existem fatores limitantes, como as questões ambientais que restringem a exploração do óleo bruto e, conseqüentemente, o pleno desenvolvimento desse ramo industrial (GOLDEMBERG *et al.*, 2014). As etapas que envolvem a produção de petróleo desde a perfuração de poços até o refino, direta ou indiretamente, têm causado alterações ao meio ambiente (MARTINS *et al.*, 2015).

A cadeia produtiva do petróleo gera um efluente chamado de água produzida ou água de produção (AP). Essa água fica aprisionada nas formações subterrâneas e atinge a superfície juntamente com o petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos (AMINI *et al.*, 2012). A AP é o poluente que mais se sobressai na indústria do petróleo, devido aos altos volumes gerados e a sua composição química complexa (DEYAB e EL-REHIM, 2014).

A contaminação das águas por metais é classificada como um dos problemas mais graves de poluição ambiental. Segundo Moreira (2010), danos à saúde dos seres vivos podem ser causados mediante concentração excedente ao valor máximo estimado para cada metal pesado. O acúmulo de metais pesados no organismo humano já foi descrito como a causa de inúmeras doenças, mesmo existindo metais pesados essenciais para várias atividades biológicas em organismos vivos. Esses metais representam uma séria ameaça a biota devido a toxicidade aguda e a natureza não biodegradável (ISLAM *et al.*, 2015).

Os elementos químicos metálicos, entre eles o Bário (tóxico), Magnésio e Cálcio chamam atenção pelo fato de alguns deles serem nocivos as plantas, animais e aos seres humanos se consumidos/armazenados em excesso (MEDEIROS, 2012).

Um parâmetro que é diretamente influenciado pela presença dos dois últimos metais, é a dureza, que não causa muitos problemas de saúde, entretanto pode

causar inúmeros problemas econômicos durante as etapas de exploração do petróleo, pois induzem a formação de precipitados que obstruem as canalizações (incrustações). Por isso é imprescindível o controle desse parâmetro nas águas durante a produção do petróleo.

Atualmente, como forma de remediar e evitar o descarte de efluentes em condições impróprias na natureza, leis foram criadas e implementadas via resoluções, portaria, etc. (resoluções CONAMA nº 357/2005 e nº 430/2011) e determinam padrões de aceitabilidade de acordo com o destino a ser dado ao efluente (JÚNIOR, 2012; NAKAMOTO, 2014). Os métodos para avaliação dos parâmetros físicos, químicos e biológicos que atestam a qualidade da água e efluentes, são reunidos em livros como o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater da American Public Health Association* (RICE, 2012), e designam os limites máximos para diferentes poluentes nos corpos d'água (BELTRAME *et al.*, 2016).

De acordo com Silva (2010b), atualmente existe uma gama de procedimentos e materiais desenvolvidos para aplicação no tratamento de efluentes gerados pelos diferentes segmentos industriais, sendo que a opção pelo sistema mais apropriado acaba por ser determinada pelo destino final que se pretende dar às águas residuais.

A busca por novos materiais, de menor custo, maior eficiência e aplicabilidade, se torna cada vez mais necessária em virtude das problemáticas ambientais ocorrentes no mundo. Mediante a gama de aplicações até hoje estudadas para as argilas, nota-se que estes materiais se destacam pelo baixo custo e suas aplicabilidades em tratamento de efluentes, catalisadores heterogêneos, suporte para catalisadores nas mais diversas áreas, etc. (YONG *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2015; BATISTA, 2016; SÁ *et al.*, 2016).

Dentre esses materiais, menciona-se os materiais adsorventes do tipo hidrotalcita (HT), de características básicas, hidroxiapatita (HAp), de caráter ácido, e o híbrido desses materiais (HT/HAp), que apresentaria a bifuncionalidade advinda dos dois materiais (caráter ácido/básico).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são minerais argilosos que não se encontram em abundância na natureza, sendo o mais comum a hidrotalcita (HT). As pesquisas relativas aos HDLs aumentam continuamente e esses materiais apresentam uma série, cada vez mais diversificada de aplicações devido às suas características como: composição, estrutura, estabilidade térmica e cristalinidade, entre outras propriedades físico-químicas (FILHO, 2009; COELHO *et al.*, 2017).

A hidroxiapatita (HAp) é caracterizada como um hidroxifosfato de cálcio, pertencente ao grupo das apatitas (COSTA *et al.*, 2009; CALIMAN, 2011). Esse material possui uma estrutura cristalina do tipo granular, que lhe confere uma de suas mais importantes propriedades, a facilidade de substituições catiônicas e aniônicas (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). E as HAp mesoporosas são excelentes candidatas a serem utilizadas como adsorventes, pois exibem boa biodegradabilidade, aliada a uma alta área superficial e estreita distribuição de poros (ZHANG *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2013).

É valoroso enfatizar a pesquisa relacionada ao desenvolvimento de materiais inovadores com perfis híbridos, que carregam consigo um caráter bifuncional, ou seja, propriedades de dois compostos expressas em um único material. O híbrido HT/HAp é um material favorecido de características ácidas e básicas (RIVERA *et al.*, 2009a e b). Apesar de incipiente, já se relatam na literatura experiências do uso das propriedades específicas do híbrido HT/HAp via aplicação na síntese de biodiesel (BRASIL, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2018) e em processos de defluoretação (SANI *et al.*, 2016).

Nesta direção, o trabalho teve como finalidade sintetizar, caracterizar e aplicar o híbrido HT/HAp, que exhibe promiscuidade em diferentes âmbitos e reuni em uma única estrutura as propriedades de dois materiais, mas também a HT e a HAp; objetivando a comparação dos três materiais na remoção dos metais bário, cálcio e magnésio, tendo em vista que a presença destes metais acarreta no agravamento de alguns problemas socioambientais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar a hidrotalcita, hidroxiapatita e o híbrido hidrotalcita/hidroxiapatita na remoção dos metais bário, cálcio e magnésio da AP sintética.

### 2.2. ESPECÍFICOS

Sintetizar e otimizar as condições de síntese da hidrotalcita (HT), hidroxiapatita (HAp) e do híbrido hidrotalcita/hidroxiapatita (HT/HAp) pelo processo de co-precipitação com pH variável;

Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas difração de raios X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análises termogravimétricas (TG/DTG), teste de basicidade de Hammett, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET);

Aplicar a HT, HAp e o híbrido HT/HAp, na remoção dos metais bário, cálcio e magnésio da AP sintética;

Avaliar a eficiência dos três materiais, diretamente medindo a concentração final do metal presente no adsorvente e indiretamente, via análises dos parâmetros dureza, pH e acidez, em função do tempo;

Alterar as variáveis: metal, quantidade de adsorvente, concentração da solução contendo o metal e tempo de adsorção.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR – HIDROTALCITA

As argilas são recursos naturais abundantes, que compõem inúmeras variações de solos e são elementos primordiais da crosta terrestre, podendo serem encontrados em seu estado puro ou conjugada a minerais. Originam-se de rochas sedimentares, que sofrem alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (SANTOS, 1989; MELLO, 2011).

O termo “argilas aniônicas” é aplicado para materiais formados por camadas de hidróxidos duplos contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. Esta denominação é em razão de um paralelo com as “argilas catiônicas”, denotada para materiais compostos de camadas negativamente carregadas de aluminosilicatos, as quais possuem cátions interlamelares neutralizando as cargas. Já a expressão “Hidróxido Duplo Lamelar” (HDL's) vem sendo mais difundida ultimamente e refere-se a características estruturais e a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos (VACCARI, 1998; CREPALDI e VALIM, 1998).

Devido a gama de materiais designados de “argilas” ou mesmo pelas várias áreas de atuação que se validam desse termo (químicos, mineralogistas, agrônomos, etc.), ainda não se tem um consenso na literatura científica, no entanto o conceito mais trivial e aceito por profissionais que trabalham com esse tipo de material é a definição de argilas como sendo compostos constituídos por partículas finamente divididas formadas, essencialmente, por argilominerais. Ela é um material natural, terroso, de granulação fina (normalmente partículas com diâmetro inferior a 2 nm), originado de reações químicas entre silicatos hidratados de ferro, alumínio e magnésio, que quando hidratada adquire certa plasticidade (SANTOS, 1989; BERGAYA, 2006; MURRAY, 2007; TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A., 2009).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL's) ou compostos do tipo hidrotalcita pertencem ao grupo das argilas aniônicas, que foram descritos em meados do século XIX, como um mineral que continha hidroxicarbonato de magnésio e alumínio, de coloração branca e que se assemelhava ao talco, figura 1, por Carl Hochstetter (1842). Por volta da mesma época, encontrou-se um mineral similar à base de magnésio e ferro, que lembrava o ouro quando aquecido, sendo denominado de piroaurita. Posteriormente, determinou-se que os dois minerais tinham estruturas lamelares

semelhantes e que existiam outros minerais que apresentavam mudanças nas combinações de cátions e ânions, porém mantinham a estrutura lamelar (HOCHSTETTER, 1842; MILLS, 2012).



Figura 1 – Mineral hidrotalcita

Fonte: mindat.org

Depois, a hidrotalcita foi estudada por:

- I. Manasse (1915), que determinou a fórmula exata da hidrotalcita  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$  e afirmou que os íons carbonatos eram essenciais para manter a estrutura lamelar;
- II. Aminoff e Broomé (1930) que atestaram a existência de simetrias romboédricas e hexagonais em hidrotalcitas por análise de difração de raios X;
- III. Feitknecht (1942) que sintetizou um grande número de compostos que tinham estrutura semelhante a hidrotalcita, a qual chamou de "estruturas de lâminas duplas".

Mas só em 1970 publicou-se a primeira patente industrial que tratava da divulgação da síntese de hidrotalcita pelo método de co-precipitação, sendo este o mais eficiente e do seu uso como precursor de catalisadores (CAVANI, 1991).

As argilas aniônicas são minerais que podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas em laboratórios a baixo custo, porém são um tanto raras e estão associados a formações metamórficas. A ocorrência dessas argilas se dá em depósitos salinos, revelando que altas temperaturas e pressões não são absolutamente necessárias para sua formação. Um exemplo a ser lembrado é a

hidrotalcita, HDL de ocorrência natural que contém ânions carbonatos intercalados entre lamelas do hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI e VALIM, 1998).

### 3.1.1. Estrutura e Cristalquímica

Através dos estudos de monocristais de piroaurita e esjorgrenita, Allmann (1968) e Taylor (1969), foram pioneiros na caracterização detalhada dos HDL's. Os HDL's mais estudado nos dias atuais são a hidrotalcita e seus similares sintéticos (SILVÉRIO, 2004).

Ao se pensar em termos de estrutura dos materiais do tipo hidróxidos duplos lamelares, é pertinente a menção da estrutura do tipo Brucita, figura 2, um mineral de  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , habitual para uma série de hidróxidos simples de metais divalentes como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , dentre outros. As estruturas da Brucitas, exibem lamelas neutras com íons  $\text{Mg}^{2+}$  centralizados e coordenados octaedricamente por grupos hidroxilas, com os octaedros compartilhando arestas. Baseado nesta organização originam-se as camadas neutras infinitas, que por intermédio das forças de Van Der Waals (VDW) e ligações de hidrogênio mantêm-se empilhadas (CARLINO, 1997; CREPALDI e VALIM, 1998; RODRIGUES, 2007).

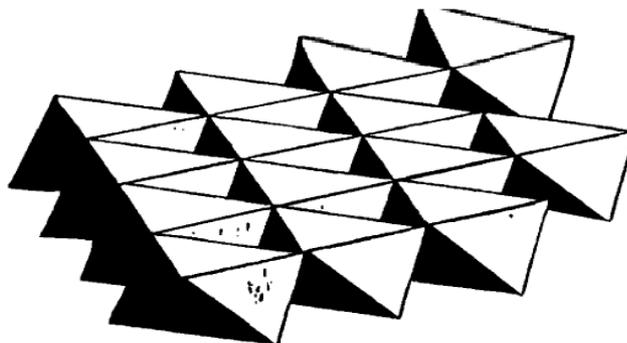


Figura 2 - Estrutura esquemática da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  ocupam os centros do octaedro que compartilham arestas, cujos vértices são ocupados por ânions hidroxila.

Fonte: CREPALDI e VALIM, 1998.

Na HT, figura 3, observa-se uma ocorrência análoga a camada da brucita, porém, ocorre uma substituição isomórfica de uma parcela dos cátions divalentes de  $\text{Mg}^{2+}$  por cátions trivalentes de  $\text{Al}^{3+}$ , originando desta forma, um excesso de carga residual positiva na camada lamelar do tipo brucita. Assim, para conservar a eletroneutralidade do sistema é essencial a presença de ânions que, juntamente com

moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares promovendo o empilhamento das camadas e originando a hidrotalcita (KOVANDA *et al.*, 2005; REIS, 2009).

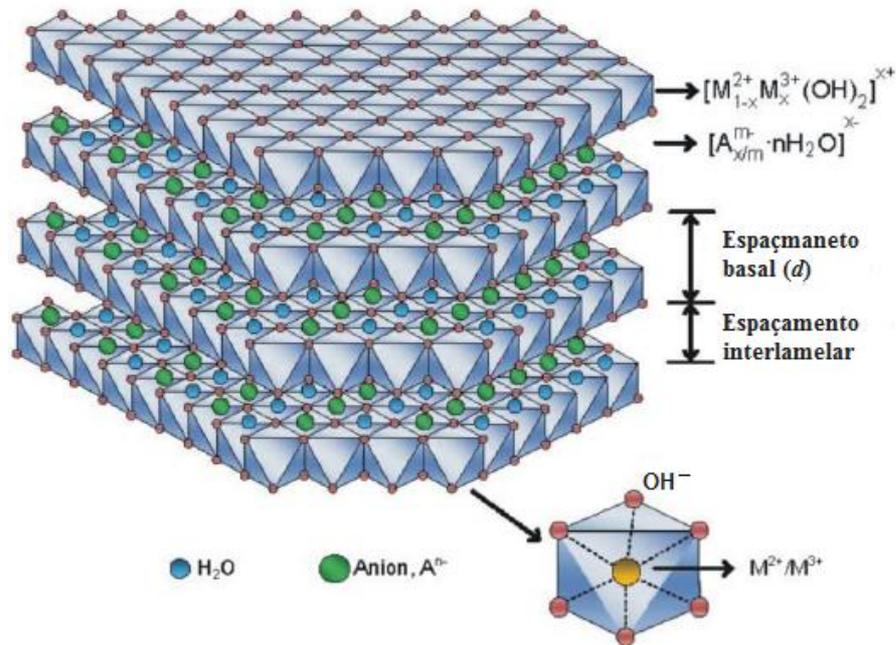


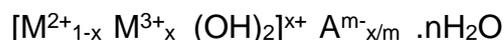
Figura 3 - Representação esquemática da estrutura do HDL.

Fonte: TRONTO *et al.*, 2013.

Uma infinidade de ânions, orgânicos e inorgânicos, pode ocupar esta região interlamelar, e juntamente com as moléculas de água são arranjados de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas. Os átomos de oxigênio das moléculas de água e dos grupos  $CO_3^{2-}$  por exemplo, são distribuídos ao redor do eixo de simetria que passa através dos grupos hidroxila da lamela. A estrutura originada do compartilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions e água ocupando a região interlamelar, é comum a todos os hidróxidos duplos lamelares (VACCARI, 1998; CARDOSO, 2002).

Esses hidróxidos são ligados ao grupo  $CO_3^{2-}$  diretamente, ou por meio de ligação de hidrogênio formada com moléculas de água:  $OH^- CO_3^{2-} -HO$  ou  $OH^- H_2O - CO_3^{2-} -HO$ . Com relação aos grupos carbonato, estes se encontram na posição horizontal dentro da lamela e as moléculas de água são fracamente ligadas a eles, com isso suas moléculas podem ser eliminadas sem que ocorra a destruição da estrutura lamelar (CAVANI, 1991).

Com a possibilidade de uma gama de combinações entre cátions e ânions, é possível o desenvolvimento de inúmeras sínteses de HDL. Os hidróxidos duplos lamelares podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

$M^{2+}$  representa o cátion metálico divalente;

$M^{3+}$  representa o cátion metálico trivalente;

$A^{m-}$  representa um ânion intercalado com carga  $m^-$ ;

$x$  representa a razão  $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ ;

$n$  representa o número de moles de água.

Na estrutura dos HDLs, as camadas inorgânicas são classificadas em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: sistema romboédrico (grupo espacial denominado R3m) e sistema hexagonal (grupo espacial denominado  $P6_{3/mmc}$ ) (REIS, 2009).

No sistema romboédrico a HT cristaliza com sequência de empilhamento romboédrico 3R, sendo o parâmetro unitário de célula  $a$  e  $c = 3d$  (onde  $c$  é a espessura de uma folha do tipo brucita,  $d$  corresponde ao espaçamento basal e o parâmetro  $a$  se refere a distância entre dois cátions metálicos). O parâmetro  $a$  permite avaliar a substituição parcial dos cátions na estrutura, e o parâmetro  $c$  varia de acordo com o tamanho do ânion interlamelar e o grau de hidratação, e como corresponde a 3 vezes a distância simples entre as camadas interlamelares, só vai existir coincidências entre átomos de uma mesma camada apenas após a terceira camada da sequência de empilhamento (ROY *et al.*, 1992; CREPALDI e VALIM, 1998; PEREIRA, 2016).

O sistema hexagonal apresenta sequência de empilhamento 2H, no qual o parâmetro unitário da célula  $a$  e  $c = 2d$ . Na simetria hexagonal ocorrem coincidências dos átomos após duas camadas sucessivas na sequência de empilhamento. Há ainda, uma terceira sequência de empilhamento designada por 1H no qual  $a$  e  $c = d$  (CREPALDI e VALIM, 1998; REIS, 2009; PEREIRA, 2016). A simetria romboédrica com grupo espacial 3R é a mais encontrada nos HDL's naturais e sintéticos, já o politipo 2H está ligado a formações em condições de elevada temperatura e pressão e o 1H é raro e está correlacionado a HDL's muito hidratados (SILVÉIRO, 2004).

Segundo SILVÉRIO (2004) a análise de difração de Raio-X (DRX) dos HDL's apresentam difratogramas com padrões de reflexões características. As reflexões (00l) correspondem ao espaçamento basal e estão relacionadas ao empilhamento das

camadas, reflexões ( $hk0$ ) são associadas à organização estrutural do interior das camadas e reflexões ( $0kl$ ) representam a ordenação de uma camada em relação a outra.

O esquema apresentado na figura 4, mostra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H e o quadro 1, expõe algumas argilas e seus respectivos sistemas cristalinos.

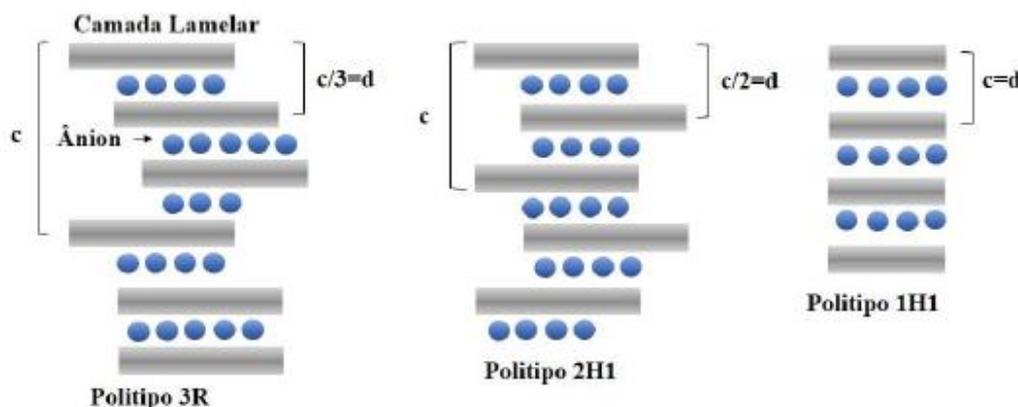


Figura 4 - Esquema representativo dos possíveis polítipos para os HDL's.

Fonte: Adaptado de CREPALDI e VALIM, 1998.

Quadro 1 - Argilas aniônicas naturais, com identificação do sistema cristalino e do grupo espacial.

Composição			Nome do mineral	
M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	A <sup>m-</sup>	Romboédrico (3R) R3m	Hexagonal (2H) P6 <sub>3</sub> mmc
Mg	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Estistita	Barbetonita
Mg	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH <sup>-</sup>	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	Tacovita
Ni	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Reevesita	-
Ni	Fe	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Honessita	-

Fonte: CREPALDI e VALIM, 1998.

O termo hidróxido duplo não significa que o material seja formado apenas por dois cátions metálicos, mas formado por cátions com duas valências diferentes na mesma lamela, tipicamente divalentes e trivalentes, apesar de existirem trabalhos utilizando-se cátions de outras valências. Existe uma vasta gama de HDL's de composição química diferente, que são obtidos mediante os distintos arranjos de cátions metálicos M<sup>2+</sup> e M<sup>3+</sup> ou mesmo pela variação da proporção entre os mesmos,

além da variação dos ânions interlamelares. Na natureza, há predominância dos cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  na composição das argilas aniônicas com a razão preferencial  $M^{2+}/M^{3+}=3$  (SANTOS, 2016).

Os cátions metálicos divalentes ( $M^{2+}$ ) mais comuns são: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca, Mn e Cd, e os cátions trivalentes ( $M^{3+}$ ) mais comuns são: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sc, Ga, La. Para que os HDLs apresentem estruturas estáveis e puras, existem algumas condições essenciais como coordenação octaédrica dos cátions metálicos que compõem a estrutura e, conseqüentemente, raio iônico dentro de um intervalo, considerado por muitos pesquisadores entre 0,50 a 0,74 Å, ou seja, valores próximos ao do cátion  $Mg^{2+}$  (0,65 Å) (ROY, 1992; CORDEIRO, 2011).

Alguns cátions maiores podem fazer parte da estrutura, porém o ambiente octaédrico é distorcido e se torna instável, podendo resultar em uma coordenação 6+1, onde os cátions ficam descentralizados em relação ao plano médio das camadas. Isso ocorre, por exemplo, no mineral hidrocalumita, onde se utiliza o cátion  $Ca^{2+}$  (raio iônico = 1,00 Å). Da mesma forma, cátions muito pequenos não podem fazer parte da estrutura, como  $Be^{2+}$  e  $Be^{3+}$  (raios iônicos 0,27 e 0,12 Å respectivamente) por apresentarem apenas coordenação tetraédrica. Os cátions que possivelmente fazem parte da estrutura dos HDL's podem exibir coordenação tetraédrica, no entanto, a estabilidade é maior no caso da coordenação octaédrica, sendo esta, preferencial (WEST, 1987; CREPALDI e VALIM, 1998).

Segundo REIS (2004) a síntese de HDL's englobando mais de um cátion divalente e/ou trivalente, também, é possível, não precisando, necessariamente, de serem constituídos de dois cátions metálicos, expandindo as possibilidades de variação de composição. Na literatura tem trabalhos que abordam a síntese de HDL's, contendo como cátion divalente uma mistura de magnésio e zinco com o cátion trivalente de alumínio (KOOLI *et al.*, 1993); HDL's de CuMgMn, NiMgMn (KOVANDA *et al.*, 2005), HDL's de CoFeAl (INTISSAR, 2002).

O quadro 2 apresenta diferentes combinações de HDL's que já foram produzidos e estudados.

Quadro 2 - Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDL's

		Cátions trivalentes														
		Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Cátions divalentes	Mg	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X
	Ni	X	X	X	X	X	X				X					
	Zn	X		X												
	Cu	X		X												
	Co	X	X	X	X											
	Mn	X		X		X			X							
	Fe	X	X													
	Ca	X														
	Li**	X														
	Cd	X														

\*Tetraivalente \*\*Monovalente

Fonte: CREPALDI e VALIM, 1998.

A razão ( $M^{2+}/M^{3+}$ ), que estipula a densidade de carga na lamela do HDL, tem grande influência sobre as propriedades de cristalinidade e troca iônica do material. A razão pode variar de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de x (na fórmula geral) de  $0,14 < x < 0,5$ ; no entanto para obter-se HDLs puros essa razão deve estar entre 2 - 4. Valores fora deste intervalo originam hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos (CREPALDI e VALIM, 1998). A propriedade de troca iônica é exibida nos HDLs quando o valor de x encontra-se na faixa de  $0,20 \leq x \leq 0,33$  (MIYATA, 1983).

Em termos gerais, o aumento dessa razão diminui a cristalinidade do material e a capacidade de troca iônica. Entretanto, quando se trata da troca de íons, o decréscimo da razão dificulta cineticamente o processo da troca devido ao aumento da densidade de carga, e uma maior quantidade de ânions interlamelares é requerida para manter a neutralidade. Essa distância entre os ânions, no espaço interlamelar, influencia diretamente na geração de poros favoráveis a formação de maior área interna, que tem fundamental importância em inúmeras aplicações. Para valores de x elevados, aumentam o número de octaedros vizinhos ao cátion  $Al^{3+}$  podendo formar  $Al(OH)_3$ ; analogamente, em baixos valores de x há a formação de uma densidade alta

de magnésio no octaedro da brucita, podendo haver a formação de  $Mg(OH)_2$  (CAVANI et al., 1991; SANTOS, 2016).

Para HDL's com razão  $(M^{2+}/M^{3+}) = 2$ , intercalada com o ânion carbonato, temos a seguinte ordenação (STANIMIROVA, 2004): cada octaedro com  $M^{3+}$  são coordenados por 6 octaedros de  $M^{2+}$ . Cada octaedro de  $M^{2+}$  são coordenados por 3 octaedros de  $M^{3+}$ . E cada  $OH^-$  serve de constituinte comum para 2 octaedros de  $M^{2+}$  e 1 octaedro de  $M^{3+}$ . Entre as camadas, há em média três moléculas de água por três átomos de oxigênio do grupo carbonato.

Além das inúmeras composições possíveis das lamelas variando os cátions, diversos tipos de ânions podem ser intercalados, abrangendo as mais diferentes finalidades, pois praticamente não existem limitações relativas à natureza dos ânions que podem compensar a carga positiva da lamela, o único problema está relacionado com a preparação de um material puro e bem cristalino. Por exemplo, quando o HDL preparado contém ânions diferentes do carbonato, tem-se uma dificuldade em evitar a contaminação pelo  $CO_2$  presente na solução aquosa (SANTOS, 2016).

Normalmente, ânions inorgânicos simples que tem maior relação carga/raio mostra uma tendência maior para serem intercalados. Isto ocorre porque estes ânions apresentam maior interação eletrostática com as camadas inorgânicas. Para intercalação de ânions orgânicos, principalmente no caso de polímeros aniônicos, devem ser levados em consideração fatores como a geometria do ânion, a interação que ocorre entre os ânions, o tamanho e a relação entre o tamanho e a carga (BENÍCIO, 2016).

O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares é constituído basicamente de água e ânions, e estes encontram-se dispostos de forma desordenada em comparação as lamelas, e são livres para se moverem através da quebra de ligações formadas com as camadas positivas (BELLOTTO, 1996). É de suma importância na preparação dos HDL's atentar-se para a capacidade de estabilização da estrutura lamelar exibida pelo ânion a ser intercalado, pois quanto maior essa capacidade de estabilização do ânion, mais facilmente o HDL se formará (CARDODO, 2002). O quadro 3 mostra algumas espécies aniônicas que podem ser intercaladas e que foram reportadas na literatura (CREPALDI e VALIM, 1998).

Quadro 3 - Combinação de cátions que podem ser usados na síntese de HDL's.

ESPÉCIES ANIÔNICAS	EXEMPLOS
Carboxilatos	Tereftalato, benzoato, ânions de ácidos graxos
Polímeros aniônicos	Poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estirenosulfato)
Macro ciclos	Ftalocianinas, porfinas
Biomoléculas	Peptídeos, ATP
Sulfatos Orgânicos	Dodecil-sulfato, octil-sulfato
Fosfonatos	Benzeno-difosfonato, fenil-fosfonato
Haletos	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
Oxiânions	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Iso e heteropolioxo-metalatos	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> , [NiCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
Compostos lamelares	Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> <sup>+</sup> [Mg <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> /Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> ]

Fonte: VIEIRA, 2009.

Ainda segundo CAVANI *et al.* (1991), o valor de “a” não é afetado pela natureza do ânion, o espaçamento da região interlamelar (para ser comparada com o tamanho do ânion) é a diferença entre o valor de “c” e 4,8 Å (espaçamento das lamelas da brucita). À medida que o tamanho do ânion aumenta, a quantidade de água decresce (no caso do NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou menos água se acumula dentro da região interlamelar.

### 3.1.2. Propriedades

Mediante as diferentes composições e métodos de síntese, os HDL's manifestam propriedades variadas e interessantes para diversas aplicações. Algumas propriedades serão destacadas a seguir:

#### 3.1.2.1. Estabilidade Térmica

Essa é uma propriedade crucial dos HDL's (hidrotalcita e seus similares sintéticos), pois sua decomposição térmica origina óxidos mistos sem as propriedades do material. Para a hidrotalcita, natural ou sintética, é possível observar faixas de temperatura, nas quais ocorrem decomposições, que são atribuídas a certas espécies presentes no material. E essa avaliação da decomposição térmica pôde ser efetuada através de análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (ATD),

difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (CREPALDI *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2002; STANIMIROVA *et al.*, 2006).

A decomposição térmica da hidrotalcita apresenta um perfil que pode variar de acordo com a composição química, quantidade relativa entre cátions di e trivalentes, cristalinidade da amostra e atmosfera utilizada na decomposição. Normalmente, em atmosfera inerte, a decomposição da hidrotalcita é descrita na literatura através de três eventos principais: (BENÍCIO, 2016; TEIXEIRA, 2011).

- I. A primeira etapa de decomposição térmica condiz com a eliminação de moléculas de água adsorvida e de hidratação. A perda das moléculas de água adsorvidas comumente ocorre em uma faixa que vai da temperatura ambiente até 100°C, acima desta temperatura até aproximadamente 200°C são eliminadas as moléculas de água de hidratação.
- II. A segunda parte está relacionada à decomposição de grande parte dos grupos hidroxila existentes nas lamelas e também a perda do ânion interlamelar (comumente o  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Os grupos hidroxila são decompostos por condensação com formação de moléculas de água, num processo conhecido como desidroxilação. A segunda etapa pode ocorrer entre temperaturas de 300 a 500°C.
- III. A terceira etapa ocorre em temperaturas superiores a 500 °C e diz respeito ao colapso da estrutura lamelar geralmente com a formação de óxidos ou oxi-hidróxidos. A decomposição dos grupos hidroxila residuais ocorre entre 600 a 700°C.

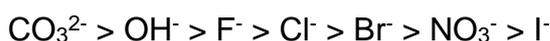
Quando ânions orgânicos estão na intercamada dos HDL's, os nanomateriais de intercalação resultantes geralmente apresentam um aumento da estabilidade térmica em relação ao sal do ânion orgânico puro. Alguns pesquisadores especulam que a natureza da interface entre os componentes orgânicos e inorgânicos seja a razão para a melhoria na estabilidade térmica. Outra hipótese é a de que a lamela do HDL confira "proteção" aos ânions, retardando a cristalização do subproduto, e, também, induzindo a formação de sólidos incomuns após tratamento térmico sob atmosfera inerte (REIS, 2009; BENÍCIO, 2016).

### 3.1.2.2. Capacidade de Troca Iônica

Dentre as propriedades que os HDL's apresentam, a capacidade de troca iônica é uma das mais importantes e está associada com a mobilidade dos ânions interlamelares e a consequente obtenção de novos compostos. Essa propriedade é influenciada pelos seguintes fatores (MIYATA, 1983):

- a. Razão e natureza dos cátions metálicos;
- b. Natureza dos ânions que compõem o domínio interlamelar;
- c. Capacidade de estabilização da estrutura lamelar;
- d. Cristalinidade dos materiais.

Regularmente, a capacidade total de troca iônica é superior quanto maior a densidade de carga e melhor for a cristalinidade do HDL (CAVANI, 1991). Admitindo a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar, os ânions inorgânicos seguem uma sequência de interação com a camada lamelar e consequente, facilidade de intercalação:



Analisando a ordem, é possível concluir que os materiais que possuem como ânion interlamelar o carbonato, no caso da hidrotalcita, não apresentam tanta eficiência nos processos de troca iônica, uma vez que estes tornam as lamelas estáveis. Já os HDL's intercalados com nitrato ou cloreto, são satisfatoriamente, empregados para tal finalidade (TSUJI; MAO; TAMAURA, 1992).

Mediante alteração da carga das lamelas, os valores de capacidade de troca aniônica variam, e essa alteração é ocasionada pela quantidade do metal de maior valência e a sua carga. Para HDL's do sistema  $\text{M}^{2+}$ -  $\text{M}^{3+}$  a capacidade de troca aniônica varia entre 4,5 e 2 meq/g. Valores menores que 2 meq/g não são possíveis, pois implicaria em uma razão  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  muito alta, que não estabiliza a estrutura do HDL e valores maiores que 4,5 meq/g acarretaria em uma razão  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  muito baixa, que também não estabiliza a estrutura do HDL (LEROUX, F.; BESSE, 2001).

O processo de adsorção, em alguns casos, não é satisfatório para alguns ânions inorgânicos, pois apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. Usualmente, o processo de troca iônica é realizado através da dispersão do HDL precursor em uma solução aquosa do ânion de interesse para ser intercalado (CARDOSO, 2002).

O pH é um parâmetro importante para a troca iônica, uma vez que a camada lamelar do HDL precisa ser estável a um determinado pH, sendo, compatível com a

faixa de estabilidade do HDL precursor e com o ânion. Assim, o pH da solução favorece ou não a troca iônica na solução (MIYATA, 1983).

#### 3.1.2.3. Porosidade e Área específica

Ambas as propriedades estão intimamente ligadas e são cruciais na aplicabilidade dos HDL's como adsorventes e catalisadores. A literatura reporta valores de áreas específicas, para HDL's, da ordem de 50 a 100 m<sup>2</sup>/g. No entanto, REICHLE (1985) preparou um HDL do tipo Mg-Al-CO<sub>3</sub> com tratamento hidrotérmico em temperaturas variando de 65°C a 300°C, obtendo um área específica de 200 m<sup>2</sup>/g para a amostra tratada na temperatura 65°C.

Quando há presença de ânions orgânicos na síntese, a área específica medida pode ser inferior a área específica real, devido a adsorção destes ânions na superfície do material. Valores mais altos podem ser obtidos quando estes materiais são submetidos a tratamentos térmicos. No entanto, a área específica medida pode ser considerada como sendo aquela do HDL apenas quando o tratamento térmico é realizado em temperaturas abaixo de 200°C, pois acima desta temperatura a estrutura lamelar do material começa a se decompor (REIS, 2009).

Os HDL's apresentam poros superficiais, não interconectados e situados na faixa de microporos (<2nm) e mesoporos (2-50nm) (REICHLE, 1985; SANFILIPPO, 1997; CREPALDI; VALIM, 1998).

Normalmente uma alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água, interfere no domínio interlamelar tornando-o indisponível. No entanto, quando ânions são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro (PUTYERA et al., 1996; NEWMAN, JONES, 1998).

#### 3.1.2.4. Efeito Memória

RODRIGUES (2007) destaca que apesar dos métodos de adsorção apresentarem suas vantagens e eficiência no tratamento de efluentes, exhibe a desvantagem relativa a poluição secundária devido a transferência do poluente para

o sólido adsorvente, fazendo-se necessária a eliminação da substância adsorvida e a regeneração do adsorvente.

Alguns hidróxidos duplos lamelares apresentam uma propriedade denominada efeito memória, que consiste na capacidade de regeneração da estrutura inicial de um material após ser submetido a decomposição térmica (BATIANI *et al.*, 2004). Após o processo térmico no qual é formado os óxidos simples e/ou mistos, a simples adição do óxido em solução aquosa ou contendo o ânion de interesse induzem a estrutura a retornar a sua forma original (CARDOSO, 2002).

Quando a hidrotalcita é calcinada acima de 450 °C, temperatura em que ocorre a desidroxilação e decomposição dos ânions carbonato, a ausência dos picos de difração correspondentes aos planos (003), (006) e (012) característicos desse tipo de material, revelam que a sua estrutura lamelar foi destruída. Ao analisar por difração de raio-X o material resultante, dois novos picos são observados, e correspondem aos planos (200) e (220) que se relacionam com a formação de uma fase de óxido misto com estrutura do tipo MgO, chamado periclásio. O óxido formado tem a capacidade de recuperar a estrutura da hidrotalcita até mesmo se exposto ao ar, através da regeneração de carbonato e água. Entretanto, este efeito somente é observado quando o HDL é tratado até determinadas temperaturas, após as quais a decomposição térmica se torna irreversível devido a formação de fases estáveis como o espinélio  $M^{2+} M_2^{3+} O_4$  e  $M^{2+}O_4$ . No caso da hidrotalcita a fase espinélio forma-se próxima de 1000°C. As temperaturas dependerão dos metais  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  e dos ânions presentes na estrutura do HDL (BELLOTTO, 1996).

### 3.1.3. Métodos de síntese

Como visto, os HDL's ocorrem na natureza ou podem ser sintetizados a baixo custo, por meio de química ambientalmente limpa. Desde os trabalhos pioneiros de síntese, vários métodos foram estudados, testados e melhorados para preparação de HDL. Isso, no entanto, não significa que a obtenção desses materiais puros seja fácil. Estes métodos podem ser divididos em duas categorias principais e são aplicados mediante composição requerida:

- I. Métodos diretos: o HDL propriamente dito é obtido a partir de sais, óxidos e/ou alcoóxidos. Os métodos mais utilizados são coprecipitação, método sal-óxido,

método hidrotermal, método da uréia e método Sol-Gel (CAVANI *et al.*, 1991; PETROLINI *et al.*, 2017; PARK *et al.*, 2018).

- II. Métodos de síntese indireta - um HDL previamente preparado por um método direto tem seu ânion interlamelar substituído. São exemplos desse método a troca iônica, a troca iônica com ataque ácido, método de combustão como catalisador (ANUAR *et al.*, 2016) e reconstrução do precursor calcinado.

Para a síntese de HDL's, vários fatores devem ser levados em consideração, como, por exemplo, o grau de substituição de cátions  $M^{2+}$  por  $M^{3+}$ , a natureza dos cátions, a natureza do ânion interlamelar, o pH de síntese, e em alguns casos, o controle da atmosfera. Além disso, para a obtenção de materiais mais cristalinos, devem ser controladas as concentrações das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o grau de hidratação, o pH final da suspensão obtida (para métodos a pH variável), o pH durante a adição (para o método a pH constante) e a temperatura da mistura, que normalmente é realizada em temperatura ambiente (BENÍCIO, 2016). A seguir são apresentados alguns métodos de síntese:

#### Método co-precipitação ou sal-base

Esse é o método mais utilizado para síntese de HDL's. Uma gama de trabalhos empregando esse método de síntese são retratados na literatura, sendo que tal método pode ser efetuado de duas formas: a coprecipitação a pH constante e a coprecipitação em pH variável (ROY *et al.*, 1992; ZENG *et al.*, 2013; CORAL *et al.*, 2019).

A coprecipitação em pH variável, utilizada neste trabalho, consiste na adição (gota a gota) de uma solução contendo os sais com os cátions divalentes e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado em meio alcalino (pH entre 10 e 11) sob agitação e em seguida manter essa mistura em banho hidrotérmico (REICHLE, 1985). Esse método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht (1938), que utilizou soluções diluídas para preparar um HDL do sistema (Mg-Cr-CO<sub>3</sub>). São parâmetros de síntese essenciais para serem controlados neste método o pH, a temperatura, a concentração dos reagentes, a velocidade de gotejamento na mistura das soluções e o tempo de banho hidrotérmico, pois estes é que vão garantir maior pureza e cristalinidade ao material (PALOMARES *et al.*, 2004).

A coprecipitação pode ainda ser realizada com pH constante, na qual a síntese é realizada pela adição da solução contendo os cátions sobre a solução do ânion, simultaneamente à adição de uma solução de hidróxido de sódio ou potássio para manter o pH constante. Conseqüentemente deve-se ter um acompanhamento e rígido controle do pH. Esse método apresenta como vantagens maior homogeneidade dos materiais obtidos, maior pureza, melhor cristalinidade e maior versatilidade quanto ao controle de condições. Como desvantagens possui custo mais elevado em relação a outros métodos, devido a aparelhagem utilizada. Uma exceção de síntese mais eficiente com esse método é para os casos de HDL com carbonato, devido a relação do carbonato em bicarbonato, em pH baixos e à formação de sais insolúveis de carbonato de cátions divalentes em pH alto (REICHLE, 1985; CREPALDI, VALIM, 1998; ABATE *et al.*, 2016).

#### Método sal-óxido

Para este caso a reação se dá entre o óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. A técnica consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, controlando o tempo de adição entre uma alíquota e outra, até que o pH fique constante e se mantenha. Esse método apresenta limitações, pois durante a síntese podem ser formado óxidos do metal divalente que ao reagir com a solução do metal trivalente sofre uma hidrólise lenta. Além disso, o metal trivalente deve formar uma solução solúvel com o ânion a ser intercalado (CREPALDI *et al.*, 1998).

#### Método de síntese hidrotérmica

Para esta síntese são usados os óxidos dos metais di e trivalentes. Esses óxidos são suspensos em água, na qual se adiciona a solução contendo o ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. Em alguns casos ao invés da solução de ácido, se usa o anidrido, sendo estas reações realizadas sempre sob alta pressão e temperatura. Tem como vantagem, em relação aos outros métodos, ausência de sais (REICHLE, 1985).

#### Método de troca aniônica

Esse método consiste em utilizar uma solução concentrada do ânion a ser intercalado e normalmente um HDL, com ânions interlamelares  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ , é usado como precursor. O ânion a ser intercalado deve ter capacidade de estabilização da lamela superior ao do precursor, além de estar presente em quantidade suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido da troca. Este método de substituição do ânion interlamelar tem como principal limitação a eficiência de troca, apesar de haverem casos em que a troca chega a 96%, e o que sobra do precursor se caracteriza como impureza (CAVANI et al., 1991).

#### Método de troca aniônica por regeneração do precursor calcinado

Neste método o HDL precursor contendo o ânion carbonato é calcinado, normalmente em temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$ , para a eliminação do ânion carbonato e nessa temperatura ocorre, também, a liberação da maior parte das hidroxilas. Após a calcinação obtém-se um óxi-hidróxido duplo que colocado em contato com a solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado dá origem a um novo HDL. Este método, porém, está limitado a HDLs que apresentam a propriedade de regeneração, mais conhecida como “efeito memória” (REIS, 2004).

#### **3.1.4. Aplicações**

Mediante as diferentes propriedades que esses materiais apresentam, a gama de possibilidades de síntese com variedade de cátions e ânions que podem ser empregados várias são as aplicações que os HDL's apresentam como: adsorventes, trocadores aniônicos, estabilizadores poliméricos, catalisadores, suporte de catalisadores, precursores para catalisadores e liberação controlada de fármacos (ver figura 5).

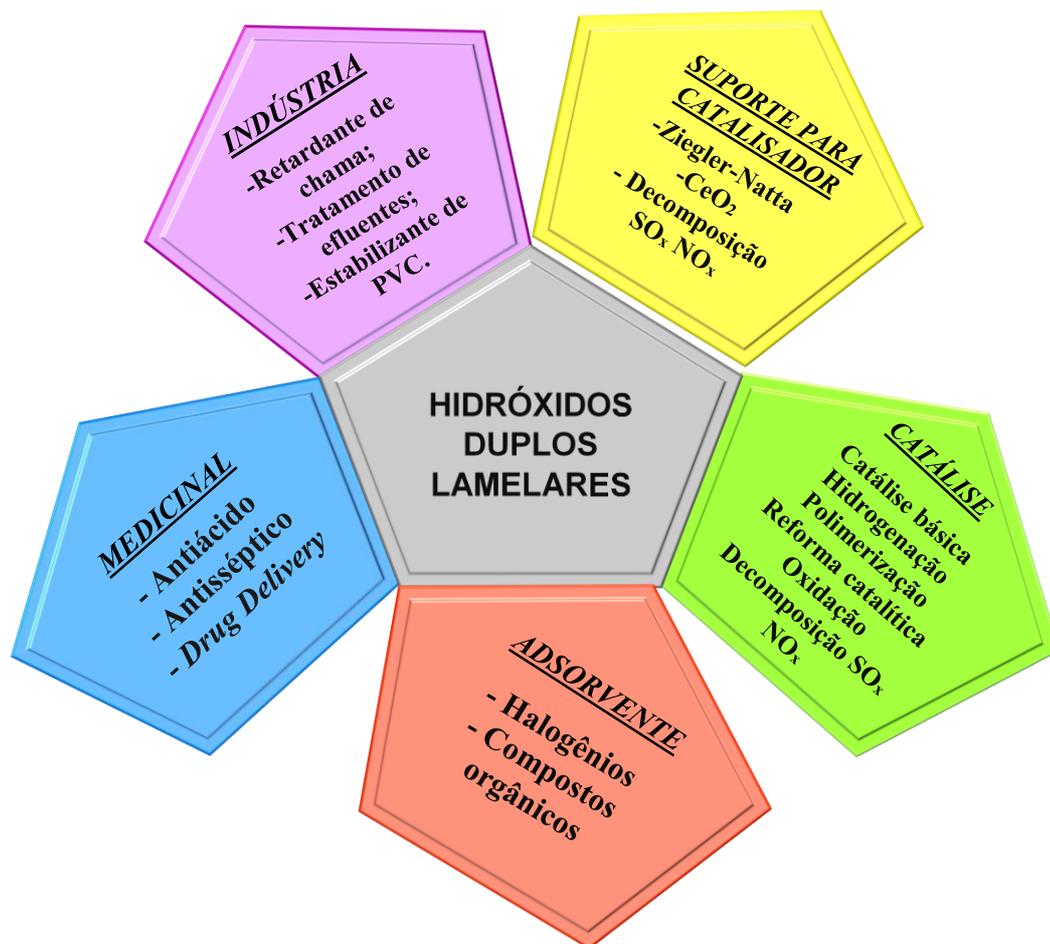


Figura 5 - Ramos de aplicações dos hidróxidos duplos lamelares.

Fonte: Adaptado de SILVÉRIO, 2004.

É importante compreender que o processo de adsorção consiste no aumento da quantidade de um componente (adsorbato) em uma superfície (adsorvente). Essa adsorção pode ser classificada ainda em fissorção (interação adsorbato-adsorvente é do tipo Van Der Waals) e quimissorção (onde o adsorbato se liga à superfície através da formação de ligações químicas). Já a absorção consiste em processo no qual uma substância penetra na outra, e o termo sorção engloba ambos os processos de adsorção e absorção, figura 6.

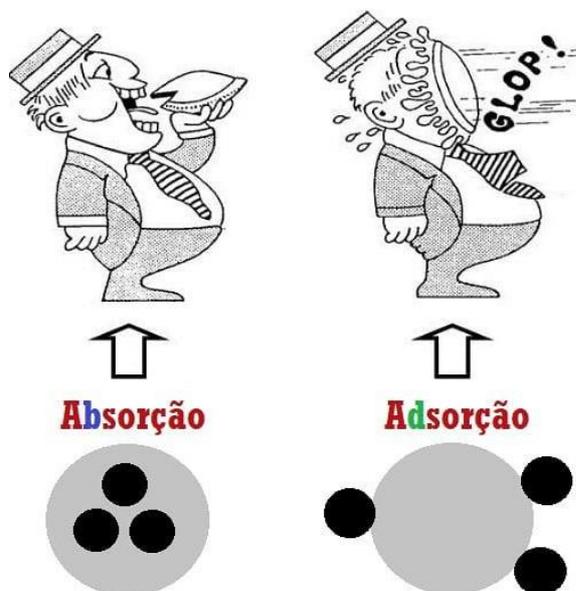


Figura 6 - Diferença entre os processos de adsorção e absorção.

Fonte: <https://www.imgrumweb.com/hashtag/QuimicaExperimental>.

Na literatura já se relata diversos estudos relativos ao uso dos HDL's no tratamento de águas contaminadas por agentes tóxicos orgânicos e inorgânicos, corantes sintéticos, e metais pesados. A aplicação de HDL's na remoção de contaminantes é considerada uma via econômica de tratamento e tem sido muito estudada visando a remoção de íons em efluentes industriais e consequente controle da poluição dos recursos hídricos (CARDOSO, 2006; TOLEDO, 2014). Vários trabalhos já foram desenvolvidos e relatam a remoção de compostos orgânicos em soluções concentradas e efluentes provenientes de várias indústrias (OTHMAN, RASID, FERNANDO, 2006; AUXILIO *et al.*, 2009; PAVLOVIC *et al.*, 2005; OTERO, 2012; GUO *et al.*, 2013; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH; LI, ZHANG, NG, 2015).

Os HDL's se configuram como materiais tecnologicamente promissores em aplicações catalíticas em grande escala, catalisadores e suportes para catalisadores, devido a facilidade de preparação e separação, reciclabilidade e baixo custo de produção (NISHIMURA *et al.*, 2000). A aplicação de HDL's na catálise é excepcionalmente atrativa, pois, as lamelas apresentam abundância de sítios básicos, tornando-os adequados como catalisadores heterogêneos básicos e, também, porque os metais presentes nas lamelas são distribuídos uniformemente, em nível atômico, possibilitando que estes possam desempenhar alta atividade catalítica e seletividade (FAN *et al.*, 2014).

Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos aplicando HDL's na área da catálise (CLIMENT *et al.*, 2004; SERIO *et al.*, 2012; ABATE *et al.*, 2016; ANUAR, 2016; MANCINI *et al.*, 2017; MITTA *et al.*, 2018).

LIU *et al.*, (2014) sintetizaram uma HT do sistema Zn-Al ativadas em temperaturas na faixa de 140°C a 500°C, para utilização em reações de transesterificação de óleo de soja. REYERO *et al.*, (2013) usou uma HT do sistema Mg-Al, como catalisador na reação de transesterificação de óleo de girassol.

A HT também já foi aplicada na área de sorção de metais. JAWAD *et al.* (2019) utilizou hidrotalcita e outros tipos de HDLs para remoção de metais pesados de diferentes águas residuais. CHEN *et al.* (2017) sintetizaram um material mesoporos de hidrotalcita e um precursor composto de carbono (LDH/C) e aplicou na remoção de cromo (VI). Outros trabalhos recentes que utilizaram a HT como material adsorventes foram: SHU *et al.* (2017) que desenvolveu nanofolhas de hidrotalcita e aplicou na sorção do Boro, PÉREZ *et al.* (2015) testou nano-hidrotalcitas suportadas em sílica na retenção de cromo (VI), via mecanismo de troca iônica e COENEN *et al.* (2018) que utilizou a HT na adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### 3.2. HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita (HAp) é um biomaterial cerâmico, que apresenta em sua constituição fosfato de cálcio, pertencente ao grupo das apatitas. A família dos fosfatos de cálcio foi proposta a princípio em 1920, por Albee e Morrisson, e vem sendo continuamente aplicada em diversas áreas, além de apresentarem uma série de compostos que normalmente são classificados de acordo com a sua razão Ca/P. O quadro 4, exibe alguns fosfatos de cálcio que são obtidos mediante variação no pH, bem como dados referentes a estrutura cristalina, grupo espacial, e as abreviações internacionais. Os parâmetros mais importantes para identificação de um fosfato de cálcio são razão Ca/P, basicidade/acidez e solubilidade (ELLIOT, 1994; VALLET-REGÍ, 2010; PEREIRA, 2014).

Quadro 4 - Tipos de fosfatos de cálcio com diferentes razões Ca/P

Nome	Fórmula	Ca/P	Símbolo	Estrutura Cristalina	Grupo espacial
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	HAp	Hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$
Cloroapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$	1,67	Clap	Hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$
Fluoroapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$	1,67	Fap	Hexagonal	$\text{P6}_3/\text{m}$
Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	OCP	triclínica	P1-
Fosfato tetracálcio	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$	2	terCP	monoclínica	P21
Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,5	ACP		
Fosfato dicálcio dihidratado	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	DCPD	monoclínica	Ia
Fosfato dicálcio anidro	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	D CPA	triclínica	P1
Fosfato $\alpha$ -tricálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,5	$\alpha$ -TCP	monoclínica	$\text{P21}/a$
Fosfato $\beta$ -tricálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_n \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,5	$\beta$ -TCP	romboedral	R3c

Fonte: SILVA, O. G., 2006.

Os parâmetros enfatizados estão fortemente relacionados com o pH da solução. Quanto menor a razão Ca/P, maior a acidez e a solubilidade em água do fosfato de cálcio. Os compostos mais ácidos têm maior solubilidade, já os compostos básicos, como as apatitas, são menos solúveis (DOROZHKIN, 2009).

O grupo abrangente dos fosfatos de cálcio é dividido, por alguns autores, em duas classes. A primeira comporta os denominados fosfatos de baixa temperatura, obtidos em soluções aquosas à temperatura ambiente, e na segunda classe tem-se os fosfatos obtidos em faixas de temperaturas de moderadas a elevadas. Essa temperatura acaba por influenciar a cristalinidade do material obtido, pois os que são sintetizados em altas temperaturas apresentam cristais maiores que os sintetizados a baixas temperaturas (BOHNER, 2000; MAVROPOULOS, 2012).

O fosfato de cálcio de origem natural é gerado, principalmente, em rochas do tipo ígneas e sedimentares, sendo neste caso classificadas como exclusivamente apatíticas (POSNER, 1969). O grupo das apatitas corresponde as estruturas mais estudadas dentre os fosfatos, e esse grupo é o que exhibe propriedades isomorfas, isto é, similaridade nas estruturas cristalinas, mas não, necessariamente, de composição (CALIMAN, 2011).

Os minerais conhecidos por apatitas são formados por fosfatos, arsenatos ou vanadatos de cálcio, bário, cádmio, magnésio, chumbo ou estrôncio, acrescidos de um radical monovalente de cloro, flúor ou hidroxila (REIS, 2008). A denominação “apatita” deriva do grego que significa decepção ou engano, devido à facilidade com que era confundido com outros tipos de minerais como exemplo o Berílio ou a Turmalina (DEER, *et al.*, 1972).

Esse termo faz referência a minerais não silicatados que são encontrados em abundância na crosta terrestre (ALBUQUERQUE, 1996) e que possui um amplo espectro de composições químicas que são designadas pela fórmula geral  $M_{10}(XO_4)_6(Z)_2$  e formam diferentes soluções sólidas através da substituição nos sítios  $M^{2+}$ ,  $XO_4^{3-}$ ,  $Z^-$  (PEREIRA, 2016). As espécies  $M^{2+}$  são, tipicamente, cátions metálicos divalentes como  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ ; os grupamentos  $XO_4^{3-}$  são geralmente um dos ânions trivalentes:  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{3-}$  ou  $MnO_4^{3-}$  e os ânions monovalentes  $Z^-$  são geralmente  $F^-$ ,  $OH^-$ ,  $Br^-$  ou  $Cl^-$  (KOHN, DUCHEYNE, AWERBUCH, 1992).

### 3.2.1. Estrutura e cristal química

A hidroxiapatita destaca-se entre as apatitas devido a excelente biocompatibilidade, e por apresentar-se como um composto de composição, estequiometria e cristalografia definidas. A fórmula química desse composto é  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ , geralmente escrita como  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  para denotar que existem duas moléculas por célula unitária. Apresenta razão Ca/P de 1,67, é estável em meio neutro e alcalino e é o componente inorgânico majoritário de ossos e dentes humanos (VOLKMER, 2006).

Raramente é encontrado na natureza a hidroxiapatita em seu estado puro, e nesse estado o mineral é precariamente cristalino, possui estrutura similar a fluoroapatita, mineral que é constituinte de várias rochas ígneas e metamórficas,

particularmente, de calcários cristalinos. Para este caso, os sítios ao invés de serem ocupados pelo grupo  $\text{OH}^-$  são ocupados pelos íons de fluoreto,  $\text{F}^-$  (ELLIOT, 1994; RUIZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2011).

Quanto à estrutura estequiométrica, a HAp estequiométrica de cálcio possui um arranjo de empilhamento atômico formado pela simetria do tipo hexagonal, grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{m}$ , na qual o P indica o sistema hexagonal primitivo. O sistema hexagonal é caracterizado por uma simetria perpendicular (ao longo do eixo c) a três eixos “a” equivalentes ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ), formando ângulos de  $120^\circ$  entre si, como mostrado pela figura 7 (ELLIOTT, WILSON, DOWKER, 2002). Os parâmetros de rede para HAp são  $a = 9,432 \text{ \AA}$  e  $c = 6,881 \text{ \AA}$ , o parâmetro “b” tem valor igual ao do parâmetro “a”, segundo definição da simetria hexagonal. A densidade deste material é de  $3,16 \text{ Kg/m}^3$  e a razão Ca/P é igual a 1,67, que pode ser estendida para valores próximos entre 1,5 e 2,0 (ROSSI *et al.*, 2015; ELLIOT, 1994).

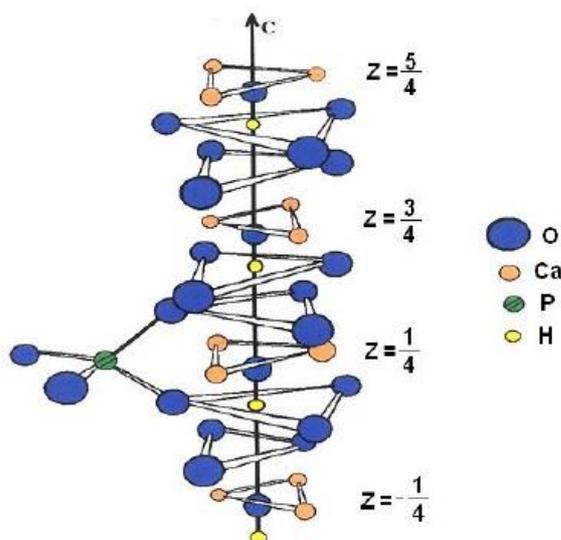


Figura 7 - Arranjo dos íons ao longo do eixo c na Hidroxiapatita.

Fonte: Adaptado de ELLIOTT; WILSON; DOWKER, 2002.

Estruturalmente a hidroxiapatita pode ser descrita como um conjunto de fosfatos atravessado por canais paralelos preenchidos por íons  $\text{OH}^-$ , paralelo ao eixo c, sendo representada por  $\text{Ca(I)}_4^{2+}\text{Ca(II)}_6^{2+}[\text{PO(I)O(II)O(III)}_2]_6^{3+}(\text{OH})_2^-$ . A célula unitária hexagonal da HAp, figura 8, é constituída por 10 íons cálcio localizados em 2 canais não equivalentes: quatro no canal I Ca(I), os quais alinham-se ao longo do eixo c, e seis no canal II Ca(II), que ficam dispostos formando dois triângulos perpendiculares ao eixo c em  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  e cuja projeção no plano ab exibem figuras hexagonais, e neste canal II estão alocados as hidroxilas (HEIMANN, 2013; MAVROPOULOS, 2004; ELLIOT, 1994).

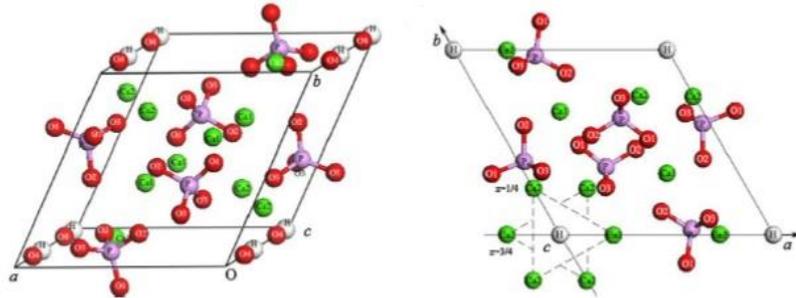


Figura 8 - Representação da célula unitária da hidroxiapatita (Ca-verde; P-lilás; O-vermelho e H-branco).

Fonte: Adaptado LOU *et al.*, 2012.

Os íons Ca(I) estão alinhados em colunas, enquanto os íons Ca(II) estão em triângulos equiláteros perpendiculares à direção c da estrutura. Os cátions Ca(I) se encontram coordenados a 6 átomos de oxigênio pertencentes a diferentes tetraedros de  $\text{PO}_4$  e também a 3 outros átomos de oxigênio relativamente distantes (ARAÚJO, 2004). Enquanto que os íons de Ca(II) são cercados por sete oxigênios relativamente afastados (PEREIRA, 2014), conforme ilustrado na figura 9.

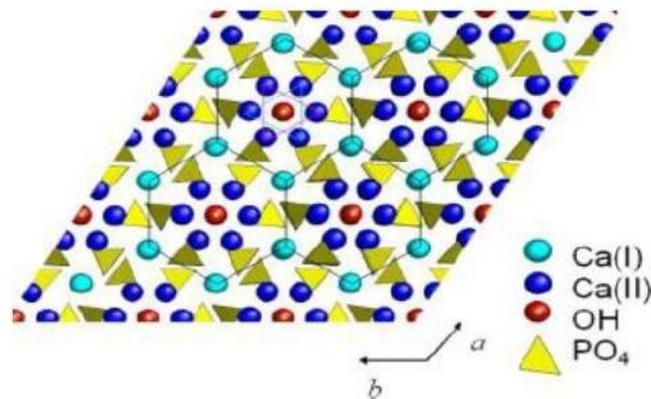


Figura 9 - Visão da estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Linhas pretas conectam Ca(I) em redes hexagonais.

Fonte: (BOANINIA *et al.*, 2010).

### 3.2.2. Propriedades

A hidroxiapatita sintética vem sendo muito estudada devido as suas propriedades de biocompatibilidade, osteointegração, biofuncionalidade, e por não apresentar toxicidade. A porosidade deste material é outra propriedade que permite a osteocondução, aumentando ainda mais a similaridade com o osso esponjoso (LEGEROS, 1991).

De acordo com ELLIOT (1994), as apatitas sintéticas carbonatadas são classificadas em dois tipos: tipo A, ocorre quando o carbonato ( $\text{CO}_3$ ) substitui o grupo OH, sendo descrita como hidroxiapatita carbonatada – tipo A  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3, \text{OH})_2]$ . Para este tipo, é possível, através dos parâmetros de célula unitária avaliar o efeito da substituição, notando um aumento nas dimensões das direções dos eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , contração do parâmetro  $c$ , diminuição do tamanho do cristalito e aumento na tensão do cristal, com isso, há alteração na morfologia dos cristalitos e aumento da sua solubilidade; e a tipo B ocorre quando o  $\text{CO}_3$  substitui o grupo  $\text{PO}_4$ , sendo representada por:  $[\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x, \text{OH}]_2$ . Para este caso de substituição, a estrutura configura-se com um efeito inverso ao do tipo A (contração no parâmetro  $a$  e aumento no parâmetro  $c$ ).

Com relação a estabilidade térmica desses materiais, se faz possível destacar mudanças diversas relativas a estrutura e a estequiometria quando sujeita a tratamentos térmicos. A perda de água fisicamente adsorvida ocorre a temperaturas inferiores a  $250^\circ\text{C}$ . Já na faixa de  $250\text{-}400^\circ\text{C}$ , a água de cristalização e íons de impureza de  $\text{HPO}_4^{2-}$  são perdidos. Para o intervalo de temperatura entre  $400\text{-}850^\circ\text{C}$  ocorre a perda dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$ , que substituem os íons de  $\text{OH}^-$  na rede da HAp (tipo A) e no tipo B que substitui o íon  $\text{PO}_4^{3-}$ . E para temperaturas superiores a  $850^\circ\text{C}$  ocorre a desidratação da HAp, a perda de íons de  $\text{OH}^-$ , porém o material só é decomposto a temperaturas acima de  $1050^\circ\text{C}$  (DOURADO, 2006).

É importante enfatizar que as hidroxiapatitas são solúveis em soluções ácidas, enquanto que em soluções alcalinas elas se apresentam insolúveis, e são fracamente solúveis em água destilada. Porém a solubilidade da hidroxiapatita modifica-se na presença de aminoácidos, proteínas, enzimas e outros compostos orgânicos. Contudo, a taxa de solubilidade depende diretamente da forma, porosidade, tamanho de cristal, cristalinidade, etc. É relevante mencionar que a hidroxiapatita não cristalina (deficiente em cálcio) é menos solúvel que hidroxiapatita pura (estequiométrica) (AOKI, 1991).

### 3.2.3. Métodos de síntese

A literatura relata uma variedade de procedimentos de sínteses para a obtenção da HAp densa e porosa que, embora diferentes em termos das condições específicas,

são desenvolvidos almejando o aprimoramento das propriedades dos biomateriais (AHMED *et al.*, 2014).

Relata-se o primeiro método de síntese da hidroxiapatita (HAp), ocorrendo a altas pressões e temperaturas, através de uma exposição hidrotérmica da fluorapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$  (LEVIT *et al.*, 1969). Independentemente do método de síntese empregado, faz-se necessário fontes de fósforo, cálcio e hidróxido como precursores para a síntese da HAp, a estequiometria é descrita abaixo: (ELLIOT, 1994).



As características críticas da hidroxiapatita e as propriedades como morfologia, área específica, volume e diâmetro de poro, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e permeabilidade da superfície estão relacionadas com o método de síntese (AMER *et al.*, 2013; SADAT-SHOJAI *et al.*, 2013).

A síntese da hidroxiapatita pode ser desenvolvida através de diferentes métodos e técnicas como: precipitação aquosa (GOMES *et al.*, 2007), hidrólise, sol-gel (CHAI e BEM-NISSAN, 1999), reações do estado sólido, microemulsão, hidrotérmico (MANAFI e JOUGHEHDOUST, 2009), irradiação micro-ondas, ultrassom, eletrodeposição, etc.

O método de precipitação aquosa ou úmida é o mais utilizado para síntese de hidroxiapatita e foi proposto pela primeira vez por Yagai e Aoki, conforme indicado por BOUYER *et al.*, (2000). São premissas importantes nesse método temperaturas de síntese inferiores a 100°C e controle do pH, temperatura, agitação e velocidade de adição dos reagentes. O processo de síntese consiste na adição de grupos fosfatos a suspensões que contenham íons cálcio. Geralmente a reação de neutralização do ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) com hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , apresenta-se mais eficiente na produção da hidroxiapatita, pois tem-se apenas água como subproduto da reação (ENAYATI-JAZI *et al.*, 2012; COX *et al.*, 2014).

Outro método bastante utilizado é o sol-gel, visto que proporciona boa homogeneidade ao produto, sendo realizado, habitualmente, a baixas temperaturas e apresentam estrutura estequiométrica com elevada área superficial, entretanto, há formação de fase secundária, normalmente de óxido de cálcio, que é prejudicial à biocompatibilidade da HAp (KAYGILI *et al.*, 2014).

Com relação a síntese, géis poliméricos são obtidos, de uma forma geral, a partir de soluções, onde se estimula as reações de hidrólise e condensação dos precursores objetivando a formação de partículas coloidais, chamadas de sol, e subsequente

formação de uma rede tridimensional, que pode exibir uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. O método sol-gel é considerado um dos melhores métodos de síntese de hidroxiapatita por permitir uma mistura a nível molecular dos precursores de cálcio e fósforo e, conseqüentemente, induzir a formação de hidroxiapatita de alta pureza e homogeneidade (NATARAJAN e RAJESWARI, 2008; BILTON *et al.*, 2012).

Já o método de síntese hidrotérmico é um processo que se valida com reações de fase única ou heterogênea em meio aquoso a temperatura elevada ( $T > 25^{\circ}\text{C}$ ) e pressão ( $P > 100 \text{ kPa}$ ) para cristalizar materiais cerâmicos diretamente de soluções (SUCHANEK, 2006). Todavia, com o tratamento hidrotérmico, a relação Ca/P para os precipitados melhora com o aumento da pressão hidrotermal ou da temperatura (SADAT-SHOJAI, 2009).

#### **3.2.4. Aplicações**

As principais aplicações das biocerâmicas do tipo hidroxiapatita são na área biomédica. SILVA (2010 a.) sintetizou hidroxiapatita com porosidade controlada na forma pura, utilizando caseína como direcionador com objetivo de melhorar a biocompatibilidade e a capacidade carreadora de fármacos. Esses materiais podem ser ainda aplicados como material para implante dentário, reconstrução maxilofacial, cirurgia ortopédica e otorrinolaringologia entre outros usos (ONG. E CHAN., 2000; ELAZARFI, 2004; MALZAC, 2008; GUSTALDI e APARECIDA, 2010; LEE *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2016; MELCHER, *et al.*, 2016; FAIDT, 2017; AZPIAZU, 2018).

A hidroxiapatita é aplicada na área da catálise, como catalisador em reações de transesterificação. CHEN *et al.*, (2015) avaliou a atividade catalítica da hidroxiapatita na conversão do óleo de palma a biodiesel e outros trabalhos, também, foram desenvolvidos nessa área: ELAZARIFI *et al.* (2004); XU *et al.*, (2010); GUANYI *et al.*, (2015); MALPICA-MALDONADO *et al.* (2018).

Esse material vem sendo usualmente empregado na área de adsorção de metais e gases poluentes. WANG *et al.* (2018), desenvolveu um nanocompósito de hidroxiapatita e biochar (HAp-BC) e aplicou na adsorção de Pb(II), Cu(II), Zn(II) de águas contaminadas por esses metais, tendo em vista que os metais pesados são cancerígenos. THANH *et al.* (2018), sintetizou e aplicou hidroxiapatita magnética na

adsorção para remoção de cobre [Cu(II)] e níquel [Ni (II)] de solução aquosa. Outros que aplicaram essa argila HAp em processos de adsorção foram WEI *et al.* (2010); COSTA (2013); LEMLIKCHI *et al.* (2015); JOSHI e MANOCHA (2017); GUAN *et al.* (2018).

### 3.3. HÍBRIDO HT/HAp

A busca por novos materiais, de menor custo, maior eficiência e aplicabilidade, se torna cada vez mais necessário, em virtude das problemáticas ambientais ocorrentes no mundo. Mediante a gama de aplicações até hoje estudadas dos HDLs, materiais como a HT e HAp se destacam pelo baixo custo e suas aplicabilidades em tratamento de efluentes, catalisadores heterogêneos, suporte para catalisadores nas mais diversas áreas, etc (OOKUBO *et al.*, 1994; YONG *et al.*, 2002; SÁ *et al.*, 2016; BATISTA, 2016).

O uso de materiais híbridos vem sendo almejado, devido ao conjunto de contribuições de dois compostos cristalizados que se exibem como um único material bifuncional; no caso do híbrido HT/HAp o material apresenta características ácidas e básicas, além de serem compostos relacionados, pois ambos são hidróxidos sólidos que apresentam propriedades de troca iônica, estabilidade térmica e sorção (RIVERA *et al.*, 2009b).

Entretanto, existem poucos estudos, até hoje, voltados para síntese, caracterização e aplicação de materiais híbridos do tipo HT/HAp.

Estudos apontam, por exemplo, o uso de híbridos do tipo HT/HAp na área da catálise como catalisadores, RIVERA *et al.* (2009 a-b), como catalisadores em reações de transesterificação de óleo de soja (PEREIRA, 2016; BRASIL *et al.*, 2017). RODRIGUES *et al.* (2018) sintetizaram o híbrido, que ele denominou de HTHAp, dopado com nanotubos de carbono e aplicou como catalisador heterogêneo em uma reação de metanólise do óleo de soja. SANI *et al.* (2016) estudou a aplicação do material hidrotalcita/hidroxiapatita em um processo de defluoretação (remoção de flúor das águas). Aplicação do híbrido hidrotalcita/hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono na remoção de poluentes presentes em efluentes como o cromo hexavalente (RODRIGUES *et al.*, 2019).

### 3.4. INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E ÁGUA PRODUZIDA

O descobrimento e a extração de petróleo ocorreram a muitas décadas passadas e, atualmente, caracteriza-se como uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, justamente pela gama de aplicações do petróleo. A palavra petróleo vem do latim “*petrus*”, que significa pedra e “*oleum*”, que significa óleo. O petróleo pode apresentar-se no estado sólido, líquido ou gasoso dependendo das condições de pressão e temperatura do reservatório. Na forma gasosa esse fluido é conhecido por gás natural, sendo o óleo originado nas formações subterrâneas, denominadas de rocha reservatório (MERRITS *et al.*, 1998; OLIVEIRA, 2005; ÇAKMAKCI, 2008; SILVA, 2013).

Segundo a teoria orgânica, esse combustível fóssil surgiu com a decomposição de grandes quantidades de matéria orgânica (restos vegetais, algas, alguns tipos de plâncton e restos de animais marinhos), que depositada, juntamente com sedimentos, em depressões de lagos e mares antigos, sofre transformações físico-químicas por milhares de anos (CARVALHO, 2016).

A figura 10 representa um modelo clássico de poço de petróleo, o qual encontra-se com três camadas, simultâneas, de fluidos distribuídos em função da diferença das massas específicas.

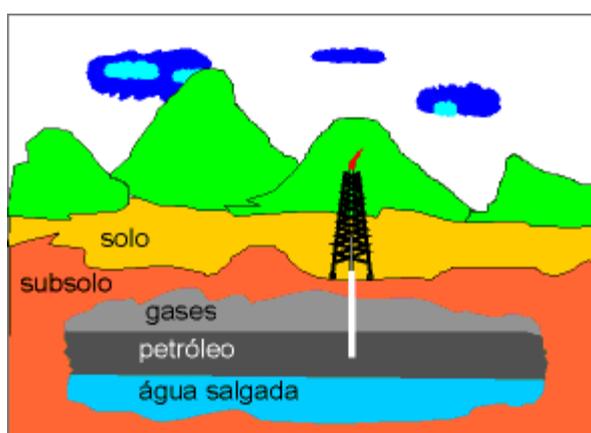


Figura 10 - Esquema de poço de petróleo.

Fonte: [http://www.cdb.br/prof/arquivos/79472\\_20080429052718.gif](http://www.cdb.br/prof/arquivos/79472_20080429052718.gif)

O petróleo apresenta caráter oleoso, inflamável, menos denso que a água, com cheiro característico, e caracteriza-se como uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais pesados e outros elementos. O petróleo bruto

está comumente acompanhado por quantidades variáveis de outras substâncias, tais como: água, matéria inorgânica e gases dissolvidos (BRASIL *et al.*, 2011).

Quando extraído no campo de produção é chamado óleo cru e, dependendo da rocha reservatório da qual foi extraído, pode apresentar diferentes características e aspectos visuais, como a variação de cor: castanho escuro, amarela, preto e verde (FIGUEREDO, 2010).

Na cadeia produtiva do petróleo, diversos efluentes são gerados com potencial poluidor ao meio ambiente (PIVEL *et al.*, 2009; YANA *et al.*, 2010). Na fase de exploração, em particular, o óleo produzido está misturado, em alguns casos, com água e, em virtude da maturação das jazidas, a proporção água/óleo cresce com o tempo, chegando a alcançar 95% da produção de um poço (BOESCH & RABALAIS, 1987).

A fração líquida que é extraída do poço juntamente com o óleo é denominada de água de produção de petróleo ou AP, é o efluente de maior volume e complexidade na indústria petrolífera. A água produzida é separada do óleo nos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento. A sua composição química é altamente complexa com diversos íons disponíveis e gases dissolvidos, tais como: ferro, cloreto, bicarbonato, sulfato, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, oxigênio e bactérias, além de altos teores de sólidos, da presença de óleo residual e de produtos químicos da produção que influenciam na sua qualidade e corrosividade (CURBELO, 2002; AMINI *et al.*, 2012).

Assim ela se constitui num desafio constante para o setor petrolífero, sendo o gerenciamento dos altos volumes de água produzida do petróleo um grave problema social, econômico e ambiental. As opções que geralmente são usadas para o seu destino são o descarte, injeção e o reuso, mas, independentemente, do destino é necessário tratamento da AP, a fim de evitar danos ao meio ambiente e às instalações de produção, ou até mesmo, reutilizar sem causar prejuízos aos processos nos quais a AP será usada (MOTTA, 2013).

Calcula-se, segundo THOMAS (2001), que para cada m<sup>3</sup>/dia de petróleo produzido, em média, são gerados três a quatro m<sup>3</sup>/dia de água produzida. Em alguns casos específicos, esse número pode chegar a sete ou mais. De acordo com dados da ANP (2017), no Brasil, a produção *onshore* de petróleo foi de cerca de 134,5 mil barris por dia, enquanto a produção de AP foi de 1,8 milhões de barris por dia. Já a

produção *offshore* foi de cerca de 2,5 milhões de barris por dia de petróleo e 2,1 milhões barris por dia de AP.

Somando as produções *onshore* e *offshore*, é obtido um valor de cerca de 2,64 milhões de barris de petróleo por dia para 3,9 milhões de barris de água. Fazendo uma aproximação, tem-se 1,5 barril de AP para cada barril de petróleo.

Mediante os altos valores de água de produção gerados, é essencial a busca por aplicação de tratamentos eficientes e de baixo custo, para que essa AP possa ser reutilizada, independente do destino final que terá. Os tratamentos aplicados à água produzida são de extrema importância para a redução das concentrações de diversos compostos químicos tóxicos e nocivos ao meio ambiente. As tecnologias de tratamento hoje disponíveis avançaram, significativamente, e parte disso deve-se às regulamentações ambientais, assim como a iniciativa das indústrias (GABARDO, 2007).

Atualmente existe uma gama de tratamentos para AP, os principais se classificam em métodos convencionais (flotação, separação gravitacional e hidrociclones) e não-convencionais (tratamentos químicos, biológicos e tratamentos por membranas) e processos eletroquímicos avançados (POA's). No quadro 5 está descrito algumas formas de tratamentos da AP, bem como suas vantagens e desvantagens.

Quadro 5 - Tipos de tratamento de água produzida e suas vantagens e desvantagens.

<b>Tipos de tratamentos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Flotação	Alta eficiência, fácil operação	Necessidade de grande quantidade de ar, custo elevado dos desmulsificantes e geração de lodo
Hidrociclones	Compactos e com alta eficiência	Altos custos de manutenção e pode necessitar de energia para pressurização na entrada
Evaporação	Alta qualidade da água tratada	Alto consumo de energia, gerenciamento dos sólidos
Ultrafiltração	Compacto	Alto consumo de energia, incrustação
Lodos ativados	Tecnologia limpa e de baixo custo	Necessita de oxigênio e de grandes dimensões para o filtro
Processos Oxidativos avançados (POA's)	Mineralização completa, consegue degradar substâncias difíceis como os fenóis	Geralmente apresentam limitações em efluentes salinos

Fonte: AHMADUN *et al.*, 2009.

Frente a composição química complexa da AP e, principalmente, a presença de metais pesados, como bário em concentrações elevadas e prejudiciais aos seres vivos e metais como o cálcio e magnésio que causam enorme prejuízo econômico; o tratamento da AP usando argilas como materiais adsorventes dos poluentes pode ser uma boa solução. Tendo em vista o baixo custo, as composições, estruturas e propriedades dos materiais argilosos escolheu-se neste trabalho sintetizar e aplicar tais estruturas na sorção de metais presentes na AP sintética.

O principal problema relativo aos metais pesados é a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. O metal bário, por exemplo, é altamente nocivo para animais, plantas e seres humanos, e ainda, uma série de problemas de saúde como insuficiência cardíaca e/ou renal, edema pulmonar, paralisia respiratória, etc., podem ser contraídas mediante exposição crônica humana ao excesso de bário. Mesmo diante dessa problemática com o bário, repetidamente a barita ( $\text{BaSO}_4$ ) é utilizada como um dos agentes de auxílio às lamas de perfuração, que visa neutralizar a pressão nas formações geológicas que estão a ser perfuradas, evitando explosões (MEDEIROS *et al.*, 2012; KRAVCHENKO *et al.*, 2014; PODDALGODA *et al.*, 2017). Cabe destacar que trabalhos feitos na região indicaram níveis alarmantes de bário nas águas do rio Apodi/Mossoró na área de exploração de petróleo (CASTRO *et al.*, 2012).

Na água produzida os principais sais encontrados são os carbonatos de cálcio e magnésio dissolvidos, estes interferem diretamente no parâmetro dureza da água. Quando se tem alta dureza ocorrem os processos de precipitação desses sais que incrustam nas paredes das tubulações nas torres de resfriamento, caldeiras, trocadores de calor e outros equipamentos. Portanto, é de suma importância o controle da dureza, pois os equipamentos podem ser danificados e, conseqüentemente, comprometer a eficiência do processo, e ser, ainda prejudicial para os seres vivos o excesso de cálcio e magnésio nas águas (VIEIRA, 2011).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. MATERIAIS E REAGENTES

#### Reagentes

Os reagentes utilizados foram:

- Nitrato de Magnésio Hexahidratado P.A da marca Vetec:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;
- Nitrato de Alumínio Nonahidratado P.A da marca Vetec:  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ;
- Hidróxido de Sódio P.A da marca Alphatec da marca Vetec:  $NaOH$ ;
- Carbonato de Sódio Anidro P.A da marca Vetec:  $Na_2CO_3$ ;
- Ácido Fosfórico (orto) P.A da marca Vetec:  $H_3PO_4$ ;
- Hidróxido de Cálcio P.A da marca QEEL:  $Ca(OH)_2$ ;
- Cloreto de Bário dihidratado P.A da marca Dinâmica:  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ;
- Ácido Benzóico P.A da marca Reagen:  $C_7H_6O_2$ ;
- Alaranjando de metila P.A. da marca Nuclear:  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ;
- Verde de Bromocresol P.A da marca Nuclear:  $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ ;
- Vermelho de Fenol P.A da marca Vetec:  $C_{19}H_{14}O_5S$ ;
- Azul de Bromotimol P.A da marca Quimex:  $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ ;
- Fenolftaleína P.A da marca Vetec:  $C_{20}H_{14}O_4$ ;
- Álcool Metílico P.A da marca Synth:  $CH_3OH$ .

#### Materiais

Os materiais usados foram equipamentos e vidrarias comuns de laboratório como:

- Beckers;
- Balão Volumétrico;
- Erlenmeyers;
- Bureta;
- Placa de Petri;
- Almofariz com Pistilo;
- Kitassato;
- Funil de Buchner;
- Bastão de vidro;
- Papel Filtro;
- Alonga;

- Tubos de ensaio;
- Balança digital;
- Suporte Universal;
- Agitador Magnético;
- Barra Magnética;
- Bomba a vácuo;
- Estufa.

## 4.2. SÍNTESE DAS ARGILAS

Os compostos HT e HAp foram sintetizados separadamente por meio do método de co-precipitação com pH variável entre 10 e 11, tendo como base a metodologia proposta por REICHLE (1985) e PEREIRA (2016). O híbrido HT/HAp foi obtido pela síntese separada do gel de síntese da HT e HAp, seguido de sua mistura e homogeneização em banho ultrassônico (RIVERA, 2009 b; BRASIL, 2017).

A metodologia proposta foi adaptada e executada na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, no departamento de Química – DQ no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM. Todas as caracterizações foram feitas no LACAM e no Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados – CSAMA, exceto o MEV, que foi realizado na Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, no Centro de Pesquisas de Ciências Vegetais do Semiárido – CPVSA e o FT-IR que foi realizado no Laboratório de Catálise e Petroquímica – LCP na Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

### 4.2.1. Síntese hidrotalcita (HT)

A síntese da HT, razão molar Mg/Al 2:1, envolve duas etapas: preparo de uma solução A contendo os cátions metálicos:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  1,6M e  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  0,8M, e uma segunda solução B: NaOH 2M e  $Na_2CO_3$  1,07M.

A solução A, obtida com a mistura das duas soluções precursoras dos cátions, foi lentamente adicionada a solução B, que foi preparada, também, pela mistura das soluções descritas, usando um sistema composto por um agitador mecânico, bureta para o gotejamento lento, termômetro e banho de arrefecimento, figura 11.

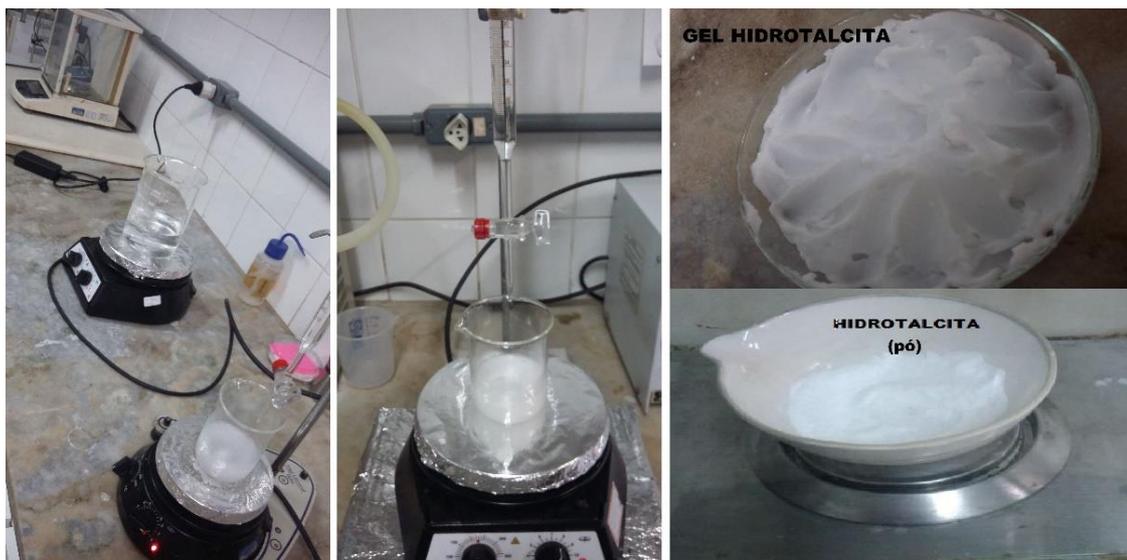


Figura 11 - Imagens das etapas da síntese da hidrotalcita (HT). Da esquerda para adireita: Solução A e B preparadas, bureta com solução A para gotejamento na solução B (centro), gel da HT obtido (direita e acima) e pó da HT (direita e abaixo).

Fonte: Autoria Própria.

Efetuuou-se a adição por gotejamento em fluxo lento, com agitação vigorosa, à temperatura ambiente ( $\leq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Testes iniciais mostraram que o fluxo ideal de gotejamento nas condições executadas foi de  $\sim 0,5\text{ mL/min}$ . Após adição, a mistura foi submetida a um aquecimento a  $65 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante cerca de 10 h, mantendo a mesma agitação. Após o período de aquecimento, o gel obtido foi resfriado até temperatura ambiente, em seguida filtrado e lavado até o pH da água de lavagem estar próximo de 10.

O sólido foi seco a  $105^{\circ}\text{C}/18\text{h}$  resultando em um pó branco (HT  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), que foi homogeneizado com pistilo. A figura 12 representa o fluxograma de síntese, caracterização e aplicação da HT.

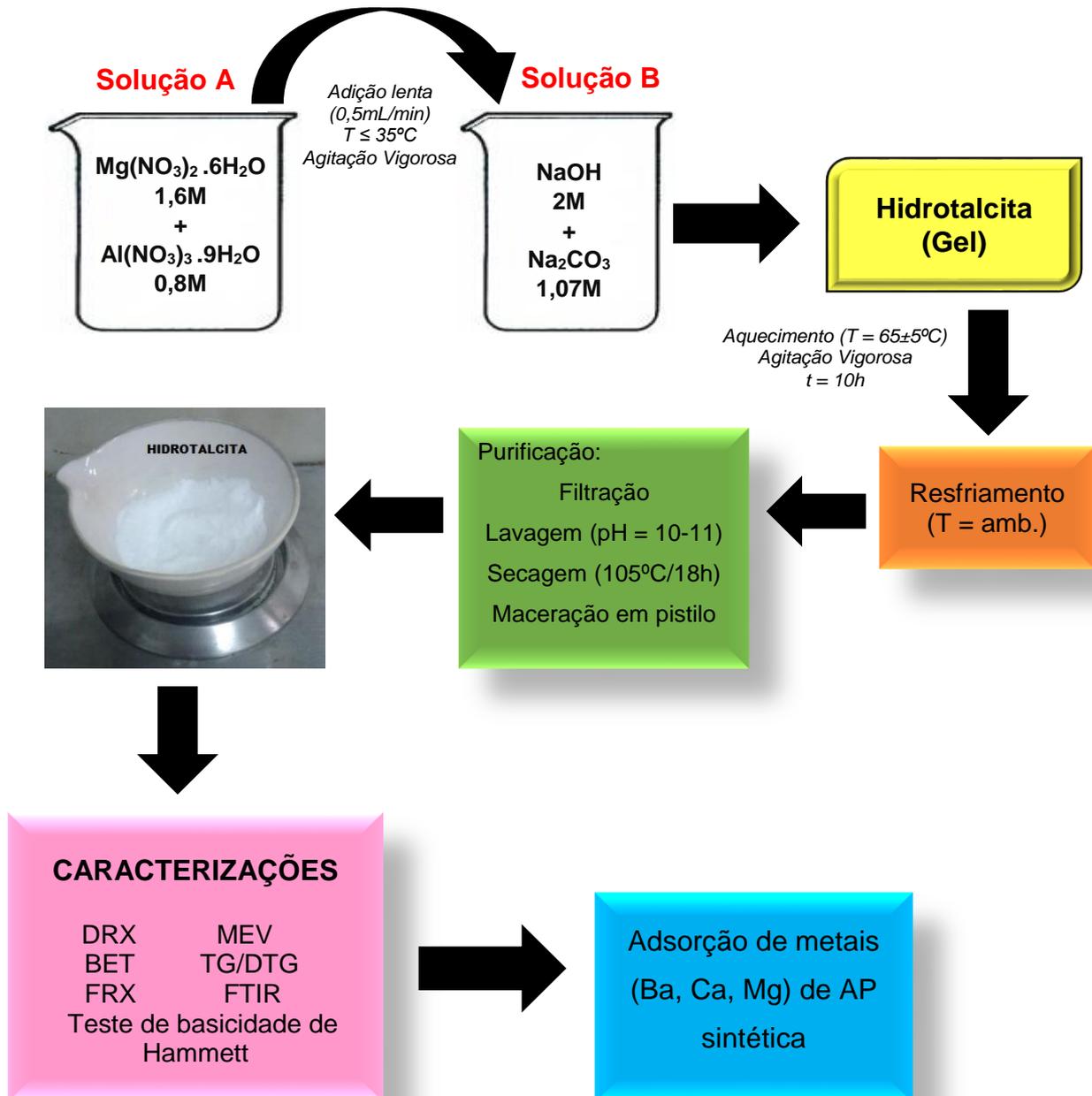


Figura 12 - Fluxograma de síntese, caracterização e aplicação do material HT.

Fonte: Autoria Própria.

#### 4.2.2. Síntese da hidroxiapatita (HAp)

Na síntese da HAp, com razão Ca/P = 1,67, foram preparadas duas soluções: uma de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,3 M (solução A) e outra de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,5 M (solução B), as quais foram adicionadas uma a outra de maneira análoga ao sistema utilizado na obtenção da HT, conforme mostra fluxograma da figura 13.

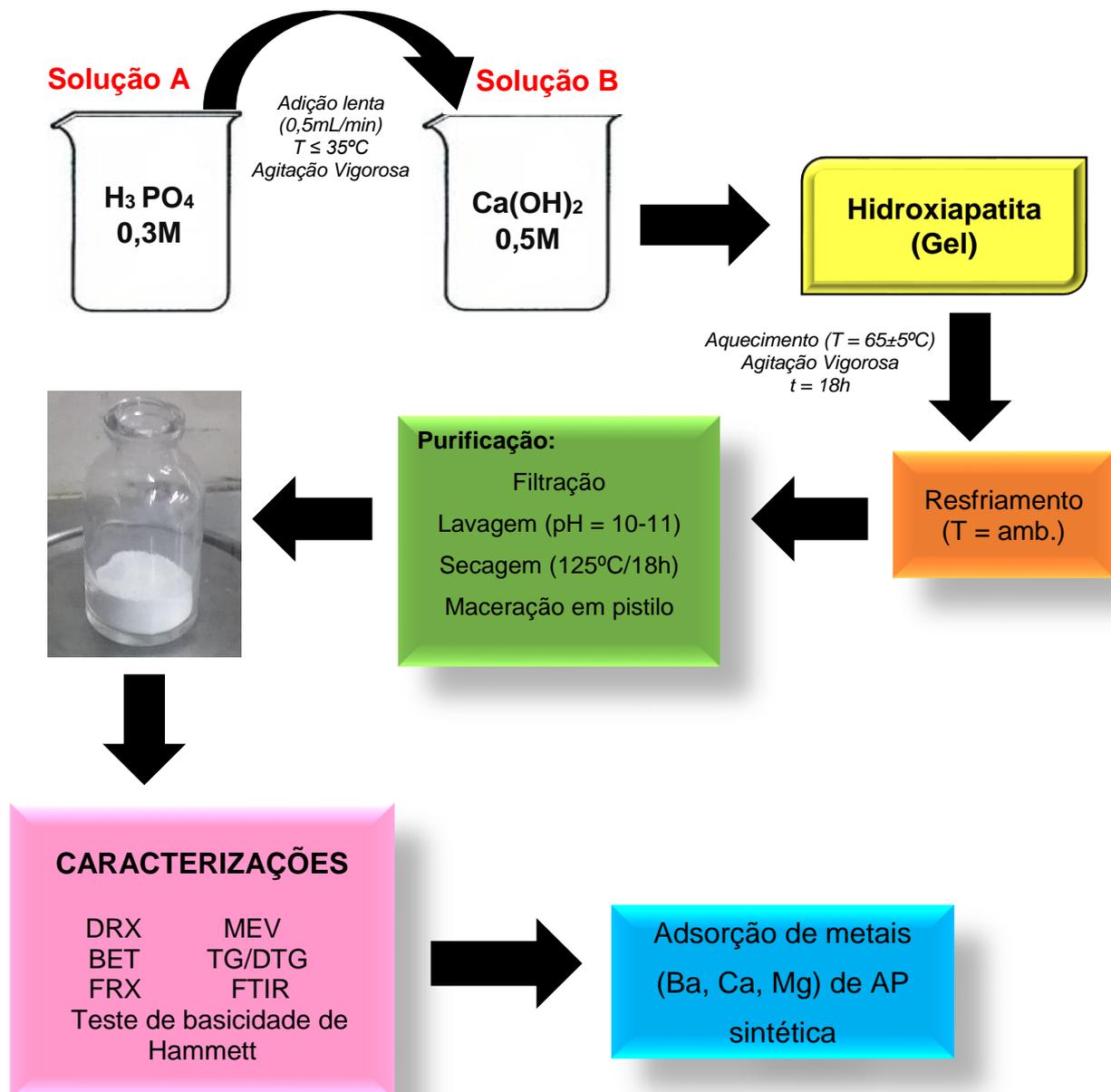


Figura 13 - Fluxograma de síntese, caracterização e aplicação do material HAp.

Fonte: Autoria Própria.

#### 4.2.3. Síntese do híbrido HT/HAp

Para a síntese do híbrido HT/HAp foram preparadas as soluções (géis) de HT e de HAp, segundo os fluxogramas apresentados anteriormente, e mantidas separadamente em banho ultrassônico durante 30 min. Após esse período, misturou-se as soluções (HT foi adicionada a HAp) e permaneceram em banho ultrassônico por 2h, para melhor homogeneização da solução. O precipitado obtido foi submetido a um banho hidrotérmico por 24h/80°C. Posteriormente, o material foi lavado, filtrado e seco

em estufa por 24h/80°C para a obtenção do híbrido HT/HAp. A síntese é resumida no fluxograma apresentado na figura 14.

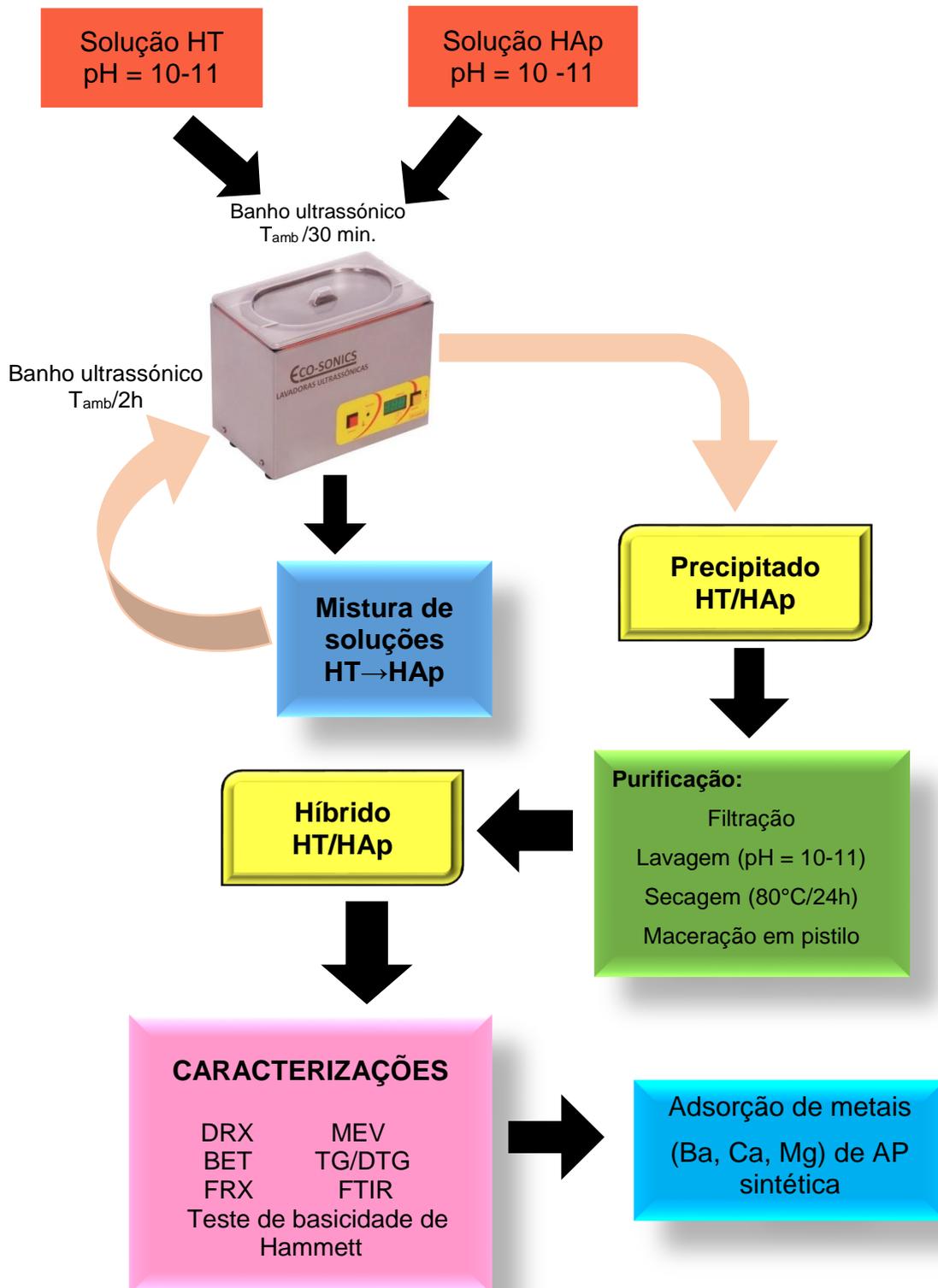


Figura 14 - Fluxograma da síntese, caracterização e aplicação do híbrido HT/HAp

Fonte: Autoria Própria.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As amostras sintetizadas foram caracterizadas e tiveram suas propriedades físico-químicas, texturais, estruturais e morfológicas determinadas através de análises visuais e com as técnicas:

#### 4.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Essa técnica é primordial para caracterização sempre que materiais sólidos são sintetizados. A técnica fornece a primeira informação da eficiência de síntese do composto desejado. O resultado de DRX expressa as interferências construtivas e destrutivas dos raios espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal. (HEREIN, 2008).

A radiação X passa por uma amostra de matéria produzindo espalhamento, oriundos da interação do vetor elétrico da radiação com os elétrons do próprio material. Ao incidir um feixe de raios X na superfície de um cristal a um ângulo  $\theta$ , uma parcela dele é espalhada pela camada de átomos na superfície, e a outra não espalhada penetra na segunda camada de átomos com distâncias interplanares  $d$  do cristal, e assim consecutivamente. Tal efeito cumulativo desses centros de espalhamentos regularmente espaçados no cristal é chamado de difração de feixe (SKOOG et al., 2009).

A difração de raio-X foi descrita em 1912 por W. L. Bragg, por meio de uma lei, equação 1, que relaciona o ângulo de incidência dos raios-X na superfície da matéria ( $\theta$ ) com a distância interplanar ( $d$ ):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad \text{Equação 1}$$

onde:

$n$  é um número inteiro correspondente à ordem de reflexão (=1);

$\lambda$  corresponde ao comprimento de onda dos raios incidentes a um ângulo  $\theta$ ;

$d$  é a distância interplanar;

$\theta$  ângulo de difração.

A análise foi efetuada no equipamento Rigaku modelo Mini- Flex II utilizando o método de pó, com  $2\theta$  ( $5^\circ$ - $70^\circ$ ), radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), em uma voltagem de 30 kV, corrente de tubo de 15 mA e passo de  $0,02^\circ/\text{s}$ . Com o resultado pode-se calcular os valores do espaçamento basal ( $d$ ), o parâmetro de rede da célula ( $c$ ),

podendo ser hexagonal (HAp) ou romboédrico (HT), e o parâmetro (**a**) referente a distância dos cátions na camada do tipo brucita.

Os parâmetros de rede **a**, **c** e o volume da célula unitária **v**, foram calculados de acordo com as equações 2, 3 e 4 e para cálculo do tamanho do cristalito utilizou-se a equação de Scherrer (equação 5), utilizando a largura a meia altura (FWHM) (PEREIRA, 2016):

$$\mathbf{a} = 2 \cdot d, \quad \text{Equação 2}$$

$$\mathbf{c} = 3 \cdot d, \quad \text{Equação 3}$$

$$\mathbf{v} = [(\sqrt{3}) \cdot (\mathbf{a}^2) \cdot (\mathbf{c}) / 2] \quad \text{Equação 4}$$

$$T = \frac{(K) \cdot (\lambda)}{(FWHM) \cdot (\cos \theta)} \quad \text{Equação 5}$$

onde:

T é o tamanho médio dos domínios ordenados (cristalinos), que podem ser menores ou iguais ao tamanho do grão;

K é o fator forma, adimensional, com valor próximo à unidade (0,9);

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X (para Cu = 1,5418Å );

FWHM é a largura a meia altura do pico, em radianos;

$\theta$  é o ângulo Bragg de incidência do pico.

Para identificação das fases formadas, dos índices de Miller característicos de cada material e dos parâmetros de rede, utilizou-se o software Maud e o refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) para tratar os dados de DRX das amostras HT, HAp e HT/HAp sintetizadas. Para isso necessitou-se de:

- Medidas de difração de raios-X das amostras;
- Utilização do programa Crystallography Open Database (COD), almejando a identificação das fases presentes em cada amostra;
- Utilização do programa MAUD para a análise dos dados de difração de raios X através do Método de Rietveld;
- Cálculos das distâncias basais, parâmetros de rede, tamanho do cristalito e densidade dos materiais.

O método de Hugo Rietveld (RIETVELD, 1969) é aplicado mundialmente na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó, sendo o refinamento realizado em estruturas, a partir de dados obtidos de um feixe de nêutrons. Os padrões de difração de nêutrons e raios-X são constituídos por reflexões (picos de difração) que

se encontram em posições angulares  $2\theta$ . A altura, largura e as posições dessas reflexões podem ser usados para determinar de forma precisa a estrutura do material.

O modelo matemático compara o padrão de difração calculado e o padrão observado, no qual o padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para definição das posições dos picos de difração de acordo com o modelo estrutural a partir de dados obtidos por difração de raios-X de policristais. O padrão calculado é comparado ponto por ponto ao padrão observado, e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1995).

Com o método é possível inferir as posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição de picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem melhor serem computadas. Com o refinamento também é possível a análise quantitativa de fases, refinamento da célula unitária, análise de microestrutura, determinação da orientação preferencial, determinação estrutural como o tamanho do cristalito, distribuição de cátions, incorporação de átomos, posições de ocupação e etc. (SANTOS, 2003; ANTÔNIO, 2006).

Para o refinamento das amostras foi utilizado a função de perfil instrumental Caglioti PV, detector Scintillation e geometria Bragg-Brentano, esse método utiliza também a função Pseudo-Voigt para ajustar a forma do pico de difração. O refinamento inicia com o ajuste do *background* e dos parâmetros de escala, dos parâmetros básico de fase (rede, célula unitária, fator de estrutura, fator de espalhamento) e dos parâmetros microestruturais (tamanho da partícula, microdeformação, tamanho do cristalito). Para fase HT, que não possui estrutura próxima a de uma esfera aplicou-se o modelo anisotrópico e as regras de Popa. Já para as outras fases utilizou-se o modelo isotrópico.

#### **4.3.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A técnica de fluorescência de Raios-X, envolve a formação de íons excitados. Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios-X, os átomos na amostra geram raios-X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem comprimento de onda e energia que são característicos de cada elemento químico. Conseqüentemente, análises qualitativas e semiquantitativas podem ser feitas pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X (SHIMADZU, 2018).

A análise foi realizada com o objetivo de identificar e quantificar os metais presentes na amostra e acompanhar a adsorção dos íons metálicos (bário, cálcio e magnésio), presentes na água produzida sintética, pelos materiais adsorventes. O equipamento utilizado foi o EDX-7000 da Shimadzu, e as varreduras foram realizadas sob vácuo para evitar interferências.

#### **4.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)**

As análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) têm por objetivo adquirir o espectro da substância sob luz infravermelho, o qual fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura do material, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar toda sua composição química. Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra e é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrofotômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para essa técnica se encontra entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (STUART et al., 1998).

A análise foi realizada nessa faixa espectral, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 16 varreduras utilizando-se pastilhas prensadas a 1,8 Kbar sob vácuo de 1% da amostra em 99% de KBr. O equipamento utilizado foi IRAffinity-1, da marca Shimadzu.

#### **4.3.4. Análises Térmica (TGA/DTGA)**

A termogravimetria ou análise térmica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação ou condensação) ou química (degradação, decomposição e oxidação), sendo determinada em função do tempo e/ou temperatura sob fluxo de atmosfera dinâmica de gás inerte ou oxidante (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). A derivada da TGA (DTGA) é obtida matematicamente e permite visualizar melhor as perdas de massa com mais eficiência (picos) e onde o processo inicia e termina.

O objetivo da análise foi avaliar a estabilidade térmica das amostras através das medidas das perdas de massa em função da elevação da temperatura, comprovar a

formação dos materiais desejados via comparação com resultados da literatura e determinar a melhor temperatura de tratamento térmico para a realização da análise de adsorção de N<sub>2</sub> (BET). O equipamento utilizado foi a TGA-50 da Shimadzu, com leitura numa faixa de temperatura ambiente a 900 °C, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de 100 mL de atmosfera inerte (nitrogênio), panela de platina e 10 mg de amostra. A DTGA foi calculada usando software do próprio equipamento.

#### **4.3.5. Teste de basicidade de Hammett**

O teste de Hammett é empregado com o objetivo de determinar o número de sítios básicos nos materiais sólidos e através dele é possível observar a mudança de cor do indicador na solução/emulsão do material a nível visual ou por espectroscopia, bem como quantificar a intensidade dos sítios ativos por volumetria. Dessa forma, o teste de Hammett permite uma avaliação rápida e fácil de acidez ou basicidade de materiais sólidos considerando que a presença de sítios ativos básicos é o que causa a mudança da cor e que quanto maior a sua presença, maior o  $pK_{BH}$ . Assim, através de uma titulação pode-se quantificar a presença dos sítios básicos nos diferentes pH e a soma deles fornece a basicidade do material (FRAILE et al., 2009).

A metodologia aplicada para as análises qualitativas e quantitativas foi adaptada de FRAILE et al. (2009); SILVA, (2013) e PEREIRA, (2016), utilizando diferentes indicadores, com exceção do uso de indicador com faixa de pH extremamente básico, visto que as literaturas mencionadas já reportam que tais materiais não apresentam sítios básicos ativos para faixa de pH elevado (acima de 12).

##### Análise qualitativa da basicidade das argilas

Foi determinado qualitativamente, mediante mudança de cor a força dos sítios básicos dos três materiais, utilizando os indicadores alaranjado de metila ( $pK_{BH} = 3,1-4,4$ ), verde de bromocresol ( $pK_{BH} = 3,8-5,4$ ), azul de bromotimol ( $pK_{BH} = 6,2-7,6$ ), vermelho de fenol ( $pK_{BH} = 6,8-8,4$ ) e fenolftaleína ( $pK_{BH} = 8,2-10$ ). Para isso utilizou-se 25 mg da amostra de argila com 1mL de indicador diluído em metanol na concentração de 0,1%. A mistura foi homogeneizada por alguns minutos, sendo observada e registrada via imagens a coloração após esse tempo. Posteriormente, após 24 horas em repouso foi registrada novamente a cor.

##### Análise quantitativa da basicidade das argilas

Inicialmente 0,15 g de cada amostra de argila foi agitada durante 10 minutos, em agitador, com 2 mL de solução indicadora metanólica. Foram utilizadas as mesmas soluções indicadoras (0,1%) da análise qualitativa. Em seguida foi efetuada uma titulação, sendo o titulante uma solução metanólica de ácido benzoico 0,1 mol/L, para determinação da quantidade de sítios básicos presentes em cada argila.

A basicidade foi calculada pelas equações 6 e 7, abaixo:

$$C_{H^+} = C_{ab} \times V_g \quad \text{Equação 6}$$

$$B = C_{H^+} / M \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$C_{H^+}$ : quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação (mol);

$C_{ab}$  = concentração da solução metanólica de ácido benzóico (mol/L);

$V_g$  = volume de solução gasta na titulação (L);

$M$  = massa da amostra a ser determinada a basicidade (g);

$B$  = basicidade da amostra (mmol/g).

#### 4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizou-se para as argilas HT, HAp e para o híbrido HT/HAp, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o equipamento TESCAN modelo VEGA 3 LMU, com o objetivo de obter informações sobre a morfologia das argilas e relacioná-las com suas propriedades.

Antes da análise as amostras foram preparadas dispersando uma pequena quantidade de pó do material em acetona P.A. e levado para banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida uma gota foi adicionada ao porta-amostras por meio de uma fina fita de carbono, e submetidos a uma metalização (deposição de uma fina nanocamada de ouro) no equipamento QUORUM Q150R ES, com a finalidade de tornar a amostra boa condutora de elétrons e assim produzir uma boa qualidade e resolução de imagem. Vários locais das amostras foram examinados e micrografias representativas destes locais e morfologia foram registradas com diferentes ampliações.

#### 4.3.7. Análise Textural por Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> (BET)

Esta análise expressa as propriedades texturais dos materiais como: área específica, diâmetro e volume de poros e a distribuição do diâmetro de poros.

A análise se inicia com adsorção de um gás conhecido, sendo os mais usados  $N_2$ , Ar e  $CO_2$ , a uma pressão controlada e dosagem do gás conhecida. A medida que os valores de pressão aumentam, a superfície do sólido analisado vai sendo recoberta até o preenchimento total dos poros. Imediatamente após a adsorção, é conduzida a dessorção do gás adsorvido, a qual é feita sob vácuo controlado.

Para alguns materiais a etapa de dessorção pode ocasionar o surgimento de histereses na isoterma, isso ocorre devido ao mecanismo de dessorção ser diferente do mecanismo de adsorção do gás nos poros (ROCHA, 2015).

A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido, dois modelos são complementares para avaliar a área específica e o tamanho de poros. São os modelos BET (Brunauer-Emmett-Teller), desenvolvido para multicamadas e BJH (Barrett-Joyner-Halenda), usualmente empregado para o levantamento do diâmetro médio e para a distribuição do tamanho de poro (PEREIRA, 2016).

A análise foi realizada em um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2020, utilizando-se os modelos propostos por BET e BJH.

As amostras foram desgaseificadas a  $150^\circ C/10h$ , porém, antecedendo essa etapa, foi realizado um tratamento térmico na estufa, a  $150^\circ C/4h$  para evitar que materiais indesejáveis fossem liberados durante a análise e danificassem o equipamento. Esta temperatura foi escolhida com base nos resultados de análise térmica, encontrados na literatura para esses materiais, que indicaram que nenhum dos materiais analisados apresentava perdas de massa significativa (degradação) para esta temperatura, sendo ela, também, suficiente para eliminação da água do material que poderia interferir na análise. O resultado de DRX, para a amostra calcinada e os resultados de TGA, corroboraram na escolha desta temperatura de pré-tratamento.

#### 4.4. APLICAÇÃO DOS MATERIAIS VIA ADSORÇÃO DOS METAIS BÁRIO, CÁLCIO E MAGNÉSIO DE AP SINTÉTICA.

Posteriormente à síntese e caracterização dos materiais, os mesmos foram aplicados no tratamento de água de produção sintética para remoção de metais.

A aplicação dos três materiais na AP sintética, foi realizada utilizando individualmente, sais de Bário ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Cálcio [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e Magnésio [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], em uma concentração de 55 (ensaio preliminar), 250 e 500 ppm do metal. Os ensaios de adsorção foram conduzidos na temperatura ambiente, utilizando 300 mL de solução contendo o metal, para 300 mg do material adsorvente (HT, HAp e HT/HAp), sendo essa mistura preparada, individualmente, para cada tempo de coleta, com objetivo de não comprometer o balanço de massa e de no final obter material sólido suficiente para realização da leitura dos metais presente na amostra.

Os tempos pré-estabelecidos experimentalmente em ensaio preliminar foram de 0; 2,5; 5; 10; 30; 60 e 120 minutos. Nestes tempos, pequenas alíquotas foram coletadas e separadas para medidas de dureza, acidez e pH, propriedades que teoricamente seriam modificadas à medida que os metais fossem sendo adsorvidos/dessorvidos. A solução residual referente a cada tempo era, individualmente, filtrada e o material sólido retido no papel filtro (argilas impregnadas com metal) era seco em estufa a 100 °C e analisado por FRX para determinação do percentual de metais presentes no material adsorvente (argila), figura 15.

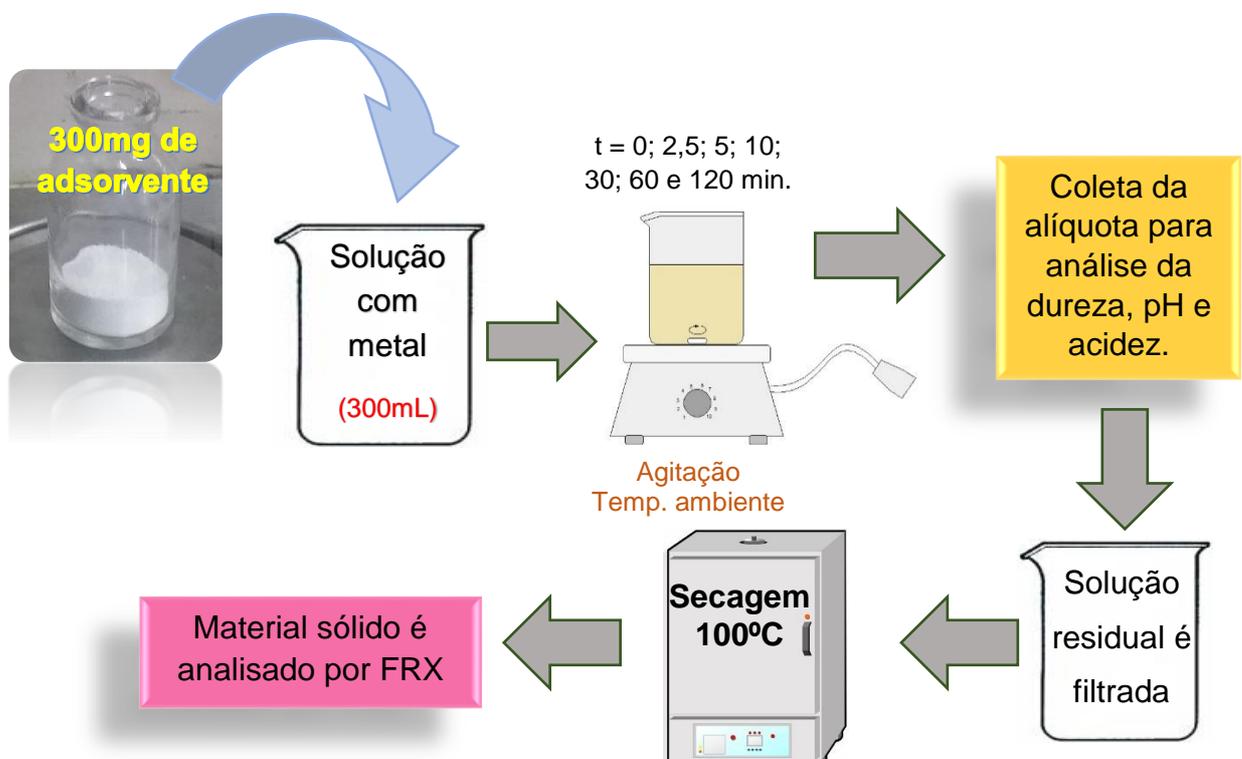


Figura 15 – Esquema dos testes de adsorção dos metais bário, cálcio e magnésio para as amostras HT, HAp e o híbrido HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão abordados os resultados das caracterizações físico-químicas para os materiais sintetizados com o objetivo de avaliar os aspectos texturais, morfológicos e químicos da HT, HAp e HT/HAp, bem como o poder adsorptivo desses materiais em relação aos metais bário, cálcio e magnésio presentes em AP sintética.

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Os difratogramas de raio-X foram obtidos para todas as amostras de argilas e as reflexões características foram interpretadas com base em fichas do banco de dados *Crystallography Open Database (COD)*. Na figura 16, é apresentado o resultado da análise de difração de raio-X (DRX) a alto ângulo para a HT.

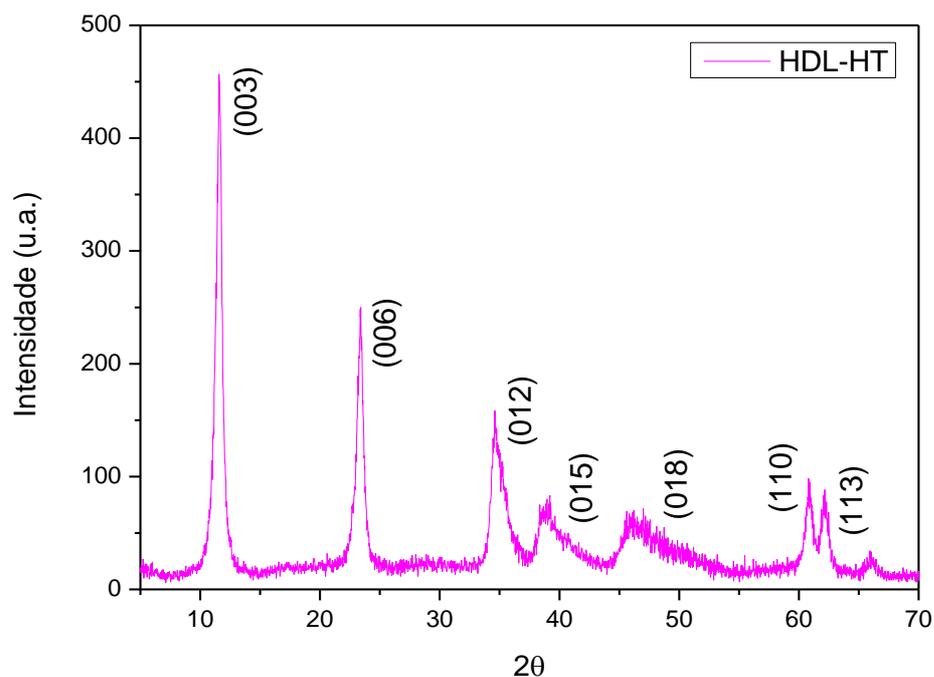


Figura 16 - Difratograma de raio-X mostrando os picos característicos da HT e seus respectivos índices de Miller.

Fonte: Autoria Própria.

O resultado é semelhante a outros encontrados na literatura (CHAGAS et al., 2012; PARK et al., 2018) e mostra que o material (HT) foi obtido com êxito e as condições de síntese adotadas foram adequadas, uma vez que o DRX apresentou um perfil de picos de difração característicos da formação de apenas uma fase com picos

estreitos e intensos e com uma linha de base reta, fatores que dão indícios de uma boa cristalinidade.

Foram avaliados, por meio do *software Maud*, os planos basais característicos para esse tipo de material cristalino, com picos de alta intensidade em valores baixos para  $2\theta$ :  $d_{003}$  ( $11,57^\circ$ ),  $d_{006}$  ( $23,4^\circ$ ) e  $d_{012}$  ( $34,6^\circ$ ) e picos assimétricos de base larga para altos valores de  $2\theta$ :  $d_{015}$  ( $39,2^\circ$ ),  $d_{018}$  ( $47,1^\circ$ ),  $d_{110}$  ( $60,8^\circ$ ) e  $d_{113}$  ( $62,2^\circ$ ). Esse perfil do difratograma é típico da HT, conforme descrito pela carta cristalográfica cif9009272 coletada no banco de dados *Crystallography Open Database* e comprovada com o refinamento Rietveld (Anexo A), indicando boa formação da estrutura cristalina lamelar (HT pura) de simetria romboédrica 3R já identificada na literatura (CAVANI et al., 1991; GARCÉS-POLO et al., 2018).

Para determinação do espaçamento basal ( $d_{003}$ ), que compreende a espessura da camada brucita (lamela) mais o espaço interlamelar provido de ânions hidratados intercalados entre as camadas do composto, utilizou-se a equação 1 (Lei de Bragg) e obteve-se o valor aproximado de  $7,6 \text{ \AA}$ , dentro da faixa que se estima na literatura que é de  $7,6 - 7,8 \text{ \AA}$  (REIS, 2009; CUNHA, CORREA, 2011; PARK et al., 2018). A distância interplanar  $d_{006}$ , refere-se a camada lamelar composta pelos cátions divalentes/trivalentes e hidroxilas, apresentou um valor de  $3,88 \text{ \AA}$ . A distância interlamelar foi calculada pela diferença entre o espaçamento basal e a espessura da lamela, dando um valor de  $3,81 \text{ \AA}$ , muito próximo ao encontrado por outros autores (WANG et al., 2014; MORAES et al., 2014).

O parâmetro de rede da célula ( $c$ ), está diretamente relacionado ao espaçamento basal, para simetria romboédrica, e o parâmetro ( $a$ ), referente a distância dos cátions na camada do tipo brucita. Eles foram calculados de acordo com as equações 2 e 3, bem como o volume da célula unitária, calculado com a equação 4. Os parâmetros de rede da argila HT foram de  $a[d_{(110)}] = 3,047 \text{ \AA}$ ,  $c[d_{(003)}] = 22,94 \text{ \AA}$  e  $V = 183,6 \text{ \AA}^3$ . Cabe ressaltar que todos estes resultados são semelhantes aos encontrados na literatura (PEREIRA, 2016; MILLS; CHRISTY; SCHMITT, 2016). Os parâmetros de rede da célula unitária obtidos com o refinamento Rietveld, apresentaram valores semelhantes a esses calculados confirmando a qualidade do material obtido, tabela 1.

Tabela 1 – Dados da célula unitária segundo refinamento Rietveld da HT.

<b>Simetria Trigonal: R-3m:H</b>	
a	3,048 Å
b	3,048 Å
c	22,87 Å
Volume	184,0 Å <sup>3</sup>
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	120°
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,09

Fonte: Autoria Própria.

O tamanho do cristalito foi calculado pela chamada equação de Scherrer, equação 5, utilizando a largura a meia altura (FWHM) do pico principal (003), e obtendo-se um valor de 266,4 Å.

Com esse material (HT) foi feito um teste inicial de calcinação a 550°C/6h, figura 17. Nesta estrutura lamelar a hidrotalcita entrou em colapso e propiciou a formação da fase periclase (MgO) (ICSD PDF 01-075-1525) conforme indicam os picos em 36,2°; 43,6° e 63° relacionados aos índices de miller de 111, 200 e 220, respectivamente. Este resultado corroborou com os resultados de DRX que indicaram a sua formação e que o tratamento da amostra para as análises de BET teria que ser realizado a baixas temperaturas para evitar a degradação do material, fato também indicado pelas análises térmicas.

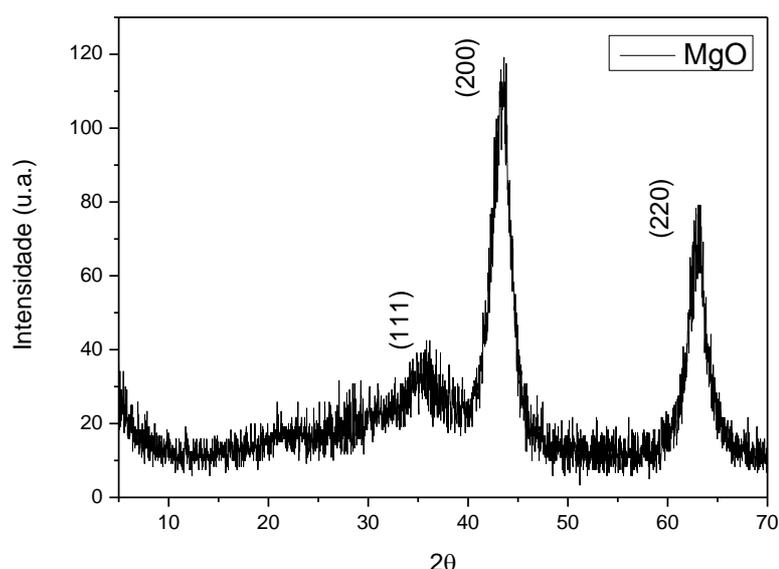


Figura 17 - Difratograma de raio-X da fase periclase obtida após calcinação da HT na temperatura de 550 °C.

Fonte: Autoria Própria

Deve-se ressaltar que a literatura prevê, também, a formação de óxido de alumínio de acordo com a composição, razão molar Mg/Al e temperatura de calcinação, o que não ocorreu neste trabalho. Isso, provavelmente, se deve a razão molar obtida e a temperatura de calcinação usada que não foram iguais as citadas na literatura.

A argila HAp, figura 18, apresentou um perfil de picos estreitos e intensos, caracterizando-se como uma estrutura cristalina constituída por mais de uma fase, identificadas com o auxílio do refinamento Rietveld no *software Maud*, porém majoritariamente tem-se a HAp ao lado de outras fases presentes em menor quantidade. Isto ocorre devido a facilidade na formação de outras fases correspondentes aos fosfatos de cálcio e até mesmo de óxido de cálcio (SANTOS et al., 2005; VIANA, 2015).

O difratograma da HAp exibe grande quantidade de picos, no entanto como o interesse é a fase dominante, foram grafados apenas os planos basais referentes a fase HAp. Os picos são estreitos e intensos e estão sob uma linha base retilínea, o que indica a obtenção de um material com boa cristalinidade.

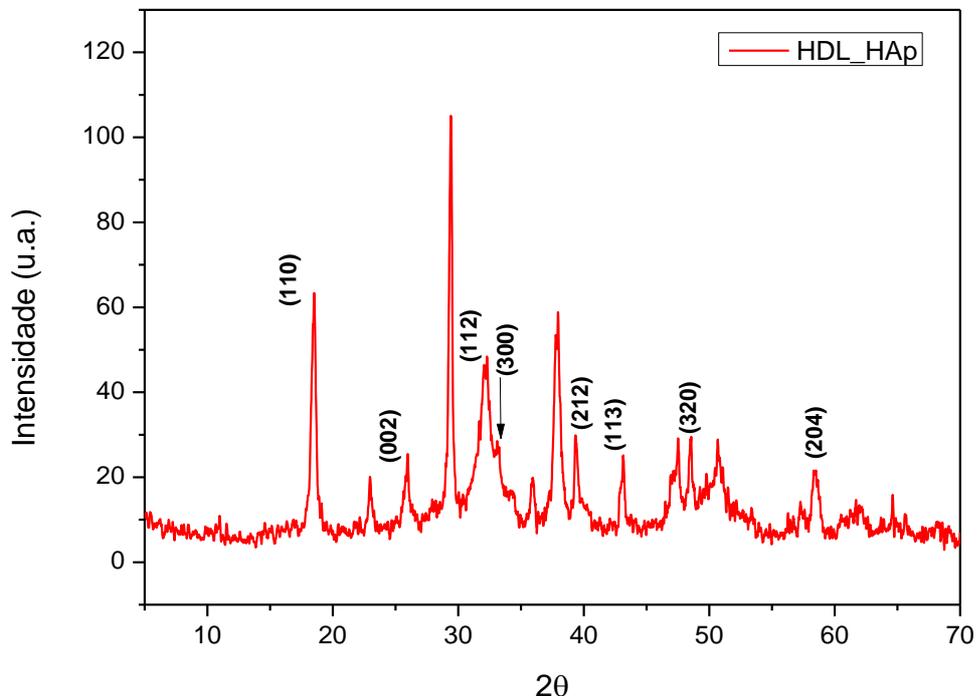


Figura 18 - Difratograma de raio-X mostrando os picos principais para fase HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Com base no difratograma os parâmetros estruturais do material foram calculados. Os parâmetros de rede foram de  $a[d_{(120)}] = b = 9,11\text{Å}$  e  $c [d_{(002)}] = 6,86\text{Å}$  e o volume da célula unitária foi  $493,05\text{Å}^3$ , com destaque para o valor de  $c$  que está um

pouco abaixo do valor exibido na carta cristalográfica da HAp, provavelmente, pelo motivo de não se ter um material monofásico, o que acabou por influenciar no volume medido da célula (VESELINOVIĆ *et al.*, 2010; WANG, *et al.*, 2018).

Com o refinamento Rietveld (Anexo B), obteve-se parâmetros de redes similares ao calculados, e foram identificadas também outras fases presentes na HAp, como a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (31,1%) e o óxido de cálcio (CaO) (3,1%), segundo a carta cif 9002214, 1011327 e da calcita, carregada do banco de dados *Crystallography Open Database*, tabela 2.

Tabela 2 - Dados da célula unitária segundo refinamento Rietveld da HAp.

<b>Fase HAp – 63,5%</b>	
<i>Hexagonal: P6<sub>3m</sub></i>	
a	9,52 Å
b	9,52 Å
c	6,85 Å
Volume	537,64 Å
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	120°
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,05
<b>Fase Calcita (CaCO<sub>3</sub>) – 31,1%</b>	
<i>Trigonal: R-3C:H</i>	
a = b	5,0 Å
c	17,1 Å
Volume	370,2 Å
$\alpha = \beta$	90°
$\gamma$	120°
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,70
<b>Fase CaO – 3,1%</b>	
<i>Cúbica: Fm-3m</i>	
a = b = c	4,75 Å
Volume	107,2 Å
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,29

Fonte: Autoria Própria.

Utilizando a equação de Scherrer, equação 5, calculou-se o tamanho médio do cristalito, usando a largura a meia altura (FWHM) do pico de maior intensidade referente a fase HAp, e obteve-se um valor de 83,0 Å.

O difratograma computado para o híbrido HT/HAp juntamente com o difratograma da HT e HAp é mostrado na figura 19. Ele apresentou os picos basais característicos da HT (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) e da HAp (110),

(002), (112), (300), (113), (320), segundo as cartas cristalográficas cif9009272 e cif9002214, utilizadas no refinamento da amostra (Anexo C), e estão em bom acordo com dados reportados em literatura (CAVANI et al., 1991; RIVERA, ET AL., 2009; PEREIRA et al., 2016). O refinamento apontou também a presença da fase calcita no híbrido HT/HAp.

O tamanho dos cristalitos para os picos referentes as duas fases principais do material híbrido foi calculado pela chamada equação de Scherrer, equação 5, utilizando a largura a meia altura (FWHM) do pico (003) para fase HT, obtendo um valor de 275,5 Å, e para fase HAp a meia altura (FWHM) do pico (112), o tamanho médio do cristalito foi de 83,0 Å. O suave aumento nos tamanhos dos cristalitos se comparado ao material HT e HAp, se deve, provavelmente, ao fato do material possuir mais de uma fase ou até mesmo devido a alguma condição de síntese que acabou por influenciar no tamanho do cristal.

Neste sentido é interessante ressaltar que na presença de íons carbonatos, dois tipos de argila podem ser formados: a carbonatada e a fosfatada de acordo com a forma que estes substituem o íon da HAp. De acordo com ELLIOT (1994), as apatitas sintéticas carbonatadas são classificadas em dois tipos: tipo A, ocorre quando o carbonato ( $\text{CO}_3$ ) substitui o grupo OH, sendo descrita como hidroxiapatita carbonatada – tipo A  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3, \text{OH})_2]$ . Para este tipo, é possível, através dos parâmetros de célula unitária avaliar o efeito da substituição, notando um aumento nas dimensões das direções dos eixos  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , contração do parâmetro  $c$ , diminuição do tamanho do cristalito e aumento na tensão do cristal, com isso, há alteração na morfologia dos cristalitos e aumento da sua solubilidade; e a tipo B ocorre quando o  $\text{CO}_3$  substitui o grupo  $\text{PO}_4$ , sendo representada por:  $[\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x, \text{OH}]_2$ . Para este caso de substituição, a estrutura configura-se com um efeito inverso ao do tipo A (contração no parâmetro  $a$  e aumento no parâmetro  $c$ ).

A diminuição do parâmetro “a” na HAp do híbrido indica que ela é uma HAp do tipo b, ou seja, fosfatada, devido ter sofrido substituição de íons fosfatos por íons carbonatos advindos do material usado para a síntese da HT. Isso é também sinalizado pelo desaparecimento, no difratograma do híbrido, de alguns picos que apareciam no difratograma da HAp pura, e é confirmado pelo aumento obtido dos cristalitos da HAp presentes no híbrido.

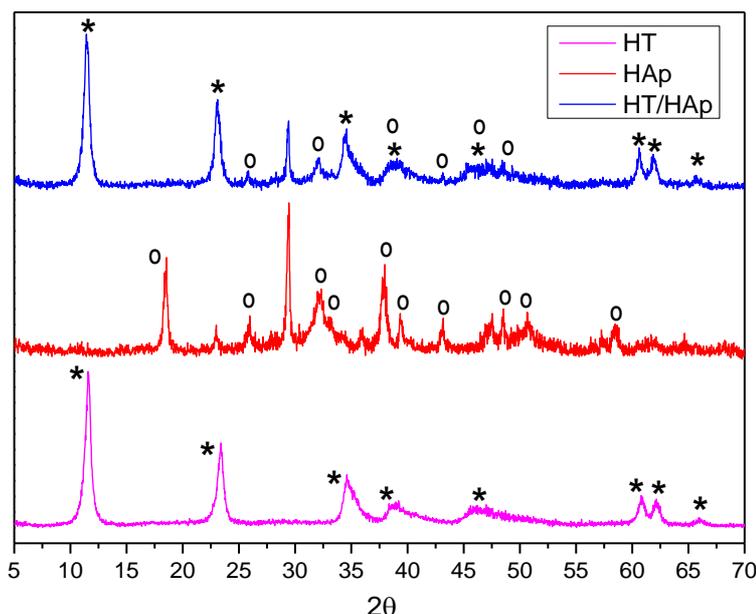


Figura 19 - Difratoograma de raio-X do híbrido HT/HAp, da HAp e da HT [Fases características da HT (\*) e da HAp (o)].

Fonte: Autoria Própria.

Após calcular os parâmetros de célula unitária para o material HT/HAp, tabela 3, constatou-se um suave aumento dos parâmetros para ambas as fases presentes no híbrido, este fenômeno pode estar associado as substituições iônicas, diferença de raio iônico dos íons, que ocorrem nas estruturas cristalinas e a possibilidade da nucleação ser menor na amostra híbrida, refletindo no aumento dos parâmetros da célula unitária (PEREIRA, 2016). Os resultados indicam ainda que se obteve um material que não é uma simples mistura física de HT e HAP, mas provavelmente, um novo material com características cristalográficas, composição, propriedades físico-químicas e texturais diferentes.

Tabela 3 - Parâmetros de célula unitária para HT, HAp e HT/HAp na estrutura do híbrido.

FASE HT				
	a=b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	T (nm)
HT	3,04	22,94	183,6	26,6
HT/HAP	3,05	23,24	187,3	27,5
FASE HAp				
	a=b (Å)	c (Å)	v (Å <sup>3</sup> )	T (nm)
HAp	9,11	6,86	371,4	8,3
HT/HAP	9,11	6,92	377,9	13,0

Fonte: Autoria Própria.

## 5.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A composição química das argilas HT, HAp e HT/HAp foi obtida por meio da análise de FRX, no qual determinou-se os percentuais dos metais que compõem cada uma das argilas, conforme apresentado na tabela 4.

A amostra HT exibiu uma equivalência em termos de composição química de magnésio e alumínio, porém a razão molar real ( $Mg/Al = 1$ ,  $x = 0,5$ ) foi inferior a teórica ( $Mg/Al = 2$  e  $x = 0,33$ ), possivelmente devido a maior incorporação de íons  $Al^{3+}$  nos centros dos octaedros, tendo em vista a sua maior solubilidade se comparada a do magnésio (PEDROTTI, 2010).

A HAp apresentou maior discrepância entre as razões molares teórica e real. Estes desvios nas composições químicas teóricas podem estar relacionados ao processo e rendimento de síntese, as impurezas detectadas ( $CaCO_3$  e  $CaO$ ) ou até mesmo a erros na análise dos materiais, em função do caráter semiquantitativo e possíveis heterogeneidades na porção analisada. Por outro lado, como nenhum átomo diferente dos esperados, em função dos materiais de partida, foi detectado confirma-se a qualidade dos reagentes usados.

Tabela 4 - % de metais obtidos com FRX para HT, HAp e HT/HAp.

	Mg	Al	R <sub>Teórico</sub> Mg/Al	R <sub>Real</sub> Mg/Al	Ca	P	R <sub>Teórico</sub> Ca/P	R <sub>Real</sub> Ca/P
HT	49,3%	50,7%	2	0,97	-	-	-	-
HAp	-	-	-	-	74,8%	25,2%	1,67	2,97
HT/HAp	43,9%	30,0%	2	1,46	17,7%	8,3%	1,67	2,12

Fonte: Autoria Própria.

A análise do híbrido mostra que aproximadamente 74% do material corresponde a elementos que são da estrutura HT e que 26% corresponde a íons que formam a estrutura da HAp. A razão Mg/Al presente na fase HT do híbrido é maior que na HT pura, indicando que a presença das soluções que formam a HAp facilita a entrada do Al na estrutura da HT, que passa a ter mais íons deste tipo em sua composição. Já a razão Ca/P da HAp diminui, ou seja, esta estrutura tem menos fósforo que na estrutura pura, dado coerente com os resultados de DRX que mostraram que a HAp no híbrido

é do tipo fosfatada, devido ao carbonato presente na solução entrar na estrutura e substituir moléculas de água e fosfato da HAp.

Estes resultados confirmam as outras análises que mostram que o híbrido obtido não é uma mistura simples, com 50% de cada material que foi utilizado na síntese e que o processo de síntese altera as propriedades e as composições químicas dos materiais puros formando um novo material com outra composição e, certamente propriedades e características diferentes.

### 5.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os estudos de caracterização pela análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizados sobre as amostras em pó e permitem identificar as bandas de ligação entre os elementos.

Para a argila HT, figura 20, observa-se uma banda larga e intensa, em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , que foi atribuída às vibrações de estiramento da ligação H–O dos grupos hidroxilas, na camada de hidróxidos do tipo brucita, e refere-se também a água interlamelar ou adsorvida. O ombro em  $3000\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação O–H, atribuído a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercamada. A banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação angular OH das moléculas de água (CHAGAS et al., 2012). A intensidade, nas bandas de  $3440$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$ , depende do tipo de ânion e quantidade de água presente nas camadas interlamelares (COELHO et al., 2017). Na banda de  $1380\text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento da ligação C=O do ânion carbonato presente entre as lamelas. E as bandas entre  $920$  a  $450\text{ cm}^{-1}$  condizem com o estiramento das ligações M–O e O–M–O (M=  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ ) nas lamelas dos HDL (CAVANI et al., 1991; AISAWA et al., 2002; DÁVILA et al., 2008).

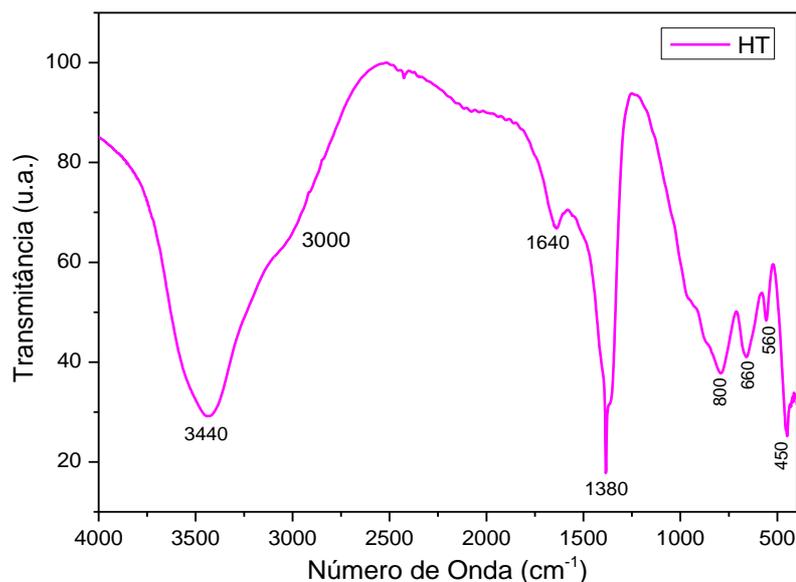


Figura 20 – Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier da argila HT.

Fonte: Autoria Própria.

O espectro de absorção na região do infravermelho para a HAp, figura 21, exibiu bandas intensas em 3700 e 3400  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuída as vibrações de estiramento de grupos OH, referente a água e ao fosfato. A deformação das moléculas de água fisissorvida aparece na banda de 1630  $\text{cm}^{-1}$  (ELLIOTT, 1994; VALLET-REGÍ et al., 1999; MALPICA-MALDONADO et al., 2018).

A banda em 1420  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao íon  $\text{CO}_3^{2-}$  e corresponde a vibrações do grupo C–O em regiões de alta energia. A presença da banda do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  na HAp é justificada pela reação conduzida em atmosfera aberta. A reação assim conduzida é propícia à substituição do dióxido de carbono (presente na atmosfera) na estrutura do cristal (sítios de hidroxilas ou fosfatos) e o espectro de infravermelho é bastante sensível para estas substituições (GOUVEIA, 2008).

Na banda de 1040  $\text{cm}^{-1}$  é característico absorbância de deformação assimétrica do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , e em 870  $\text{cm}^{-1}$  observa-se o estiramento do P–O(H) em  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A banda de 570  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a deformação assimétrica da ligação P–O do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ , já a absorção em 500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação assimétrica da ligação P–O(H) do grupo  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

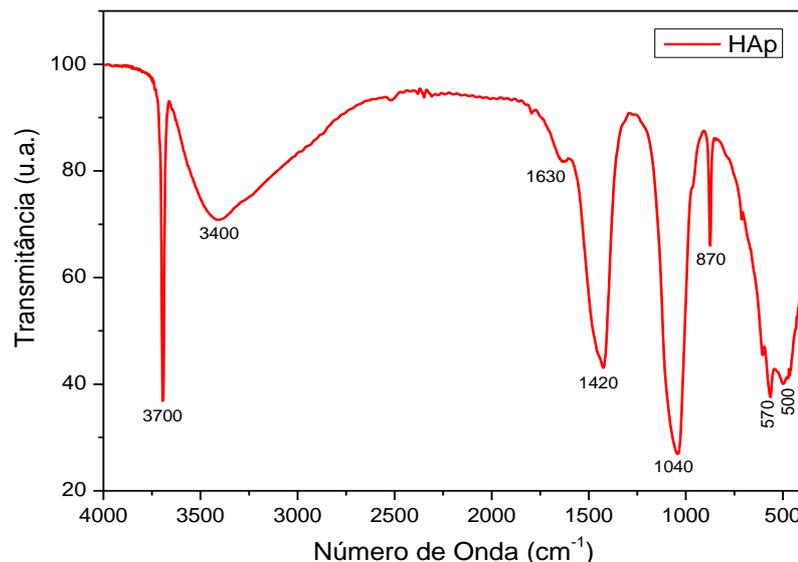


Figura 21 - Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier da HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Para o material híbrido HT/HAp, figura 22, observou bandas características da fase HT e HAp. Inicialmente, observa-se uma banda intensa em  $3470\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde as vibrações de estiramento da ligação H–O dos grupos hidroxilas (fase HT) e do grupo OH, referente a água e ao fosfato (Fase HAp). Em  $3040\text{ cm}^{-1}$ , o ombro característico da HT, condiz com o estiramento da ligação O–H, atribuído a ligações de hidrogênio entre a água e o ânion na intercamada.

Bandas na região de baixos números de onda foram atribuídas à deformação angular das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  relativas à fase HT. A banda intensa e larga registrada em  $1380\text{ cm}^{-1}$  foi designada como o modo de vibração de estiramento antissimétrico da ligação C=O do ânion carbonato presente entre as lamelas (RODRIGUES et al., 2018).

As bandas agudas em torno de  $1090$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  são típicas do modo de alongamento antissimétrico dos ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  HAp. Para banda de absorção ativa menos intensa, em torno de  $870\text{ cm}^{-1}$ , atribui-se ao ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  da HT e ao estiramento do P–O(H) em  $\text{HPO}_4^{2-}$  (BRASIL et al., 2017). A banda visualizada em  $760\text{ cm}^{-1}$ , relacionou-se a vibração de translação da ligação Al–O e a banda em  $650\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo translacional do grupo OH influenciado pelo cátion  $\text{Al}^{3+}$  (translação Mg, Al–OH) (PEREIRA, 2016).

As bandas agudas entre  $610$  e  $560\text{ cm}^{-1}$  foram associadas ao modo vibracional de deformação anti-simétrica, atribuído à flexão da ligação O–P–O. Nas regiões de baixa energia foram identificadas bandas em torno de  $430\text{ cm}^{-1}$  referentes as

vibrações dos cátions (M-O) na estrutura da HT (POLATO, 2005). Os resultados obtidos confirmam a obtenção dos materiais HT, HAp e híbrido HT/HAp e corroboram com os resultados anteriores.

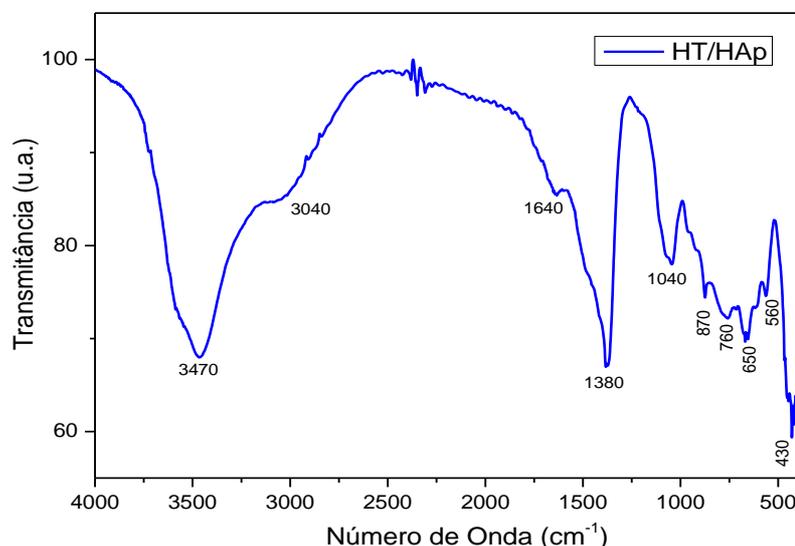


Figura 22 - Espectro de transmitância na região do infravermelho com transformada de Fourier da HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

#### 5.4. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA/DTGA)

Com as análises termogravimétricas é possível avaliar as perdas de massas do material mediante incremento de temperatura. Para a HT a primeira perda de massa inicia-se a temperatura ambiente (30°C) e todas as perdas finalizam por volta dos 700 °C. A HT, normalmente apresenta três perdas de massa principais (SANTOS, CORRÊA, 2011; ANUAR, ABDULLAH, 2016). A figura 23 corresponde ao gráfico da perda de massa em função da temperatura (TG) e sua derivada (DTG) para a HT obtida neste trabalho, onde são assinalados a posição do início e fim dos eventos térmicos obtidos por meio da aplicação da derivada primeira para a HT. Os primeiros eventos térmicos iniciam-se à temperatura ambiente e vão até, aproximadamente, 250°C, estando associados a perda de possíveis moléculas de água adsorvidas na superfície do material e perda das moléculas de água que compreendem a região interlamelar. A quarta perda de massa, se estende até cerca de 450°C, representa os processos de perdas de massas dos grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) que compõem as camadas similares a da brucita e dos íons carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presentes no domínio interlamelar. E o quinto evento térmico que pode chegar até 700 °C, deve-se a decomposição do

restante dos ânions  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , que assim acabam por formar os óxidos mistos de magnésio e alumínio (SANTOS, CORRÊA, 2011; DANTAS et al., 2015; ANUAR, ABDULLAH, 2016).

Na tabela 5, são mais bem detalhados os eventos que ocorrem mediante aumento de temperatura e as referidas perdas de massas. Ao fim da análise térmica as perdas de massas foram de 2,6% para a água fisissorvida, 3,5% para a água interlamelar, 13,2% para a descarbonatação, 24,3% para a desidroxilação e 3,6% para óxidos e material amorfo. Após as perdas, obteve-se uma massa residual de 52,8% correspondente a óxidos mistos de magnésio e ou alumínio. Essa alta massa residual confirma uma das principais características dessa argila, a elevada estabilidade térmica em termos de degradação total dos compostos que constituem a amostra.

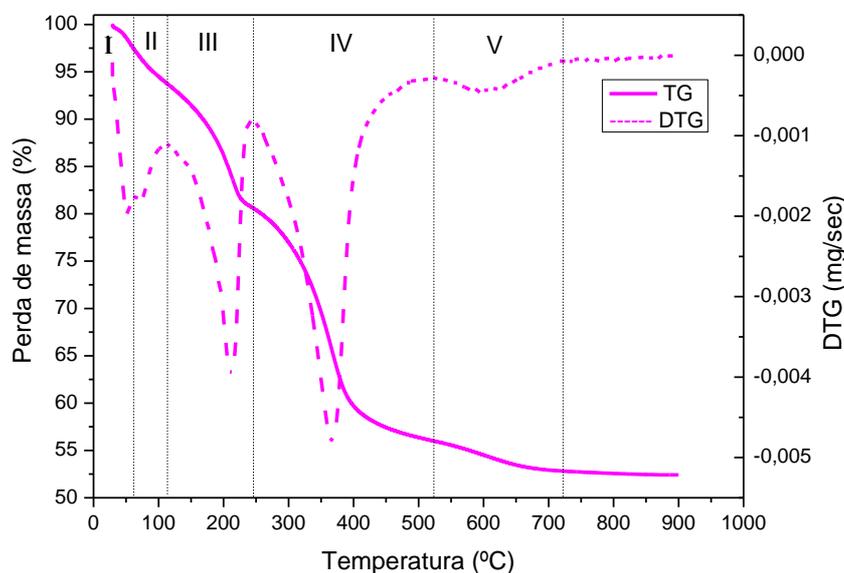


Figura 23 - Curvas termogravimétricas (TGA/DTGA) da HT em função do aumento controlado da temperatura.

Fonte: Autoria Própria.

Para a amostra HAp, as curvas termogravimétricas (TG/DTG), figura 24, apresenta três perdas de massas principais para a faixa de temperatura (30-900°C) examinada e a tabela 5, relaciona estes eventos térmicos com as atribuições das perdas de massa que ocorrem. O evento I corresponde a vaporização da água adsorvida na superfície da HAp e da água de cristalização, que não faz parte da composição, mas se faz necessária no processo de cristalização da HAp. No evento II, deve-se a condensação dos grupos  $\text{OH}^-$  dos cristais da hidroxiapatita. O último evento deve-se a formação de outras fases de fosfatos de cálcio como relatado na literatura (RIBEIRO, 1994; SILVA et al., 2012).

Percebe-se que após temperaturas de 400°C, ocorrem perdas mais significativas, justamente pela saída de grupos que compõem a estrutura da HAp, tendo as duas últimas perdas de massas valores semelhantes (GOUVEIA, 2008; ARAÚJO, 2016).

Para temperaturas superiores a 800°C inicia-se a decomposição da hidroxiapatita e conseqüentemente a perda do restante das hidroxilas. Na literatura relata-se ainda outro evento térmico em temperatura acima de 1200°C, que seria a conversão do material em trifosfato de cálcio estável, evento não identificado em nossas análises devido a limitação do equipamento usado (SILVA, 2010a). As percentagens relativas as perdas de massas para os eventos térmicos I, II e III, foram respectivamente: 7,1% para a água superficial e de cristalização; 8,1% para condensação dos grupos OH<sup>-</sup> e 8,1% para formação de outras fases de fosfato de cálcio.

A perda de massa total foi 23,3%, e a massa residual após todos os eventos térmicos foi igual a 76,7%, uma quantidade de resíduos finais bem superior ao obtido para a HT, o que mostra que este material possui compostos resistentes termicamente.

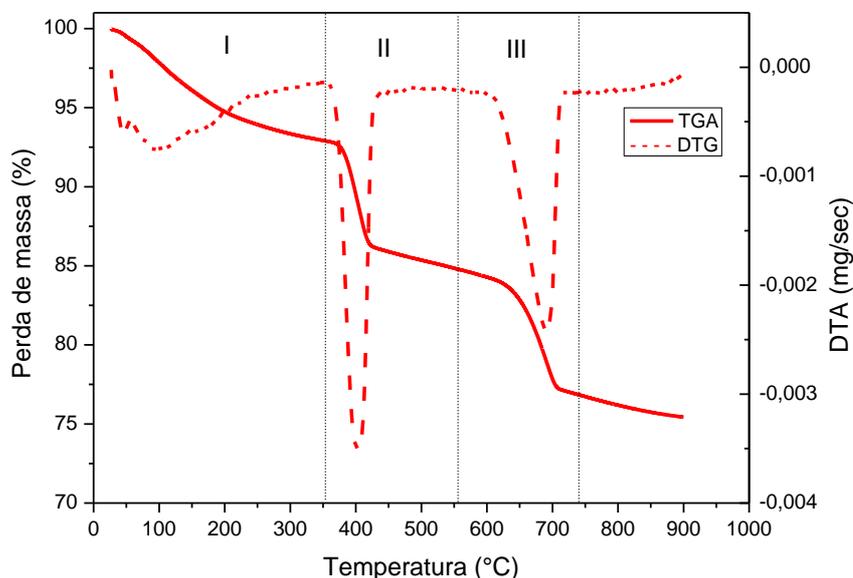


Figura 24 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da Hidroxiapatita (HAp) em função do aumento controlado da temperatura.

Fonte: Autoria Própria.

Já o material híbrido HT/HAp, figura 25, apresentou perdas de massas que vão desde temperatura ambiente (~ 30°C) até por volta de 800°C. Na tabela 5, esta desciminada as cinco perdas de massas principais, a I e II, temperatura ambiente até

aproximadamente 250°C, referentes as perdas de água fissorvida na superfície do material HAp e HT, a perda de água interlamelar (HT) e da água de cristalização (HAp) e começo do processo de decarbonatação (HT). No evento III, tem-se a perda do restante dos ânions carbonatos e início da desidroxilação (HT).

Uma perda de massa de 13,9% (evento IV), ocorre até uma temperatura máxima de pouco mais de 600°C, e está relacionada a condensação dos grupos OH<sup>-</sup> (HAp) e por fim, o evento V, com T<sub>máx</sub> = 750 °C devido a formação de óxidos (HT) e de diferentes fases de fosfato de cálcio (Hap). A massa residual após os eventos térmicos foi de 60,2% e está em concordância com o que é retratado em literatura (PEREIRA, 2016; RODRIGUES et al., 2018).

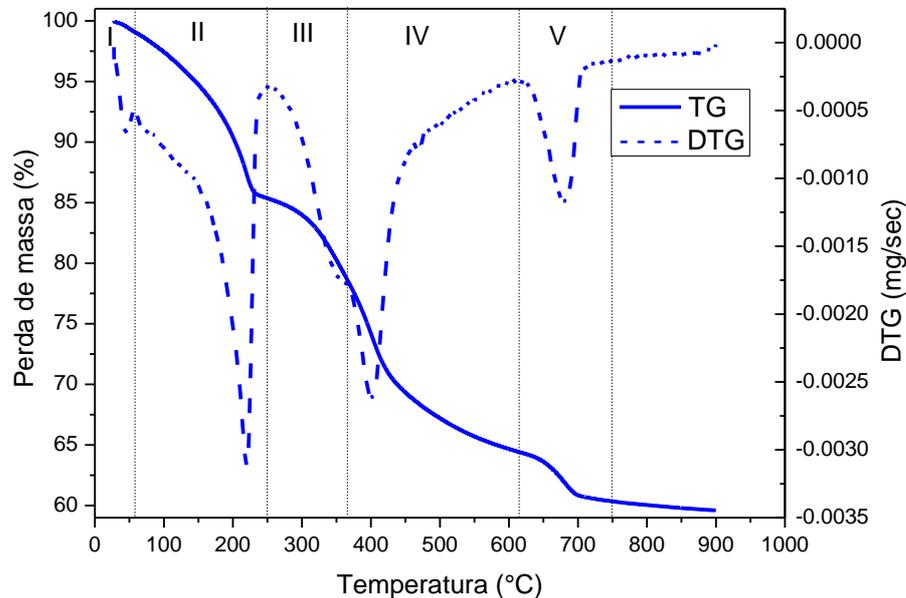


Figura 25 - Curvas TG/DTG termogravimétrica do híbrido (HT/HAp).

Fonte: Autoria Própria.

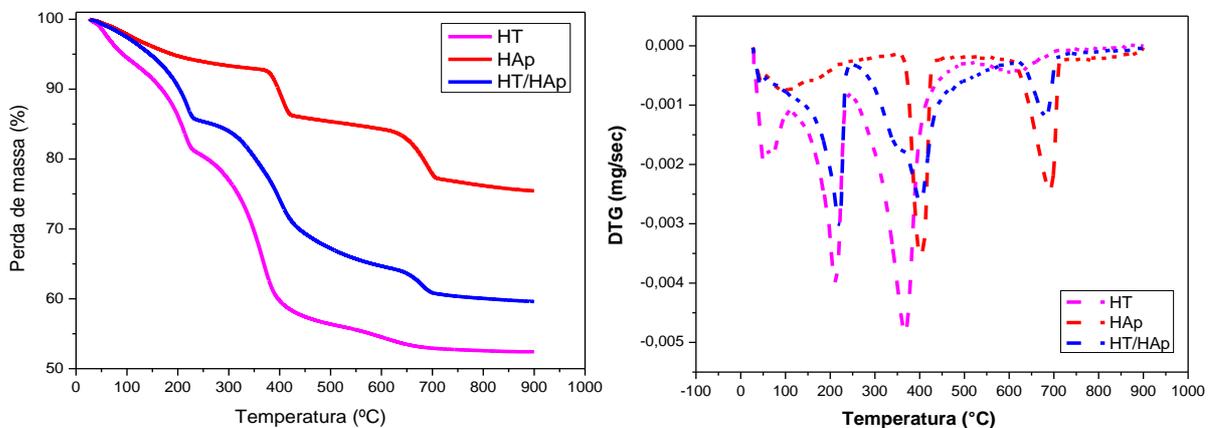


Figura 26 - Curvas termogravimétricas para as argilas HT, HAp e o híbrido HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 5 – Análise térmica das amostras HT, HAp e o híbrido HT/HAp.

<b>HIDROTALCITA</b>					
	Faixa temperatura (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)	Atribuição
I	30–62	57,2	2,6	52,8	Água superficial
II	62–111	70,1	3,5		Água interlamelar
III	111–244	211,0	13,2		Descarbonatação
IV	244–500	365,5	24,3		Desidroxilação
V	500–725	595,0	3,6		Óxidos e material amorfo
<b>HIDROXIAPATITA</b>					
	Faixa temperatura (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)	Atribuição
I	30–350	98,4	7,1	76,7	Água superficial e de cristalização
II	350–550	401,8	8,1		Condensação dos grupos OH-
III	550–750	691,5	8,1		Formação de fosfato de cálcio
<b>HÍBRIDO HT/HAp</b>					
	Faixa temperatura (°C)	T <sub>pico</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)	Atribuição
I	30-57	45	0,9	60,2	Água superficial (HT e HAp)
II	57-250	220	13,8		Água interlamelar (HT) e de cristalização/Descarbonatação (HT e HAp)
III	250-369	350	7,1		Descarbonatação/Desidroxilação (HT e HAp)
IV	369-615	401	13,9		Condensação dos grupos OH (HT e HAp)
V	615-750	681	4,1		Óxidos mistos (HT) e fosfato de cálcio (HAp)

Fonte: Autoria Própria.

Considerando apenas os picos em temperaturas menores que 250 °C (I, II e III) para a HT e para a HAp se percebe claramente que a HT absorve muito mais água (19,3%) que a HAp (7,1%), resultados que são coerentes com as áreas específicas e

volumes de poros que foram obtidos na análise de adsorção/dessorção de  $N_2$ , cabendo destacar que a menor quantidade de poros da HAp é de tamanhos maiores como indicados pelos valores de distribuição de tamanho de poros (vide tabela 11).

O percentual de resíduos do híbrido é maior que o da HT pura e menor que os da HAp, mas diferente da média que pode ser obtida dos % dos dois resíduos misturados (aproximadamente 64%) e como o valor é bem mais próximo da quantidade de resíduos obtida para HT, estes resultados indicam maior quantidade de HT no híbrido, o que é confirmado pelas análises de FRX (tabela 4).

## 5.5. TESTE DE BASICIDADE DE HAMMETT

### 5.5.1. Análise qualitativa da basicidade das argilas

Inicialmente com a análise qualitativa dos indicadores de Hammett foi possível observar mudanças colorimétricas com vários indicadores diferentes, o que, de acordo com a teoria, indica a presença de sítios básicos de diferentes intensidades (FRAILE et al., 2009; SILVA, 2013). A tabela 6, mostra as faixas de pH e as mudanças de cor esperadas para meio ácido e básico dos diferentes indicadores usados neste trabalho.

Tabela 6 - Coloração e faixa de pH dos indicadores de Hammett.

INDICADOR	MEIO ÁCIDO	MEIO BÁSICO
Alaranjado de Metila (AM) ( $pK_{BH} = 3,1-4,4$ )	Vermelho	Amarelo
Verde de Bromocresol (VB) ( $pK_{BH} = 3,8-5,4$ )	Amarelo	Azul
Vermelho de Fenol (VF) ( $pK_{BH} = 6,8-8,4$ )	Amarelo	Vermelho
Azul de Bromotimol (AB) ( $pK_{BH} = 6,2-7,6$ )	Amarelo	Azul
Fenolftaleína (F) ( $pK_{BH} = 8,2-10$ )	Incolor	Rosa

Fonte: MORITA, ASSUMPCÃO, 2007.

Com o teste qualitativo para a amostra HT foram obtidas as colorações mostradas na figura 27, para os minutos iniciais em que a amostra foi homogeneizada com a solução indicadora e após 24 horas em repouso, tabela 7.

Assim, no material HT o teste apresentou resultado positivo para quase todos os indicadores, a exceção foi apenas para o verde de bromocresol, tanto no início quanto em 24 horas, que não apresentou mudanças na coloração.

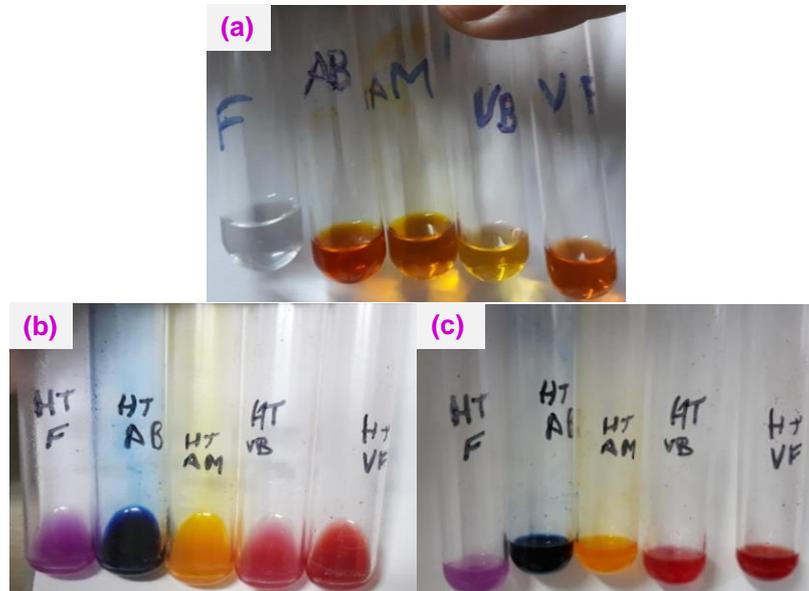


Figura 27 - Resultados qualitativos do teste de Hammett para a HT. Colorações dos indicadores puros (a), após contato imediato com a HT (b) e após 24 h de contato direto com a HT (c).

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 7 - Indicadores e as respectivas cores em meio ácido e básico na presença da argila HT.

HIDROTALCITA	Inicial (Agitação)	24 horas (Repouso)	Cor esperada para teste
F	Rosa	Rosa	Rosa
AB	Azul	Azul	Azul
AM	Amarelo	Amarelo	Amarelo
VB	Avermelhado**	Avermelhado**	Azul
VF	Vermelho	Vermelho	Vermelho

\*\* teste negativo

Fonte: Autoria Própria.

Para a amostra HAp o teste qualitativo apresentou as colorações mostradas na figura 28, para os minutos iniciais em que a amostra foi homogeneizada com a solução indicadora e após 24 horas em repouso, tabela 8. Para a HAp, o esperado, de acordo com a literatura (PEREIRA, 2016), era resultado negativo para todos os indicadores, porém observa-se uma divergência para os indicadores AM, AB e VF com 24 horas. Isso possivelmente, deve-se ao fato da HAp não ser puramente monofásica, presença

das fases calcita e óxido de cálcio, interferirem nos resultados qualitativos de basicidade.

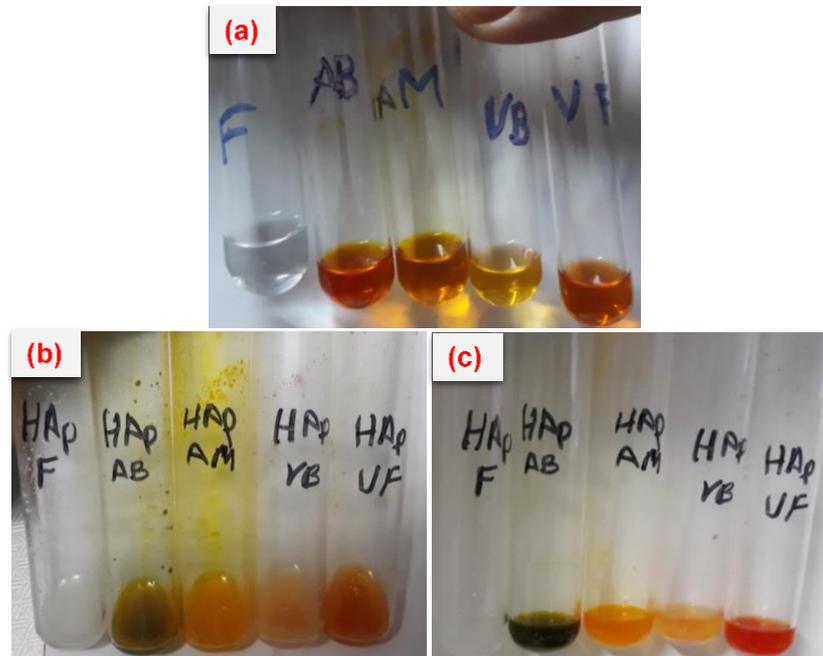


Figura 28 - Resultados qualitativos do teste de Hammett para a HAp. Colorações dos indicadores puros (a), após contato imediato com a HAp (b) e após 24 h de contato direto com HAp (c).

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 8 - Indicadores e as respectivas cores em meio ácido e básico na presença da argila HAp.

HIDROXIAPATITA	Inicial (Agitação)	24 horas (Repouso)	Cor esperada para teste
F	Incolor**	Incolor**	Incolor
AB	Amarelo**	Esverdeado*	Amarelo
AM	Amarelo	Amarelo	Vermelho
VB	Amarelo**	Amarelo**	Amarelo
VF	Amarelo**	Alaranjado*	Amarelo

\*\* teste negativo

Fonte: Autoria Própria.

A análise qualitativa do híbrido HT/HAp, figura 29, mostrou resultado positivo para o teste com os indicadores AM, AB e F, sendo observado tanto no início, quanto em 24 horas uma mesma coloração, caracterizando assim que para as faixas de  $pK_{BH}$  dos indicadores citados, há a presença de sítios básicos ativos, tabela 9.

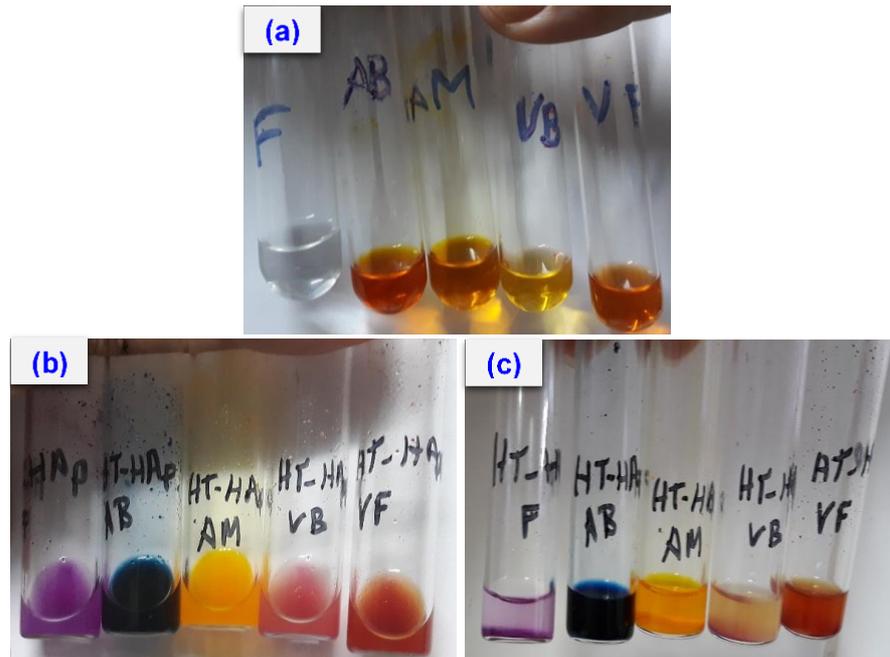


Figura 29 - Resultados qualitativos do teste de Hammett para a HT/HAp. Colorações dos indicadores puros (a), após contato imediato com a HT/HAp (b) e após 24 h de contato direto com HT/HAp (c).

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 9 - Indicadores e as respectivas cores em meio ácido e básico na presença do híbrido HT/HAp.

HT/HAp	Inicial (Agitação)	24 horas (Repouso)	Cor esperada para teste
F	Rosa	Rosa	Rosa
AB	Azul	Azul	Azul
AM	Amarelo	Amarelo	Amarelo
VB	Avermelhado	Amarelo	Azul**
VF	Avermelhado	Laranja	Vermelho

\*\* teste negativo

Fonte: Autoria Própria.

### 5.5.2. Análise quantitativa da basicidade das argilas

Na tabela 10, encontram-se os resultados para a análise quantitativa dos materiais. Na literatura reporta-se que a HAp não apresenta sítios básicos ativos, por isso não é feita a análise quantitativa (PEREIRA, 2016). No entanto como a HAp sintetizada neste trabalho, apresentou fases indesejáveis e no teste qualitativo o

material apresentou basicidade para alguns indicadores, foi realizado a análise quantitativa para ela também.

Em virtude de o indicador alaranjado de metila não ter sido efetivo na análise quantitativa, possivelmente devido a impurezas no reagente ou até mesmo o fato de encontra-se fora do prazo de validade, e já ter outro indicador em uma faixa de pH ácido, optou-se por trabalhar com os que apresentaram resultados confiáveis.

A argila HT foi a que apresentou maior quantidade de sítios básicos, sendo o percentual mais significativo para faixa de  $pK_{BH} = 6,2-7,6$  com o total somado de 2,150 mmol/g de material. Já com relação a HAp, tem-se uma pequena quantidade de sítios básicos ativos (0,067 mmol/g), os quais podem ser devido à presença em pequena quantidade das outras fases presentes na HAp.

A quantidade de sítios básicos do material híbrido se reduz significativamente (30 a 50%) quando comparada aos da HT, devido à presença da HAp, que não tem sítios básicos, mas que apresentou uma pequena quantidade em decorrência da fase minoritária calcita presente na amostra sintetizada neste trabalho, tendo assim caráter, predominantemente, ácido (HAp).

Diante destes resultados existe a possibilidade de aplicação dessas argilas, por exemplo, da HT na área da catálise que necessita de sítios básicos, da HAp na área da catálise que necessita de sítios ácidos e do híbrido HT/HAp no caso de reações que se necessitem de catalisadores bifuncionais em que se encaixaria perfeitamente a aplicação do híbrido com menores quantidades de sítios básicos ativos (PEREIRA, 2016).

Tabela 10 – Basicidade da HT, HAp e do híbrido HT/HAp para diferentes valores de  $pK_{BH}$  e total de sítios ácidos determinados.

<b>Indicadores</b>	<b>HT (mmol/g)</b>	<b>HAp (mmol/g)</b>	<b>HT/HAp (mmol/g)</b>
<b>Verde de Bromocresol</b>	0,533	0,000	0,267
<b>Vermelho de Fenol</b>	0,500	0,033	0,150
<b>Azul de Bromotimol</b>	0,900	0,033	0,233
<b>Fenolftaleína</b>	0,217	0,000	0,083
<b>Total</b>	<b>2,150</b>	<b>0,067</b>	<b>0,733</b>

Fonte: Autoria Própria.

## 5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

Com os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura é possível discorrer sobre a morfologia e homogeneidade dos materiais e relacionar essas informações com suas propriedades físico-químicas.

Como a HT é uma argila pertencente ao grupo dos hidróxidos duplos lamelares, já era esperado uma morfologia de partícula semelhante a placas ou lâminas sobrepostas, o que pode ser observado na figura 30, e resultados semelhantes foram reportados na literatura (CAVANI et al., 1991; CONCEIÇÃO et al., 2007; ANUAR, ABDULLAH, 2016).

Os espaços originados entre as partículas podem ser facilmente visualizados nas micrografias da HT, que exibe um perfil estrutural na forma de placas não uniformes. As micrografias vêm a corroborar com o resultado da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, que apresentou orifícios irregulares com distribuição ampla, referente ao diâmetro dos espaços interparticulares, justamente devido as variações nos tamanhos dos espaços interparticulares.

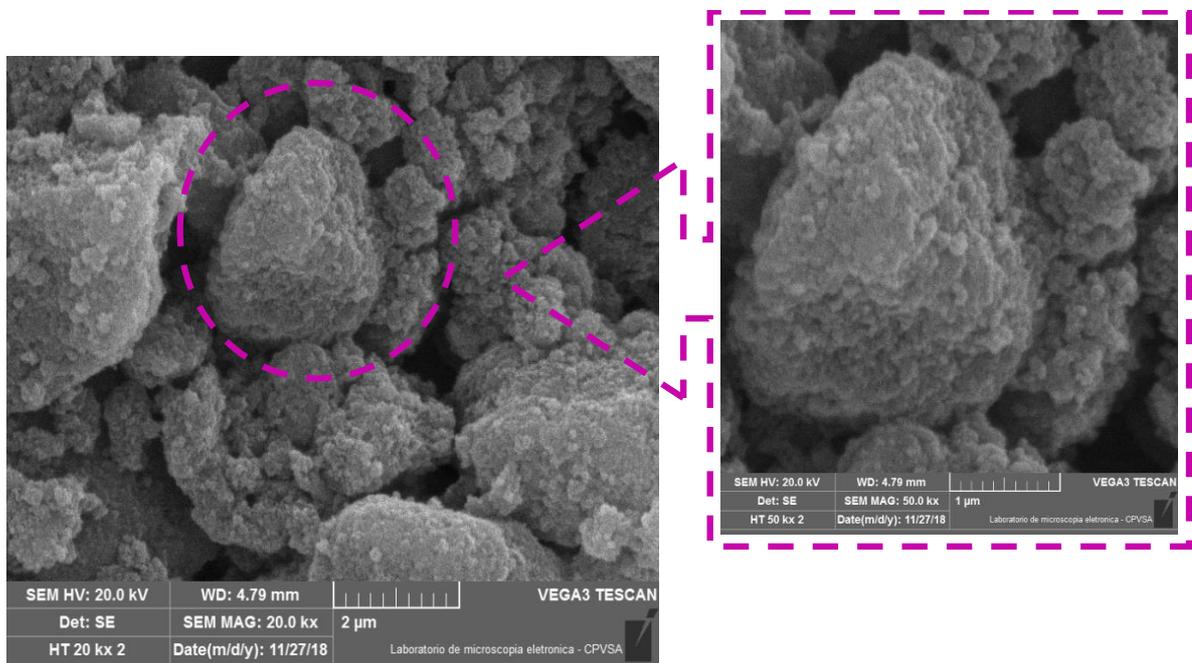


Figura 30 - Micrografia de MEV com ampliação de 20 kx da HT com detalhe da estrutura ampliado 50 kx.

Fonte: Autoria Própria.

As HAp são materiais que exibem estrutura granular diversificada, do formato esférico até estruturas semelhantes a bastonetes, mediante as condições de síntese

(ŠUPOVÁ, 2014). Segundo LIU et al., (2003) o pH e a temperatura são os principais fatores que alteram a morfologia, sendo o pH elevado, o responsável por originar morfologias esféricas para as HAp.

As micrografias para o material HAp, figura 31, mostraram um denso aglomerado de grãos, de granulometria visivelmente variada, que já era esperado, pois quanto menor a partícula maior é a tendência de aglomeração. No entanto torna-se difícil, precisar a morfologia desses materiais, justamente pelo fato do aglomerado das partículas, entretanto é possível identificar formatos aparentemente esféricos para essas amostras.

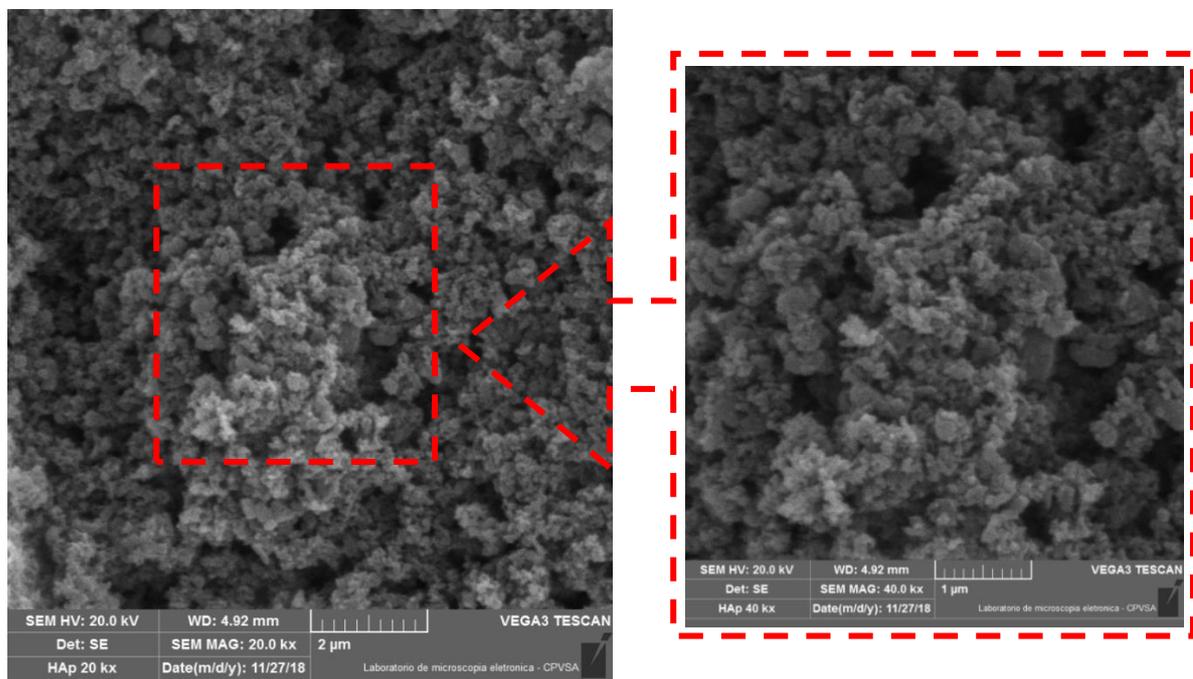


Figura 31 - Micrografia de MEV com ampliação de 20 kx da HAp com detalhe da estrutura ampliado 40 kx.

Fonte: Autoria Própria.

Ainda com as imagens de MEV da HAp, comprova-se o que foi obtido com a análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, na qual obteve-se baixos valores de área específica e de volume dos espaços interparticulares. Isso ocorre por que a HAp exibiu uma alta compactação dos grãos, originando desta forma menos espaços interparticulares disponíveis para que o nitrogênio fosse adsorvido. Já com relação a distribuição muito vasta de poros chegando até a faixa de macroporos, é justificada pela presença de orifícios maiores que são visíveis na imagem de MEV.

Para a síntese simultânea já era esperado a morfologia onde os grãos se depositam sobre as lamelas, conforme relatado por RIVERA *et al.*, 2009 e reproduzido

na figura 32. As micrografias obtidas para o híbrido HT/HAp, figura 33, mostram duas morfologias, de um lado, partículas grandes similares as camadas ou lamelas relatadas para amostra HT e de outro, pequenos aglomerados crescendo nos espaços interparticulares e sobre as lamelas (fase HAp). Observando-se visualmente a micrografia do material HT/HAp, tem-se muito mais fase HT em relação a fase HAp, esse fato corrobora com as propriedades texturais do híbrido que se assimilaram mais as da fase HT e é confirmado pelas análises semiquantitativas de FRX que indicam a proporção aproximada de 3 HT para 1 HAp na estrutura do híbrido (ver tabela 4).

Constata-se também através das micrografias, que as partículas da fase HT são muito maiores no HT/HAp, que as partículas na HT pura. O mesmo acontece com a fase HAp. Este fenômeno confirma que o material não é uma mistura simples (física) das duas fases HT e HAp, e que o tempo de tratamento no ultrassom influencia no tamanho das moléculas obtidas na síntese, tendo em vista que todas as outras etapas de síntese são iguais. Cabe destacar como já discutido que a HAp, também, é de um tipo diferente que a HAp pura, como já discutido nos resultados de DRX.

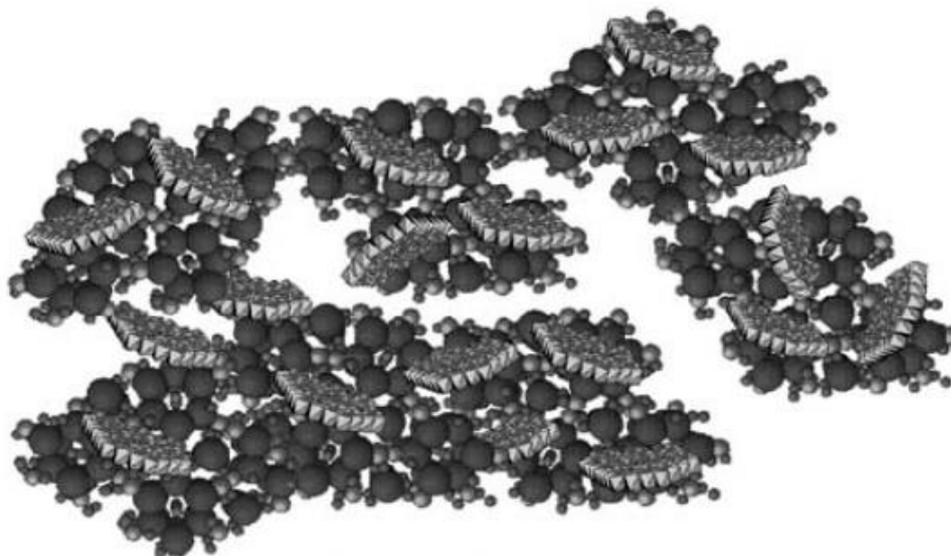


Figura 32 - Representação esquemática da estrutura do híbrido HT/HAp.

Fonte: RIVERA et al., 2009.

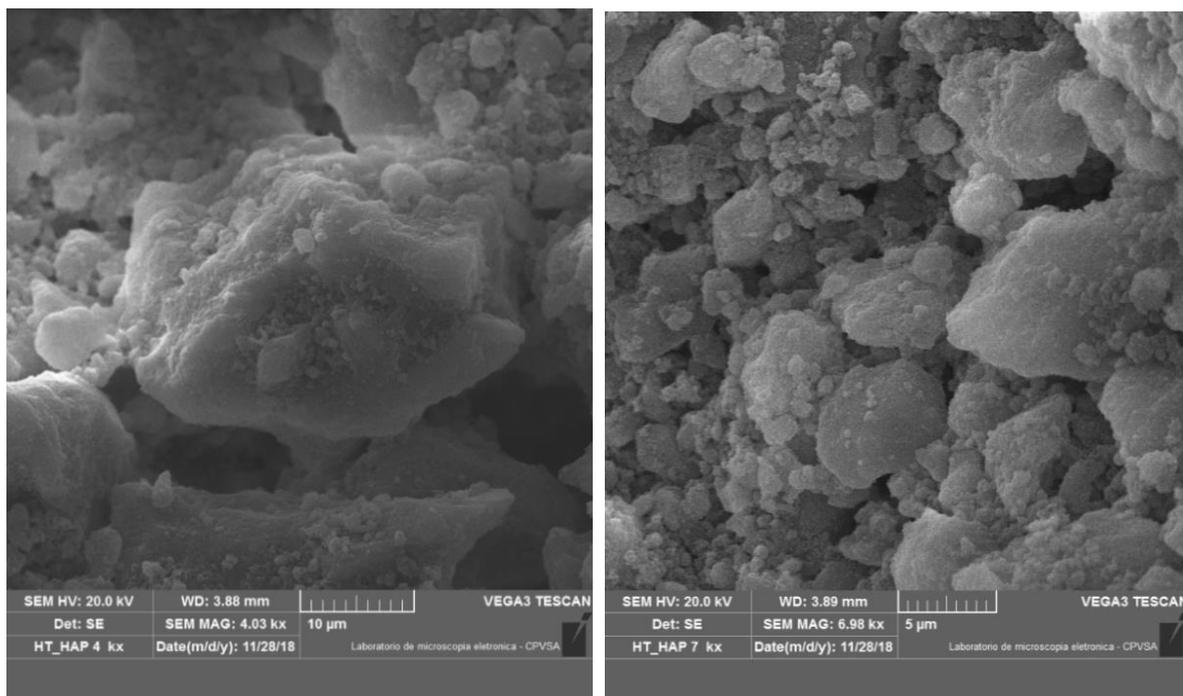


Figura 33 - Micrografia de MEV do híbrido HT/HAp com ampliações de 4 kx (esquerda) e de 7 kx (direita).

Fonte: Autoria Própria.

### 5.7. ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As propriedades texturais dos três materiais, HT, HAp e HT/HAp foram avaliadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ . Com o conjunto de isotermas foram determinadas as áreas específicas, pelo método BET, como também o volume e diâmetro dos poros (espaços interparticulares), usando o método BJH. É de grande importância o parâmetro área específica, e diâmetros de poros, uma vez que estão relacionados diretamente com o processo de adsorção, podendo ser usados para avaliação da eficiência dos materiais obtidos na remoção de ânions de interesse.

Analisando o perfil de isotermas exibido pela HT, figura 34, constatou-se que o material apresenta isotermas do tipo III, com espaços interparticulares. Este resultado é típico para materiais que pertencem a esse grupo de isotermas, estando relacionadas a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas, e moléculas adsorvidas agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido poroso (DANTAS et al., 2015; IUPAC, 2015). Observa-se na curva de adsorção, sequencialmente, à medida que aumenta a pressão relativa, o preenchimento dos espaços interparticulares e a formação das mono-multicamadas, das multicamadas

até um aumento significativo no volume adsorvido que se inicia próximo de uma pressão relativa de 0,9.

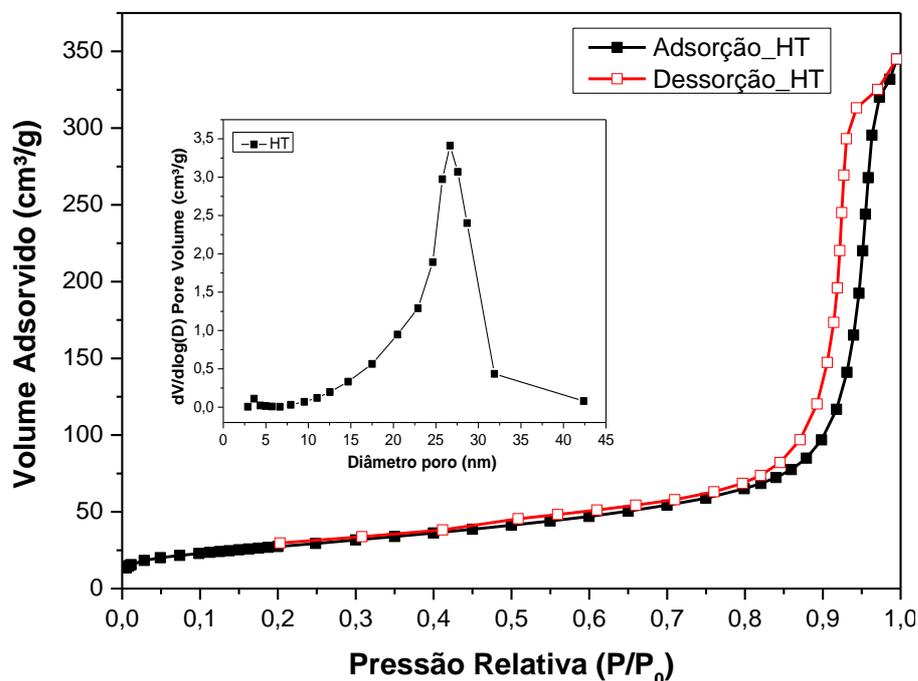


Figura 34 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de  $N_2$  na HT. No detalhe, distribuição do “diâmetro de poros” (espaços interparticulares) do material.

Fonte: Autoria Própria.

O deslocamento observado entre as isotermas de adsorção e dessorção propõe um loop de histerese do tipo H1, fenômeno este que se relaciona diretamente com o grau de dificuldade da saída do gás do interior dos poros. Materiais desse tipo exibem uma gama estreita e uniforme de espaços interparticulares com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm, e crescimento acentuado no volume adsorvido. Neste tipo de histerese os sólidos normalmente são formados por aglomerados e agregados de partículas que possuem forma e tamanho variados (IUPAC, 2015), fato comprovado nas micrografias de MEV do material (ver figura 30).

Os resultados da HT, obtidos neste trabalho, para área específica ( $99 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e volume dos espaços interparticulares ( $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), são altos e relevantes para a aplicação da HT nas áreas de adsorção e catálise (MIOTTO, 2013; ABATE et al., 2016). Com a distribuição de diâmetro dos espaços interparticulares, foi possível inferir que o material apresenta uma ampla faixa de diâmetro ( $10 \text{ nm} \geq \varnothing \leq 30 \text{ nm}$ ), com diâmetro médio de aproximadamente 25 nm.

O material HAp obtido neste trabalho, figura 35, manifestou o mesmo perfil de isotermas da HT, no entanto destaca-se o volume total adsorvido que foi inferior ao

da HT, devido a estrutura granular da HAp como mostrado nas micrografias (ver figura 31), que acarreta em uma maior compactação e acaba por diminuir os espaços interparticulares. Como a diferença entre as isotermas de adsorção e dessorção é ínfima e ambos percorrem, aproximadamente, o mesmo caminho, não chega a ser considerado a presença de um *loop* de histerese para essa amostra.

Observando no gráfico menor volume adsorvido de gases pela HAp, já se esperava uma redução na área específica ( $S_{BET} = 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e no volume dos espaços interparticulares ( $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), quando comparado a HT. A distribuição dos espaços interparticulares para HAp, apresentou uma faixa mais ampla, de 10 - 70nm, ou seja, alguns espaços interparticulares exibiram características de macroporos.

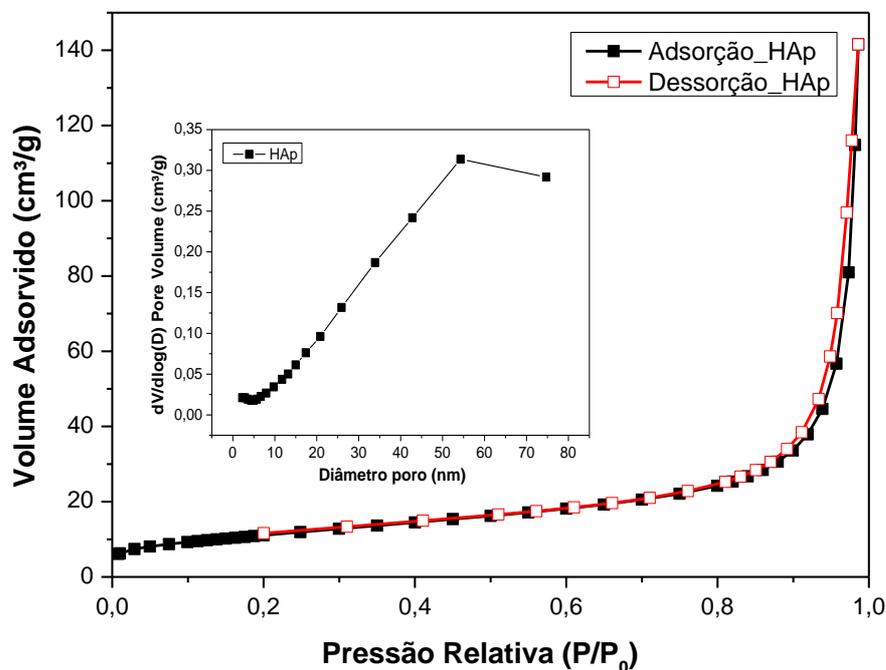


Figura 35 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de  $\text{N}_2$  na HAp. No detalhe, distribuição do “diâmetro de poros” (espaços interparticulares) do material.

Fonte: Autoria Própria.

O híbrido HT/HAp, figura 36, revelou, também, um conjunto de isotermas do tipo III, com volume adsorvido similar ao do material HT. O material praticamente não apresentou diferença entre as curvas de adsorção e dessorção, portanto desconsidera-se a presença de histerese para essa amostra. A área específica foi de  $S_{BET} = 64 \text{ m}^2/\text{g}$  e o volume dos espaços interparticulares foi de  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . A distribuição dos espaços interparticulares variou dentro do intervalo de 10 – 70 nm. Essas propriedades com valores intermediários entre os dois materiais eram esperadas e confirmam a obtenção de um material híbrido que, possivelmente, pode ter propriedades mais relevantes que as argilas sintéticas puras.

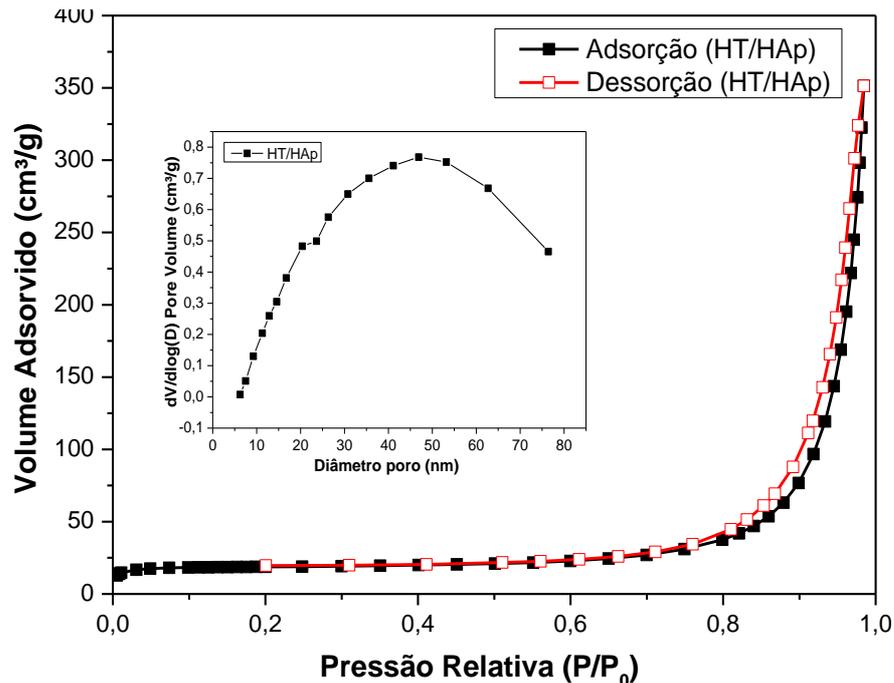


Figura 36 - Isothermas de Adsorção/Dessorção de  $N_2$  no híbrido HT/HAp. No detalhe distribuição do “diâmetro de poros” (espaços interparticulares) do material.

Fonte: Autoria Própria.

Na figura 37 é apresentado as isothermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para os três materiais sobrepostos, almejando facilitar a visualização das diferenças nas propriedades discutidas anteriormente, as quais estão resumidas na tabela 11. Observa-se para a HT e o material híbrido maiores volumes adsorvido, em razão da estrutura lamelar da HT que origina maiores espaços interparticulares, ao contrário do que exhibe a estrutura granular (HAp), volume adsorvido bem menor, tendo em vista a alta compactação das partículas de tamanho menor que da HT. A estrutura híbrida HT/HAp apresentou um valor de área específica intermediária as duas fases individuais, corroborando com a afirmação de que o híbrido não seria apenas uma mistura física da HT com HAp, mas sim um material com novas propriedades e características.

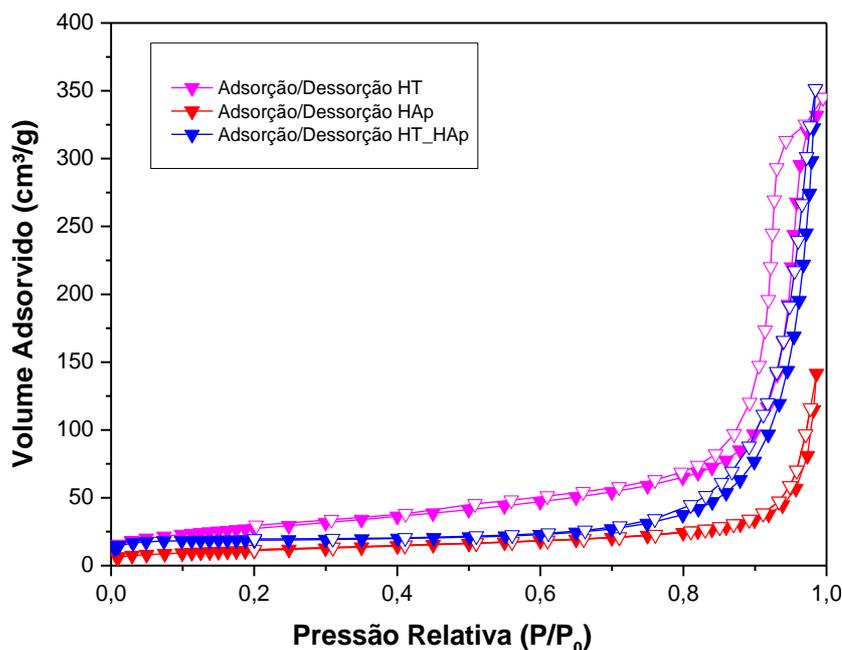


Figura 37 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> sobrepostas dos materiais estudados.

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 11 - Propriedades Texturais das argilas HT, HAp e HT/HAp.

	<b>S<sub>BET</sub></b>	<b>V<sub>EI</sub></b>	<b>d<sub>EI</sub></b>
<b>HT</b>	99,0	0,5	10 - 30
<b>HAp</b>	40,0	0,2	10 - 70
<b>HT/HAp</b>	64,0	0,5	10 - 70

S<sub>BET</sub> – área específica (m<sup>2</sup>/g) obtida pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller;

V<sub>EI</sub> – volume dos espaços interparticulares (cm<sup>3</sup>/g) obtido pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda;

d<sub>EI</sub> – faixa de diâmetro dos espaços interparticulares (nm) obtido pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda.

## 5.8. APLICAÇÃO DOS MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE METAIS (BÁRIO, CÁLCIO E MÁGNESIO) DE AP SINTÉTICA.

Os resultados dos testes iniciais da adsorção de Bário, Cálcio e Magnésio, utilizando como material adsorvente a HT, HAp e HT/HAp, tiveram seu percentual adsorptivo avaliado através da técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX), onde se avaliou o resíduo sólido filtrado e seco, ou seja, as argilas com os metais adsorvidos. Durante o experimento a evolução da adsorção foi acompanhada indiretamente por medidas de dureza, acidez e pH da solução que continha o adsorbato, considerando-se que a adsorção do mesmo nas argilas alteraria essas propriedades.

Um teste de adsorção preliminar foi realizado com solução a 55 ppm de bário em 200 mg de HT, figura 38, e exibiu um perfil de adsorção com poucas oscilações no % adsorvido, que teve sua adsorção máxima logo nos primeiros 30 minutos de contato e, diminuiu um pouco em seguida e, praticamente, se estabilizou por volta de 2 horas de adsorção.

Com os resultados desse teste foi comprovada a necessidade de novos testes variando o tempo de adsorção até o máximo de 120 minutos. Assim realizaram-se novos testes onde variou-se a concentração do adsorbato (500 e 250 ppm), a quantidade de adsorbente (300 mg) e os metais usados na adsorção (Ba, Ca e Mg).

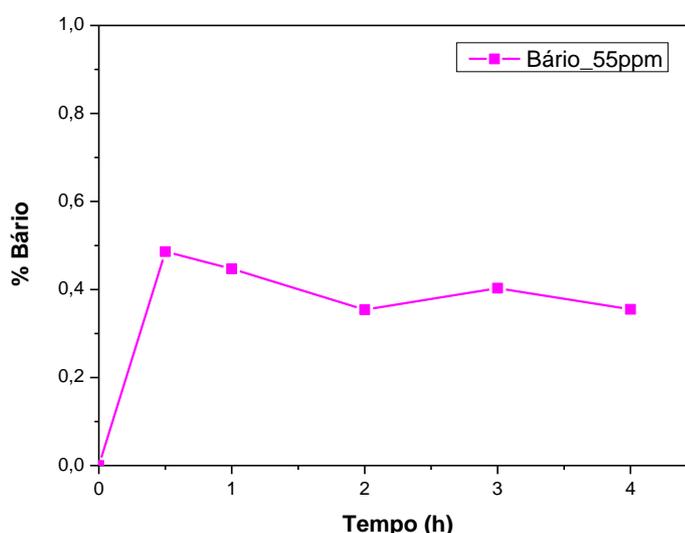


Figura 38 – % Adsorvido de bário (55 ppm), em função do tempo de contato com 200 mg de HT.

Fonte: Autoria Própria.

Para o teste de adsorção do metal bário em 300 mg de HT, figura 39, com a concentração de 500 ppm e tempos de adsorção de 0; 2,5; 5; 10; 30; 60 e 120 minutos, verifica-se um avanço na adsorção do metal ao longo do tempo, ocorrendo um grande aumento no início (60 min) e um aumento bem menor que tende a se estabilizar na concentração de aproximadamente 10% de bário, nos 60 minutos seguintes.

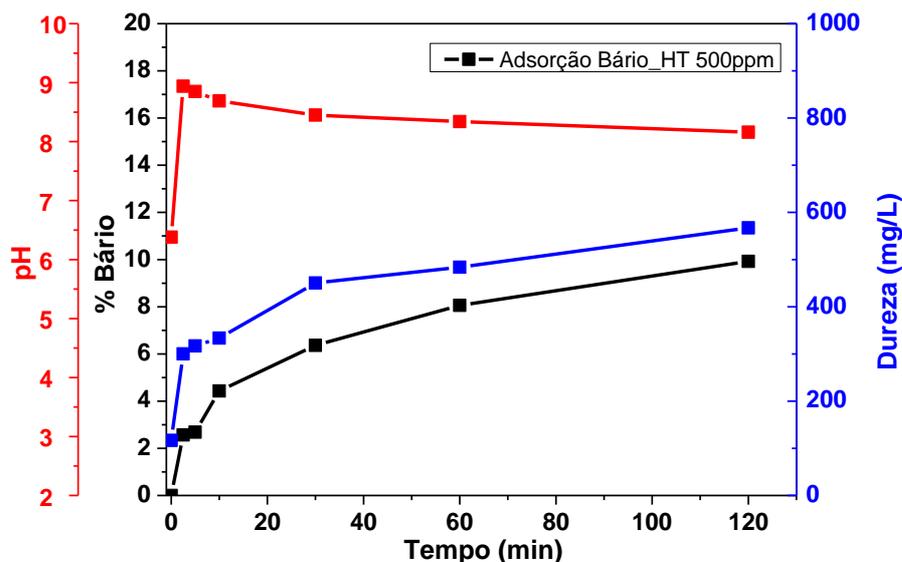


Figura 39 - % Adsorvido de bário, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de bário, em função do tempo de contato com HT.

Fonte: Autoria Própria.

Com relação as análises físico-químicas, constatou-se um grande aumento na dureza, devido a propriedade de troca iônica da HT, processo em que ocorre a permuta do magnésio, presente na estrutura do material, pelo bário presente na AP. A presença de íons  $Mg^{2+}$ , na solução, reflete diretamente no parâmetro dureza, elevando seus valores com o andamento do processo de adsorção.

O pH foi outro parâmetro investigado, que aumentou, significativamente, no início com a adição da HT e foi decaindo com o aumento da concentração de íons magnésio na solução, se estabilizando após 60 minutos em aproximadamente 8, o que ocorreu também, para o cálcio e magnésio, com a aplicação da HT.

Esse resultado confirma o caráter básico obtido na caracterização que faz com que o pH aumente rapidamente no início e depois diminui em função da liberação do magnésio da estrutura, devido a sua troca pelo bário. Não se detectou mudanças significativas nas medidas de acidez da solução, o que, também, ocorreu para os metais Ca e Mg, razão pela qual não se apresentou os resultados referentes a essa propriedade. A não detecção de alterações na acidez, provavelmente, se deve a quantidade de íons liberada em comparação com o grande volume de água presente na solução (250 ou 500 mg de bário em um 1litro de água).

Analisando o perfil de adsorção do bário pela HT, observa-se que a argila foi efetiva em termos de remoção do metal, o que é excelente em termos da qualidade da água para a saúde humana, entretanto origina-se outro problema, o aumento da

dureza, que é economicamente desinteressante em função dos problemas que a dureza acarreta no processo de produção do petróleo.

A adsorção do metal Cálcio, figura 40, mostra uma pequena quantidade de cálcio adsorvida pela HT. Visualiza-se no gráfico que a quantidade adsorvida aumenta rapidamente atingindo o valor de 0,14 % e depois cai até 0,08% de cálcio. Já a dureza comporta-se em ciclos opostos a adsorção do metal, quanto menos cálcio é adsorvido maior os valores de dureza.

Estes resultados indicam que o cálcio é rapidamente adsorvido na hidrotalcita, sem ser trocado por nenhum cátion de sua estrutura e não estando preso na estrutura, como ocorre no caso do bário, o cálcio se desorve voltando totalmente para a solução o que é indicado pelos resultados iniciais e finais das medidas de dureza que não se altera dentro do erro experimental da medida.

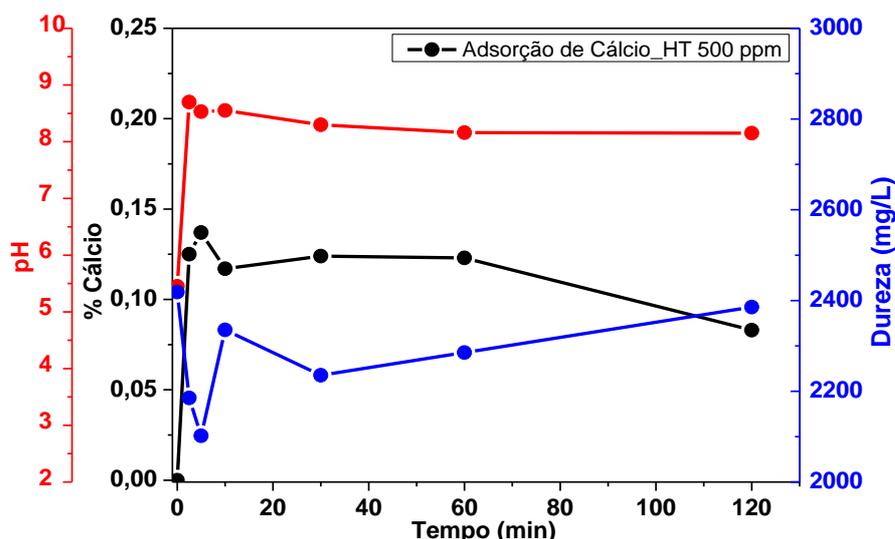


Figura 40 - % Adsorvido de cálcio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de cálcio, em função do tempo de contato para a HT.

Fonte: Autoria Própria.

Para a adsorção do magnésio, figura 41, foi avaliada a diferença do percentual de magnésio entre a HT pura, que já tinha 49,3 % de Mg (vide tabela 5), e a HT após o processo de adsorção, constatando-se que inicialmente ocorre uma rápida adsorção de Mg e em seguida tem-se ciclos de adsorção/dessorção que variam entre os valores de 0 a 1,5% de Mg, em função do tempo de contato. Esses ciclos podem ser justificados pelo fato do material ser adsorvido até atingir o ponto de saturação máxima de magnésio e após esse pico sofre dessorção, com essa alteração de concentração se refletindo nas medidas em função do tempo.

A dureza diminui rapidamente no começo e depois aumenta ou diminui em oposição aos ciclos de adsorção e dessorção de magnésio. Estes resultados indicam que cerca de 1,5% de  $Mg^{2+}$  são adsorvidos pela HT após duas horas de experimento, mas esta adsorção não ocorre com aumentos consecutivos da dureza da solução, mas sim em ciclos que indicam fluxo contínuo nas duas direções (adsorção e dessorção). Possivelmente, esses eventos envolvem dois processos diferentes, a troca iônica (que ocorre nos sítios ativos) e a adsorção física que depende da área superficial.

Assim, a HT é muito mais eficiente na adsorção de Ba (10%) e extrai menos Mg (1,5%) e ineficiente na adsorção de Ca (0.0 %). Tendo em conta que existe grande área superficial disponível (99  $m^2/g$ ) pode-se pressupor que a adsorção está relacionada principalmente com a troca iônica dos materiais no caso do Ba e Mg e por adsorção física no caso do Ca, sendo que essa tende a ser nula no equilíbrio devido a dessorção após a adsorção máxima ser atingida. Estes resultados são coerentes com os tamanhos iônicos dos metais, já que o menor tamanho (0.34 nm) facilitaria a sua maior adsorção do bário (~10%) em relação ao Mg (0,78 nm) que é adsorvido em quantidade bem menor (~1,5%) e impediria a adsorção do cálcio (1 nm).

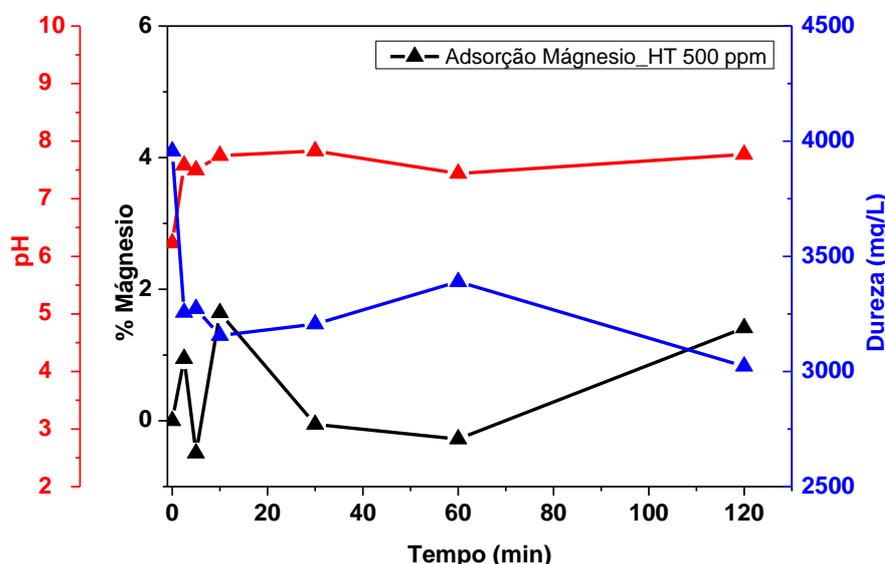


Figura 41 - % Adsorvido de magnésio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de magnésio, em função do tempo de contato para a HT.

Fonte: Autoria Própria.

A argila HAp, figura 42, adsorve mais Ba do que a HT, atingindo percentuais de bário na faixa de 16% em 120 minutos. Para a dureza observa-se uma similaridade no perfil da curva de adsorção, mas o % adsorvido é muito maior (600 e 2000 ppm,

respectivamente, para HT e HAp), o que comprova a ocorrência de troca iônica do cálcio presente na estrutura pelo bário da solução, conforme discutido na adsorção de bário pela HT. O pH eleva-se rapidamente, porém volta a se estabilizar em torno 9 mediante aumento da adsorção do referido metal. Entretanto é importante destacar que para esse teste com HAp não ocorre o processo de troca iônica do Ba pelo Ca, como ocorre na HT onde o Ba é trocado pelo Mg, sendo o aumento da dureza na adsorção de Ba, devido, provavelmente, a liberação de cálcio livre presente na HAp para a solução, já que esta seria a única forma de aumentar a dureza neste meio que não tem Mg e nem troca iônica de Ba por Ca.

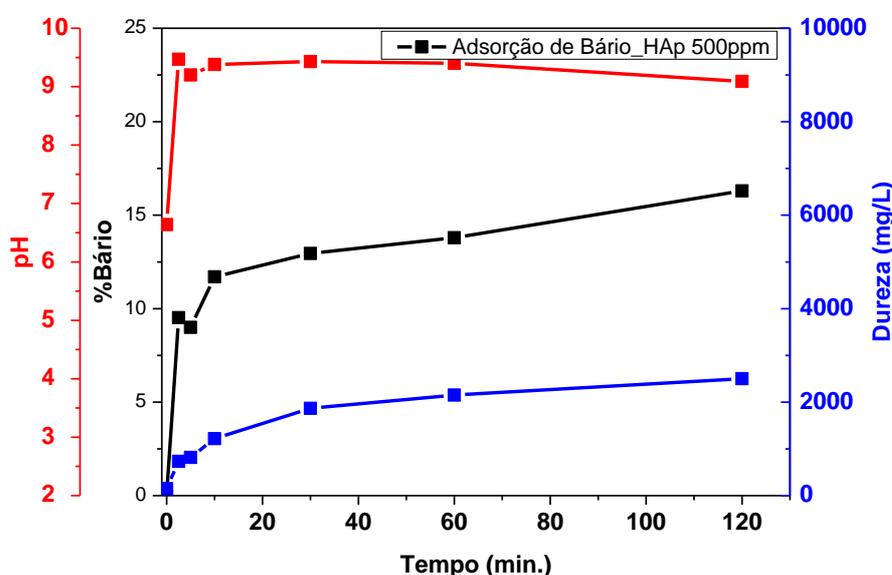


Figura 42 - % Adsorvido de bário, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de bário, em função do tempo de contato para a HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Para adsorção do metal cálcio, figura 43, a argila HAp expressou uma adsorção similar ao da HT para o mesmo metal, porém com a HAp rapidamente se atingiu o equilíbrio no percentual de cálcio removido, aproximadamente 0,5% em 10 minutos de adsorção o que é insignificante. O parâmetro dureza não apresentou grandes variações, já que rapidamente a HAp atingiu o equilíbrio na adsorção de cálcio. O pH assim como para os outros testes com HAp, permaneceu entre 8-9.

Para os ensaios de adsorção com a HAp, o aumento no % de adsorção se deve as propriedades texturais do material que permite maior acesso do adsorbato ao adsorvente. Além disso, os resultados de FRX mostram que há maior quantidade de Ca disponível para ser trocado, como indicado pela razão molar de Ca/P que é maior que a teórica (2,97), numa estrutura que facilita esta troca devido a presença dos

macroporos. Desta forma uma interpretação possível para os resultados é que a estrutura de grãos finos agregados tem Ca não ligado que desorve para a solução sem grandes impedimentos espaciais, como as lamelas da HT.

Com isso, uma hipótese para este caso é a ocorrência do processo de adsorção/dessorção de cálcio que atinge o equilíbrio muito rapidamente para uma pequena quantidade de cálcio adsorvido, embora esta seja significativamente maior que o valor adsorvido na HT, justamente pela presença de macroporos que facilitam a rápida adsorção/dessorção total do material. Isto é confirmado pela diferença considerável das medidas de dureza dessas soluções, sendo que o aumento na HAp ocorre em virtude da presença de cálcio livre (não ligado) na estrutura que em contato com a solução, migram para a água.

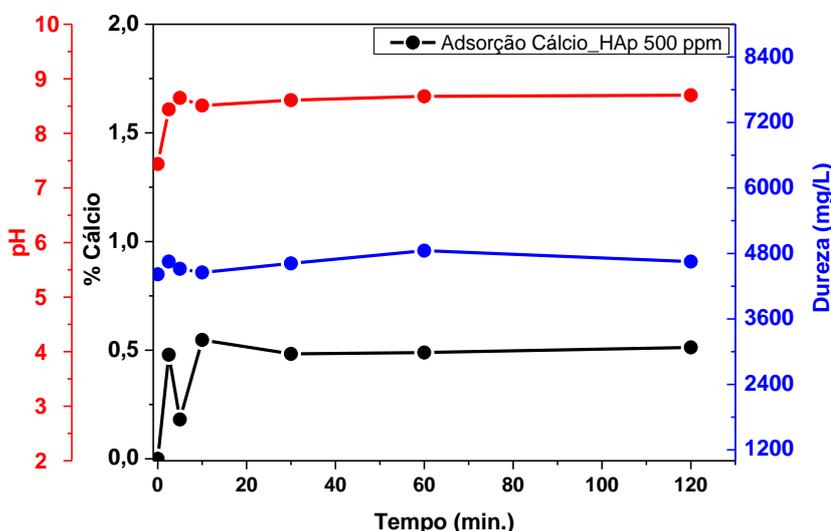


Figura 43 - % Adsorvido de cálcio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de cálcio, em função do tempo de contato para a HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Já para o metal magnésio, figura 44, constata-se maior adsorção com a HAp, logo nos minutos iniciais,  $t = 2,5$  minutos, com adsorção de 34% de Mg. A dureza assim como no gráfico anterior não exhibe grandes variações, porém os valores são maiores que o dobro da dureza obtida para adsorção de Mg com a HT, isso, provavelmente, foi ocasionado pela presença dos íons cálcio vindos da troca por magnésio e dessorção de íons Ca não ligados quimicamente na estrutura.

Pode-se inferir que a HAp, tem maior eficiência na remoção do metal Magnésio (34%), seguido do metal bário (16%) e do metal cálcio (0,5%), sendo a última muito baixa, talvez pelo fato da estrutura já se encontrar praticamente saturada pelo metal,

que é base da composição da HAp. No entanto, pode ter se acumulado átomos de cálcio sem reagir para formar a HAp.

A HAp quando comparada com a HT, deixa claro a enorme vantagem deste material na adsorção desses íons, tanto na quantidade adsorvida, quanto no tempo de adsorção, que para a HAp tem o processo ocorrendo nos primeiros 30 minutos para o caso do bário, nos 10 minutos iniciais para Ca e 2,5 minutos para Mg. Essa diferença no tempo de adsorção representa uma enorme vantagem tecnológica por diminuir expressivamente o tempo de realização do processo.

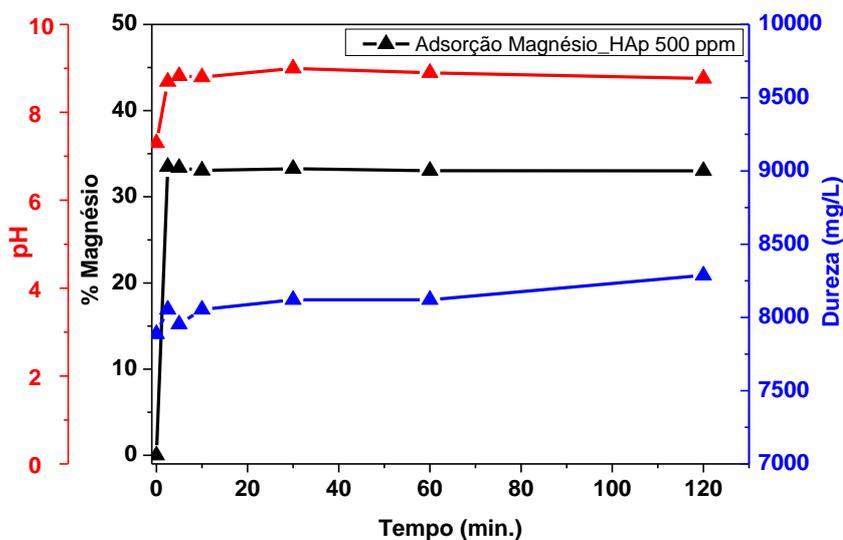


Figura 44 - % Adsorvido de magnésio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de magnésio, em função do tempo de contato para a HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Para o material híbrido HT/HAp, figura 45, aplicado na adsorção do metal bário, constatou-se que rapidamente tal material atinge o equilíbrio em 4% (10 minutos) e estabiliza no entorno desse percentual. A dureza aumenta mesmo com as suaves reduções no % adsorvido e atinge um valor um pouco maior (aproximadamente 600 ppm) ao obtido na adsorção na HT pura (aproximadamente 550 ppm) mas muito menor que o do equilíbrio no material HAp (aproximadamente 2000 ppm). Provavelmente, isso ocorre devido ao processo de troca iônica do bário pelo magnésio (HT) ou cálcio (HAp), que interferem diretamente na dureza por liberarem esses íons para a solução. Neste caso o aumento na dureza se deveria a presença dos íons cálcios não ligados na HAp (razão Ca/P = 2,12) que se desorveriam para o meio. O pH inicialmente eleva-se e depois volta a se estabilizar em torno de 8-9, o mesmo acontece para os outros testes com o material híbrido.

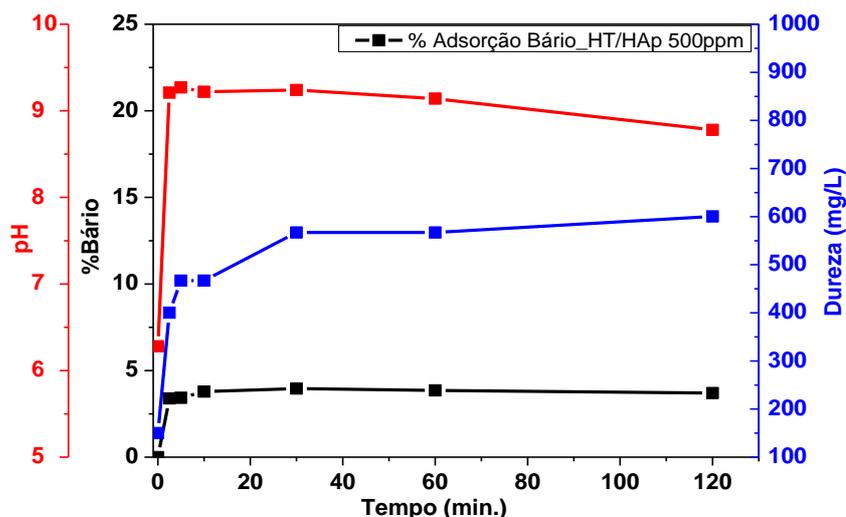


Figura 45 - % Adsorvido de bário, Dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de bário, em função do tempo de contato para a HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

A adsorção do metal cálcio pelo híbrido HT/HAp, figura 46, exibiu um pico inicial de adsorção, mas tornou-se praticamente constante, por volta de 3% em 5 minutos. O parâmetro dureza, aumenta rapidamente inicialmente e depois diminui e se estabiliza, dando indícios de que mais uma vez para o metal cálcio o material realiza o processo de adsorção/dessorção rapidamente e entra em equilíbrio como mostram os valores iniciais e finais de dureza que são praticamente iguais.

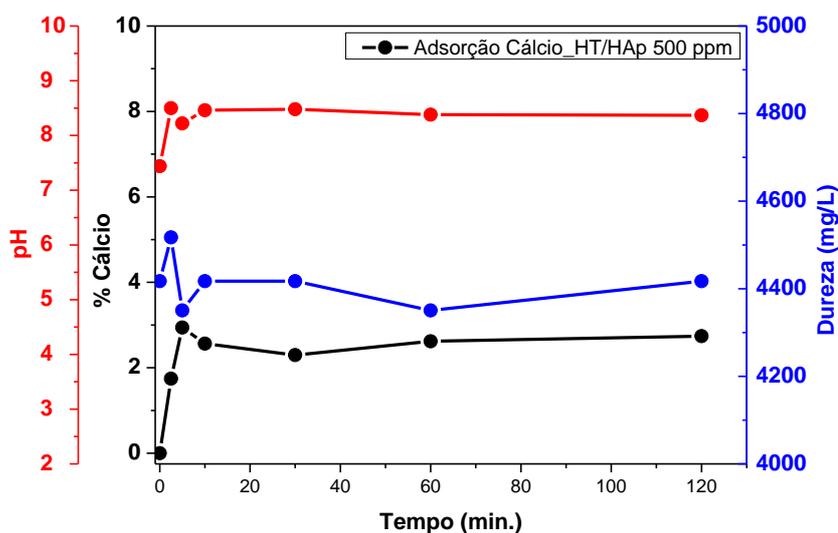


Figura 46 - % Adsorvido de cálcio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de cálcio, em função do tempo de contato para a HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Quando aplicado o híbrido na adsorção do magnésio, figura 47, obteve-se dessorção do magnésio presente no material para a solução, isso pode ser comprovado pelo aumento do parâmetro dureza. A liberação de magnésio da estrutura para a solução, provavelmente aconteceu devido a estrutura encontrar-se saturada deste metal e possuir magnésio aprisionado na forma de íons não ligados quimicamente.

Os resultados de FRX (tabela 4) dão indícios que isso está ocorrendo, já que para a HT a razão Mg/Al é próximo de 1 e no híbrido obtém-se um percentual maior de magnésio em relação aos átomos de alumínio (razão próxima de 1,5), sendo que estes estariam na estrutura, no entanto não quimicamente ligados. Esse aumento de dureza também é favorecido pela presença de Ca livre na estrutura da HAp do híbrido. Assim ao entrarem em contato com a solução ocorre a dessorção desses íons, que superam os íons adsorvidos pela troca iônica e causam aparecimento da dessorção do Mg ao mesmo tempo em que aumenta a dureza.

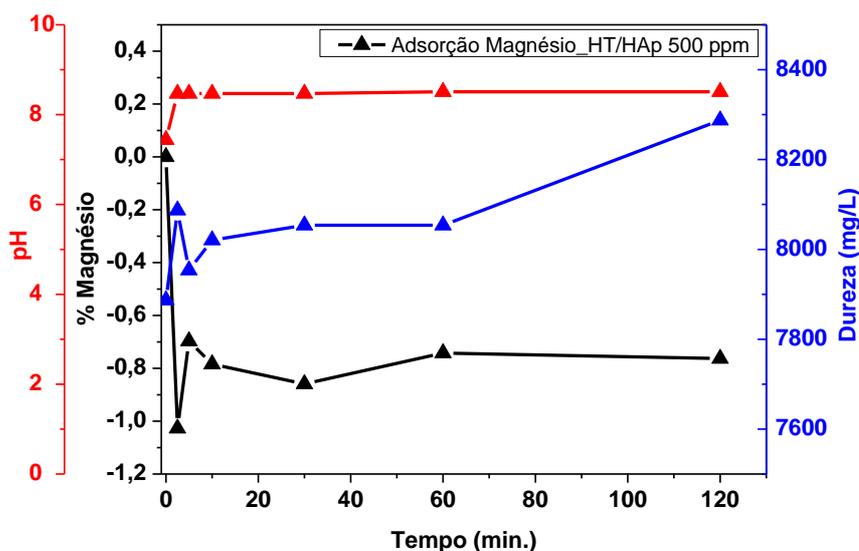


Figura 47 - % Adsorvido de magnésio, dureza e pH da solução com concentração inicial de 500 ppm de magnésio, em função do tempo de contato para a HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

Com isso, observou-se que dentre os 3 materiais, no geral, a argila HAp conseguiu captar maior quantidade do metal bário (16%), mas demora 120 min para atingir este valor de equilíbrio. Já para o mesmo tempo, a HT, mostra uma eficiência menor conseguindo absorver (10%). E o híbrido HT/HAp adsorve uma quantidade bem menor (4%), mas faz isso em menos tempo, 10 minutos, que é uma boa vantagem tecnológica para implantação de processos de adsorção em grande escala.

Em contrapartida, analisando o parâmetro dureza, a HAp apresentou os maiores valores devido, provavelmente, a liberação para o meio de maior quantidade dos íons cálcio livres que influenciam diretamente na dureza da água e é algo não desejável.

Para a adsorção de cálcio, conclui-se que o melhor material é o híbrido (~ 3%), seguido da HAp (~ 0.5 %) e a HT praticamente não adsorve Ca (0.08 %). Com relação a dureza os valores são muito próximos para HT (~ 2400 mg/L) e aproximadamente o dobro (4400 mg/L) para a HAp e HT/HAp. Deste modo a pequena % de material adsorvido somado ao aumento de dureza da água indicam que este não é um método apropriado para remoção de Ca.

Para a adsorção de magnésio, a HAp (34%) é muito mais eficiente que a HT (~1,5%) e do que o híbrido HT/HAp, que ao invés de adsorver, desorve Mg para a solução. Com relação a dureza tem-se o mesmo fenômeno da adsorção de magnésio causando aumento da dureza, acréscimo esse agravado enormemente para o caso do híbrido HT/HAp, onde o magnésio desorvido praticamente dobra o valor da dureza. Assim o único material realmente efetivo para remoção de Mg é a HAp e essa adsorção ocorre acompanhada do aumento de dureza da solução.

Além do teste com 500 ppm, realizou-se uma variação da concentração, para 250 ppm para o tempo de 120min, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 12. Para o metal bário, na concentração de 250 ppm, as argilas (HT e híbrido HT/HAp), já atingem a adsorção máxima e essa adsorção diminui para 500 ppm, mas a HAp, ainda adsorve, uma pequena quantidade que não é muito significativa (~2%) se comparado com o grande aumento de adsorvente (100%). Assim conclui-se que a melhor concentração para adsorção de Ba é a concentração de 250 ppm. Esta conclusão pode ser melhor visualizada na Figura 48, onde se percebe facilmente estas tendências.

Para o cálcio, figura 49, apenas a HT atinge a adsorção máxima com a concentração de 250 ppm, sendo ainda claro que essa adsorção é insignificante na prática. A HAp e o híbrido HT/HAp continuam adsorvendo o metal significativamente na concentração de 500 ppm e aproximadamente numa relação diretamente proporcional ao aumento da quantidade de adsorvente, sendo necessárias experimentos com maiores concentrações para se determinar a adsorção máxima de cálcio nestes materiais. Cabe destacar que apesar de aumentarem o % adsorvido não é significativo para justificar o uso desses materiais na adsorção do metal Ca. Novamente, estas tendências são vistas claramente na figura 48. Como essa

adsorção continuou apenas nas amostras que contém a fase HAp, possivelmente, deve ser pela disponibilidade e facilidade de acesso aos sítios ativos em uma estrutura granular com a presença de macroporos.

Para o magnésio, figura 50, apenas a HT apresenta adsorção significativa para concentração acima de 250 ppm. A HAp adsorve praticamente a mesma quantidade, dentro do erro experimental da medida e o HT/HAp desorve nas duas concentrações, também em quantidades, praticamente, iguais dentro do erro experimental. Assim pode-se concluir que o único material com poder de adsorção de Mg é a HAp e essa adsorção ocorre com elevação da dureza da solução.

Tabela 12 - % Adsorvidos pelas três argilas para um concentração de 250ppm dos metais Bário, Cálcio e Magnésio.

<b>BÁRIO</b>			
<b>Concentração (ppm)</b>	<b>HT</b>	<b>HAp</b>	<b>HT/HAp</b>
0	0	0	0
50	0,4	-	-
250	20,6	14,2	5,6
500	9,9	16,3	3,7
<b>CÁLCIO</b>			
<b>Concentração (ppm)</b>	<b>HT</b>	<b>HAp</b>	<b>HT/HAp</b>
0	0	0	0
250	0,1	0,2	1,2
500	0,08	0,5	2,7
<b>MAGNÉSIO</b>			
<b>Concentração (ppm)</b>	<b>HT</b>	<b>HAp</b>	<b>HT/HAp</b>
0	0	0	0
250	0,3	32,1	-0,99
500	1,4	33,0	-0,8

Fonte: Autoria Própria.

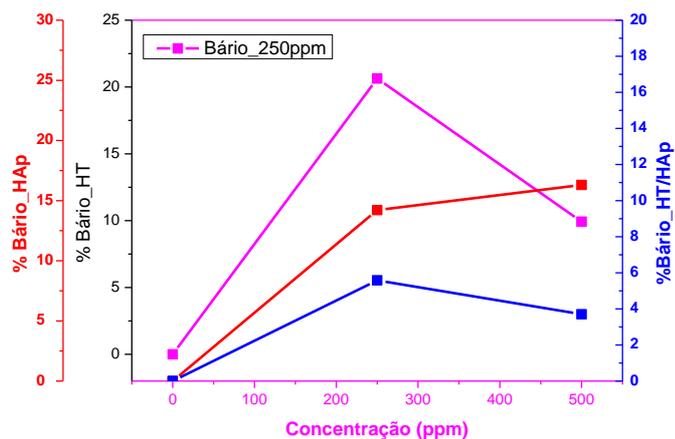


Figura 48 - % Adsorvido de bário da solução com concentração inicial de 250 ppm de bário, em função do tempo de contato com a HT, HAp e com o híbrido HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

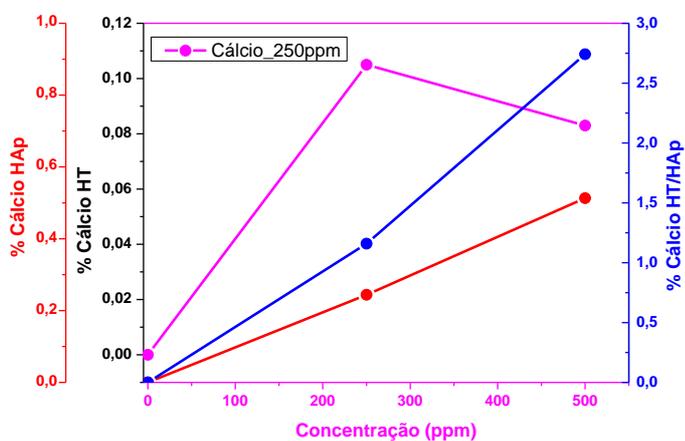


Figura 49 - % Adsorvido de cálcio da solução com concentração inicial de 250 ppm de cálcio, em função do tempo de contato com a HT, HAp e com o híbrido HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

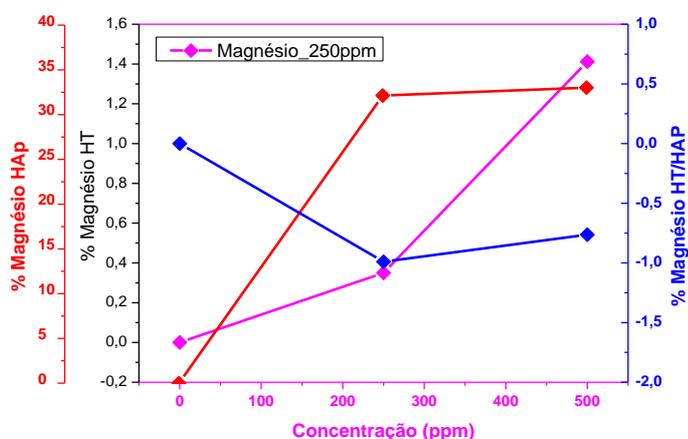


Figura 50 - % Adsorvido de magnésio da solução com concentração inicial de 250 ppm de magnésio, em função do tempo de contato com a HT, HAp e com o híbrido HT/HAp.

Fonte: Autoria Própria.

## 6. CONCLUSÃO

As argilas apresentaram boa cristalinidade, significativo espaçamento basal e área específica. Para a HT, obteve-se um material puramente monofásico com picos bem definidos e valor significativo de espaço interlamelar. A síntese da argila HAp, apresentou mais de uma fase, porém majoritariamente, obteve-se a fase correspondente a HAp. Para o híbrido HT/HAp, observou-se a presença das fases principais e predominantes HT e HAp, conforme comprovação pelo DRX, a indicação da presença de outra(s) fase(s) como impurezas em que o refinamento indicou a presença da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), também presente na amostra HAp. As análises de MEV mostraram que as estruturas da HT e HAp tem diferentes tamanhos e forma de agregação e ambas aumentam de tamanho e forma de agregação na estrutura do híbrido.

As caracterizações via adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , evidenciaram áreas específicas altas e volumes dos espaços interparticulares altos, que seriam propriedades úteis para aplicações na área de adsorção, principalmente, a presença de macroporos na HAp. Já a caracterização térmica evidenciou a composição dos diferentes materiais, suas características porosas e higroscópicas e a alta estabilidade térmica.

Conclui-se ainda, através do teste de basicidade de Hammett, que as argilas apresentam, predominantemente, características básicas (HT) e ácidas (HAp) e, conseqüentemente, o híbrido deve ter propriedades bifuncionais (ácidas/básicas), embora não se tenha feito nenhuma comprovação dessa propriedade.

Com relação a aplicação dos materiais na adsorção dos metais bário, cálcio e magnésio puros a temperatura ambiente encontrou-se que o % adsorvido depende das variáveis: metal adsorvido, concentração da solução com o adsorbato, tempo de contato, tipo de adsorvente e quantidade de adsorvente. A melhor concentração de adsorbato encontrada foi de 250 ppm para todos os casos, exceto o cálcio. Nenhum dos materiais, nas concentrações testadas, adsorve significativamente cálcio. Para o bário e magnésio, a HAp é o material mais ativo, sendo também o mais eficiente na adsorção de magnésio (34%) em comparação com 16% de bário, bem como faz isso em tempos muito menores (2,5 minutos em comparação com 120 minutos para os outros dois). O material híbrido é menos eficiente na adsorção de Ba e ainda causa dessorção de Mg. Todos os materiais tem como contraponto a adsorção dos metais,

o aumento da dureza da solução dos adsorventes que tecnologicamente é indesejável. Neste sentido o material híbrido HT/HAp foi o que exibiu menor % adsorvido para os metais em estudo e proporcionou maior aumento da dureza da solução, possivelmente por conter átomos de Mg e Ca não ligados adsorvidos na estrutura.

Provavelmente, os resultados podem ser melhorados mediante alteração do pH de adsorção. Assim, pode-se afirmar que as argilas, tem baixo custo de obtenção e são promissoras na remoção de íons metálicos Ba e Mg, tanto em relação ao % retirado, quanto ao tempo necessário de adsorção, embora aumentem a dureza do efluente gerado. Com relação a aplicação, esses materiais podem ainda ser aplicados em outras áreas que visem a resolução ou minimização de problemáticas ambientais, como a contaminação de rios por efluentes, obtenção de biocombustíveis por uma rota mais econômica entre outras aplicações.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Considerado os resultados obtidos trabalhos complementares estão sendo feitos para:

1. Estudar a influência de um metal na adsorção do outro, quando presentes dois ou os três metais juntos;
2. Avaliação do efeito da influência do pH na adsorção de metais na AP sintética;
3. Aplicação das argilas no tratamento de AP real;

## REFERÊNCIAS

- ABATE, S., BARBERA, K., GIGLIO, E. DEORSOLA, F. BENSALID, S. PERATHONER, S., PIRONE, R., CENTI, G. Synthesis, characterization and activity pattern of Ni-Al hydrotalcite catalysts in CO<sub>2</sub> methanation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55(30), p. 8299-8308. 2016.
- ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; TALLEB, Z. Speciation of As(III)/As(V) in water samples by a magnetic solid phase extraction based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al layered double hydroxide nano-hybrid followed by chemiluminescence detection. **Talanta**, v. 128, p. 147-155, 2014.
- AHMADUN, F., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., BIAK, D. R. A., MADAENI, S. S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 530-551, 2009.
- AHMED, M. A.; MANSOUR, S. F.; EL-DEK, S. I.; ABD-ELWAHAB, S. M.; AHMED, M. K. Characterization and annealing performance of calcium phosphate nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Ceramics International**, v. 40, ed. 8B, p. 12807-12820. 2014.
- AISAWA, S., HIRAHARA, H., UCHIYAMA, H., TAKAHASHI, S., & NARITA, E. Synthesis and Thermal Decomposition of Mn–Al Layered Double Hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v.167, n. 1, p.152-159, 2002.
- ALBUQUERQUE, G. A. C. **A Produção de Fosfatos no Brasil: uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 1996.
- ALLMANN, R. The crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 24, nº7, p.972–977. 1968.
- ALVES, M. M.; SILVA, O. G. da; FERREIRA, U. V. S. Hidroxiapatita mesoporosa: uma alternativa para o tratamento de efluentes têxteis. In: IX Congresso de Iniciação Científica; 2013 julho 05-06; Currais Novos, Rio grande do Norte.
- AMER, W.; ABDELOUAHDI, K.; RAMANANARIVO, H.R.; ZAHOUILY, M.; COPPEL, A.F.Y.; VARMA, R.S.; SOLHY, A. Synthesis of mesoporousnanohydroxyapatite using surfactant zwitterions. **Materials Letters**, v. 107, p. 189-193, 2013.
- AMINOFF, G. AND BROOME, B. Contributions to the knowledge of the mineral pyroaurite: Kungl. **Sv. Vet. Akademiens Handlingar**,v. 9, n. 5, p. 23,1930.
- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- ANTÔNIO, S. G. **Aplicação do método de Rietveld na caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni<sub>1-δ</sub>Co<sub>δ</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por reação de**

**combustão.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2006.

ANUAR, M. R., ABDULLAH, A. Z. Ultrasound-assisted biodiesel production from waste cooking oil using hydrotalcite prepared by combustion method as catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p.214–223, 2016.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite.** Tóquio: Japanese Association of Apatite Science, 1991.

ARAÚJO, R. C. **Hidroxiapatitas organofuncionalizadas como sistemas para biorremediação de corante aniônico.** 100F. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

AUXILIO, A. R.; Andrews, P.C.; Junk, P.C.; Spiccia, L. The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 2, p. 103-112, 2009.

AZPIAZU, D., GONZALO, S., GONZÁLEZ-PARRA, E., EGIDO, J. E VILLABELLOSTA, R. Papel do pirofosfato na calcificação vascular na doença renal crônica. **Nefrología**, v. 38, n. 3, p. 250-257, 2018.

BATISTA, J. S. Adsorção de Corantes Sintéticos em Hidróxidos Duplos Lamelares. Relatório técnico de pesquisa. Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara, 2016.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAIM, E. A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. **J. Phys. Chem**, v. 100, p. 8527–8534, 1996.

BELTRAME, T. F., LHAMBY, A. R., BELTRAME, A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria**, Santa Maria, v.20, n. 1, p.283-294. 2016. Disponível em: < <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/15827/pdf>>. Acesso em: 07 abr de 2017.

BENÍCIO, L. P. F. **Hidróxidos duplos lamelares como matrizes hospedeiras de fosfato e como fonte de fósforo para plantas.** 132f. Tese (Doutorado em solos e nutrição de plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

BERGAYA, F.; THENG, B.C.G.; LAGALY, G. Handbook of clay science. In:\_\_. General introduction: Clay, clays minerals and clay science. Amsterdam: Elsevier, Cap. 1, p.1-18, 2006.

BOESCH, D. F.; RABALAIS, N. N. Long-term effects of offshore oil and gas development — a synthesis. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v.27, 1987.

BOHNER, M. Calcium orthophosphate in medicine: from ceramic calcium phosphate cements. **Injury**, v. 31, p.37-47, 2000.

BOANINIA, E.; GAZZANOB, M.; BIGI, A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1882–1894, 2010.

BRASIL, H.; PEREIRA, P.; CORRÊA, J.; NASCIMENTO, L.; RUMJANEK, V.; ALMEIDA, V. CORAL, N.; RODRIGRES, E. Preparation of Hydrotalcite–Hydroxyapatite Material and Its Catalytic Activity for Transesterification of Soybean Oil. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 2, p.391-399, 2017.

BRASIL, N.I.; ARAUJO, M.A.S.; SOUZA, E.C.M. Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica e meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

BATIANI, R.; ZONNO, I.V.; SANTOS, I.A.V.; HENRIQUES, C.A.; MONTEIRO, L. F. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of chemical Engineering**, v.2, n.21, pág.193, 2004.

BILTON, M., MILNE, S. J., BROWN, A. P. Comparison of Hydrothermal and Sol-Gel Synthesis of Nano-Particulate Hydroxyapatite by Characterisation at the Bulk and Particle Level. **Open Journal Of Inorganic Non-metallic Materials**, v. 02, n. 01, p.1-10, 2012.

BOUYER E, GITZHOFER F, BOULOS M. I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. **Journal of Materials Science: Mater Med**, v. 11, p. 523-531, 2000.

ÇAKMAKCI, M., KAYAALP, N., KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. **Desalination**, v. 222, p. 176-186, 2008.

CALIMAN, L. B. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida a partir da casca de ovo de avestruz**. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

CARDOSO, P. L.; VALIM, J. B. Estudo da remoção de ácidos por Mg-Al-CO<sub>3</sub>-LDH calcinado. **Journal of physics and chemistry of solid**, v. 67, p. 987-993, 2006.

CARDOSO, L. P. **Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio da sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO<sub>3</sub>**. 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

CARLINO, S. Education in Chemistry, n. 34, v.5, pág. 135, 1997.

CARVALHO, P. C. P. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo: filtração, adsorção e foto - feton**. 160f. Tese (Pós-graduação em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

CASTRO, S. S. L. de; SOUZA, L. Di; DANTAS, I. M.; SILVA, G. H. G. ; CASTRO, R. S. Sustainable Use of Water in Tropics and Subtropics: The Case of Apodi/Mossoró River Basin in the Brazilian Semi-Arid. EM: Carolina Bilibio; Oliver Hensel; Jeferson Francisco Selbach. (Org.). Sustainable Water Management in the Tropics and Subtropics – and Case studies in Brasil. 1ed. Jaguarão.: Fundação Universidade Federal do Pampa, Unikassel, PGCult-UFMA, v. 3, p. 537-561, 2012.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.173-301, dez. 1991.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, S. B. P. de; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N.L.; ABREU, H.A. DE; MUSSEL, W.N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**. v. 35, n. 6, p. 1112-1117. 2012.

CHAGAS, L. H.; FARIAS, de S. B. P.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; CHIARO, S. S. X.; SPEZIALI, N. L.; ABREU, de H. A.; MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais do tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1112-1117, 2012.

CHAI CS, BEN-NISSAN B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. **Journal of Materials Science: Mater Med**, v. 10, p. 465-469, 1999.

CHEN, G., SAHN, R., SHI, J., LIU, G., YAN B. Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p. 463-469, 2015.

CHEN, CHAO-RONG, ZENG, HONG-YAN, XU, SHEN, LIU, JUN, X., DUAN, HENG-ZHI, HAN, JING. Preparation of mesoporous material from hydrotalcite/carbon composite precursor for chromium(VI) removal. **Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p.302-310, 2017.

CLIMENT, M. J., CORMA, A., IBORRA, S., EPPING, K., VELTY, A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. **Journal of catalysis**, v. 225, p. 316-326, 2004.

COELHO, A., PERRONE, O. M., GOMES, E., DA-SILVA, R., THOMÉO, J. C., BOSCOLO, M. Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydrotalcite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p.32-39, 2017.

COENEN, K., GALLUCCI, F., MEZARI, B., HENSEN, E., ANNALAND, M. V. S. An in-situ IR study on the adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on hydrotalcites. **Journal Of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 24, p.228-239. 2018.

CONCEIÇÃO, L; PERGHER, S. B. C., MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, 1077-1081, 2007.

CORAL, N., BRASIL, H., RODRIGUES, E., DA COSTA, C. E. F., & RUMJANEK, V. Microwave-modified hydrotalcites for the transesterification of soybean oil. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 11, p. 49–53. 2019.

CORDEIRO, C.S. SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**. v. 34, n. 3, p. 477- 486. 2011.

COSTA, A. M. Estudo de adsorção de proteínas em hidroxiapatita e zinco-hidroxiapatita nanoestruturadas. 121f. Tese (Doutorado em ciências dos materiais). Curso de Doutorado em Ciências dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.

COSTA, A. C. F. M.; LIMA, M. G.; LIMA, L. H. M. A.; CORDEIRO, V. V.; VIANA, K. M. S.; SOUZA, C. V.; LIRA, H, L. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 4.3, p. 29-38, 2009.

COX, S. C., JAMSHIDI, P., GROVER, L. M., MALLICK, K. K. Preparation and characterization of nanophases Sr, Mg, and Zn substituted hydroxyapatite by aqueous precipitation. **Materials Science and Engineering C**, v. 35, p. 106-114, 2014.

CREPALDI, E., VALIM, J., Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n.3, p. 300-311, 1998.

CREPALDI, E. L.; TRONTO, J.; CARDOSO, L. P.; VALIM, J. B. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 211, n. 2-3, p.103-114, 2002.

CUNHA, M. V. P. O.; CORRÊA, J. A. M. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 85-93, 2011.

CURBELO, F.D.S. **Estudo da Remoção de Óleo em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo, por Adsorção em Coluna Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada**. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2002.

DÁVILA, V., LIMA, E., BULBULIAN, S., & BOSCH, P. Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 3, p. 240–246, 2008.

DANTAS, T. C. M.; FERNANDES JUNIOR, V. J.; SANTOS, A. P. B. dos; BEZERRA, F. A.; ALVES, A. P. M. CO<sub>2</sub> Adsorption on Modified Mg–Al-Layered Double Hydroxides. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 2, p. 164-173. 2015.

DEER, W. A., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. **An Introduction to Rock-forming minerals**. Volume 5B: Non-silicates: sulohates, carbonates, phosphates and Halides. Second edition. John Willey & Sons, 1972.

DEYAB, M.A; EL-REHIM S.S. Effect of Succinic Acid on Carbon Steel Corrosion in Produced Water of Crude Oil. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v 45, p. 1065–1072, 2014.

DOURADO, E. R. Preparação e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada dopada com estrôncio. 128f. Dissertação (Mestrado). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2006.

DOROZHKIN, S. V. Bioceramics of calcium orthophosphate. **Biomaterials**, v. 6, p. 1-21, 2009.

ELAZARIFI, N., CHAOUI, M. A., OUASSOULI, A. E., EZZAMARTY, A., TRAVERT, A., LEGLISE, J., MÉNORVAL, L-C., MOREAU, C. Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1-2, p.161-170, 2004.

ELLIOTT, J. C., WILSON, R. M., DOWKER, S. E. P. Apatite structures. **Advances in X-ray Analysis**. Vol. 45, pg. 172-181, 2002.

ELLIOTT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates**. Amsterdam: Elsevier, 1994.

ENAYATI-JAZI, M., SOLATI-HASHJIN, M., NEMATI, A., BAKHSHI, F. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/titania nanocomposites using in situ precipitation technique, **Superlattices and Microstructures**, v. 51, n. 6, p. 877–885, 2012.

FAIDT, T.; ZEITZ, C.; GRANDTHYLL, S.; HANS, M.; HANNIG, M.; JACOBS, K.; MULLER, F. Time Dependence of fluoride uptake in hydroxyapatite. **ACS Biomater. Sci. Eng.**, v. 3, n. 8, p.1822-1826, 2017.

FAN, G., LI, F., EVANS, D. G., DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 7040-7066, 2014.

FARIAS, S.; LEITÃO A.; DINIZ, R.; CHIARO, S.; SPEZIALI, N.; ABREU, H.; MUSSEL, W. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, n.6, p.1112-1117, 2012.

FIGUEREDO, K. S. L. **Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de parâmetros químicos**. 124f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.

FILHO, J. F.N. **Adsorção de colato em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio**. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

FRAILE, J. M.; GARCÍA, N.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 364, p.87-94, 2009.

GABARDO, I.T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 261f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GARCÉS-POLO, S.I., VILLARROEL-ROCHA, J., SAPAG, K., KORILI, S.A., GIL, A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on mixed oxides derived from hydrotalcites at several temperatures and high pressures. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p.24-32, 2018.

GOLDEMBERG, J.; SCHAEFFER, R.; SZKLO, A.; LUCCHESI, R. Oil and natural gas prospects in South America: can the petroleum industry pave the way for renewable in Brazil? **Energy Policy**, v. 64, p. 58-70, 2014.

GOMES, J. F. P.; GRANADEIRO, C. C.; SILVA, M. A.; HOYOS, M.; SILVA, R. D.; VIEIRA, T. Otimização da reação de síntese de hidroxiapatite por precipitação aquosa. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 19, n.3/4, 2007.

GOUVEIA, D. S. **Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som**. 140f. tese (Doutorado em Ciências, Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

GUAN, D-X., REN, C. WANG, J. ZHU, Y. ZHU, Z. LI, W. Characterization of Lead Uptake by Nano-Sized Hydroxyapatite: A Molecular Scale Perspective. **ACS Earth Space Chem**, v. 2, n. 6, p. 599–607, 2018.

GUANYI, C.; SHAN, R.; SHI, J.; LIU, C.; YAN, B. Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p.463–469, 2015.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010.

GUO, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO J. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 69-77, 2013.

HEREIN, D. **Structure and Morphology: X-Ray Powder Diffraction**. In: ERTL, G. et al. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. Kga. Cap. 3. 2008.

HEIMANN R. B. Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 233, p. 27–38, 2013.

HOCHSTETTER, C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien. *Journal für Praktische Chemie, Leipzig*, v.27,1842.

INTISSAR, M.; SEGNI, R.; PAYEN, C.; BESSE, J.P.; LEROUX, F. Trivalent Cation Substitution Effect into Layered Double Hydroxides  $\text{Co}_2\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Study of the Local Order: Ionic Conductivity and Magnetic Properties, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 167, p. 508-516, 2002.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; RAKNUZZAMAN, M. The concentration, source and potential human health risk of heavy metals in the commonly consumed foods in Bangladesh. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 122, p. 462- 9, 2015.

IUPAC- THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUES REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p.1051-1069, 2015.

JAWAD, A., Peng, L., Liao, Z., Zhou, Z., Shahzad, A., Ifthikar, J., Zhao, M., Chen, Z., Chen, Z. Selective removal of heavy metals by hydrotalcites as adsorbents in diverse wastewater: Different intercalated anions with different mechanisms. *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p.1112-1126, 2019.

JOSHI, P., MANOCHA, S. Sorption of cadmium ions onto synthetic hydroxyapatite nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 9, p.10460-10464, 2017.

JÚNIOR, E. F. de O. Os impactos ambientais decorrentes da ação antrópica na nascente do rio piauí - riachão do dantas/se. *Revista eletrônica da faculdade José Augusto Vieira*. [On-line]. Edição 7. Largato, setembro de 2012. Disponível na Internet: <  
[http://fjav.com.br/revista/Downloads/edicao07/Os\\_Impactos\\_Ambientais\\_Decorrentes\\_da\\_Acao\\_Antropica\\_na\\_Nascente\\_do\\_Rio\\_Piaui.pdf](http://fjav.com.br/revista/Downloads/edicao07/Os_Impactos_Ambientais_Decorrentes_da_Acao_Antropica_na_Nascente_do_Rio_Piaui.pdf)> ISSN 1983-1285, 2012.

KOHN, D. H.; DUCHEYNE, P.; AWERBUCH, J.; Acoustic emission during fatigue of porous-coated Ti-6Al-4V implant alloy. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 26, n.1, p. 19-38, 1992.

KOOLI, F.; KOSUGE, K.; HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A. Synthesis and properties of Mg-Zn-Al SO<sub>4</sub> hydrotalcite-like compounds. *Journal Materials Science*, v. 28, p. 2769, 1993.

KOVANDA, F.; GRYGAR, T.; DORNICÁK, V. ROJKA, T. BEZDICKA, P.; JIRÁTOVÁ, L. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, v. 28, n. 1-4, p.121-136, 2005.

KRAVCHENKO, J.; DARRAH, T. H.; MILLER, R. K.; LYERLY, H. K.; VENGOSH, A. A review of the health impacts of barium from natural and anthropogenic exposure. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 36, p. 797, 2014.

KAYGILI, O.; KESER, S.; ORAINYC, R.H.A.; ATES, T.; YAKUPHANOGLU, F. In vitro characterization of polyvinyl alcohol assisted hydroxyapatite derived by sol-gel method. **Materials Science and Engineering: C**, v. 35, p. 239–244, 2014.

LEROUX, F.; BESSE, J.-P. Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3507-3515, 2001.

LEE, J. S., JOHNSON, A. J. W., MURPHY, W. L. A modular, Hydroxyapatite-Binding version of vascular endothelial growth factor. **Adv. Materials**, v. 48, p. 5494, 2010.

LEGEROS, R. Z. **In calcium Phosphates in oral biology and Medicine**, San Francisco: Edited by Howard M. Myers, 1991.

LEMLIKCHI, W., DROUICHE, N., BELAICHA, N., OUBAGHA, N., BAAZIZ, B., MECHERRI, M. O. Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p.233-237, 2015.

LEVIT, S. R., CRAYTON, P.H., MONROE, E. A., CONDRATE, R. A. Forming methods for apatites prostheses. **Journal Biomed. Mater**, v. 3, p. 683-684, 1969.

LI, J.; ZHANG, N.; NG, D. H. L. Synthesis of a 3D hierarchical structure of  $\gamma$ -AlO(OH)/Mg-Al-LDH/C and its performance in organic dyes and antibiotics adsorption. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 42, p. 21106-21115, 2015.

LIU, J., YE, X., WANG, H., ZHU, M., WANG, B., & YAN, H. The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 29, n. 6, p.629–633, 2003

LIU, P.; DERCHI, M.; HENSEN, E. J. M. 2014. Promotional effect of transition metal doping on the basicity and activity of calcined hydrotalcite catalysts for glycerol carbonate synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 135-143, 2014.

LOU, Z., ZENG, Q., CHU, X., YANG, F., HE, D., YANG, M., XIANG, M., ZHANG, X., FAN, H. First-principles study of the adsorption of lysine on hydroxyapatite (100) surface. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 4911-4916, 2012.

MALPICA-MALDONADO, J. J., MELO-BANDA, J. A., MARTÍNEZ-SALAZAR, A. L., GARCIA-HERNÁNDEZ, M. DÍAZ Z, N. P., MERAZ M, M. A. Synthesis and characterization of Ni-Mo<sub>2</sub>C particles supported over hydroxyapatite for potential application as a catalyst for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, p.1-9, set. 2018.

MALZAC, A. **Hidroxiapatita dopada pelo gálio para potencial uso em ortopedia**. 107f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde). Programa de Pós-Graduação em Saúde e Desenvolvimento, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande. 2008.

MANAFI S. A., JOUGHEHDOUST S. Synthesis of hydroxyapatite nanostructure by hydrothermal condition for biomedical application. **Iranian J Pharm Sci.** v. 5, n. 2, p. 89-94, 2009.

MANCINI, M., COELHO, A., PERRONE O. A., THOMEO, J. C., MAURICIO, B. Óxidos metálicos derivados de materiais tipo hidrotalcitas contendo Ga<sup>3+</sup> como catalisadores para síntese de biodiesel etílico. **Quím. Nova**, v.40, n.5, p.528-533. 2017.

MARTINS, S. S. S.; SILVA, M. P.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, V. P. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **Holos**, Rio Grande do Norte, v. 6, ano 31, p. 54-76, 2015.

MAVROPOULOS, E. The impact of the RGD peptide on osteoblast adhesion and spreading on zinc-substituted hydroxyapatite surface. **J. Mater . Sci.: Mater.Med.**, v. 24, p.1271-1283, 2012.

MAVROPOULOS, E.; ROCHA, N.C.C.; MOREIRA, J.C.; ROSSI, A.M.; SOARES, G.A.; Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. **Materials Characterization**, v.53, p. 71-78, 2004.

MEDEIROS, R. J.; SANTOS, M. G. S.; FREIRE, A. S.; SANTELLI, R. E.; BRAGA, A. M. C. B.; KRAUSS, T. M.; JACOB, S. C. Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. **Food Control**, v. 23, p. 535, 2012.

MELCHER, M., FACEY, SJ, HENKES, TM, SUBKOWSKI, T. E HAUER, B. Nucleação Acelerada de Hidroxiapatita Usando uma Proteína de Fusão de Hidrofobina Projetada. **Biomacromolecules**, v. 17, n. 5, p. 1716-1726, 2016.

MELLO, I.S. **Argila de ocorrência de Alto Diamantino – MT utilizada para adsorção de cádmio: estudos cinéticos e termodinâmicos.** 102 f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

MERRITTS, D. J.; WET, A., de; MENKING, K. Environmental geology: na earth system science approach. Estados Unidos: W. H. Freeman and Company, 1998.

MINDAT.ORG. Disponível em:<<https://www.mindat.org/min-1987.html> >. Acesso em: 28 de maio 2017.

MILLS, S.J., CHRISTY, A.G., GENIN, J.-M.R., KAMEDA, T., COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 76, p. 1289-1336, 2012.

MILLS, S. J., CHRISTY, A. G., SCHMITT, R. T. The creation of neotypes for hydrotalcite. **Mineralogical Magazine**, v. 80, p. 1023-1029, 2016.

MIOTTO, Naiara. **Hidrotalcita hidrofóbica e magnética aplicada no tratamento de efluentes oleosos.** 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MITTA, H., SEELAM, P. K., CHARY, K. V. R., MUTYALA, S., BODDULA, R., INAMUDDIN, ASIRI, A. M. Efficient Vapor-Phase Selective Hydrogenolysis of Bio-Levulinic Acid to  $\gamma$ -Valerolactone Using Cu Supported on Hydrotalcite Catalysts. **Global Challenges**, p.1800028-1800040, 2018.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays & Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, V.37, n.1, São Paulo, 2014.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes. 2. ed. São Paulo: Ed. Blucher, 675, 2007.

MOTHÉ, C. G., AZEVEDO, A. D. Análise Térmica de materiais. São Paulo: Artliber, 2009.

MOTTA, A.R.P.; Tratamento de Água Produzida de Petróleo para Remoção de Óleo por Processos de Separação por Membranas: Revisão de literatura. **Eng Sanit Ambient**, v.18, n.1, 2013.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

NAKAMOTO, Rita de Cassia Feitosa. **Meio Ambiente: recursos naturais e sua finitude**. Conteúdo Jurídico, Brasília-DF: 15 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.conteudojuridico.com.br/?artigos&ver=2.47030&seo=1>>. Acesso em: 07 abr. 2017.

NATARAJAN, U. V.; RAJESWARI, S. Influence of calcium precursors on the morphology and crystallinity of sol-gel-derived hydroxyapatite nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p.4601–4611, 2008.

NEWMAN, S. P., JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New J. Chem.**, v. 22, n. 2, p. 105-115, 1998.

NISHIMURA, T.; KAKIUCHI, N; INOUE, M.; UEMURA, S. Palladium(II)-supported hydrotalcite as acatalyst for selective oxidation of alcohols using molecular oxygen. **Chemical Communications**, v. 14, p. 1245-1246, 2000.

OLIVEIRA, E., SANTELLI, R.; CASELLA, R. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, p. 85-91, 2005.

ONG, J. L., CHAN, D. C. Hydroxyapatite and their use as coatings in dental implants: a review. **Crit. Rev. Biomed Eng**, v. 28, p. 667-707, 2000.

OOKUBO, A.; OOI, K.; TANI, F.; HAYASHI, H. Phase Transition of Cl--Intercalated Hydrotalcite-like Compound during Ion Exchange with Phosphates. **Langmuir**, v.30, n.2, p. 407-411, 1994.

OTERO, R.; FERNÁNDEZ, J. M.; ULIBARRI, M.A; CELIS, R; BRUNA, F. Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions. **Applied Clay Science**, v. 65-66, p.72-79, set. 2012.

OTHMAN, M. R., RASID, N.M., FERNANDO, W. J.N. Revestimento de hidrotalcite de Mg-Al em zeólitas para melhor adsorção de dióxido de carbono. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 5, p. 1555-1560, 2006.

PALOMARES, A. E. PRATO, J. G., REY, F.; CORMA, A. Using the “memory effect” of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water. **Journal of catalysis**, v. 221, p. 62-66, 2004.

PAVLOVIC, I; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, n. 2, p. 125-133, 2005.

PARK, S., KWON, D., KANG, J. Y., & JUNG, J. C. Influence of the preparation method on the catalytic activity of Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts. **Green Energy & Environment**. 2018.

PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás de síntese a partir do biogás**. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

PEREIRA, P. M. **Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita e sua aplicação na reação de transesterificação do óleo de soja**. 88f. Tese (Doutorado em Ciências/Geoquímica e Petrologia). Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

PEREIRA, M. B. B. **Hidroxiapatita como sistema para liberação de Ibuprofeno**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. 2014.

PÉREZ, E., AYELE, L., GETACHEW, I. G., FETTER, G., BOSCH, P., MAYORAL, A., DÍAZ, I. Removal of chromium(VI) using nano-hydrotalcite/SiO<sub>2</sub> composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p.1555-1561, 2015.

PETROLINI, D. D., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., & MARTINS, L. Emulsion-mediated synthesis of hierarchical mesoporous-macroporous Al-Mg hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 149–158. 2017.

PIVEL, M. A. G.; FREITAS, C. M. D. S.; COMBA, J. L. D. Modeling the discharge of cutting sand drilling fluids in a deep-water environment. **Deep-Sea Research II**, v.56, p.12– 21, 2009.

PODDALGODA, D.; K.; ASSAD, H., KRISHNAN, K. Development of biomonitoring equivalents for barium in urine and plasma for interpreting human biomonitoring data. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 86, p. 303, 2017.

POLATO, C. M. S. **Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita na remoção catalítica de SO<sub>x</sub>**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

POSNER, A. S. Crystal Chemistry of Bone Mineral, **Physiological Reviews**, v. 49, n. 4, p.760-792, 1969.

PUTYERA, K.; JAGIELLO, J.; BANDOSZ, T. J.; SCHWARZ, J. A.; J. Surface chemical heterogeneity of pillared hydrotalcites. **Journal of the Chemical Society, Faraday Trans**, v. 92, p. 1243, 1996.

REICHLE, W. T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. **Journal of catalysis**, v. 94, ed. 2, p. 547-557. 1985.

REIS, MÁRCIO. J. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. 101f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2004.

REIS, M. J. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas**. 111f. Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2009.

REIS, P. C. **Estudo da remoção e fixação de mercúrio usando hidroxiapatitas modificadas como adsorventes específicos**. 153f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

REYERO, I.; VELASCO, I.; SANZ, O.; MONTES, M.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M. Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 216, p. 211-219, 2013.

RIBEIRO, M.C.C. **Dissolução de Hidroxiapatita em Presença de Cátions Metálicos**. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1994.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water e Wastewater**. Washington: Ed. Americam Public Health Association, 2012. 1496p.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. **Copenhagen**, v. 2, n. 2, p.65 – 71. 1969.

RIVERA, J. A., FETTER, G., BANOS, L., GUZMÁN, J., BOSCH, P. New hydroxyapatite–hydroxalcite composites I. synthesis. **Journal Of Porous Materials**, v. 16, n. 4, p.401-408. 2009a.

RIVERA, J. A., FETTER, G., BOSCH, P. New hydroxyapatite–hydroxalcite composites II. Microwave irradiation effect on structure and texture. **Journal of Porous Materials**, v. 16, p. 401-408. 2009b.

RODRIGUES, E; ALMEIDA, O; BRASIL, H; MORAES, D; REIS, M. A. L. Adsorption of chromium (VI) on hydroxalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Applied Clay Science**, v. 172, p.57-64, 2019.

RODRIGUES, E., BRASIL, H., BARROS, T., PEREIRA, C., REIS, M. A. L., ALMEIDA, O. Synthesis and characterization of hydroxalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes and its application in catalysis of transesterification reaction. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p.166-175, 2018.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aniônicas do tipo hidroxalcita**. 112f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROSI, A. M.; TERRA, J.; MAVROPOULOS, E.; MOREIRE, E. L. A ciência e tecnologia das biocerâmicas. *Revista da CBPF*. Disponível em: <https://portal.cbpf.br/pt-br/revistas-do-cbpf>. Acesso em: novembro de 2018.

ROY, A., FORANO, C., EL MALKI, K., & BESSE, J. P. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: OCCELLI, M.; ROBSON, H. (Ed.). **Expanded Clays and other microporous solids**. New York: Springer Science US, v. 2, p. 108-169, 1992.

RUIZ-HERNÁNDEZ, E.; BAEZA, A.; VALLET-REGÍ, M. Smart Drug Delivery through DNA/Magnetic Nanoparticle Gates. **ACS Nano**, v. 5, n. 2, p. 1259–1266, 2011.

SÁ, F. P.; NUNES, L.M.; BORGES, E. C. L. Tratamento de efluentes de indústria alimentícia com o uso de hidroxalmita como adsorvente. **Tecnia**, Goiana, v.1, n.1, p.101-117, 2016.

SADAT-SHOJAI, M. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles: Comparison between hydrothermal and treatment processes and colloidal stability of produced nanoparticles in a dilute experimental dental adhesive. **J Iranian Chem Soc**. v. 6, n. 2, p. 386-392, 2009.

SADAT-SHOJAI, M.; KHORASANI, M. T.; JAMSHIDI, A.; IRANI, S. Nano-hydroxyapatite reinforced polyhydroxybutyrate composites: A comprehensive study on the structural and in vitro biological properties. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 5, p. 2776–2787, 2013.

SANFILIPPO, D.; Catalysis: Through cultural synergism to the target. **Catalysis Today**, v. 34, p. 261-267, 1997.

SANI, T., ADEM, M., FETTER, G., BOSCH, P. DIAZ, I. Defluoridation Performance Comparison of Nano-hydroxalcalite/Hydroxyapatite Composite with Calcined Hydroxalcalite and Hydroxyapatite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 3, p.1-8, 2016.

SANTOS, P. DE S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Ed Edgard Blücher, 1989.

SANTOS, M. L., FLORENTINO, A. O., SAEKI, M. J., APARECIDA, A. H., LIA FOOK, M. V., GUASTALDI, A. C. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, São Paulo, v. 30, p. 29-35, 2005.

SANTOS, M. V. B.; OSAJIMA, J. A.; da SILVA FILHO, E. C. Hidroxiapatita: suporte para liberação de fármacos e propriedades antimicrobianas. **Cerâmica**, São Paulo, v.62, n. 363, p. 256-265, 2016.

SANTOS, S. S., CORRÊA, J. A. M. Synthesis of layered double hydroxides of the Cu, Zn, Al-CO<sub>3</sub> system: morphological and structural properties and thermal behavior). **Cerâmica**, v. 57, p. 274-280, 2011.

SANTOS, C. O. P. **Aplicação do Método de Rietveld**, IQ-UNESP, 2003.

SERIO, M., MALLARDO, S., CAROTENUTO, G., TESSER, R., SANTACESARIA, E. Mg/Al hydroxalcalite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. **Catalysis Today**, v. 195, p. 54-58, 2012.

SHIMADZU, EDX 7000-8000. Disponível em: <[http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios\\_x/eds/edx7000\\_8000-1.shtml](http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml)>. Acesso em: 23/11/2018.

SHU, Z., GUO, Q., CHEN, Y., ZHOU, J., GUO, W., CAO, Y. Accelerated sorption of boron from aqueous solution by few-layer hydroxalcalite nanosheets. **Applied Clay Science**, v. 149, p.13-19, dez. 2017.

SILVA, O. G. **Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos-orgânicos formados a partir de reações de sinalização da hidroxiapatita e monetita**. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SILVA, O. G. **Hidroxiapatita mesoporosa pura e modificada organicamente com grupos nitrogenados – síntese, caracterização e uso como carreadora de fármacos**. 158f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010a.

SILVA, S.S. **Análise dos processos de flotação e oxidação avançada para o tratamento de efluente modelo da indústria do petróleo**. 100f. Dissertação

(Mestrado em engenharia química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010b.

SILVA, S. S. da. **Integração dos processos de flotação e foto-fenton para redução de óleos e graxas de água produzida em campos de petróleo.** 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVA, L. C. A. **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reação de transesterificação: efeito da composição química das argilas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

SILVÉRIO, F. **Adsorção de aminoácidos em hidróxidos duplos lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio.** Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª ed. bookman, 2009.

SOUZA, L. M. **Estudo da sorção de mercúrio em hidroxiapatita.** 114f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2015.

SUCHANEK W. L, RIMAN R. E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Adv Sci Technol**, v. 45, p. 184-193, 2006.

ŠUPOVÁ, M. Isolation and preparation of nanoscale bioapatites from natural sources: a review. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 14, n. 1, p. 546-563, 2014.

STANIMIROVA, T.; PIPEROV, N.; PETROVA, N.; KIROV, G. Thermal evolution of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcites. **Clay Minerals**, v. 39, n. 2, p. 177-191, 2004.

STANIMIROVA, T.; HIBINO, T.; BALEK, V. Thermal behavior of Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxide characterized by emanation thermal analysis. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 84, n. 2, p.473-478, 2006.

STUART, B., GEORGE, B., MLCNTYRE. **Modern Infrared Spectroscopy.** John Wiley e Sons: New York, 1998.

TAYLOR, H.F.W. Segregation and cation-ordering in sj6grenite and pyroaurite **Mineralogical Magazine**, v. 37, p. 338-341, 1969.

TEIXEIRA, T. P. F. **Avaliação da eficiência do uso de hidrotalcitas calcinadas na remoção de azo corantes aniônicos presentes em efluentes de indústria têxtil.** 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2011.

TEIXEIRA-NETO, E; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THANH, D. N., NOVÁK, P., VEJPRAVOVA, J., VU, H. N., LEDERER, J., & MUNSHI, T. Removal of copper and nickel from water using nanocomposite of magnetic hydroxyapatite nanorods. **Journal of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 456, p.451-460, 2018.

THOMAS, J.E. et al. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TOLEDO, T. V. **Remoção de Cr (IV) de soluções aquosas por adsorção em hidróxidos duplos lamelares e em quitosana quimicamente modificada e sua aplicação no tratamento de efluente de galvanoplastia**. 183f. Tese (Doctor Scientiae) – Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2014.

TRONTO, J.; BORDONAL, A.N.; NAAL, Z.; VALIM, J.B. **Polymers/Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites**. In MAISTAI, Y. (Materials Science: Advanced Topics). Ed. InTech, cap. 1, p. 6, 2013.

TSUJI, M., MAO, G., TAMAURA, Y. On the thermodynamic treatment for anion exchange in hydrotalcitelike compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 6, p. 742-743, 1992.

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

VALLET-REGÍ, M.; ROMERO, A. M.; RAGEL, C. V.; LEGEROS, R. Z. XRD, SEM-EDS and FT-IR studies of in vitro growth of an apatite-like layer on sol-gel glasses. **Journal Biomedical Materials Research**, v. 44, n. 4, p. 416-421, 1999.

VALLET-REGÍ, M. Evolution of bioceramics within the field of biomaterials. **Comptes Renduns Chimie**. v.13, p.174-185, 2010.

VESELINOVIĆ, L.; KARANNOVIĆ, L.; STOJANOVIĆ, Z.; BRAČKO, I.; MARKOVIĆ, S.; IGNJATOVIĆ, N.; USKOKOVIĆ, D. Crystal structure of cobalt-substituted calcium hydroxyapatite nanopowders prepared by hydrothermal processing. **Journal Of Applied Crystallography**, v. 43, n. 2, p.320-327. 2010.

VIANA, J. R. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita dopada com terras raras (Eu<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>) com propriedades luminescentes**. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos materiais). Programa de Pós-graduação em ciências dos materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2015.

VIEIRA, A. C. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental). 127f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

VIEIRA, V. M. **Água produzida no Segmento onshore de petróleo—caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento.** Dissertação (Mestrado). Centro de pesquisa em geofísica e geologia, Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

VOLKMER, T. M. **Obtenção e caracterização de Hidroxiapatita porosa pelo método gelcasting de espumas para uso como implantes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. 2006.

WANG, X., WU, P., LU, Y., HUANG, Z., ZHU, N., LIN, C., DANG, Z. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 195-205, 2014.

WANG, Y., LIU, Y., LU, H., YANG, R., YANG, S. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) ions onto hydroxyapatite-biochar nanocomposite in aqueous solutions. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 261, p.53-61, 2018.

WEI, W., SUN, R., CUI, J., WEI, Z. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite. **Desalination**, v. 263, n. 1-3, p.89-96, 2010.

WEST, A. R. *Solide state chemistry and its applications.* Chichester, 1987.

XU, J. WHITE, T., LI, P., HE, C., HAN, Y-F. Hydroxyapatite Foam as a Catalyst for Formaldehyde Combustion at Room Temperature. **Journal of the american chemical society**. V. 132, n. 38, p. 13172–13173, 2010.

YANG, W. S.; KIM, Y. M.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. A Study by in Situ Technique of the Thermal Evolution of the Structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide. **Chem. Eng. Sci.** v. 57, p. 2945-2953, 2002.

YANA, L.; MA, H.; WANG, B.; MAO, W.; CHENA, Y. Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. **Journal Hazardous Materials**, v.178, p.1120–1124, 2010.

YONG, Z.; RODRIGUES, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v.43, n.14, p.1865-1876. 2002.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*, I.C.U.R., Oxford University Press Inc., New York; 1995.

ZHANG, Z.; LI, M.; CHEN, W.; ZHU, S.; LIU, N; ZHU, L. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 514-519. 2010.

ZENG, S., XU, X., WANG, S., GONG, Q., LIU, R., & YU, Y. Sand flower layered double hydroxides synthesized by co-precipitation for CO<sub>2</sub> capture: Morphology evolution mechanism, agitation effect and stability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 140, n. 1, p. 159–167. 2013.

## ANEXOS

## Anexo A - Refinamento Rietveld da amostra HT

*Lista de Reflexões*

n	h k l	espaçamento basal (d)
1)	0 0 3	7.62
2)	0 0 6	3.81
3)	1 0 1	2.62
4)	0 1 2	2.57
5)	0 0 9	2.54
6)	1 0 4	2.40
7)	0 1 5	2.29
8)	1 0 7	2.05
9)	0 1 8	1.94
10)	0 0 12	1.90
11)	1 0 10	1.73
12)	0 1 11	1.63
13)	0 0 15	1.52
14)	1 1 0	1.52
15)	1 1 3	1.49
16)	1 0 13	1.46
17)	1 1 6	1.41
18)	0 1 14	1.39
19)	0 2 1	1.32
20)	2 0 2	1.31
21)	1 1 9	1.31
22)	0 2 4	1.29
23)	0 0 18	1.27
24)	2 0 5	1.28
25)	1 0 16	1.26
26)	0 2 7	1.22

Tabela 13 – Parâmetros de refinamento Rietveld para amostra HT.

Parâmetros do refinamento	
$R_{wp}$	17,8%
$R_{exp}$	16,9%
Sig	1,05
N = P	27

$R_{wp}$  - valor residual;

$R_{exp}$  - valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ;

N - Número de pontos utilizados no refinamento;

P - Número de parâmetros refinados;

Sig - é chamado de "goodnes of fit" e deve estar próximo de 1 ao final do refinamento.

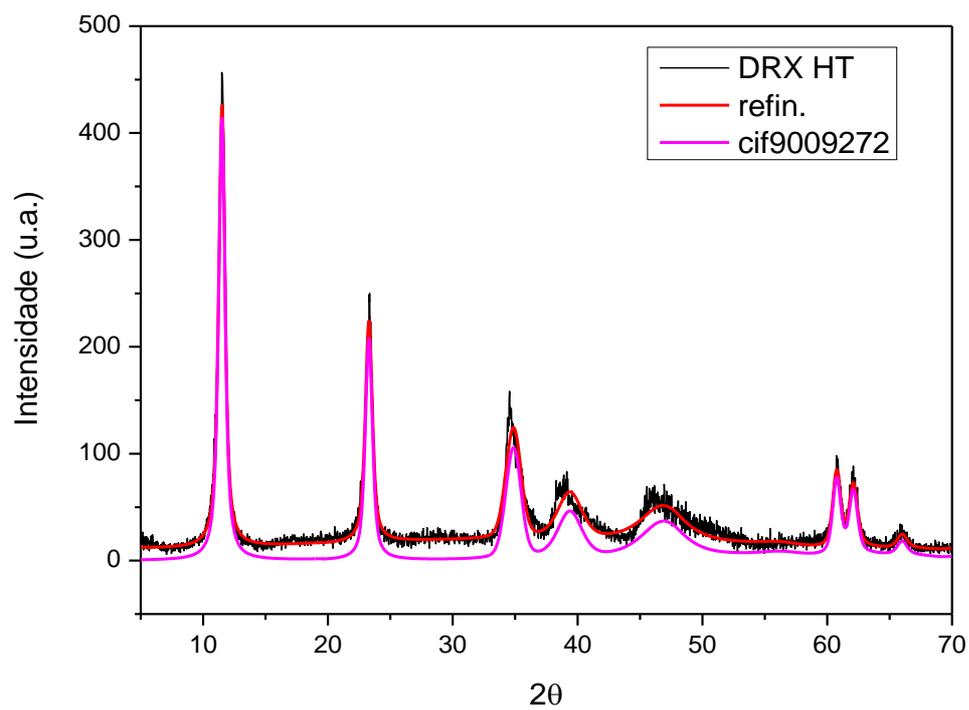


Figura 51 - Gráfico do refinamento Rietveld para amostra HT

## Anexo B - Refinamento Rietveld da amostra HAp

*Lista de Reflexões da carta 9002214 Hidroxiapatita*

n	h k l	espaçamento basal (d)
1)	1 0 1	5.26
2)	1 1 0	4.76
3)	2 0 0	4.12
4)	1 1 1	3.91
5)	2 0 1	3.53
6)	0 0 2	3.42
7)	1 0 2	3.16
8)	1 2 0	3.11
9)	2 1 0	3.11
10)	1 2 1	2.83
11)	2 1 1	2.83
12)	1 1 2	2.78
13)	3 0 0	2.75
14)	2 0 2	2.63
15)	3 0 1	2.55
16)	2 2 0	2.38
17)	1 2 2	2.30
18)	2 1 2	2.30
19)	1 3 0	2.28
20)	3 1 0	2.28
21)	2 2 1	2.25
22)	1 0 3	2.20
23)	1 3 1	2.17
24)	3 1 1	2.17
25)	3 0 2	2.14
26)	4 0 0	2.06
27)	1 1 3	2.06
28)	2 0 3	1.99
29)	4 0 1	1.97
30)	2 2 2	1.95
31)	1 3 2	1.90
32)	3 1 2	1.90
33)	2 3 0	1.89
34)	3 2 0	1.89
35)	1 2 3	1.84
36)	2 1 3	1.84
37)	2 3 1	1.82
38)	3 2 1	1.82
39)	1 4 0	1.80
40)	4 1 0	1.80
41)	4 0 2	1.76
42)	3 0 3	1.75
43)	1 4 1	1.74
44)	4 1 1	1.74
45)	0 0 4	1.71
46)	1 0 4	1.67

47)	2 3 2	1.65
48)	3 2 2	1.65
49)	5 0 0	1.65
50)	2 2 3	1.64
51)	1 3 3	1.61
52)	3 1 3	1.61
53)	1 1 4	1.61
54)	5 0 1	1.60
55)	1 4 2	1.59
56)	4 1 2	1.59
57)	3 3 0	1.59
58)	2 0 4	1.58
59)	2 4 0	1.56
60)	4 2 0	1.56
61)	3 3 1	1.54
62)	4 0 3	1.53
63)	2 4 1	1.52
64)	4 2 1	1.52
65)	1 2 4	1.50
66)	2 1 4	1.49
67)	5 0 2	1.48
68)	1 5 0	1.48
69)	5 1 0	1.48
70)	2 3 3	1.45
71)	3 2 3	1.45
72)	3 0 4	1.45
73)	1 5 1	1.44
74)	5 1 1	1.44
75)	3 3 2	1.43
76)	2 4 2	1.42
77)	4 2 2	1.42
78)	1 4 3	1.41
79)	4 1 3	1.41
80)	2 2 4	1.39
81)	6 0 0	1.37
82)	1 3 4	1.37
83)	3 1 4	1.37
84)	1 5 2	1.36
85)	5 1 2	1.36
86)	3 4 0	1.35
87)	4 3 0	1.35
88)	1 0 5	1.35
89)	6 0 1	1.35
90)	5 0 3	1.33
91)	3 4 1	1.33
92)	4 3 1	1.33
93)	2 5 0	1.32
94)	5 2 0	1.32
95)	4 0 4	1.32
96)	1 1 5	1.31

97)	3 3 3	1.30
98)	2 0 5	1.29
99)	2 5 1	1.29
100)	5 2 1	1.29
101)	2 4 3	1.28
102)	4 2 3	1.28
103)	6 0 2	1.27

*Lista de Reflexões da carta Calcita (CaCO<sub>3</sub>)*

n	h k l	espaçamento basal (d)
1)	0 1 2	3.86
2)	1 0 4	3.04
3)	0 0 6	2.84
4)	1 1 0	2.49
5)	1 1 3	2.29
6)	2 0 2	2.10
7)	0 2 4	1.93
8)	0 1 8	1.91
9)	1 1 6	1.88
10)	2 1 1	1.63
11)	1 2 2	1.61
12)	1 0 10	1.59
13)	2 1 4	1.53
14)	2 0 8	1.52
15)	1 1 9	1.51
16)	1 2 5	1.47
17)	3 0 0	1.44
18)	0 0 12	1.42
19)	2 1 7	1.36
20)	0 2 10	1.34
21)	1 2 8	1.30
22)	0 3 6	1.29
23)	3 0 6	1.29

*Lista de Reflexões da carta 1011327 CaO*

n	h k l	espaçamento basal (d)
1)	1 1 1	2.74
2)	2 0 0	2.38
3)	2 2 0	1.68
4)	3 1 1	1.43
5)	2 2 2	1.37

Tabela 14 - Parâmetros de refinamento Rietveld para amostra HAp.

Parâmetros do refinamento	
$R_{wp}$	28,1%
$R_{exp}$	26,8%
Sig	1,05
N = P	44

$R_{wp}$  - valor residual;

$R_{exp}$  - valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ;

N - Número de pontos utilizados no refinamento;

P - Número de parâmetros refinados;

Sig - é chamado de "goodnes of fit" e deve estar próximo de 1 ao final do refinamento.

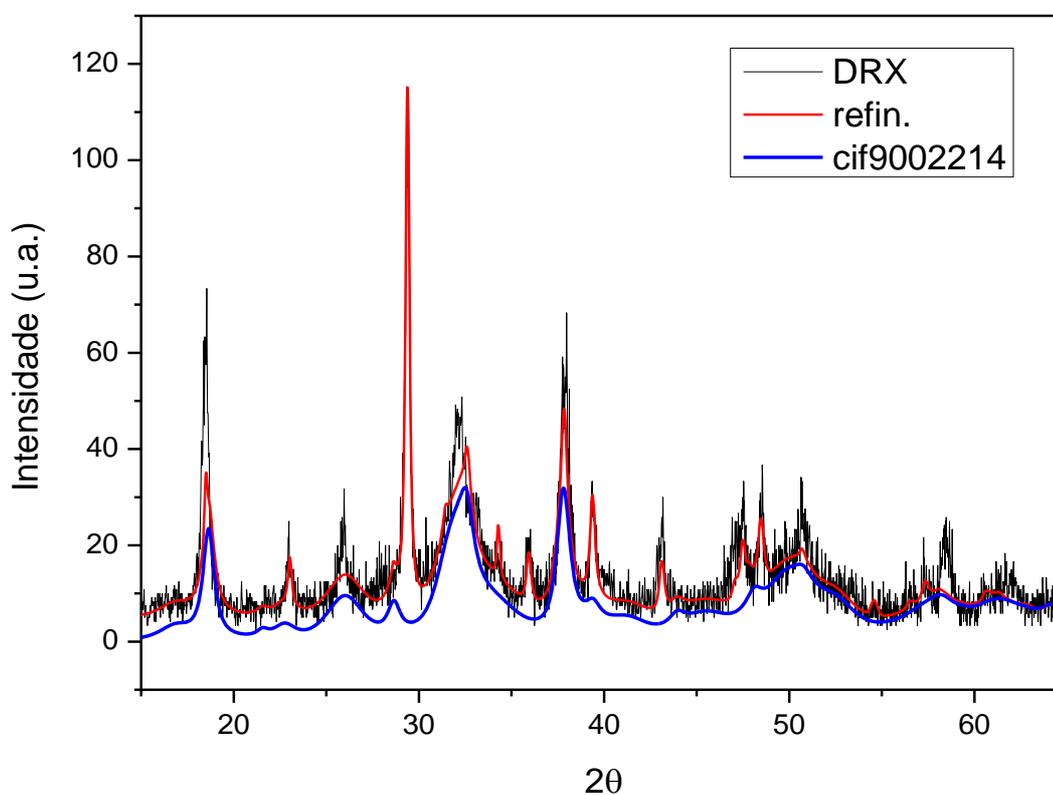


Figura 52 - Gráfico do refinamento Rietveld para amostra HAp

## Anexo C – Refinamento Rietveld da amostra HT/HAp

Tabela 15 - Parâmetros de refinamento Rietveld para amostra HT/HAp.

Parâmetros do refinamento	
$R_{wp}$	23,39%
$R_{exp}$	22,54%
Sig	1,04
N = P	32

$R_{wp}$  - valor residual;

$R_{exp}$  - valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ;

N - Número de pontos utilizados no refinamento;

P - Número de parâmetros refinados;

Sig - é chamado de “goodnes of fit” e deve estar próximo de 1 ao final do refinamento.

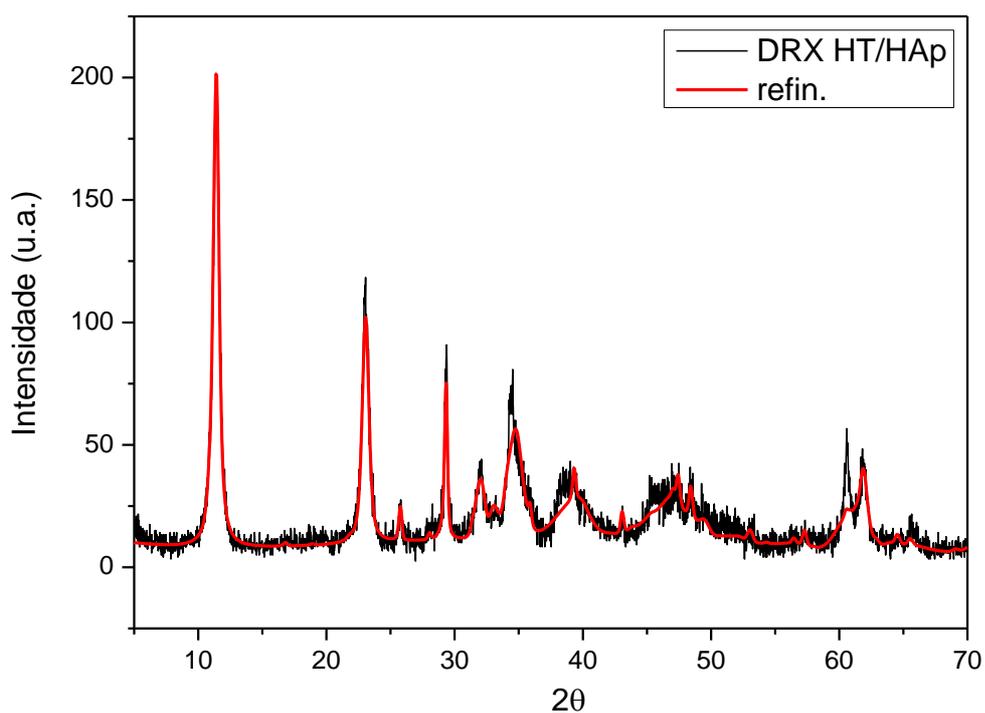


Figura 53 - Gráfico do refinamento Rietveld para amostra HT/HAp